

Н. М. КУЗНЕЦОВ

К КИНЕТИКЕ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПАДА ОДНОКОМПОНЕНТНОГО ГАЗА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 10 IV 1972)

Заселенности всех колебательных состояний и скорость термического распада молекул зависят от эффективных сечений колебательного возбуждения и от времени жизни активных молекул относительно распада. Кроме колебательного возбуждения на распределение энергии оказывает влияние обмен колебательными квантами, который происходит особенно быстро при столкновениях одинаковых молекул. В результате такого обмена задолго до завершения реакции мономолекулярного распада в газе устанавливается квазиравновесное распределение колебательной энергии внутри группы одинаковых осцилляторов, характеризуемое одной или несколькими температурами колебаний, число которых в общем случае может быть равным числу различных частот в колебательном спектре молекулы.

Если обмен колебательными квантами является быстрым независимо от колебательного состояния молекулы, то задача о вычислении концентрации активных молекул и константы скорости мономолекулярного распада при заданной температуре поступательного движения T частиц сводится к определению зависимости константы скорости распада от температур колебаний и к вычислению этих температур с учетом источника (колебательная релаксация) и стока (распад молекул) колебательной энергии (^{1, 2}). Приближенность такого подхода к задаче связана с тем, что при столкновениях многоатомных молекул, как и в случае двухатомного газа (³), обмен колебательными квантами происходит относительно быстро лишь в ограниченной области колебательных состояний, где ангармоничность колебаний не слишком велика. Далее рассматривается влияние указанного ограничения области колебательных состояний на константу скорости мономолекулярного распада. В частности, определена температура T_0 , выше которой это влияние незначительно. При температурах $T < T_0$, напротив, константа скорости мономолекулярного распада определяется кинетикой переходов на верхних колебательных уровнях, где обмен колебательными квантами не играет роли. В этом случае константа скорости мономолекулярного распада может быть вычислена в рамках известных вариантов теории сильных столкновений (⁴⁻⁶).

При увеличении номера колебательного уровня вероятность колебательно-поступательного обмена энергией быстро возрастает, а вероятность обмена колебательными квантами быстро убывает. Поэтому область колебательных состояний, отвечающая переходу от относительно быстрого к медленному обмену колебательными квантами, можно с хорошей точностью заменить некоторой гиперповерхностью S в фазовом пространстве внутримолекулярных движений. В частности, S может быть близкой к поверхности постоянной энергии.

С учетом сказанного схему мономолекулярного распада можно представить следующим образом. 1. Все состояния молекулы разделены на две части гиперповерхностью S ; по одну сторону от S происходит быстрый обмен колебательными квантами и состояния характеризуются колебательными температурами. 2. По другую сторону от S находятся высоко возбужден-

ные состояния (в том числе и состояния активной молекулы), переходы между которыми осуществляются путем сильных столкновений.

В такой постановке задача о вычислении константы скорости мономолекулярного распада аналогична рассматриваемой в рамках теорий, основанных на приближении сильных столкновений (см., например, (5)), но в качестве «невозбужденных» молекул, активируемых сильными столкновениями, здесь фигурируют молекулы, находящиеся на S . Будем полагать, что все колебательные температуры, характеризующие заселенности состояний в области быстрого обмена квантами, одинаковы и равны некоторой величине T^* . (Существует несколько причин, вследствие которых при термическом распаде молекул температуры колебаний имеют близкие значения. К этим причинам относятся сравнительно малые отклонения колебательных температур от T , близкие или кратные значения частот осцилляторов (2) и ангармоническая связь осцилляторов многоатомной молекулы.) Число N_{Si} молекул в состоянии i на поверхности S зависит от T^* :

$$N_{Si} / N_0 = \exp(-E_{Si} / kT^*); \quad (1)$$

здесь E_{Si} — энергия состояния i , N_0 — число молекул на нулевом колебательном уровне.

Известно несколько приближенных теорий мономолекулярного распада, основанных на модели сильных столкновений (4-6). Как будет видно из дальнейшего, основные закономерности мономолекулярного распада при высоких температурах мало зависят от различий между вариантами теорий. В простейшем, классическом варианте теории Касселя

$$K = \frac{Av}{(f-1)!} \frac{1}{(kT)^f} \int_{E_a}^{\infty} \frac{(E - E_a)^{f-1} e^{-E/kT} dE}{A [(E - E_a)/E]^{f-1} + v}; \quad (2)$$

здесь v — число сильных столкновений в единицу времени, переводящих молекулу из активного в неактивное состояние, f — число колебательных степеней свободы молекулы. A и E_a — соответственно предэкспоненциальный множитель и энергия активации в выражении константы скорости распада в пределе больших плотностей.

Применительно к распаду молекулы, находящейся в состоянии i на поверхности S , формула (2) преобразуется к виду

$$K_i = \frac{Av}{(f-1)!} \frac{1}{(kT)^f} \int_{E_a}^{\infty} \frac{(E - E_a)^{f-1} \exp((E_{Si} - E) / kT) dE}{A [(E - E_a)/E]^{f-1} + v}. \quad (3)$$

Значения K_i , получаемые из (3) в пределе больших ($v \rightarrow \infty$) и малых ($v \rightarrow 0$) плотностей, соответственно равны

$$K_{\infty i} = A \exp[(E_{Si} - E_a) / kT], \quad (4)$$

$$K_{0i} = \frac{v}{(f-1)!} \left(\frac{E_a}{kT} \right)^{f-1} \exp[(E_{Si} - E_a) / kT]. \quad (5)$$

Усреднение (4) и (5) по числу J всех состояний на поверхности S с учетом статистического веса (1) дает

$$K_{\infty} = \frac{1}{J} \sum_i \frac{N_{Si}}{N_0} K_{\infty i} \approx A \exp(-E_a / kT^*), \quad (6)$$

$$K_0 \approx \frac{v}{(f-1)!} \left(\frac{E_a}{kT} \right)^{f-1} \exp(-E_a / kT^*). \quad (7)$$

При выводе соотношений (6), (7) вместо $\exp[(E_{Si} - E_a) / kT]$ в суммах по i подставлены $\exp[(E_{Si} - E_a) / kT^*]$. При сравнимых значениях E_{Si} и E_a влияние такого приближения на величину константы скорости распада оказывается небольшим (на примере двухатомного газа это показано (3) при вариациях E_{Si} / E_a в диапазоне 1 — 0,6).

Температура T^* в квазистационарной стадии распада определяется, как и в случае диссоциации двухатомного газа, уравнением баланса колебательных квантов. В безразмерных переменных $x = E_a/kT$, $y = 1 - T^*/T$ уравнение баланса имеет вид (2)

$$K\tau x \approx y, \quad (8)$$

где τ — время колебательной релаксации самого низкочастотного осциллятора молекулы.

Для дальнейшего анализа высокотемпературных закономерностей мономолекулярного распада достаточно использовать упрощенное выражение константы скорости

$$K = K_\infty K_0 / (K_\infty + K_0). \quad (9)$$

Подставляя (9), (6) и (7) в (8), получаем

$$A\nu\tau x^f \exp[x/(y-1)] = [A(f-1)! + \nu x^{f-1}]y. \quad (10)$$

Исследуем сначала решение уравнения (10) при больших плотностях. В пределе больших плотностей (т. е. при $\nu \rightarrow \infty$, $\tau \rightarrow 0$, $\nu\tau = \text{const}(T)$) из (10) и (6) следует

$$y = 0, \quad T^* = T, \quad K = K_\infty(T) \equiv Ae^{-x}.$$

Вблизи этого предела $K < K_\infty(T)$, причем отличие K от $K_\infty(T)$ связано как с конечностью ν , так и с отличием T^* от T . Нетрудно показать, что при малом отклонении T^* от T таком, что $xy \ll 1$, из (10) следует

$$K = \frac{K_\infty(T) K_0(T)}{K_\infty(T) [1 + K_0(T)x^2\tau] + K_0(T)}, \quad K_0(T) \equiv (K_0)_{T^*=T}. \quad (11)$$

Если же различие температур T^* и T не учитывать вовсе, то

$$K = K_\infty(T) K_0(T) / [K_\infty(T) + K_0(T)]. \quad (12)$$

Из сравнения (11) и (12) видно, что отличие T^* от T и связанное с этим уменьшение константы скорости мономолекулярного распада становится значительным при достаточно высоких температурах, граница которых определяется условием

$$K_0(T)x^2\tau \approx 1. \quad (13)$$

При меньших T колебательная температура практически не отличается от T . В этом случае для вычисления константы скорости мономолекулярного распада следует воспользоваться известными формулами (4-6), полученными без учета эффекта $T^* \neq T$. (Наиболее точной из таких формул в настоящее время является, по-видимому, формула Кека и Кейселка (6).) Если же температура T настолько велика, что

$$K_0(T)x^2\tau \gg 1, \quad (14)$$

то в рассматриваемом пределе малых отклонений T^* от T

$$K = K_\infty(T) / [1 + K_\infty(T)x^2\tau]. \quad (15)$$

Это значит, что отличие K от $K_\infty(T)$ при высоких температурах и при $xy \ll 1$ связано с тем, что конечна (не равна нулю) продолжительность колебательной релаксации τ , а не «время» сильных столкновений (величина $K_0(T)$ в (15) не содержится вовсе).

В пределе малых плотностей из (9) находим $K = K_0$. Для вычисления T^* и константы скорости K_0 , которая зависит от T^* и определяется формулой (7), нужно решить уравнение (8), имеющее теперь вид

$$K_0\tau x = y. \quad (16)$$

Это уравнение с точностью до температурной зависимости предэкспоненциального множителя константы скорости совпадает с соответствующим уравнением, описывающим кинетику диссоциации двухатомного газа. (Константе скорости диссоциации при этом соответствует K_0/N .) Поэтому решение уравнения (16) и, в частности, зависимость отношений $K_0/K_0(T)$ и T^*/T от x оказываются близкими к найденным для двухатомного газа (^{7, 8}). Нижняя граница температур, начиная с которой K_0 заметно отличается от $K_0(T)$, определяется условием (13). Вдали от границы (13), там, где выполнено неравенство (14), величина y мало зависит от температуры и плотности газа, причем в очень широком диапазоне температур $y \approx 0,2-0,4$. Полагая $y = \text{const}$ в предэкспоненциальной части формулы (16), в рассматриваемом пределе малых плотностей и высоких температур получаем

$$K_0 \approx \text{const} / \tau x, \text{const} \approx 0,2-0,4.$$

Таким образом, при высоких температурах, удовлетворяющих неравенству (14), как при малых, так и при больших плотностях константа скорости мономолекулярного распада и ее отношение к $K_\infty(T)$ определяется не числом сильных столкновений, а продолжительностью колебательной релаксации. Это же верно и для всей переходной области плотностей, в которой для нахождения температуры колебаний и константы скорости распада нужно решать численно трансцендентное алгебраическое уравнение (10). Приближенное решение такой задачи, в котором полагается, что обмен квантами происходит быстро независимо от колебательного состояния молекулы, так что $K = K_\infty(T^*)$, получено в (²). Это решение согласуется с экспериментальными данными о кинетике мономолекулярного распада углекислого газа в сильных ударных волнах (⁸).

В заключение еще раз подчеркнем, что константа скорости мономолекулярного распада при высоких температурах, нижняя граница которых определяется равенством (13), в основном зависит от времени колебательной релаксации и от параметров A , E_a . Эффективное сечение сильных столкновений, от численного значения которого при более низких температурах зависит как положение переходной области от $K_\infty(T)$ к $K_0(T)$, так и сама величина $K_0(T)$, в области высоких температур является параметром, мало влияющим на скорость мономолекулярного распада.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
3 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Кузнецов, ДАН, 202, № 6 (1972). ² Н. М. Кузнецов, Журн. прикл. мех. и техн. физ., № 3, 46 (1972). ³ Н. М. Кузнецов, Теоретич. и эксп. хим., 7, № 1, 22 (1971). ⁴ В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд. АН СССР, 1958. ⁵ Е. Е. Никитин, Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах, 1970. ⁶ J. Kesck, A. Kalelkar, J. Chem. Phys., 49, № 7, 3241 (1968). ⁷ Н. М. Кузнецов, ДАН, 164, № 5, 1097 (1965). ⁸ С. А. Лосев, Н. А. Генералов, В. А. Максименко, ДАН, 150, № 4, 839 (1963).