

## АКУСТИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

УДК 541.124

**КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ДИССОЦИАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ  
МОЛЕКУЛ В КОЛЕБАТЕЛЬНО-НЕРАВНОВЕСНОМ ГАЗЕ****А. И. Осипов, С. Л. Шелепин**  
(кафедра молекулярной физики)

E-mail: osipov@phys.msu.ru

**Кратко изложен метод расчета уровневых сечений диссоциации, основанный на решении некорректной обратной задачи. Вычислены константы скорости диссоциации молекул O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> в широком диапазоне температур, а также в двухтемпературных условиях.**

Одной из важных задач физико-химической кинетики является получение сведений о константах скоростей химических реакций, протекающих в неравновесных газах. Знание этих констант необходимо для решения конкретных задач газодинамики, плазмохимии, физики лазеров, физики верхних слоев атмосферы и т. д.

В настоящее время имеются многочисленные экспериментальные данные о значениях констант скоростей реакций в термически равновесных системах, т. е. в системах, где существует равновесие по поступательным и внутренним степеням свободы. В то же время почти полностью отсутствуют сведения о константах скоростей реакций в неравновесных условиях [1].

Обычно неравновесная константа скорости реакции выбирается в виде равновесной константы, умноженной на поправочный множитель (фактор неравновесности). В простейшем случае неравновесного распределения энергии по колебательным степеням свободы в газе двухатомных молекул, характеризуемого колебательной температурой  $T_1$  (или «температурой» первого колебательного уровня  $T_1$  в распределении Тринора [2]), двухтемпературная константа скорости диссоциации имеет вид

$$K(T, T_1) = Z(T, T_1)K(T), \quad (1)$$

где  $K(T)$  — равновесная константа скорости реакции, а  $Z(T, T_1)$  — фактор неравновесности.

Для  $Z(T, T_1)$  предложено несколько модельных выражений; в частности, в одной из моделей [4]

$$Z(T, T_1) = \frac{1 - \exp(-\Theta/T_1)}{1 - \exp(-\Theta/T)} \exp \left[ \beta \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \right], \quad (2)$$

где  $\beta = v_1\Theta$ ,  $\Theta = \mathcal{E}_1/k$  — характеристическая колебательная температура молекулы,  $\mathcal{E}_1$  — энергия первого колебательного уровня,  $v_1$  — граничный уровень колебательной энергии, разделяющий область преимущественного VV-обмена от области, где преобладает VT-обмен [1].

Цель работы — на основе предложенного метода расчета уровневых сечений диссоциации вычислить

константы скорости диссоциации молекул O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>, в широком диапазоне температур и найти константы скорости диссоциации этих молекул в двухтемпературных условиях.

Рассматривается следующая схема диссоциации. Молекула моделируется ангармоническим осциллятором, уровни колебательной энергии которого описываются четырехчленным выражением [5]. Считается, что диссоциирующие молекулы находятся в среде бесструктурных частиц. При столкновении частицы с молекулой, находящейся на  $v$ -м колебательном уровне, происходит диссоциация с эффективным сечением  $\sigma_v(\mathcal{E})$ ,  $\mathcal{E}$  — относительная кинетическая энергия сталкивающихся частиц.

Такая модель часто используется [1, 6–9], являясь при этом обобщением лестничной модели, в которой предполагается, что процесс диссоциации идет только с последнего дискретного уровня [1].

Зависимость константы скорости реакции от сечения в условиях максвелловского распределения сталкивающихся частиц по поступательной и энергии и больцмановского распределения по колебательной энергии определяется выражением [3]

$$K(T) = \frac{1}{kT} \left( \frac{8}{\pi\mu kT} \right)^{1/2} \frac{1}{Q} \sum_{v=0}^{v^*} \exp \left( -\frac{\mathcal{E}_v}{kT} \right) \times \int_{D_0 - \mathcal{E}_v}^{\infty} \mathcal{E} \exp \left( -\frac{\mathcal{E}}{kT} \right) \sigma(\mathcal{E}) d\mathcal{E}, \quad (3)$$

где  $\mu$  — приведенная масса сталкивающихся частиц,  $Q$  — колебательная статистическая сумма,  $D_0$  — энергия диссоциации,  $\mathcal{E}_v$  — энергия уровня  $v$ .

Вводя уровневые константы скорости диссоциации  $K_v(T)$ , получим

$$K_v(T) = \frac{1}{kT} \left( \frac{8}{\pi\mu kT} \right)^{1/2} \frac{\exp(-\mathcal{E}_v/kT)}{Q} \times \int_{D_0 - \mathcal{E}_v}^{\infty} \mathcal{E} \exp \left( -\frac{\mathcal{E}}{kT} \right) \sigma_v(\mathcal{E}) d\mathcal{E}, \quad (4)$$

$$K(T) = \sum_{v=0}^{v^*} K_v(T). \quad (5)$$

При написании (3)–(5) не учитывалось нарушение колебательного равновесия при диссоциации. В [8] на примере реакции диссоциации  $H_2$  показано, что при многоуровневом механизме диссоциации нарушение равновесия оказывается существенным только на последних колебательных уровнях. Вклад этих уровней в суммарную константу скорости диссоциации невелик. Учет отклонения от равновесной функции распределения колебательной энергии будет слабо сказываться на скорости диссоциации с основной части колебательных уровней. Однако с ростом температуры отклонение будет расти, что будет сказываться на скорости диссоциации с верхних уровней.

Уравнение (4) является исходным для определения  $\sigma_v(\mathcal{E})$ , если известно значение  $K_v(T)$ . По своей структуре уравнение (4) — уравнение Фредгольма 1-го рода. Задача определения  $\sigma_v(\mathcal{E})$  принадлежит к классу некорректных обратных задач, для решения которых необходимо применять метод регуляризации. В работе использовался метод регуляризации Тихонова [10].

Задача обращения уравнения (4), т. е. определение эффективного сечения реакции по константе скорости реакции или константы скорости по известному сечению, известна давно [11–13]. Однако ее решение ограничивалось применением преобразования Лапласа к уравнению (3), в котором не учитывалось распределение молекул по колебательным уровням. Кроме того, считался известным вид сечения или выражение для константы скорости. В настоящей работе определяются сечения диссоциации с каждого колебательного уровня. Для уравнения (4) решается обратная задача, при этом считается, что сечение не может иметь более одного максимума и должно удовлетворять определенным граничным условиям.

При решении (4) необходимо определить  $K_v(T)$  и выбрать граничные условия для  $\sigma_v(\mathcal{E})$ . В качестве простейшего нулевого приближения предполагается, что все  $K_v(T)$  одинаковы:

$$K_v^{(0)}(T) = \gamma K(T). \quad (6)$$

Из равенства (5) вытекает, что  $\gamma = 1/(v^* + 1)$ . С помощью этого значения  $K_v^{(0)}(T)$ , путем решения обратной задачи для уравнения (4) получаем  $\sigma_v^{(0)}(\mathcal{E})$ .

Сечение  $\sigma_v^{(0)}(\mathcal{E})$  искалось в виде функции, имеющей нулевое значение при  $\mathcal{E} \leq D_0 - \mathcal{E}_v$  и нулевую производную на границе интервала  $\mathcal{E}^*$ .

Значение  $\mathcal{E}^*$  выбиралось из условия нечувствительности результатов к величине  $\mathcal{E}^*$ .

Далее уточняем  $K_v(T)$ . Введем множитель  $\alpha$ , зависящий от номера уровня  $v$  так, что

$$K_v^{(1)}(T) = \alpha(v)\gamma K(T). \quad (7)$$

Из уравнений (5) и (7), следует условие нормировки для  $\alpha(v)$

$$\sum_{v=0}^{v^*} \alpha(v) = \frac{1}{\gamma}. \quad (8)$$

Поскольку  $\alpha(v)$  не зависит от  $\mathcal{E}$ , задача нахождения  $K_v^{(1)}(T)$  сводится к задаче определения уточненного сечения  $\sigma_v^{(1)}(\mathcal{E})$  через уже известное  $\sigma_v^{(0)}(\mathcal{E})$ :

$$\sigma_v^{(1)}(\mathcal{E}) = \alpha(v)\sigma_v^{(0)}(\mathcal{E}). \quad (9)$$

Кроме нормировки (8) для  $\alpha(v)$  принимаются следующие условия:

$$\alpha(0) = 0, \quad (10)$$

$$\alpha(v^*) = \sigma_c / \max(\sigma_{v^*}^{(0)}(\mathcal{E})), \quad (11)$$

$$\alpha(v) \geq 0, \quad (12)$$

$$\alpha(v+1)\sigma_{v+1}(\mathcal{E}) > \alpha(v)\sigma_v(\mathcal{E}). \quad (13)$$

Выбор условия (10) обосновывается результатами решения динамической задачи о диссоциации молекулы при столкновении с атомом, которые показывают, что скорость диссоциации с нулевого уровня практически равна нулю [7–9, 14, 15]. Условие (11) определяет максимально возможное сечение реакции,  $\sigma_c$  — газокинетическое сечение. Условие (13) подтверждается траекторными расчетами [7–9].

В общем случае уравнение (8) относительно  $\alpha(v)$  имеет бесконечное число решений. Однако, наложение условий (10)–(13) существенно сужает класс возможных решений, что позволяет получить с помощью метода регуляризации приближенное решение  $\alpha(v)$  в классе гладких функций. Вид функции  $\alpha(v)$  для столкновений  $O_2 - Ar$  приведены на рис. 1.

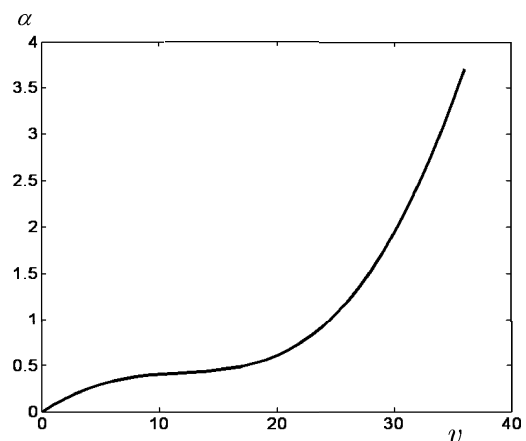


Рис. 1. Корректирующий множитель  $\alpha(v)$

Граничные условия для  $\sigma_v(\mathcal{E})$  и требование наличия не более одного максимума позволяют из (4) получить по крайней мере два решения: сечение в виде колоколообразной кривой и в форме размытой ступеньки.

На рис. 2 и 3 приведены для иллюстрации сечения диссоциации  $\sigma_v^{(1)}(\mathcal{E})$ , рассчитанные для неко-

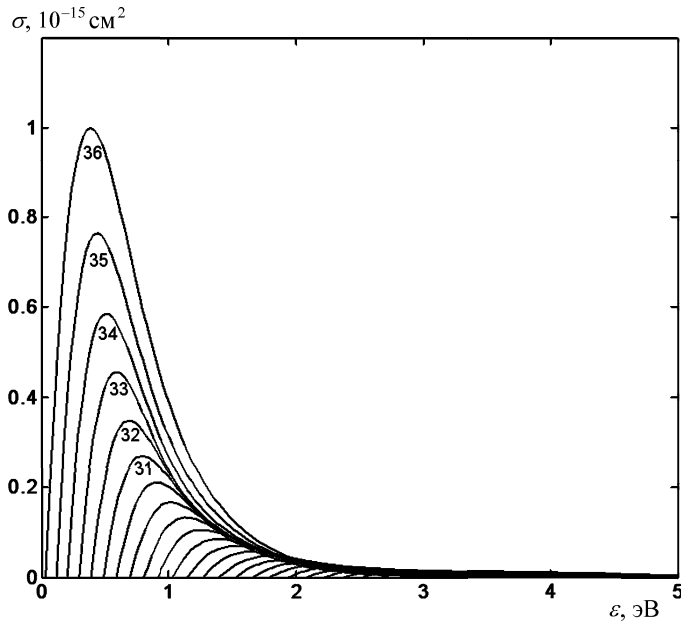


Рис. 2. Уровневые сечения диссоциации при столкновениях  $O_2$ -Ar. Номера колебательных уровней указаны цифрами

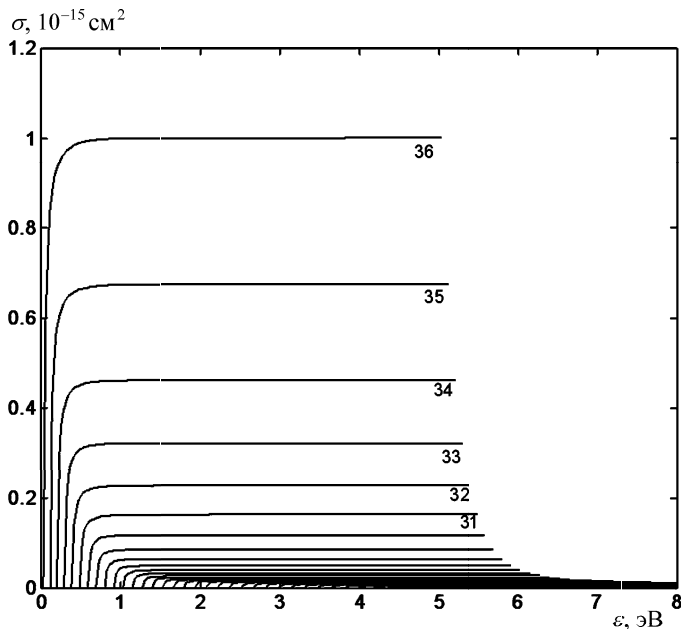


Рис. 3. Уровневые сечения диссоциации при столкновениях  $O_2$ -Ar. Номера колебательных уровней указаны цифрами

торых колебательных уровней при столкновениях  $O_2$ -Ar (сечения  $\sigma_v^{(0)}$  приведены в [16]). Аналогичный вид имеют сечения диссоциации для столкновений  $N_2$ -Ar.

Вычисление (3) с учетом полученных сечений, позволяют получить новую экстраполяцию экспериментальных данных в широком диапазоне температур [16, 17].

Уровневые сечения диссоциации позволяют вычислить константу скорости диссоциации в двухтемпературном газе. Рассмотрим систему молекул, моделируемых ангармоническими осцилляторами, в которой заселенность первого колебательного уровня  $N_1$  под влиянием внешней накачки энергии и со-

ответствующего теплоотода поддерживается постоянной. Заселенность  $N_1$  удобно характеризовать «температурой» первого колебательного уровня  $T_1$ , определяемой выражением  $N_1 = N_0 \exp(-\epsilon_1/(kT_1))$ . В стационарных условиях распределение колебательной энергии в такой системе будет иметь вид распределения Тринора на нижних уровнях:

$$(N_v)_{Tr} = \frac{N}{Q} \exp\left(-\frac{\epsilon_1}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right) v - \frac{\epsilon_v}{kT}\right), \quad (14)$$

$$0 \leq v \leq v_1,$$

и больцмановского на верхних [2]:

$$(N_v)_B = C \exp\left(-\frac{\epsilon_v}{kT}\right), \quad v_1 \leq v \leq v^*, \quad (15)$$

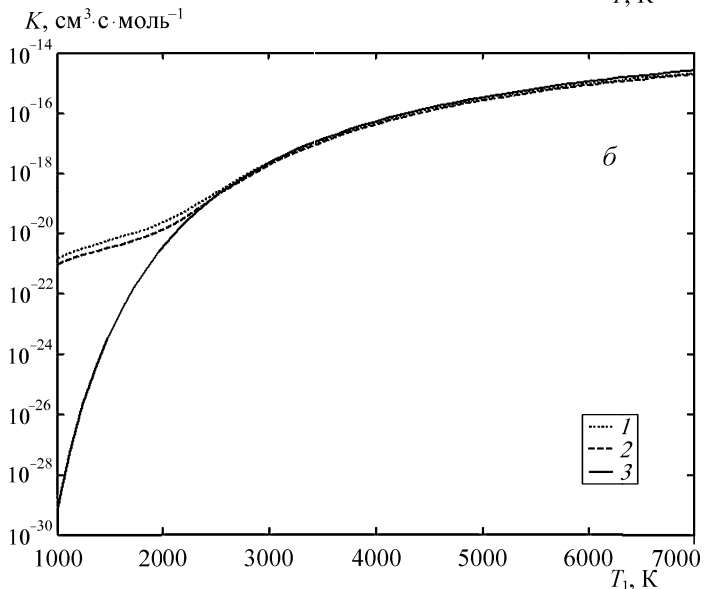
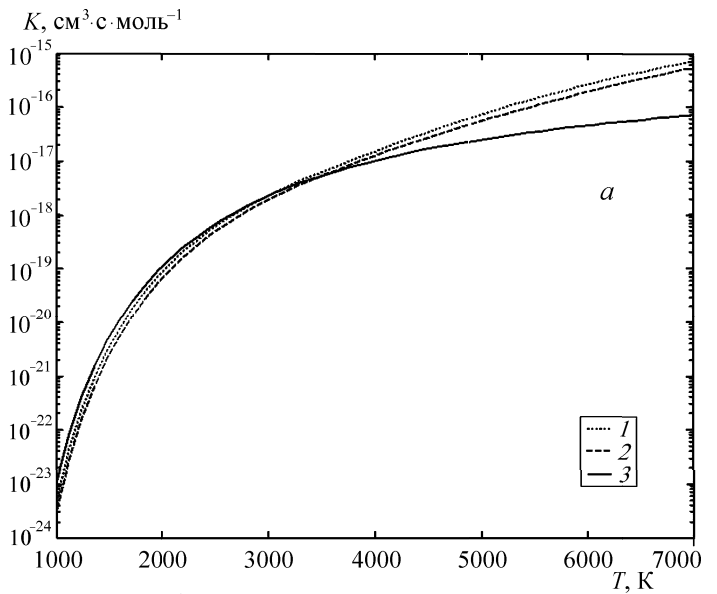


Рис. 4. Зависимость двухтемпературной константы скорости диссоциации при столкновении  $O_2$ -Ar от поступательной температуры  $T$  при  $T_1 = 3000$  К (а) и от колебательной температуры  $T_1$  при  $T = 3000$  К (б). Сплошные кривые — результаты расчета по формуле (3), кривые 1 и 2 — расчет для колоколообразного сечения диссоциации и сечения в форме размытой ступеньки

где  $T$  — температура поступательно-вращательных степеней свободы, постоянная  $C$  определяется из условия сшивани  $(N_{v_1})_{Tr} = (N_{v_1})_B$ .

Для столкновений  $O_2$ -Ar и  $N_2$ -Ar  $v_1 \approx 20$  и  $25$  соответственно (подробнее см. [1-3]). Плотность числа молекул  $N$  в дальнейшем будем считать равной единице. Двухтемпературная константа скорости  $K(T, T_1)$  определяется выражением (3), если в последнее вместо больцмановского подставить три-нор-больцмановское распределение (14):

$$K(T, T_1) = \frac{1}{kT} \left( \frac{8}{\pi \mu kT} \right)^{1/2} \times \left[ \sum_{v=0}^{v_1} \frac{1}{Q} \exp \left( -\frac{\varepsilon_v}{kT} - \frac{\varepsilon_1}{k} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) v \right) \times \int_{D_0 - \varepsilon_v}^{\infty} \varepsilon \exp \left( -\frac{\varepsilon}{kT} \right) \sigma_v(\varepsilon) d\varepsilon + \sum_{v_1+1}^{v^*} C \exp \left( -\frac{\varepsilon_v}{kT} \right) \int_{D_0 - \varepsilon_v}^{\infty} \varepsilon \exp \left( -\frac{\varepsilon}{kT} \right) \sigma_v(\varepsilon) d\varepsilon \right]. \quad (16)$$

Как и в (3) предполагается, что при вычислении  $K(T)$  можно пренебречь влиянием процесса диссоциации на распределение (14). На рис. 4 приведены зависимости константы скорости  $K(T, T_1)$  для столкновений  $O_2$ -Ar от поступательной температуры  $T$  при  $T_1 = 3000$  К и от колебательной температуры  $T_1$  при  $T = 3000$  К. Расхождение с результатами [1, 3] при низких колебательных и высоких поступательных температурах объясняется тем, что в этих диапазонах температур в процесс диссоциации включаются нижние колебательные уровни с  $v < v_1$ , что не учитывается в формуле (2). Графическое изображение  $K(T, T_1)$  представлено на рис. 5.

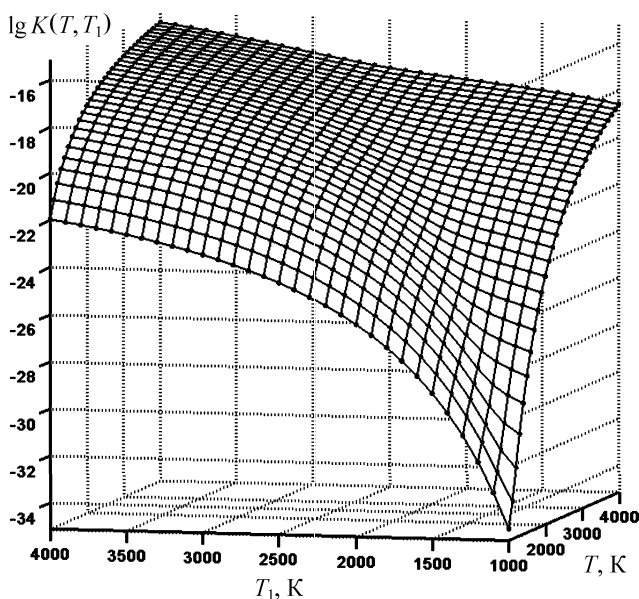


Рис. 5. Зависимость  $\lg K(T, T_1)$  для  $O_2$ -Ar

При аппроксимации фактора неравновесности  $Z(T, T_1)$  можно использовать аналитическое выражение вида (2), где параметр  $\beta$  не связан с колебательным квантовым числом  $v_1$ , а является эмпирической постоянной:

Для  $O_2$   $\beta = 9.1$  при  $T_1 \leq T$ ,  $\beta = 37.1$  при  $T_1 \geq T$ .

Для  $N_2$   $\beta = 15.5$  при  $T_1 \leq T$ ,  $\beta = 48.9$  при  $T_1 \geq T$ .

Эмпирическое значение  $\beta$  заметно отличается от приведенных в [1], поэтому различие с (2) может достигать нескольких порядков.

### Основные результаты

1. Предложен новый способ вычисления эффективных сечений диссоциации с каждого колебательного уровня из экспериментальных значений константы скорости диссоциации, основанный на решении некорректной обратной задачи.

2. Вычислены и предложены аппроксимационные формулы для констант скорости диссоциации  $O_2$  и  $N_2$  в колебательно неравновесном газе с три-нор-больцмановским распределением колебательной энергии.

### Литература

1. Физико-химические процессы в газовой динамике: Справ. изд. В 2 т. / Под ред. Г.Г. Черного, С.А. Лосева. Т. 1. М., 1995.
2. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М., 1980.
3. Кузнецов Н.М. Кинетика мономолекулярных реакций. М., 1982.
4. Лосев С.А., Генералов Н.А. // ДАН СССР. 1961. **141**, № 5. С. 1072.
5. Хьюбер К.П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. Т. 2. М., 1984.
6. Treanor C.E., Marrone P.Y. // Phys. Fluids. 1962. **5**, N 9. P. 1022.
7. Esposito F., Capitelli M. // Chem. Phys. Lett. 1999. **302**. P. 49.
8. Esposito F., Capitelli M. // Chem. Phys. Lett. 1999. **303**. P. 636.
9. Esposito F., Capitelli M. // Chem. Phys. Lett. 2002. **364**. P. 180.
10. Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г. Численные методы решения некорректных задач. М., 1990.
11. Рыдалевская М.А. // Вестн. Ленингр. ун-та. Т. 19. Сер. Матем. Механика. Астрон. 1967. № 4. С. 131.
12. Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. М., 2000
13. Полак Л.С., Хачоян А.В. // Хим. выс. энергий. 1981. **15**, № 1. С. 26.
14. Куликов С.В., Смирнов А.Л., Терновая О.Н. // Журн. хим. физики. 2000. № 12. С. 53.

15. *Macheret S.O., Adamovich I.V.* // J. Chem. Phys. 2000. **113**, N 17. P. 7351.
16. *Осипов А.И., Шелепин С.Л.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2003. № 5. С. 37 (Moscow University Phys. Bull. 2003. N 5. P. 45).
17. *Осипов А.И., Шелепин С.Л.* // Вестн. Моск. ун-та. 2004. Физ. Астрон. № 6. С. 64 (Moscow University Phys. Bull. 2004. N 6. P. 64).
18. *Jerig L., Thielen K., Roth P.* // AIAA Journal. 1990. **29**, N 7. P. 1136.
19. *Ибрагимова Л.Б., Смехов Г.Д., Шаталов О.П.* // Механика жидкостей и газов. 1999. № 1. С. 181.

Поступила в редакцию  
27.12.04