

УДК 511.10

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. М. КУЗНЕЦОВ

РОЛЬ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ В КИНЕТИКЕ ДИССОЦИАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 22 IV 1976)

Термическая диссоциация двухатомных молекул как последовательность одноквантовых колебательных переходов описывается так называемой лестничной моделью (⁽¹⁾), формулы (44,4); (44,7)). Вклад вращения молекул в константу скорости диссоциации K определяется в такой модели путем замены энергии диссоциации эффективной величиной D^* и усреднением $K(D^*)$ по вращательным состояниям. Лестничная модель непоследовательна в двух отношениях: в ней не принимается во внимание изменение заселенностей колебательных уровней, обусловленное вращением диссоциирующих молекул, и пренебрегается столкновениями, приводящими к диссоциации вследствие изменения момента вращения (вращательная диссоциация). В данной статье предложен метод вычисления K , свободный от указанных недостатков *. Получено рекуррентное соотношение, определяющее K при заданных вероятностях колебательных переходов и вращательной диссоциации, и приближенное аналитическое выражение K . Значения K примерно в $(kTD)^{1/2}/\hbar\omega_0$ раз больше того, что дает лестничное приближение (здесь ω_0 — основная частота молекулярных колебаний). Процесс диссоциации составляют в основном следующие «элементарные» переходы.

а) Колебательные переходы на соседние уровни. Скорость таких переходов J_n , отнесенная к одной молекуле и к одной частице среды, определяется соотношением

$$J_n = \nu P_n [x_n \exp \{(\epsilon_{n+1} - \epsilon_n)/kT\} - x_{n+1}], \quad (1)$$

где ν — газокинетическое число, отнесенное к 1 частице в см³, x_n — относительная заселенность колебательных уровней, P_n — вероятность колебательного перехода $n+1 \rightarrow n$, ϵ_n — колебательная энергия.

б) Вращательные переходы с данного колебательного уровня в континуум (вращательная диссоциация). Скорость таких переходов, отнесенную к одной молекуле и к одной частице среды, выразим в виде

$$J_{n, \text{вр}} = K_n x_n. \quad (2)$$

Здесь K_n — константа скорости вращательной диссоциации, конкретное выражение которой рассмотрим далее.

Для дальнейших расчетов удобно ввести новые переменные

$$X_n = x_n e^{\epsilon_n/kT}.$$

В этих переменных скорости J_n и $J_{n, \text{вр}}$ выражаются в виде

$$\begin{aligned} J_n &= (X_n - X_{n+1})/r_n, & J_{n, \text{вр}} &= X_n/R_n, \\ r_n &\equiv e^{\epsilon_n/kT}/(\nu P_n), & R_n &\equiv e^{\epsilon_n/kT}/K_n, \end{aligned} \quad (3)$$

* Последовательное вычисление K в рамках модели непрерывной диффузии, описывающей диссоциацию тяжелых молекул в легком газе, выполнено в (⁽²⁾).

т. е. аналогично токам в законе Ома для электрической цепи (³). При этом X_n имеет смысл потенциалов, а r_n и R_n — сопротивлений. Эквивалентная схема процесса представлена на рис. 1. В эту схему не включены колебательные переходы на несоседние уровни. Обычно вероятность таких переходов пренебрежимо мала, исключая окрестность $\sim kT$ вблизи границы диссоциации.

Искомая суммарная константа скорости диссоциации равна току с нулевого колебательного уровня

$$K = X_0 / \rho_0 \approx 1 / (z \rho_0);$$

здесь z — колебательная статистическая сумма, ρ_0 — сопротивление цепи, соединяющей точки 0 и d . Оно определяется рекуррентным соотношением

$$\rho_{n-1} = (\rho_n + r_n) R_n / (\rho_n + r_n + R_n). \quad (4)$$

Сопротивления R_n . Молекула, имеющая колебательную энергию ϵ , диссоциирует, если ее вращательная энергия E , вычисленная в приближении жесткого ротатора, удовлетворяет неравенству

$$E > D - \epsilon + \delta(\epsilon), \quad (5)$$

где $\delta(\epsilon)$ — активационный барьер для вращательной диссоциации. Численные расчеты $\delta(\epsilon)$ для осциллятора Морзе с типичными значениями $\alpha l = 2,5-3$, где α и l — параметр в экспоненте потенциала Морзе и расстояние между атомами в точке минимума потенциала, с достаточной точностью интерполируются в виде

$$\delta(\epsilon) = BD(1 - \epsilon/D)^{1,5}, \quad B = 0,5-0,4. \quad (6)$$

Приближение (6) хорошо согласуется также с данными об эффективных потенциалах молекул кислорода и азота (⁴) соответственно при $B=0,5$ и $B=0,4$.

Вращательная релаксация молекул при столкновениях с частицами сравнимой массы (исключая релаксацию молекулярного водорода) происходит, как известно, очень быстро — за время нескольких столкновений. Поэтому с хорошей точностью можно полагать, что функция распределения вращательной энергии, слабо возмущаемая диссоциацией, восстанавливается до равновесной при каждом столкновении. Такое приближение применяется в теории колебательной релаксации многоатомных молекул и называется моделью сильных столкновений. Константа скорости вращательной диссоциации молекулы, находящейся в колебательном состоянии n , в рассматриваемом приближении вычисляется следующим образом:

$$K_n = v \int_{D+\delta(\epsilon_n)-\epsilon_n}^{\infty} f(E) dE = v \exp \left[\frac{\epsilon_n - D - \delta(\epsilon_n)}{kT} \right]; \quad (7)$$

здесь $f(E)$ — равновесная функция распределения вращательной энергии. Подставляя (6) и (7) в (3), находим

$$R_n = v^{-1} \exp [(D + \delta(\epsilon_n))/kT] = v^{-1} \exp [D/kT + B(kT/D)^{1/2} y_n^{3/2}], \quad (8)$$

$$y_n = (D - \epsilon_n)/kT.$$

Сопротивления r_n . Из теории колебательной релаксации известно следующее выражение вероятности колебательного перехода (⁵):

$$P_n \approx v b e^{-c y_n^{1/2}}, \quad c y_n^{1/2} < 13,$$

$$c \approx (\mu/m)^{1/2}, \quad b = 1-10, \quad (9)$$

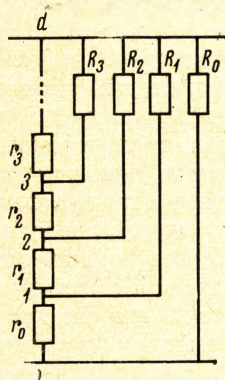


Рис. 1

где μ и m — приведенные массы сталкивающихся частиц и осциллятора соответственно. Экспоненциальная зависимость от y_n в (9) выполняется точно для осциллятора Морзе. Кроме того для осциллятора Морзе $c = \frac{\pi^{3/2}}{6} (\mu/m)^{1/2}$. Из (3) и (9) следует

$$r_n = \exp [D/kT - y_n + c\sqrt{y_n}]/bv. \quad (10)$$

Вычисление константы скорости диссоциации. Выражение ρ_0 из (4) через все R_n и r_n чрезвычайно громоздко и практически непригодно для анализа зависимости результата от температуры и молекулярных параметров. Поэтому имеет смысл найти приближенное, но более наглядное решение системы (4). Сопротивления R_n и r_n в верхней части цепи слабо зависят от номера n . Вследствие этого ρ_n после небольшого числа шагов (4) приближается к сопротивлению $\rho_{n\infty}$ соответствующей полубесконечной цепи с постоянными сопротивлениями «звеньев», равными текущим значениям R_n и r_n :

$$\rho_{n\infty} = -r_n/2 + [(r_n/2)^2 + R_n r_n]^{1/2}. \quad (11)$$

При уменьшении n до тех пор, пока $|1 - R_n R_{n-1}^{-1}|$ и $|1 - r_{n-1} r_n^{-1}|$ не превышают 0,3, значения ρ_n остаются близкими к $\rho_{n\infty}$. Отношение r_n/R_n в верхней части цепи, равное по порядку величины единице, достаточно далеко от верхнего конца цепи удовлетворяет неравенству

$$r_n/R_n \ll 1. \quad (12)$$

Существенно, что начало области действия неравенства (12) расположено там, где еще выполняется (11). При этом из (11) и (12) следует

$$\rho_n \approx (R_n r_n)^{1/2}. \quad (13)$$

Приращение ρ_n при условии (12) удовлетворяет разностному уравнению

$$\Delta \rho_n / \Delta n = \rho_n^2 / R_n - r_n. \quad (14)$$

Это — уравнение «релаксационного» типа. При постоянных или медленно меняющихся R_n и r_n его решение с уменьшением n стремится к $(R_n r_n)^{1/2}$ в соответствии с (11) и (13). Существенное отклонение ρ_n от (13) начинается там, где $\Delta \rho_n / \Delta n$ уже не является малой разностью больших чисел в правой части (14) и становится сравнимым с r_n . Точка $n = n^*$ начала существенного отклонения ρ_n от (13) определяется, следовательно, условием *

$$|\Delta \rho_n / \Delta n| = r_n. \quad (15)$$

Ниже точки n^* меньшим из слагаемых в правой части (14) можно пренебречь и тогда получается одно из следующих двух уравнений

$$\begin{aligned} \text{а) } \rho_{n-1} &= \rho_n - \rho_n^2 / R_n. \\ \text{б) } \rho_{n-1} &= \rho_n + r_n. \end{aligned}$$

Решая эти уравнения, находим

$$\text{а) } \rho_0 = \rho^* \left(\rho^* \sum_{n=0}^{n^*} R_n^{-1} + 1 \right)^{-1} \approx \rho^*;$$

$$\text{б) } \rho_0 = \Pi \rho^*; \quad \rho^* \equiv (R_{n^*} r_{n^*})^{1/2}; \quad \Pi \equiv 1 + \sum_{n=0}^{n^*} (r_n / \rho^*).$$

Случай а) соответствует низким температурам (как показывают оценки,

* Это условие аналогично известному критерию нарушения термодинамически равновесного состава газа (6, 7).

$kT \ll D/16$), а случай б) — высоким. При низких температурах $\Pi \approx 1$. Поэтому приближенное решение б) справедливо при всех температурах.

Численное решение уравнения (14) вместе с (3) и (13), выполненное в широком диапазоне температур при типичных значениях параметра $c=1,5$; 2, показывают, что точка n^* расположена на «расстоянии» $\sim (7-10) kT$ вниз от границы диссоциации (см. табл. 1). Результаты расчетов ρ^* и K представляются в виде

$$\rho^* = b^{1/2} v^{-1} e^{D/kT} / f(D/kT, c),$$

$$K = \frac{vg}{zb^{1/2}\Pi} f(D/kT, c) e^{-D/kT}, \quad (16)$$

где g — статистический вес электронных состояний, вносящих вклад в кинетику диссоциации.

Т а б л и ц а 1

	D/kT	100	25	16
y_n	$\left\{ \begin{array}{l} c=2 \\ c=1,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 7,7 \\ 6,1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 9 \\ 7,6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 10 \\ 8 \end{array} \right.$
$f(D/kT, c)$	$\left\{ \begin{array}{l} c=2 \\ c=1,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,7 \\ 2,3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,2 \\ 2,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,9 \\ 1,6 \end{array} \right.$

Функция $f(D/kT, c)$ приведена в табл. 1. Существенно, что она в широком диапазоне температур составляет 2—1 и медленно уменьшается с ростом температуры, примерно как множитель g , учитывающий поправку на вращение в лестничной модели. Константа скорости диссоциации (16) при $kT \ll D/16$, где $\Pi=1$, отличается от лестничного приближения (1), усредненного по вращательным состояниям, на множитель

$$\frac{Af(D/kT, c)}{g_0 b^{1/2}} \cdot \frac{(kTD)^{1/2}}{\hbar\omega_0} \approx \frac{(kTD)^{1/2}}{\hbar\omega_0 b^{1/2}}, \quad A=2-3.$$

При $\hbar\omega_0 \leq kT < D/16$ и $b^{1/2} \approx 1$ этот множитель составляет 4—10. Вычисления на основе лестничной модели дают обычно в несколько раз заниженные значения K^* . Поэтому есть основания полагать, что полученные здесь результаты количественно точнее. Сравнение расчетов с конкретными экспериментальными данными предполагается сделать в дальнейшем. Однако, поскольку точность измерений K и данных о молекулярных параметрах, необходимых для расчетов, невелика, главной причиной отказа от простой лестничной модели является не столько количественная сторона вопроса, сколько необходимость качественно правильного представления об основных элементах процесса термической диссоциации.

В заключение отметим, что на основе эквивалентной схемы (см. рис. 1) могут быть вычислены квазистационарные заселенности колебательных уровней.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
2 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Е. Никитин, Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах, 1970. ² Е. В. Ступоченко, М. Н. Сафарян, Теоретич. и эксп. хим., т. 2, № 6, 783 (1966). ³ Н. М. Кузнецов, Физ. горения и взрыва, № 5, 683 (1973). ⁴ S. H. Bauer, S. C. Tsang, Phys. Fluids, v. 6, № 2, 182 (1963). ⁵ Б. Ф. Гордиев, А. И. Осипов и др., УФН, т. 108, № 4, 655 (1972). ⁶ Ю. П. Райзер, ЖЭТФ, т. 37, 580 (1959). ⁷ K. N. S. Bray, J. Fluid. Mech., v. 6, 1 (1959).

* Большую погрешность привносит лестничная модель в квазистационарные заселенности колебательных уровней.