

УДК 533.72+541.127+533.6.01

КОНСТАНТА СКОРОСТИ ДИССОЦИАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ И КВАЗИДВУХАТОМНЫХ ДИМЕРОВ

А. А. Вигасин*, В. Н. Макаров,

(Институт механики МГУ им. М. В. Ломоносова)

Предложена модель для описания константы скорости диссоциации двухатомных молекул, которая может быть применена также и для описания диссоциации слабосвязанных квазидвухатомных димеров. При известном потенциале межчастичного взаимодействия модель позволяет рассчитать константу диссоциации в классическом приближении, полагая, что характеристические температуры различных подсистем могут быть различными. Модель учитывает в явной форме образование вращательно-метастабильных состояний.

Термическая диссоциация квазидвухатомных молекул – важнейшее звено в кинетике химических превращений в газовой фазе. Построению моделей диссоциации посвящено множество теоретических работ (см., например, [1, 2]), обобщающих результаты экспериментальных наблюдений. В последнее время большое внимание привлекает накопление и анализ экспериментальных данных по кинетике

диссоциации простых газов при экстремально высоких температурах, характерных, например, для газовой оболочки тел, входящих в атмосферу. При этом, как известно, поступательная температура газа за фронтом ударной волны может достигать порядка 50000 К и, следовательно, термическая энергия молекул становится сопоставимой с энергией диссоциации таких составляющих

* Институт физики атмосферы им. А. М. Обухова РАН.

атмосферы, как азот или кислород. Аналогичные эффекты должны проявляться даже при комнатной температуре, если объектом рассмотрения является кинетика диссоциации ван-дер-ваальсовских комплексов в газовой фазе, для которых энергии связей в 10^3-10^6 раз меньше, чем для обычных двухатомных молекул.

Решение задачи о нахождении константы скорости диссоциации при высоких температурах в рамках классических представлений должно включать в себя учет нескольких важных факторов, часто не принимаемых во внимание:

1) «многотемпературность» среды, связанную с неравновесностью полной функции распределения по различным степеням свободы молекул и относительной равновесностью внутри поступательной, вращательной и колебательной подсистем;

2) ослабление температурной зависимости колебательно-вращательной статсуммы при высоких температурах, связанное с выравниванием заселенностей связанных состояний;

3) образование метастабильных состояний, включающих в себя как вращательные резонансы, так и резонансные состояния фешбаховского типа для многоатомных молекул;

4) нарушение больцмановского распределения для состояний, находящихся вблизи порога диссоциации.

В настоящей работе развита модель, позволяющая исчерпывающим образом учесть все вышеприведенные факторы за исключением последнего. Модель не позволяет отступить от допущения о больцмановском характере распределения заселенностей по всем рассматриваемым уровням. Несмотря на то что нарушение больцмановского распределения заведомо имеет место вблизи порога диссоциации, обоснованием настоящей модели может служить нижеследующее рассуждение. Действительно, даже при очень высоком уровне термического возбуждения молекул поуровневая энергия диссоциации, усредненная по колебательно-вращательному распределению, составляет около 1/3 от энергии диссоциации из основного состояния [3]. Поэтому доля молекул, находящихся вблизи порога диссоциации, относительно мала при сколь угодно высоком уровне теплового возбуждения и основная часть молекул диссоциирует с достаточно глубоко лежащих уровней.

Предлагаемая в настоящей работе модель в основных чертах опирается на развитый в работах [4–6] подход, связанный с использованием равновесных функций распределения по энергии отдельных степеней свободы молекул. Это позволяет легко распространить модель на случай многотемпературной среды, в которой распределения по индивидуальным типам движений молекул могут быть охарактеризованы существенно отличающимися температурами. Как показано ниже в настоящей работе, это приводит к заметным отличиям «равновесной» и «неравновесной» констант скорости диссоциации. В то же время невысокая точность имеющихся экспериментальных данных по константам скорости диссоциации во многих случаях практически нивелирует эту разницу, что делает затруднительной убедительную демонстрацию применимос-

ти многотемпературной модели диссоциации при достижимых в лабораторных условиях температурах. Поправки на «фактор неравновесности» начинают проявляться при значительно более высоких температурах.

Многотемпературная константа диссоциации с учетом метастабильных состояний

Парциальная константа скорости диссоциации двухатомных молекул определяется следующим выражением:

$$K_d(T) = \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} (kT)^{-2} \int_0^\infty \sigma(W) W e^{-W/kT} dW, \quad (1)$$

где W – относительная поступательная энергия сталкивающихся частиц, $\sigma(W)$ – сечение диссоциации, μ – приведенная масса сталкивающихся частиц. Пусть функциональная зависимость сечения $\sigma(W)$ от энергии имеет следующий вид:

$$\sigma(W) = \sigma_0 \left(1 - \frac{E^*}{W}\right) \text{ при } W > E^* \text{ и } \sigma(W) = 0 \text{ при } W < E^*.$$

Здесь E^* – энергия, отвечающая порогу диссоциации молекулы при столкновении. Таким образом, столкновения с относительной поступательной энергией ниже пороговой не приводят к диссоциации, а при энергиях выше пороговой диссоциация происходит с тем большей эффективностью, чем значительней превышение кинетической энергии парного столкновения над порогом диссоциации.

Представим гамильтониан двухатомной молекулы в виде

$$H = U + L + E. \quad (2)$$

Здесь U – потенциальная энергия взаимодействия атомов в двухатомной молекуле, L – энергия двумерного вращения двухатомной молекулы как целого, E – кинетическая энергия молекулярного колебания. Как известно [3], удобно ввести в рассмотрение эффективный потенциал

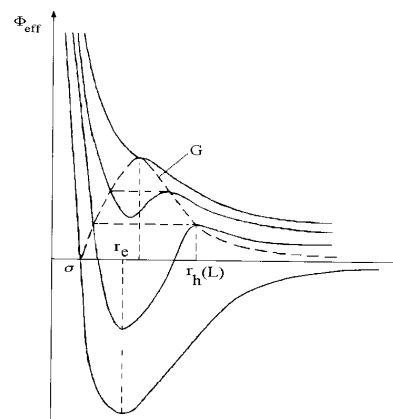


Рис. 1. Семейство кривых эффективного потенциала при различных значениях полной вращательной энергии. Убывающая ветвь вспомогательной кривой G соединяет точки максимумов потенциальных барьеров

$\Phi_{eff} = U + L$ и соответствующую ему вспомогательную функцию $G(r)$, ограничивающую область вращательно-метастабильных состояний двухатомной молекулы (рис. 1). Наряду с функцией $G(r)$ удобно задаться функцией $G_h(L)$, которая описывает зависимость высот центробежных потенциальных барьеров на кривых эффективного потенциала от энергии двумерного вращения L . Очевидно, что наиболее общее выражение для пороговой энергии E^* выглядит следующим образом:

$$E^* = G_h(L) - U - L - E. \quad (3)$$

Нахождение константы скорости диссоциации сводится к интегрированию сечения диссоциации $\sigma(W)$ по области связанных и метастабильных состояний молекулы с использованием в качестве весовых функций соответствующих равновесных функций распределения по энергии различных типов движения. Заметим, что при данном подходе предполагается, что равновесные функции распределения не нарушаются в ходе диссоциации молекул. Кроме того, в силу предположения о независимости отдельных типов движения соответствующие им функции распределения могут содержать в качестве параметра различные температуры, отвечающие характерным температурам, приписываемым различным типам движения. В рассматриваемой нами системе можно полагать, что энергия двумерного вращения есть квадратичная функция вращательного момента, а кинетическая энергия колебательного движения есть квадратичная функция импульса. При этом, как известно, равновесная функция распределения имеет универсальный вид:

$$f(y) = y^{S-1} e^{-y/kT}, \quad (4)$$

где $S = 1$, если $y = E$ и $S = 2$, если $y = L$. Выбирая вышеуказанным способом области интегрирования по энергиям E и L и по координате r и подставляя сечения $\sigma(W)$ в формулу для константы диссоциации, будем иметь

$$K_d(T) = \frac{\sigma_0}{Q_{VR}} \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} (kT)^{-2} \int_{\sigma} e^{-\frac{U}{kT}} \int_0^{G-U} e^{-\frac{L}{kT}} \int_0^{G_h-U-L} \frac{1}{\sqrt{E}} e^{-\frac{E}{kT}} \times \\ \times \int_{G_h-U-L-E}^{\infty} (W + L + E + U - G_h) e^{-\frac{W}{kT}} dW dEdLr^2 dr. \quad (5)$$

Здесь статистическая сумма Q_{VR} по колебательно-вращательным состояниям молекулы может быть представлена в виде

$$Q_{VR}(T) = \int_{\sigma} e^{-\frac{U}{kT}} \int_0^{G-U} e^{-\frac{L}{kT}} \int_0^{G_h-U-L} \frac{1}{\sqrt{E}} e^{-\frac{E}{kT}} dEdLr^2 dr. \quad (6)$$

В формулах (5), (6) часть интегралов можно вычислить аналитически. В результате получим

$$K_d(T) = \sigma_0 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{2}{\sqrt{kT}} \frac{\int_{\sigma} \int_0^{G-U} (G_h - U - L)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{G_h(L)}{kT}} dLr^2 dr}{\int_{\sigma} e^{-\frac{U}{kT}} \int_0^{G-U} \gamma\left(\frac{1}{2}, \frac{G_h - U - L}{kT}\right) e^{-\frac{L}{kT}} dLr^2 dr}. \quad (7)$$

Здесь $\gamma\left(\frac{1}{2}, \dots\right)$ — неполная гамма-функция.

Формулы (5), (6) допускают также очевидное обобщение на случай, когда различным подсистемам можно приписать различные характеристические температуры. Считая, что трансляционная температура T_t отлична от вращательной T_r и колебательной T_v температур, т.е. $T_t \neq T_r \neq T_v$, получим из (5), (6)

$$K_d(T_t, T_r, T_v) = \sigma_0 \left(\frac{8kT_t}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{2}{\sqrt{kT_v}} \times \\ \times \frac{\int_{\sigma} e^{-\frac{U}{kT_v}} \int_0^{G-U} e^{-\frac{L}{kT_r}} \int_0^{G_h-U-L} \frac{1}{\sqrt{E}} e^{-\frac{E}{kT_t}} e^{-\frac{(G_h-U-L-E)}{kT_t}} dEdLr^2 dr}{\int_{\sigma} e^{-\frac{U}{kT_v}} \int_0^{G-U} e^{-\frac{L}{kT_r}} \gamma\left(\frac{1}{2}, \frac{G_h - U - L}{kT_v}\right) dLr^2 dr}. \quad (8)$$

В частном случае, когда температурное неравновесие имеет место только между колебательной и вращательной подсистемами, т.е. $T_t \neq T_r \neq T_v$, из (8) получим:

$$K_d(T_r, T_v) = \sigma_0 \left(\frac{8kT_r}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\sqrt{kT_r^*}}{\sqrt{kT_v}} \times \\ \times \frac{\int_{\sigma} e^{-\frac{U}{kT_r^*}} \int_0^{G-U} e^{-\frac{G_h}{kT_r}} \gamma\left(\frac{1}{2}, \frac{G_h - U - L}{kT_r^*}\right) dLr^2 dr}{\int_{\sigma} e^{-\frac{U}{kT_v}} \int_0^{G-U} e^{-\frac{L}{kT_r}} \gamma\left(\frac{1}{2}, \frac{G_h - U - L}{kT_v}\right) dLr^2 dr}. \quad (9)$$

Здесь температура T^* введена согласно соотношению

$$\frac{1}{T^*} = \frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_v}.$$

Дальнейшие упрощения полученных формул для константы диссоциации возможны только при использовании конкретной функциональной зависимости межатомного потенциала двухатомной молекулы.

Гармоническое приближение

Наиболее простое предположение о форме потенциала позволяет считать его тождественным потенциалу обрванного гармонического осциллятора. Для этого конкретного случая выражения для константы диссоциации примут наиболее простой вид, поскольку интегрирование по пространственной координате можно легко заменить

интегрированием по колебательной энергии. Действительно, нетрудно видеть, что появление в гамильтониане еще одного слагаемого, квадратичного по отношению к каноническим переменным, может быть учтено путем добавления еще одной степени свободы к энергии E . Таким образом, будем считать, что E – полная колебательная энергия (кинетическая плюс потенциальная), а соответствующая ей функция распределения не содержит предэкспоненциального множителя

$$f(E) = \exp\left(-\frac{E}{kT}\right).$$

В случае отсутствия температурного равновесия использование приближения обрезанного гармонического осциллятора позволяет получить достаточно простые выражения для константы диссоциации. Будем считать, например, что $T_r \neq T_v \neq T^*$. Предположим также, что функция $G_h(L)$ не обращается в нуль, т.е. не будем пренебрегать вкладом метастабильных состояний. Разумеется, функция $G_h(L)$ должна быть определена независимо, с использованием полного, а не сведенного к гармоническому потенциалу взаимодействия. Пусть точке перегиба на кривой эффективного потенциала соответствовала вращательная энергия, равная $L = L_{\max}$. Для получения формул, справедливых для обрезанного гармонического потенциала, очевидно, достаточно в общих формулах (6), (8) произвести следующие формальные замены:

- 1) убрать интегрирование по радиальной координате и связанные с ним подынтегральные функции;
- 2) убрать предэкспоненциальный фактор в интеграле по энергии E , полагая ее равной полной колебательной энергии, а не только кинетической энергии колебаний;
- 3) заменить $-U$ на D , где D – энергия диссоциации из основного состояния;
- 4) заменить $G - U$ на $L_{\max} + D$.

Если следовать этим правилам, для константы диссоциации в гармоническом приближении с учетом метастабильных состояний можно получить:

$$K_d(T_r, T_v) = \sigma_0 \left(\frac{8kT_r}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{T^*}{T_v}\right) \frac{\int_0^{L_{\max}+D} \left(e^{-\frac{-(G_h+D)}{kT_r}} - e^{-\frac{-(G_h+D)}{kT_v}} e^{\frac{L}{kT^*}} \right) dL}{\int_0^{L_{\max}+D} \left(e^{-\frac{L}{kT_r}} - e^{-\frac{-(G_h+D)}{kT_v}} e^{\frac{L}{kT^*}} \right) dL}. \quad (10)$$

Можно найти предельное значение константы диссоциации (10) при обращении высот центробежных барьеров (L_{\max} и G_h) в нуль:

$$K_d(T_r, T_v) = \sigma_0 \left(\frac{8kT_r}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} T^{*2} \frac{e^{-\frac{D}{kT_v}} \left[1 - e^{\frac{D}{kT^*}} \left(1 - \frac{D}{kT^*} \right) \right]}{\left[T_r T_v + T^* \left(T_v e^{-\frac{D}{kT_v}} - T_r e^{-\frac{D}{kT_r}} \right) \right]}. \quad (11)$$

В случае полного температурного равновесия из (11), очевидно, следует:

$$K_d(T) = \frac{1}{2} \sigma_0 \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{D}{kT}\right)^2 \frac{e^{-\frac{D}{kT}}}{\left[1 - \left(1 + \frac{D}{kT} \right) e^{-\frac{D}{kT}} \right]}. \quad (12)$$

Формулы (11), (12) с точностью до обозначений совпадают с теми, которые были получены ранее в работе Джаффе [9].

Сравнение с экспериментальными данными

Для сравнения результатов расчета по вышеописанной модели с экспериментальными данными были выбраны высокотемпературные данные, полученные на ударных трубах в работах [7, 8]. Измерения Яловики и Лосева [7] для случая диссоциации азота охватывают широкий интервал поступательных температур газа от 6000 до 17000 К. Данные Генералова и др. [8] получены для диссоциации молекул йода и брома в собственном газе и в смесях с аргоном в существенно более узком температурном интервале от 1000 до 4000 К.

Расчеты были выполнены с использованием точных выражений для константы скорости диссоциации (9), (7), а также с помощью приближенных соотношений (11), (12). Всюду в расчетах предполагалось, что сечение σ_0 является параметром подгонки, который определялся для конкретного набора экспериментальных данных путем привязки расчетных констант диссоциации к экспериментальным при наиболее низкой температуре, использованной в дан-

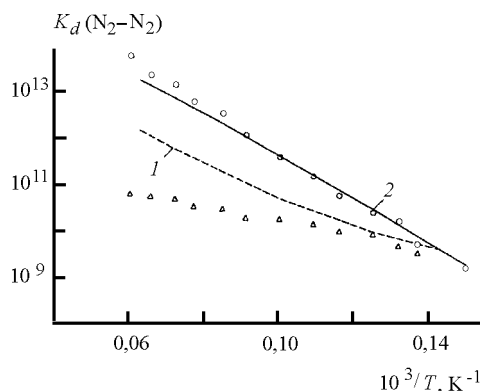


Рис. 2. Температурная зависимость константы диссоциации азота ($\text{см}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$): 1 – двухтемпературная константа, рассчитанная по формуле (9), 2 – однетемпературная константа (7). Экспериментальные данные приведены согласно работе [7]

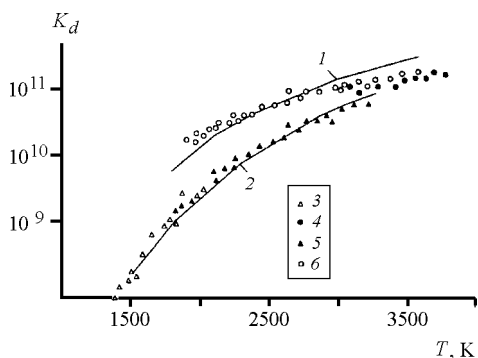


Рис. 3. Температурная зависимость констант диссоциации иода и брома (в $\text{см}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$). Двухтемпературная константа диссоциации, рассчитанная по формуле (9) для: 1 – иода, 2 – брома. Экспериментальные данные приведены согласно работе [8]: 3 – $\text{Br}_2\text{-Ar}$, 4 – $\text{I}_2\text{-I}$, 5 – $\text{Br}_2\text{-Br}$, 6 – $\text{I}_2\text{-Ar}$

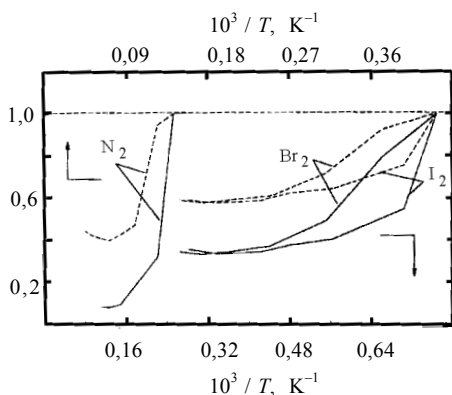


Рис. 4. Зависимость фактора неравновесности от температуры. Пунктиром показаны результаты приближенных расчетов для модели обрзанного гармонического осциллятора

ном эксперименте. Использовались значения колебательных и поступательных температур, определенные авторами соответствующими экспериментальных исследований.

На рис. 2, 3 приведены расчетные и экспериментальные данные для азота, йода и брома. Видно, что одностепенная константа диссоциации хорошо согласуется с данными эксперимента во всем интервале температур. Двухтемпературная константа скорости удовлетворительно описывает экспериментальные данные для азота в интервале температур $T = 6000\text{--}10000$ К. При более высоких

Авторы выражают благодарность С. А. Лосеву за внимание и интерес к работе и ценные замечания. А. А. Вигасин признателен РФФИ (грант 99-05-64215) и РФФИ-CNRS (грант 98-05-22021), В. Н. Макаров – РФФИ (грант 00-03-32066) и INTAS (грант 99-00464), при финансовой поддержке которых была выполнена настоящая работа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Н. М. Кинетика мономолекулярных реакций. М., 1982.
2. Сергиевская А. Л., Ковач Э. А., Лосев С. А. Опыт информационно-математического моделирования в физико-химической кинетике. М., 1995.
3. Vigin A. A. // Chem. Phys. Lett. 1995. **242**. P. 33.
4. Vigin A. A. // Infrared Phys. 1991. **32**. P. 461.
5. Epifanov S. Yu., Vigin A. A. // Chem. Phys. Lett. 1994. **225**. P. 537.
6. Vigin A. A. // Chem. Phys. Lett. 1998. **275**. P. 11.
7. Яловик М.С., Лосев С.А. // Науч. тр. Ин-та механики МГУ. №18. М., 1982. С. 4.
8. Генералов Н.А., Косынкин В.Д., Максименко В.А., Овечкин В.Я. // Физика горения и взрыва. 1986. №4. С. 67.
9. Jaffe R.L. // Thermophysical Aspects of Re-entry Flows. / J. N. Moss, C. D. Scott. N.Y., 1986. P. 123.

Поступила в редакцию 27.04.99

температурах расхождение эксперимента и расчета составляет порядок величины и более.

Данные для иода и брома могут быть описаны с одинаковым успехом как с помощью равновесной, так и с помощью двухтемпературной констант диссоциации. По всей видимости, пределы вариации поступательной и колебательной температур в указанном эксперименте были недостаточны для того, чтобы эффект «многотемпературности» мог проявиться столь же ярко, как это имело место для случая диссоциации азота.

На рис. 4 показана температурная зависимость фактора неравновесности (отношение двухтемпературной и равновесной констант диссоциации) от обратной температуры для азота, иода и брома. Видно, что значения факторов неравновесности, вычисленные по приближенным формулам, в 2–4 раза превышают данные расчетов по более точным формулам (9), (7). Расчеты явно демонстрируют тенденцию возрастания фактора неравновесности при высоких температурах, которая отмечалась ранее при использовании других моделей многотемпературной диссоциации [2].

В заключение отметим, что имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные по высокотемпературной кинетике диссоциации двухатомных молекул не позволяют сделать окончательные суждения о сравнительных достоинствах развитой в настоящей работе модели для описания скорости распада квазидвухатомных молекул в существенно неравновесных условиях. По-видимому, по состоянию на сегодняшний день в основе верификации моделей многотемпературной кинетики диссоциации должны лежать скорее здравые физические предпосылки, нежели собственно сравнение с имеющимися данными лабораторных наблюдений (поскольку полуколичественное описание последних не представляет проблемы для большинства предложенных моделей).

Можно полагать, что настоящая модель, построенная на достаточно точных и общих принципах, найдет должное применение для описания кинетики диссоциации экстремально нагретых газов и слабосвязанных комплексов и, возможно, будет проверена в будущих экспериментах. Как показано в настоящей работе, точность упрощенных формул, полученных с использованием приближения обрзанного гармонического осциллятора, вполне достаточна для описания констант скорости диссоциации в случаях, когда детальный межатомный потенциал неизвестен.