

УДК 541.124

КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ O_2 И N_2 В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

А. И. Осипов, С. Л. Шелепин

(кафедра молекулярной физики)

E-mail: osipov@phys.msu.ru

Предложен новый метод расчета уровневых сечений диссоциации двухатомных молекул, основанный на решении некорректной обратной задачи. С помощью предложенного метода рассчитаны константы скоростей диссоциации молекул кислорода и азота в интервале температур 300–40 000 К.

Современная гидродинамика имеет дело с явлениями, протекающими в широком диапазоне температур [1–3]. Если сильные ударные волны могут нагреть газ до температур порядка 10^4 – 10^5 К, то звуковые волны слабо возмущают среду, температура которой варьируется, начиная от комнатной. Описание химических реакций, протекающих в этих условиях, требует знания констант скоростей реакций в очень широком диапазоне температур, а они, как правило, известны только в узком интервале. Например, наиболее надежные экспериментальные данные о константах скорости для O_2 известны в области температур 2000–4000 К [4], для N_2 — при температурах 3000–6000 К [5], на практике необходимы, по крайней мере, до 40 000 К^{*)}. При стандартной процедуре экстраполяции экспериментальные данные аппроксимируются выражением Аррениусского типа. Например, в работе [6] для констант скорости диссоциации двухатомных молекул в диапазоне температур 300–40 000 К предложена следующая аппроксимационная формула:

$$K_0 = AT^n \left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta}{T}\right) \right) \exp\left(-\frac{D}{T}\right), \quad (1)$$

где Θ — характеристическая колебательная температура, D — энергия диссоциации. Параметры n и A находятся путем сопоставления с наиболее надежными экспериментальными данными. В частности, для столкновений O_2 и N_2 с Ar рекомендуются соответственно значения $A = 8.6 \cdot 10^{14}$ и $2.2 \cdot 10^{18}$, $n = 0$ и -0.62 , если K_0 выражается в $\text{см}^3 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$. Найденная зависимость используется для продолжения констант скоростей в область температур, в которой отсутствуют экспериментальные данные.

Цель работы — формулировка нового метода экстраполяции экспериментальных значений констант скоростей реакции в неисследованную область температур и расчет с помощью этого метода констант скоростей диссоциации O_2 и N_2 в диапазоне температур 300–40 000 К.

^{*)} Температура $4 \cdot 10^4$ соответствует энергии молекул O_2 и N_2 , налетающих на тело, движущееся в разреженной атмосфере со скоростью 6 км/с.

Метод состоит в следующем. Наиболее надежные экспериментальные данные о константах скоростей реакций, полученные в узком диапазоне температур, использованы для расчета сечений реакций, как функций относительной поступательной (\mathcal{E}) и внутренней (\mathcal{E}_v) энергий сталкивающихся частиц (считается, что реакции идут при бинарных столкновениях без образования комплексов). Сечения реакции $\sigma_v(\mathcal{E})$ определяются путем решения обратной задачи с использованием метода регуляризации Тихонова [7]. Затем эти сечения усредняются с помощью максвелл–больцмановского распределения по поступательной и внутренней энергиям. Найденные таким образом константы скорости диссоциации справедливы уже в более широком диапазоне температур и их значения можно сравнить с аппроксимацией (1) во всем диапазоне температур.

Задача обращения уравнения Аррениуса, т.е. определение эффективного сечения реакции по константе скорости реакции, известна давно [8–10]. Однако ее решение ограничивалось применением преобразования Лапласа с использованием известной формы сечения. В настоящей работе сечение реакции ищется в форме кривой имеющей только один максимум и постулируются граничные условия.

Проиллюстрируем сказанное на примере диссоциации двухатомных молекул, составляющих малую примесь в инертном газе. Рассматривается следующая схема диссоциации. Молекула моделируется ангармоническим осциллятором, уровни колебательной энергии которого \mathcal{E}_v описываются выражением

$$\mathcal{E}_v = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \omega_e \chi_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \omega_e z_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^4 - E_0, \quad v = 0, 1, \dots, v^*,$$

где v^* — последний дискретный уровень, E_0 — определится из условия $\mathcal{E}_0 = 0$ (для O_2 и N_2 соответственно $\omega_e = 1580.19$ и 2358.57 , $\omega_e \chi_e = 11.98$ и 14.324 , $\omega_e y_e = 0.0474$ и -0.00226 , $\omega_e z_e = -0.00127$ и -0.00024 [11], $v^* = 35$ и $v^* = 47$; все значения взяты в см^{-1}).

При столкновении атома с молекулой, находящейся на v -ом колебательном уровне, происходит диссоциация с эффективным сечением $\sigma_v(\mathcal{E})$.

Константа скорости диссоциации определяется уравнением

$$K(T) = \frac{1}{kT} \left(\frac{8}{\pi \mu kT} \right)^{1/2} \times \sum_{v=0}^{v^*} \frac{e^{-\mathcal{E}_v/kT}}{Q} \int_{D-\mathcal{E}_v}^{\infty} \mathcal{E} e^{-\mathcal{E}/kT} \sigma_v(\mathcal{E}) d\mathcal{E}, \quad (2)$$

где μ — приведенная масса сталкивающихся частиц, k — постоянная Больцмана, Q — колебательная статистическая сумма.

Если ввести уровневые константы скорости диссоциации

$$K_v(T) = \frac{1}{kT} \left(\frac{8}{\pi \mu kT} \right)^{1/2} \int_{D-\mathcal{E}_v}^{\infty} \mathcal{E} e^{-\mathcal{E}/kT} \sigma_v(\mathcal{E}) d\mathcal{E}, \quad (3)$$

то

$$K(T) = \sum_{v=0}^{v^*} \frac{K_v(T)}{Q} e^{-\mathcal{E}_v/kT}. \quad (4)$$

Уравнение (3) — уравнение Фредгольма 1-го рода — является исходным для определения $\sigma_v(\mathcal{E})$. При решении (3) возникают два рода трудностей: определение $K_v(T)$ и выбор граничных условий для $\sigma_v(\mathcal{E})$. Первая трудность состоит в том, что $K_v(T)$ неизвестна. Для определения константы $K_v(T)$ ее необходимо связать с известной из эксперимента константой скорости $K(T)$. Воспользуемся следующими соображениями. Молекула может диссоциировать со всех уровней. Однако, по-видимому, существует диапазон колебательных уровней $\Delta v = v_{\max} - v_{\min}$, диссоциация с которых наиболее вероятна. Именно по этому диапазону уровней производится суммирование в уравнениях (3) и (4). Если принять, что сечения диссоциации с этих уровней примерно одинаковы, то все слагаемые в сумме (4) будут примерно равны (экспоненциальный множитель $e^{-\mathcal{E}_v/kT}$ компенсируется множителем $e^{-(D-\mathcal{E}_v)/kT}$, который появляется при оценке интеграла $\int_{D-\mathcal{E}_v}^{\infty} \mathcal{E} e^{-\mathcal{E}/kT} \sigma_v(\mathcal{E}) d\mathcal{E}$). В этом случае (4) можно переписать в виде

$$K(T) = \sum_{v=0}^{v^*} \frac{K_v(T)}{Q} e^{-\mathcal{E}_v/kT} \approx \Delta v \frac{K_v(T)}{Q} e^{-\mathcal{E}_v/kT},$$

откуда следует

$$K_v(T) = \frac{K(T)Q e^{\mathcal{E}_v/kT}}{\Delta v}. \quad (5)$$

Для определения интервала Δv находятся сечения диссоциации $\sigma_v(\mathcal{E})$ для всех уровней $0 \div v^*$,

считая справедливым (5). Далее из физических соображений отбрасываются те уровни, диссоциация с которых маловероятна.

Вторая трудность состоит в выборе граничных условий для $\sigma_v(\mathcal{E})$. Сечение $\sigma_v(\mathcal{E})$ искалось в виде функции, имеющей нулевое значение при $\mathcal{E} = D - \mathcal{E}_v$ и нулевую производную на границе интервала \mathcal{E}^* . Значение \mathcal{E}^* выбиралось из условия нечувствительности результатов к величине \mathcal{E}^* . Отметим, что выбор граничных условий и конкретных параметров регуляризации и их значений при вычислении $\sigma_v(\mathcal{E})$ не является однозначным. Принятый в работе выбор сечения соответствует типичному колоколообразному виду сечения.

На рис. 1 приведены расчетные значения уровней сечений диссоциации $\overline{\sigma}_v(\mathcal{E}) = \Delta v \cdot \sigma_v(\mathcal{E})$ для столкновений $O_2 - Ar$. Из рис. 1 можно сделать два вывода.

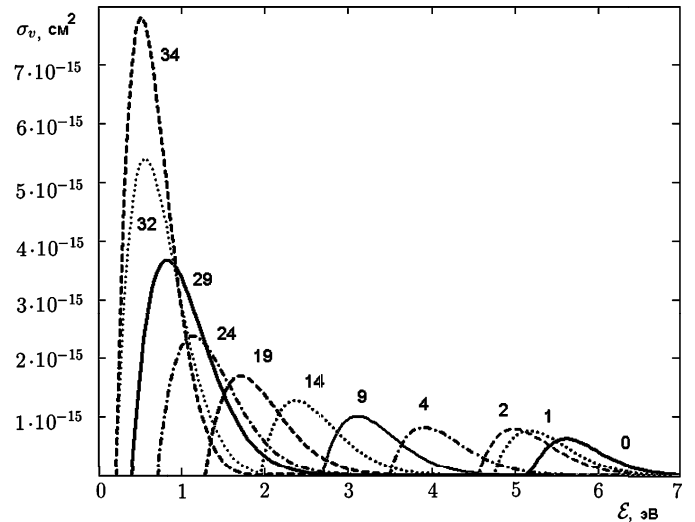


Рис. 1. График зависимости сечений диссоциации от энергии для $O_2 - Ar$. Число около кривой соответствует номеру уровня

1. Если предположить, что диссоциация молекул идет только с верхних уровней, т.е. $\Delta v = 1 \div 3$, то сечения диссоциации $\sigma_v(\mathcal{E})$ оказываются больше газокинетического σ^* (для O_2 $\sigma^* = 10^{-15} \text{ см}^2$). Таким образом, в рассматриваемой схеме диссоциации основное предположение лестничной модели диссоциации о преимущественной диссоциации с верхних колебательных уровней не подтверждается [12].

Отметим, что найденные сечения являются средними. Усреднение проведено по всем вращательным уровням энергии при фиксированном колебательном состоянии.

2. Непосредственный расчет сечения диссоциации с нулевого уровня показывает, что оно очень мало [13, 14]. Проведенные вычисления в силу условия (5), по-видимому, завышают $\sigma_0(\mathcal{E})$ для $v \leq 5$, однако вклад этих уровней в $K(T)$ мал и им можно пренебречь. Поскольку сечения $\sigma_v(\mathcal{E})$ для $v = 1 \div 5$ почти одинаковы, то можно ожидать, что они все

завышены, и не учитывать диссоциацию с этих уровней, т. е. положить $v_{\min} = 6$.

В этом случае $\Delta v = 30$ и все уровневые сечения диссоциации $\sigma_v(\mathcal{E})$ оказываются меньше газокинетического.

С помощью найденных $\sigma_v(\mathcal{E})$ по формуле (2) можно рассчитать константу скорости диссоциации $K(T)$ и сравнить с константой скорости K_0 см. (1). Отношение $K_0(T)/K(T)$ для диссоциации O_2 в Ar приведены на рис. 2.

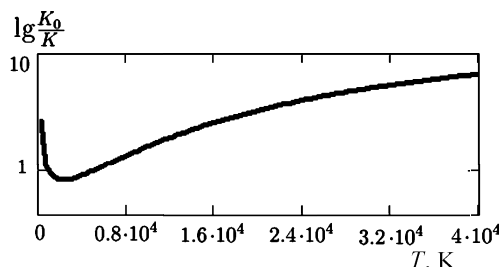


Рис. 2. Отношение констант скорости диссоциации $K_0(T)/K(T)$ для O_2 -Ar

Отличие $\frac{K_0(T)}{K(T)}$ от единицы в области температур вблизи 4000 К объясняется тем, что значения $K_0(T)$ в этой области температур занижены по сравнению с экспериментальными. При расчете $K(T)$ использованы именно экспериментальные данные.

Из рис. 2 видно, что константы скорости диссоциации $K_0(T)$, предложенные в [6], согласуются с $K(T)$ в области высоких температур. Для аппроксимации $K(T)$ с использованием K_0 в выражение (1) следует ввести дополнительный множитель $\varphi(T) = \exp(-\alpha(T - T_0))$. Для диссоциации O_2 в Ar при $T > 4158$ К следует положить $\alpha = 5.33 \times 10^{-5}$, $T_0 = 4158$ К. Для диссоциации N_2 в Ar при $T > 4700$ К следует положить $\alpha = 8.9 \cdot 10^{-5}$, $T_0 = 4700$ К. Значения n и A в (1) при этом не меняются. В области низких температур значение $K_0(T)$ превосходит $K(T)$.

Отметим, однако, что в этой области температур нет надежных экспериментальных данных, с которыми можно было бы сравнивать результаты данной работы и работы [6].

Отметим, что предложенная аппроксимация так же, как и аппроксимация с помощью (1), учитывает

только те каналы диссоциации, которые существуют в диапазоне температур, где проведен эксперимент.

Основные результаты.

1. Предложен новый способ расчета констант скоростей диссоциации в широком диапазоне температур, на основе экспериментальных данных известных в более узком интервале температур.

2. Методом решения обратной задачи из известной константы скорости диссоциации определены эффективные сечения диссоциации с каждого колебательного уровня.

3. Рассчитаны константы скоростей диссоциации молекул N_2 и O_2 в атмосфере Ar в интервале температур 300–40 000 К.

Литература

1. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., 1966.
2. Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И. Релаксационные процессы в газах. М., 1980.
3. Capitelli M., Ferreira C.M., Gordiets B.F., Osipov A.I. Plasma kinetics in atmospheric gases. Springer-Verlag. Berlin, 2000.
4. Jerig L., Thielen K., Roth P. // AJAA Journal. 1990. **29**. P. 1136.
5. Thielen K., Roth P. // AJAA Journal. 1986. **24**. P. 1102.
6. Ибрагимова Л.Б., Смехов Г.Д., Шаталов О.П. // Механика жидк. и газов. 1999. № 1. С. 181.
7. Тихонов А.Н. // ДАН СССР. 1963. **151**, № 3. С. 501.
8. Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. М., 2000.
9. Первушин Ю.В. // Журн. физ. химии. 1977. **51**. С. 1682.
10. Полак Л.С., Хачоян А.В. // Хим. выс. энергий. 1981. **15**, № 1. С. 26.
11. Хьюбер К.П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. Т. 2. М., 1984.
12. Кузнецов Н.М. Кинетика молекулярных реакций. М., 1982.
13. Куликов С.В., Смирнов А.Л., Терновая О.Н. // Журн. хим. физики. 2000. № 12. С. 53.
14. Macheret S.O., Adamovich I.V. // J. Chem. Phys. 2000. **113**, No. 17. P. 7351.

Поступила в редакцию
16.04.03