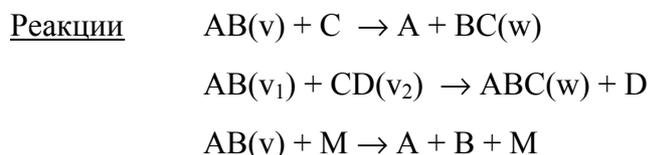


УРОВНЕВЫЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПО МОДЕЛИ ВИБРОННЫХ ТЕРМОВ

А.Ю.Стариковский

Московский физико-технический институт



Допущения

Используется модель вибронных термов [1], когда профиль поверхности потенциальной энергии, соответствующий взаимодействию $AB(v) + C$, получается параллельным сдвигом вверх на величину колебательной энергии до поверхности, отвечающей состоянию $AB+C$. Форма поверхности потенциальной энергии при этом остается неизменной.

Область взаимодействия реагирующих частиц достаточно мала, так что поверхности потенциальной энергии везде, кроме малой области вблизи точки пересечения термов, соответствует либо конфигурации $AB(v) + C$, либо $BC(w) + A$.

1. Переход $v \rightarrow w$ является электронно - неадиабатическим процессом.

Для оценки вероятности этого процесса используется полуклассическое приближение Ландау-Зинера (см. [2], стр. 154 и сл.).

2. Поправка к форме поверхности потенциальной энергии при увеличении колебательного возбуждения реагентов и продуктов учитывает отклонение от модели вибронных термов с помощью введения эмпирического параметра γ в виде

$$E_1 = \begin{cases} E_a^{00} - \gamma \cdot E_{vib}^{AB}(v), & \text{если } E_a^{00} - \gamma \cdot E_{vib}^{AB}(v) > \Delta E \\ \Delta E, & \text{если } E_a^{00} - \gamma \cdot E_{vib}^{AB}(v) \leq \Delta E \end{cases}$$

$$E_2 = \begin{cases} E_a^{00} - \gamma \cdot E_{vib}^{BC}(w), & \text{если } E_a^{00} - \gamma \cdot E_{vib}^{BC}(w) > \Delta E \\ \Delta E, & \text{если } E_a^{00} - \gamma \cdot E_{vib}^{BC}(w) \leq \Delta E \end{cases}$$

где члены $\gamma \cdot E_{vib}^{AB}(v)$, $\gamma \cdot E_{vib}^{BC}(w)$ задают относительное уменьшение величины энергетического барьера реакции при колебательном возбуждении реагентов и продуктов. При $\gamma = 0$ уравнения переходят в исходную модель вибронных термов, а при $0 < \gamma < 1$ относительная высота энергетического барьера реакции понижается с ростом колебательного уровня до некоторого минимального уровня ΔE . Введение $\Delta E > 0$ требуется для обеспечения пересечения модельных термов, коррелирующих с реагентами и продуктами.

4. Энергия активации E_a^{exp} и предэкспоненциальный множитель K_0^{exp} в формуле Аррениуса

$$K^{\text{exp}} = K_0^{\text{exp}} \exp\left(-\frac{E_a^{\text{exp}}}{kT}\right)$$

для термически-равновесной реакции, а также энерговыделение в реакции ΔH предполагаются известными.

Ограничения

1. Применение модели ограничено реакциями без образования долгоживущего промежуточного комплекса.

Формулы

$$K^{v,w} = A \exp\left\{-\left|\frac{F_1}{F_2} - \frac{F_2}{F_1}\right|\right\} \exp\left(-\frac{E_a^{v,w}}{kT}\right)$$

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{(E_a^{v,w})^2}{(E_2 + \Delta H)E_1}$$

$$E_a^{v,w} = \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{(\Delta H + E_{vib}^{AB}(v) - E_{vib}^{BC}(w))^2 + 4E_1(E_2 + \Delta H)} - (\Delta H + E_{vib}^{AB}(v) - E_{vib}^{BC}(w)) \right\}$$

Значения A и E_a^{00} определяются из условия нормировки для константы скорости процесса при термически-равновесном режиме протекания реакции. Требуется одновременное равенство константы скорости и производной константы скорости по температуре значениям, измеренным в эксперименте.

$$\sum_{v,w} \{f_b^v(T) \times K^{v,w}\} = K_0^{\text{exp}} \exp\left(-\frac{E_a^{\text{exp}}}{kT}\right)$$

$$\sum_{v,w} \{f_b^v(T) \times K^{v,w}\}' = K_0^{\text{exp}} \left\{ \exp\left(-\frac{E_a^{\text{exp}}}{kT}\right) \right\}'$$

где штрих обозначает производную по температуре, $f_b^v(T)$ - Больцмановская функция распределения реагентов по колебательным уровням при данной температуре $T = T_{\text{vib}} = T_{\text{tr}}$.

Обозначения

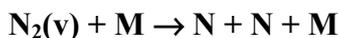
- A - нормировочный множитель
- E_a^{00} - энергия активации процесса при $v=0$, $w=0$
- ΔH - энерговыделение в реакции
- E_a^{exp} , K_0^{exp} - экспериментально измеренные энергия активации и предэкспоненциальный множитель в формуле Аррениуса для термически-равновесной реакции
- θ^{AB} , θ^{BC} - характеристическая колебательная температура активной колебательной моды реагента АВ и продукта ВС реакции
- $E_{\text{vib}}^{AB}(v)$,
 $E_{\text{vib}}^{BC}(w)$ - энергия v -го колебательного состояния реагента и w -го колебательного состояния продукта
- γ - эмпирический параметр, характеризующий отклонение от модели вибронных термов при больших степенях возбуждения
- ΔE - эмпирический параметр, характеризующий минимально-возможный энергетический барьер для реакции

Используемые коэффициенты и параметры

ΔE – рекомендуемое значение $\Delta E = 0.005 \times (\theta^{AB} + \theta^{BC})$

γ - рекомендуемое значение $\gamma = 0.3$

Представляемые результаты расчетов уровней констант скорости реакций



Для моделирования зависимости константы скорости диссоциации от степени колебательной неравновесности по предлагаемой модели нужно заметить, что распад молекулы АВ при столкновении с партнером С формально может быть описан по схеме бимолекулярной реакции с квазинепрерывным спектром по энергии и нулевым временем жизни для продукта реакции ВС. На рис.1 приведены результаты расчета константы скорости реакции диссоциации N_2 при $T_{vib}/T_{tr} < 1$, полученные с использованием различных моделей. Видно, что вплоть до величины отклонения от равновесия $T_{vib}/T_{tr} = 0.5$ результаты расчета по предложенной модели хорошо совпадают с данными, полученными по модели Мачерета-Рича-Фридмана [7].

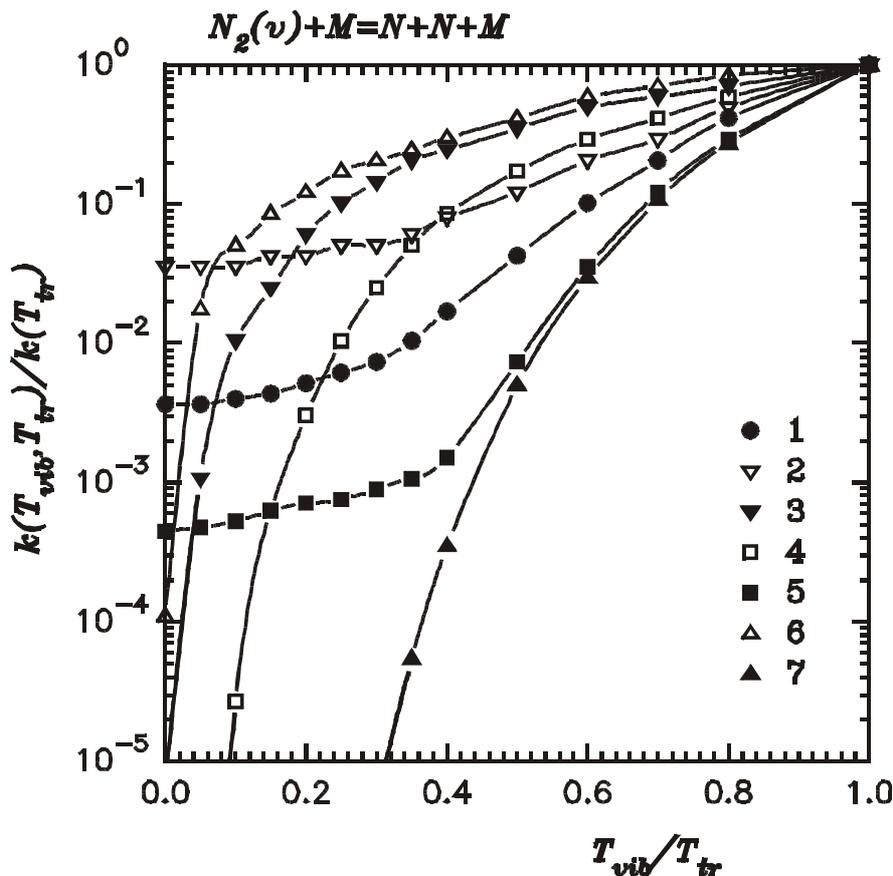


Рис.1. Зависимость константы скорости диссоциации N_2 от степени неравновесности T_{vib}/T_{tr} при $T_{tr} = 20000$ К. 1 – [3], $U = D/6k$; 2 – [3], $U = D/3k$; 3 – [4]; 4 – [5]; 5 – [6,7]; 6 – [8]; 7 – данная модель.

Уровневые константы.

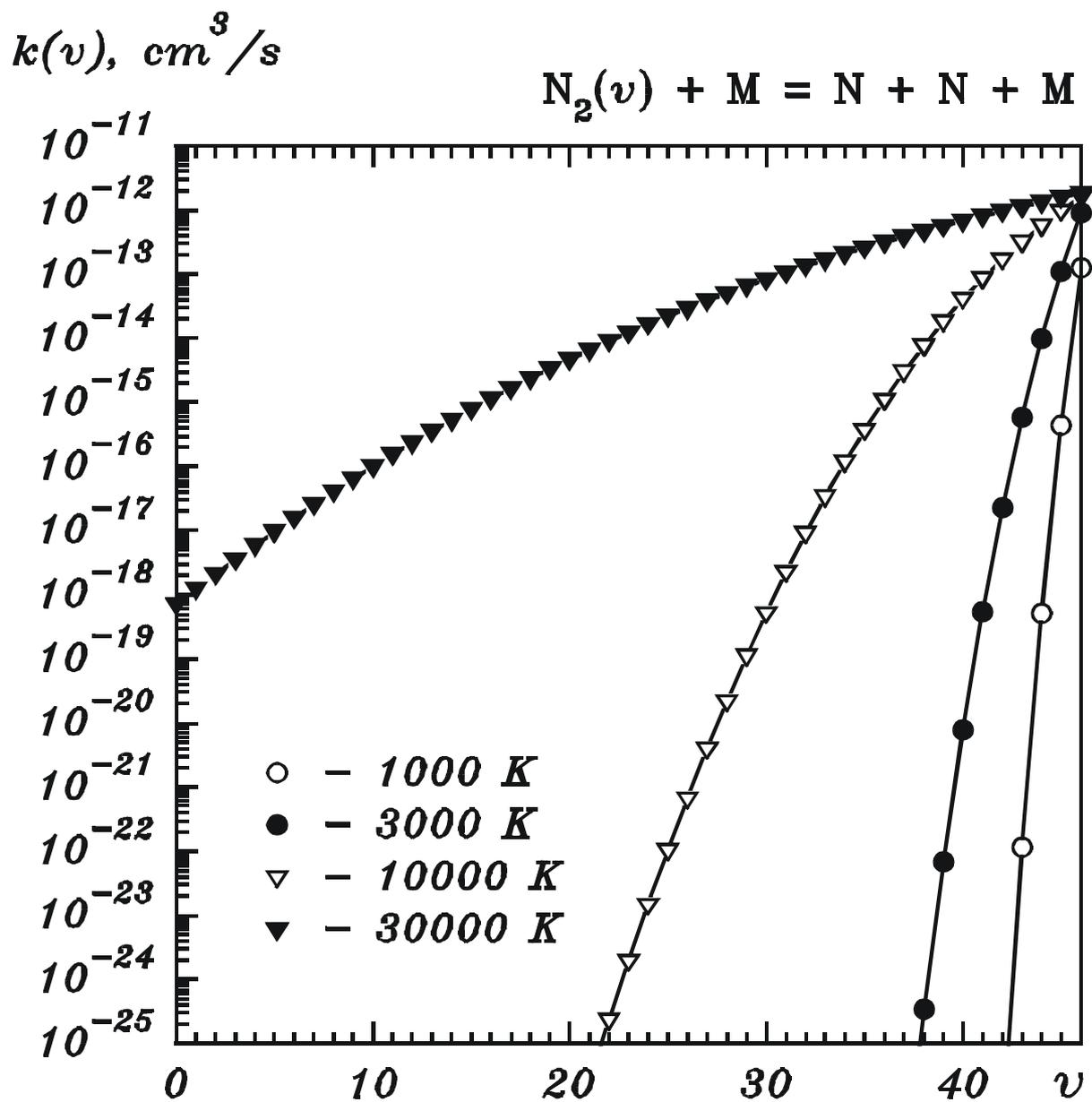
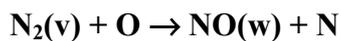


Рис.2. Уровневые константы скорости реакции $\text{N}_2(\nu) + \text{M} \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{M}$ в зависимости от температуры.



Реакция $\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$ является одной из ключевых при описании кинетики химических реакций в сильных ударных волнах в воздухе. Экспериментально полученная оценка для коэффициента использования колебательной энергии в этом процессе $\alpha = 0.51$ [1].

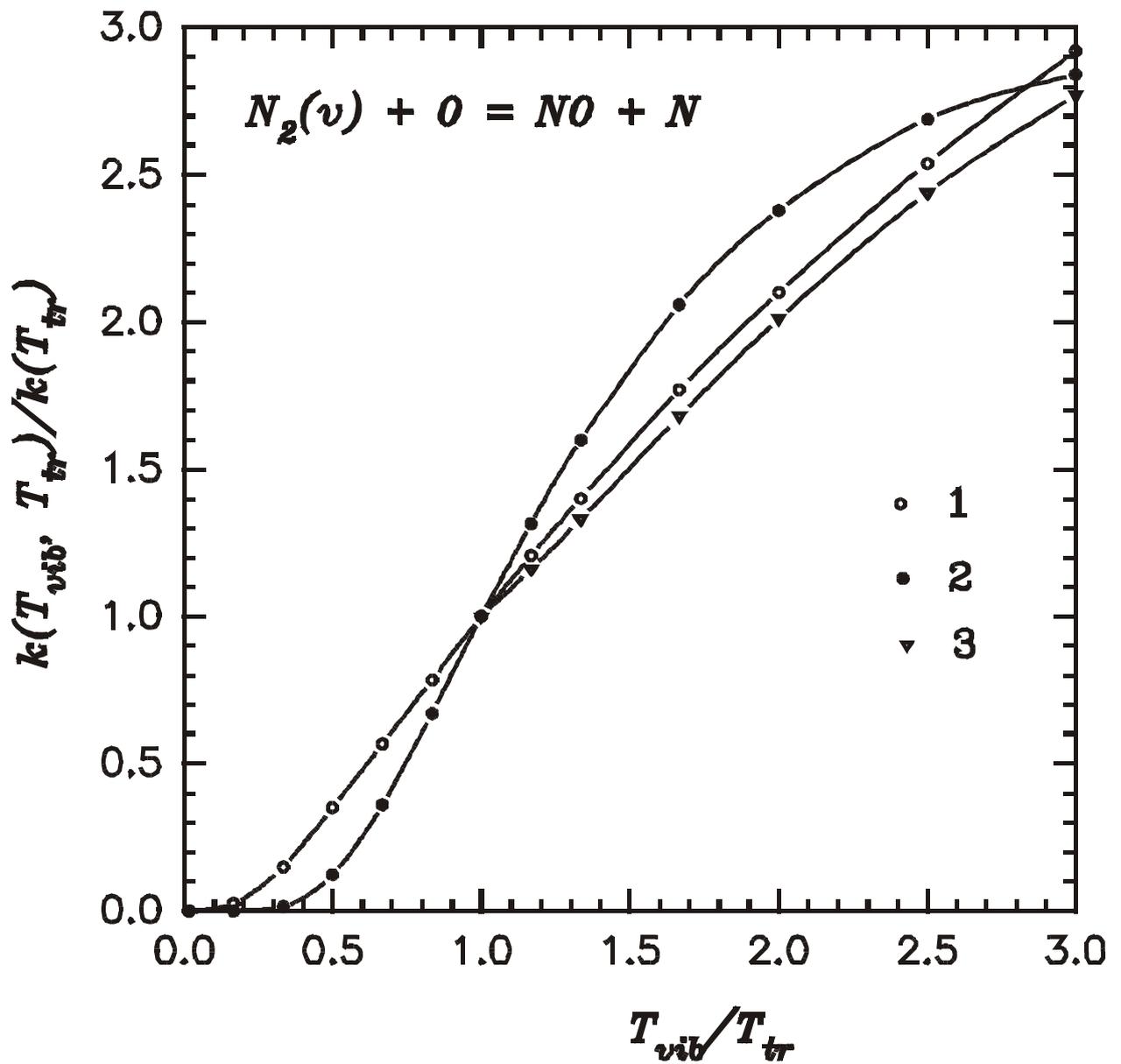


Рис.3. Зависимость константы скорости реакции $N_2(v) + O \rightarrow NO + N$ от степени неравновесности T_{vib}/T_{tr} при $T_{tr}=15000$ К. 1 – модель; 2 – [5], $s=0.5$; 3 – α -модель, [1], $\alpha=0.51$.

На рис.3 приведены результаты расчета константы скорости реакции в зависимости от отношения между колебательной и поступательной температурами T_{vib}/T_{tr} при фиксированной поступательной температуре $T_{tr} = 15000$ К.

Уровневые константы.

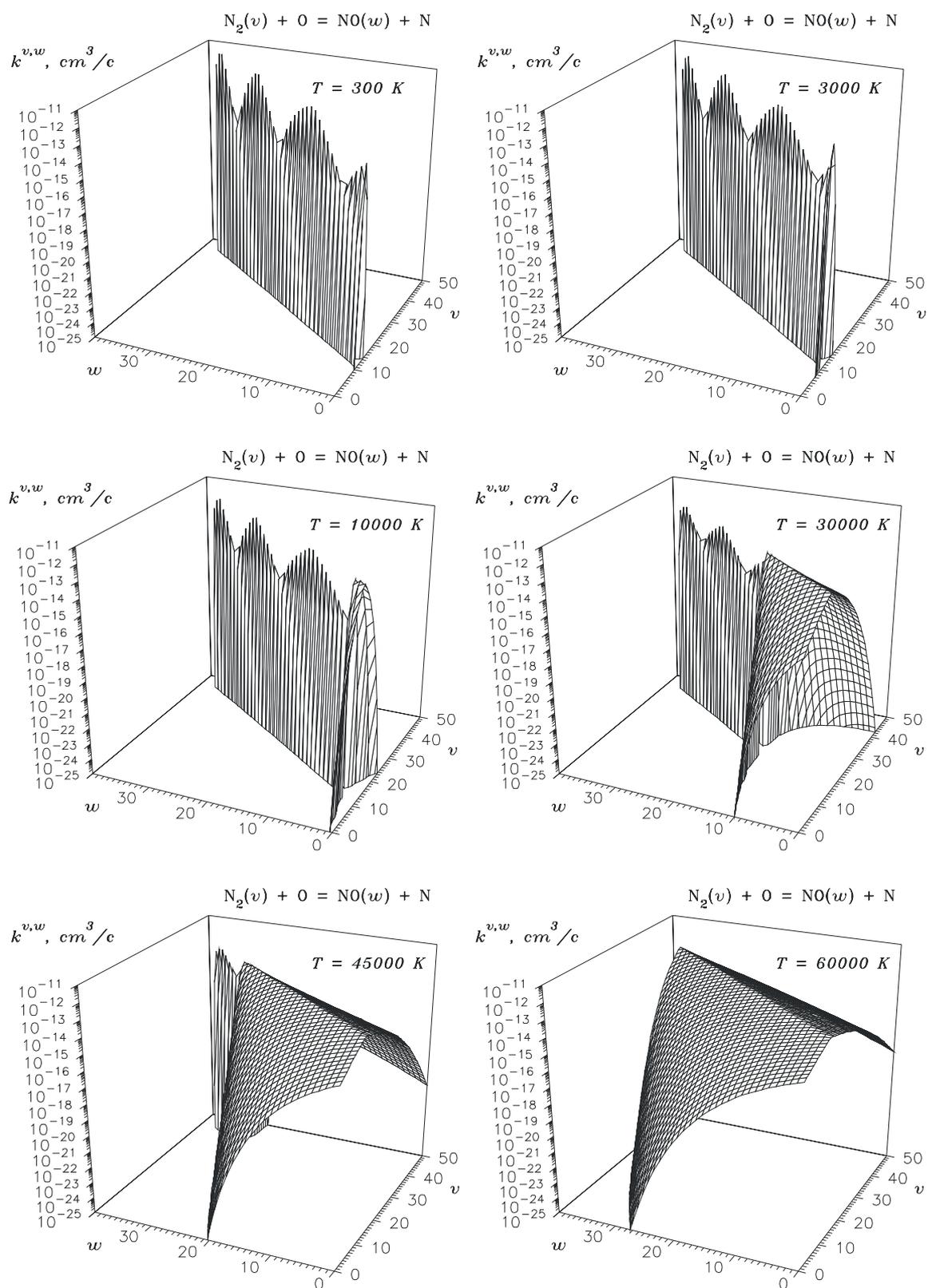
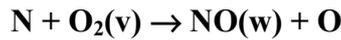


Рис.4. Уровневые константы скорости реакции $N_2(v) + O \rightarrow NO(w) + N$ в зависимости от температуры.



Другая реакция, имеющая важное значение при описании неравновесной кинетики в воздухе при высоких температурах - процесс $\text{N} + \text{O}_2(\text{v}) \rightarrow \text{NO} + \text{O}$, имеющий зачительно меньшую энергию активации (3150 К и 38370 К, соответственно) и меньшую чувствительность к степени колебательного возбуждения реагентов (экспериментально измеренное значение коэффициента использования колебательной энергии $\alpha = 0.24$ [1]).

На рис.5 показаны результаты расчета константы скорости этой реакции при поступательной температуре $T_{tr} = 300$ К при существенном колебательном перегреве реагентов. Результаты, полученные по модели, хорошо согласуются с расчетами при использовании экспериментально измеренной величины $\alpha = 0.24$.

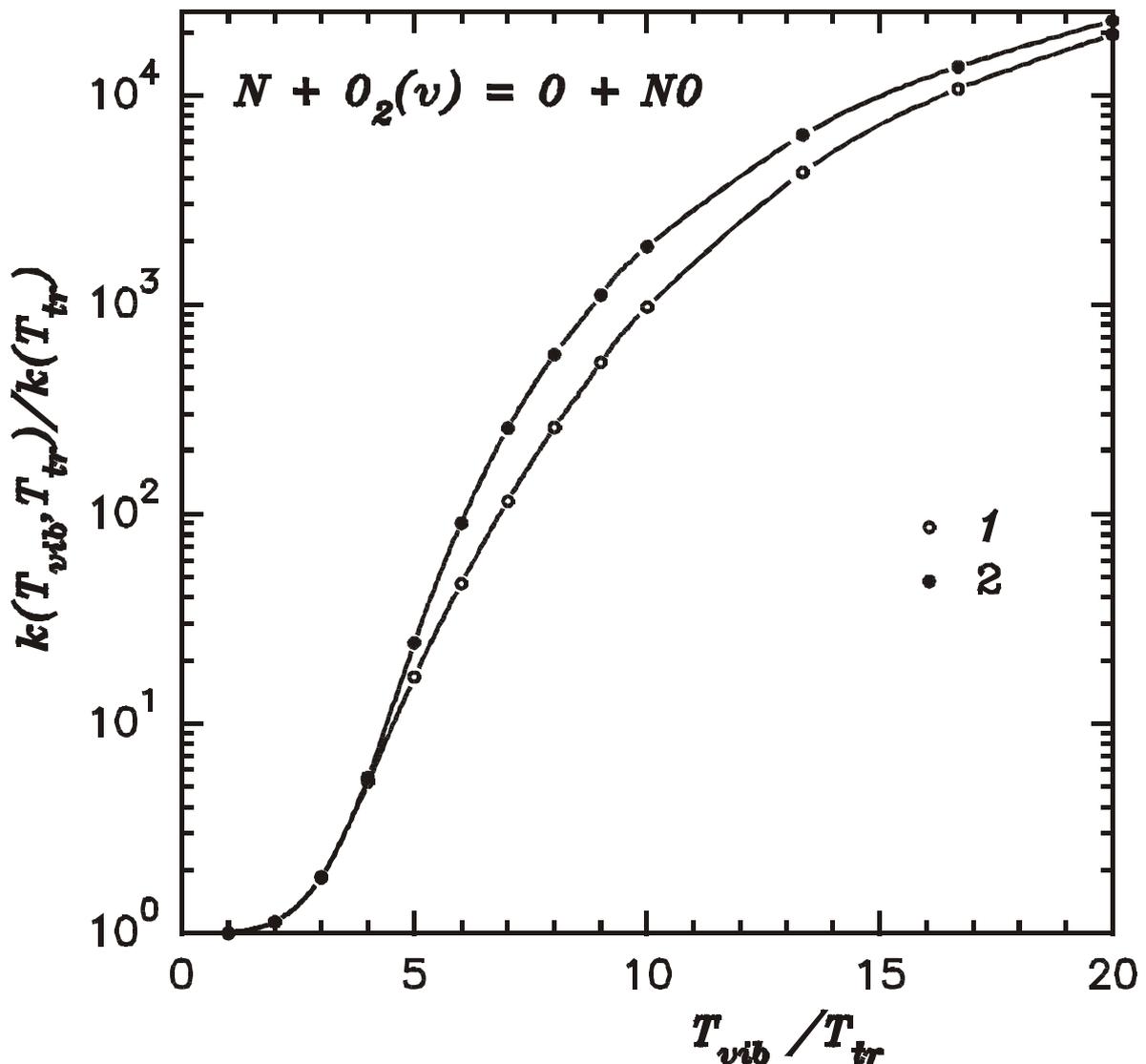


Рис.5. Зависимость константы скорости реакции $\text{N} + \text{O}_2(\text{v}) \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ от степени неравновесности T_{vib}/T_{tr} при $T_{tr} = 300$ К. 1 – данная модель; 2 - α -модель, $\alpha=0.24$.

Уровневые константы.

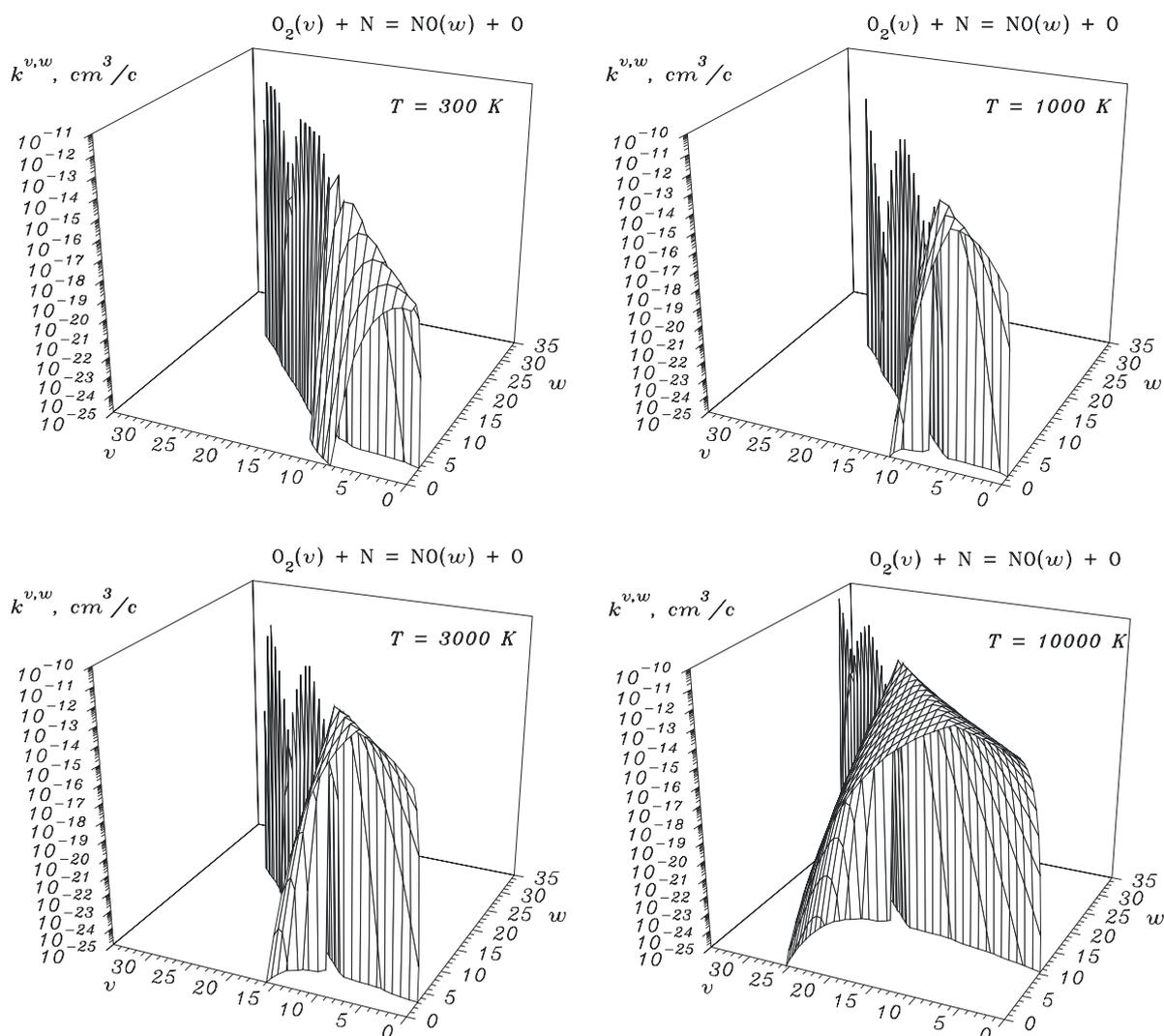
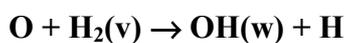


Рис.6. Уровневые константы скорости реакции $O_2(v) + N \rightarrow NO(w) + O$ в зависимости от температуры.



На рис.7 представлены результаты расчета константы скорости реакции $O + H_2(v) \rightarrow OH(w) + H$ при поступательной температуре $T_{tr} = 300$ К для различных колебательных температур при бальцмановском распределении молекул по уровням энергии. Зависимость, рассчитанная по предложенной модели, хорошо согласуется с расчетом по α -модели при $\alpha = 0.31$ при степени перегрева $T_{vib}/T_{tr} < 5$ (рис.7). При больших значениях T_{vib}/T_{tr} расчет по α -модели предсказывает более резкий рост константы скорости реакции.

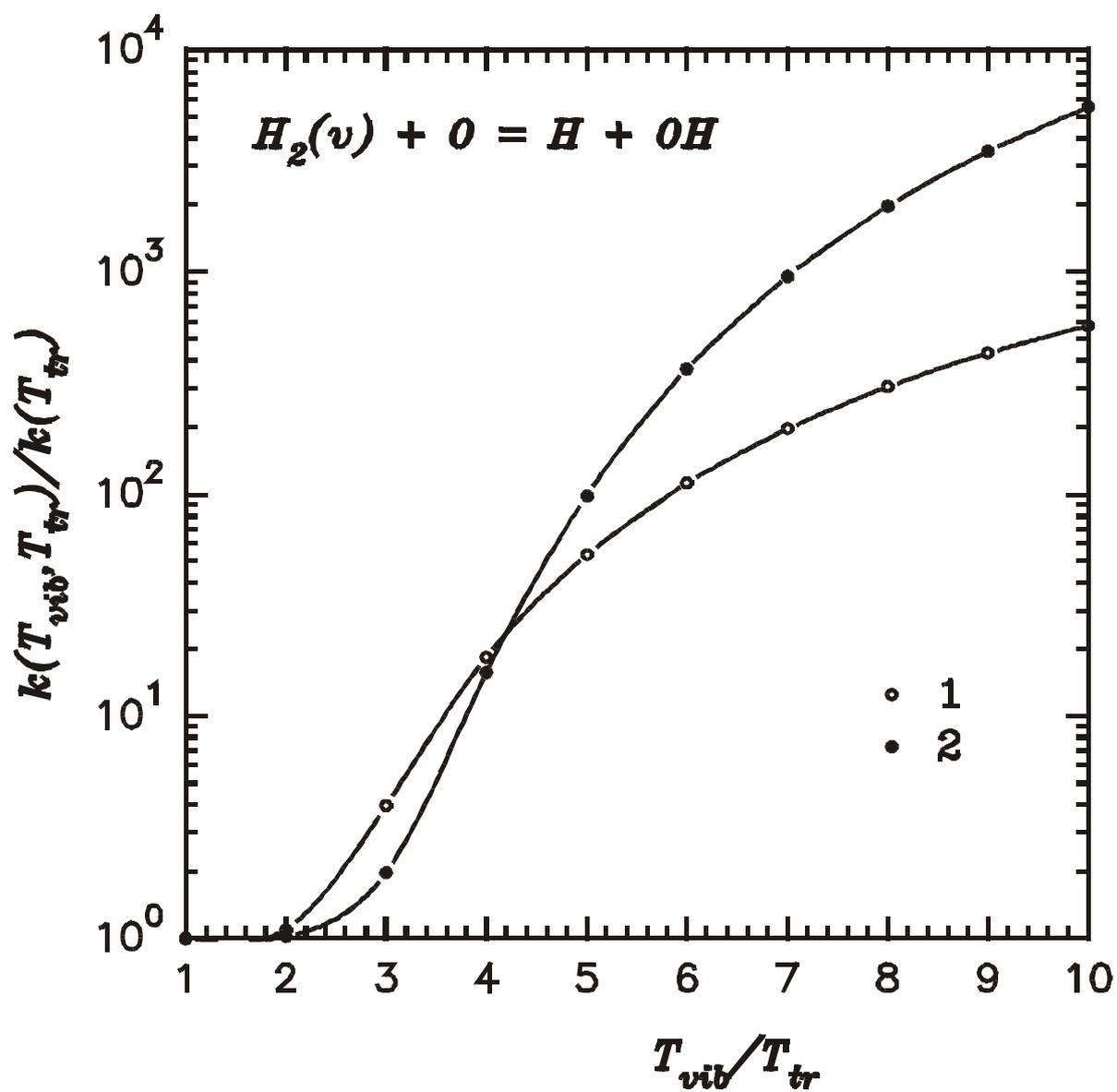


Рис.7. Зависимость константы скорости реакции от степени неравновесности T_{vib}/T_{tr} при $T_{tr} = 300$ К. 1 - предлагаемая модель; 2 - α -модель, $\alpha=0.31$.

Уровневые константы.

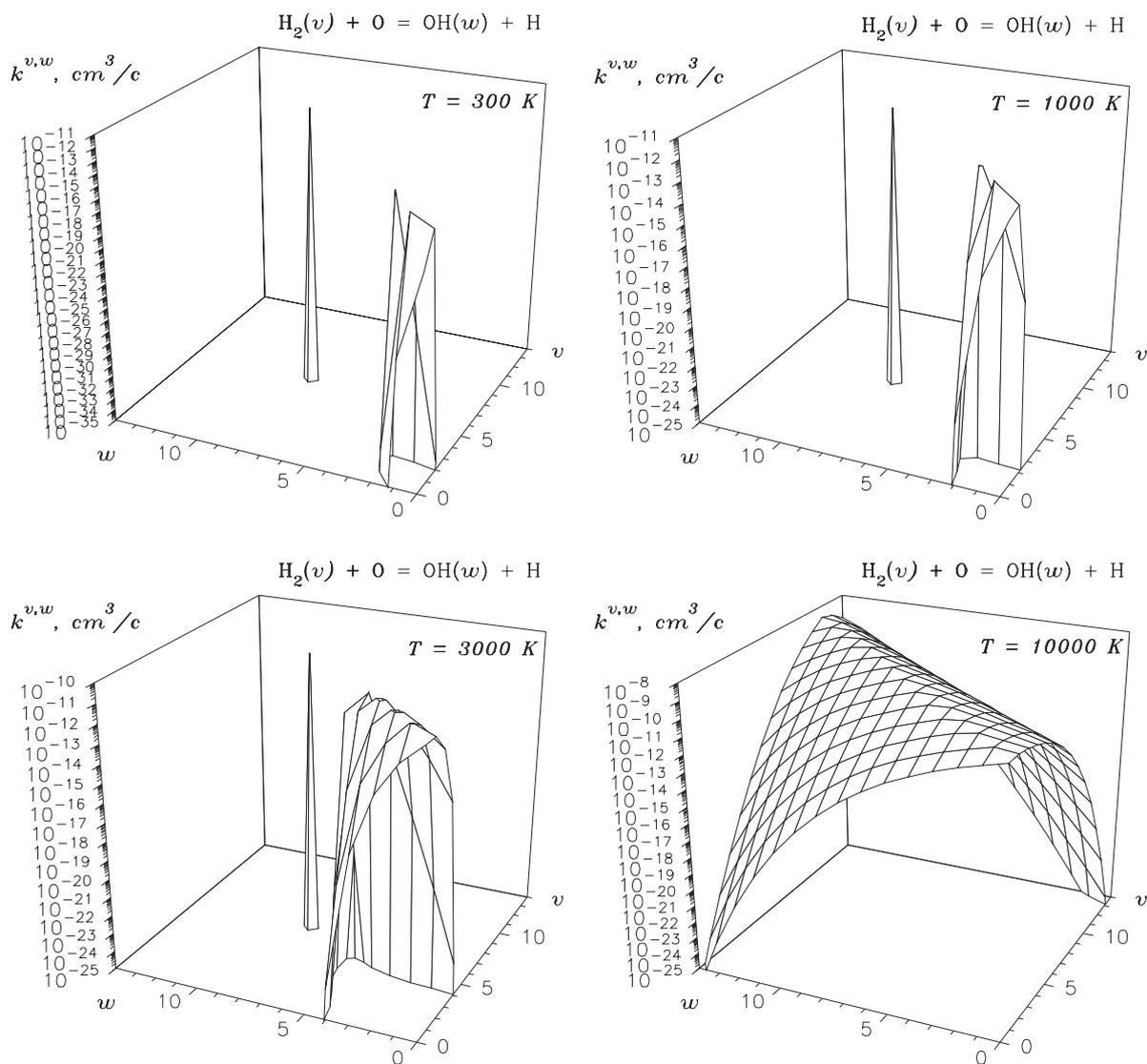
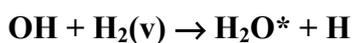


Рис.8. Уровневые константы скорости реакции $\text{H}_2(v) + \text{O} \rightarrow \text{OH}(w) + \text{H}$ в зависимости от температуры.



В настоящей работе при моделировании этой реакции было сделано предположение, что в результате выделения части энергии во внутренние степени свободы продуктов происходит возбуждение только деформационной (самой низкоэнергетичной) моды колебаний H_2O . Полученная в этом приближении зависимость константы скорости

реакции от величины колебательного перегрева показана на рис.9. Эта зависимость хорошо совпадает с расчетом с использованием экспериментально измеренного значения $\alpha = 0.24$.

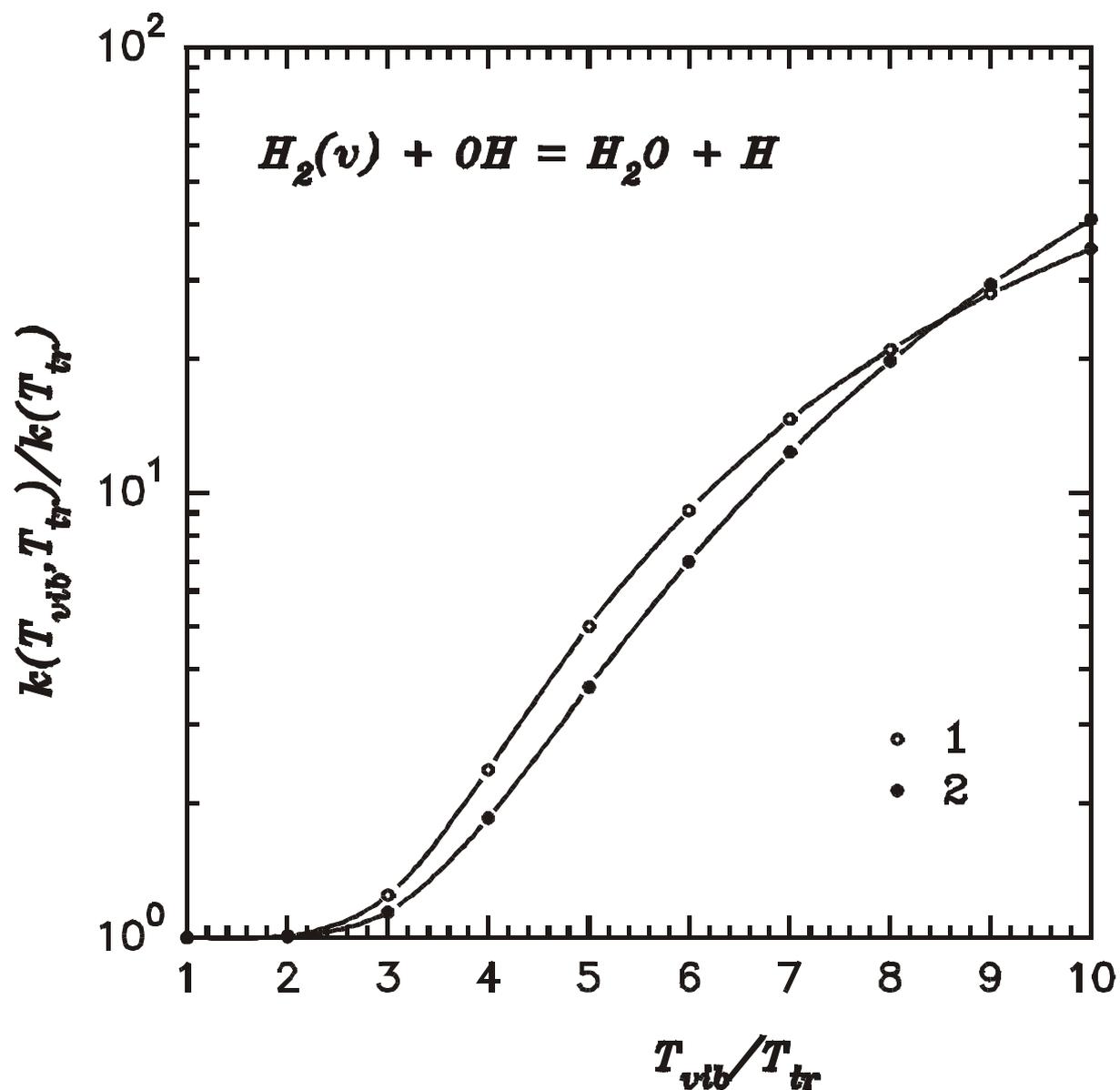
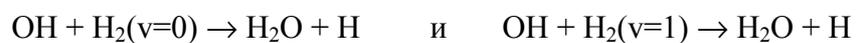


Рис.9. Зависимость константы скорости реакции $H_2(v) + OH \rightarrow H_2O + H$ от степени неравновесности T_{vib}/T_{tr} при $T_{tr} = 300$ К. 1 – данная модель; 2 - α -модель, $\alpha = 0.24$.

В работе [9] была получена оценка для отношения констант скорости процессов



$k(v=1)/k(v=0) \leq 1000$ при $T = 298 \text{ K}$, что хорошо согласуется с полученной по предложенной модели оценкой $k(v=0) = 2.9 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, $k(v=1) = 1.8 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, дающей для отношения этих констант значение $k(v=1)/k(v=0) = 620$.

Уровневые константы.

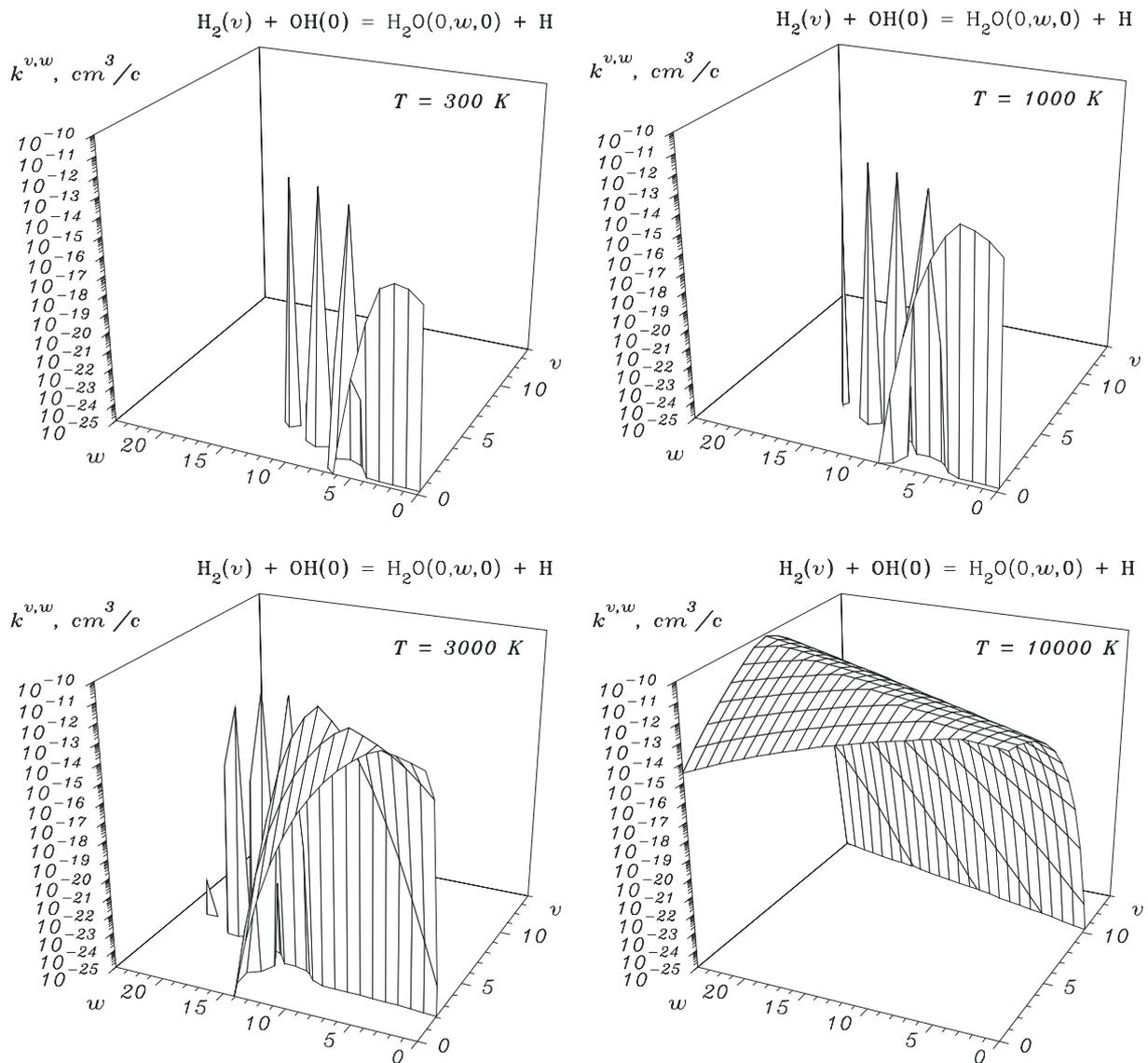


Рис.10. Уровневые константы скорости реакции $\text{H}_2(v) + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(0,w,0) + \text{H}$ в зависимости от температуры.

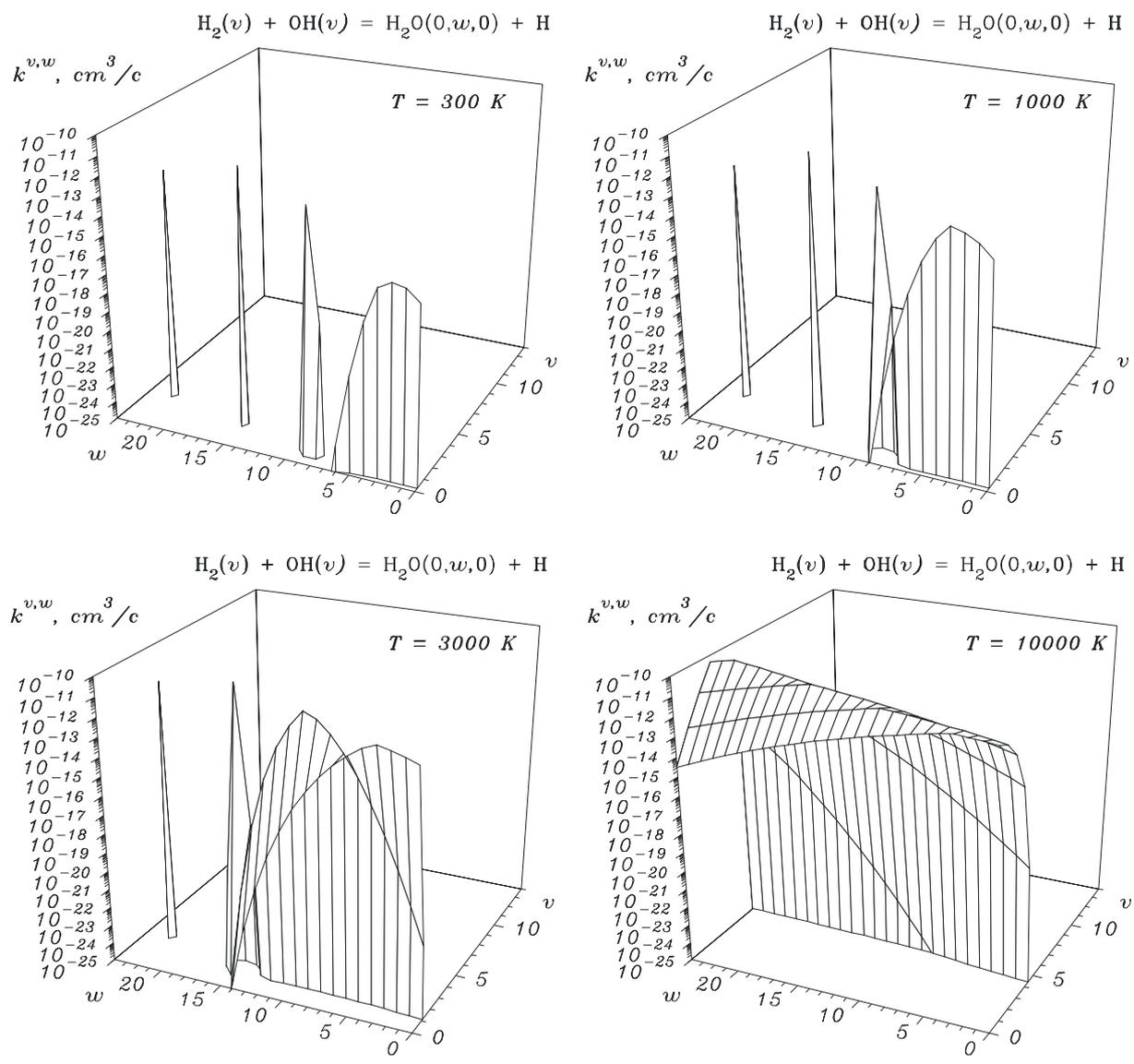


Рис.11. Уровневые константы скорости реакции $\text{H}_2(v) + \text{OH}(v) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(0,w,0) + \text{H}$ в зависимости от температуры.

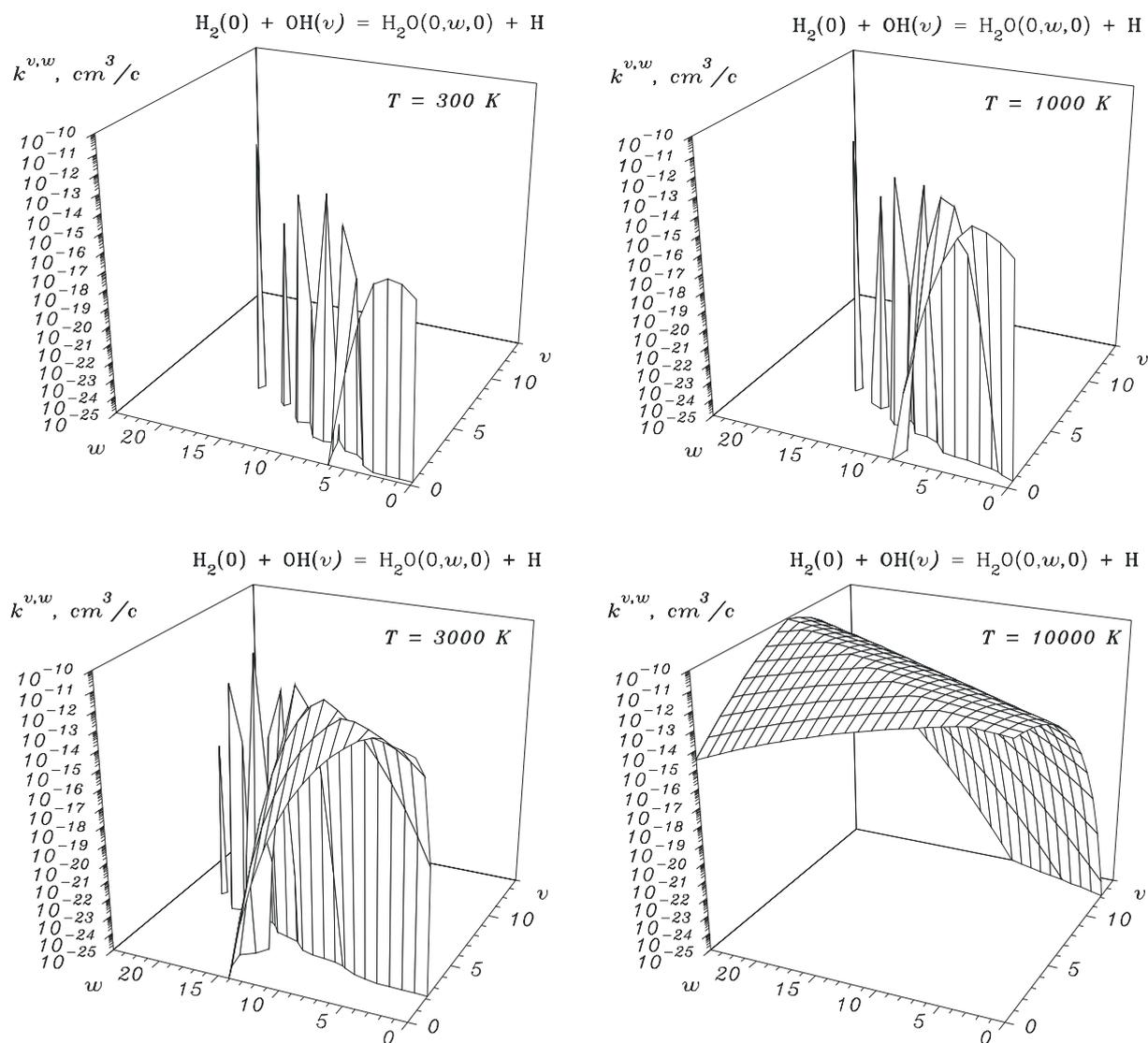
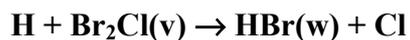


Рис.12. Уровневые константы скорости реакции $\text{H}_2(0) + \text{OH}(v) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(0,w,0) + \text{H}$ в зависимости от температуры.



Результаты расчетов функции распределения молекул-продуктов по колебательным уровням $f(w)$ по предложенной модели представлены на рисунке 13. Для сравнения на том же рисунке показаны данные [10], полученные при расчете энергораспределения продуктов в химических двухканальных реакциях с использованием траекторных расчетов методом Монте-Карло, и результаты экспериментов [11]. Форма функции распределения по колебательным уровням в расчетах по предлагаемой модели

получается более острая, чем в эксперименте [11] и траекторных расчетах [10], однако положение максимума заселенности воспроизводится с высокой точностью (рис. 13).

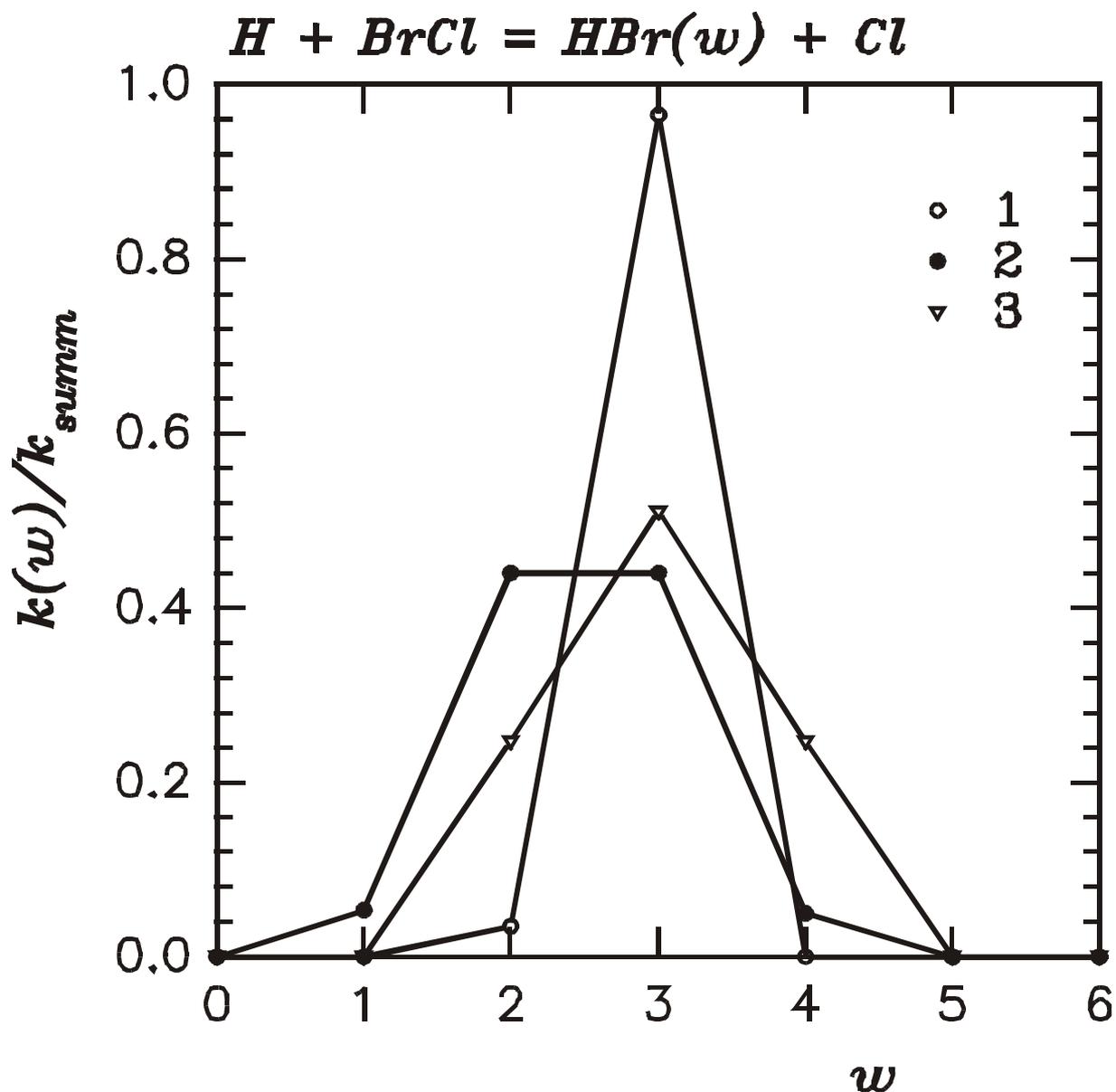


Рис.13. Распределение молекул HBr по колебательным уровням в реакции $H + BrCl \rightarrow HBr(\nu) + Cl$ при $T_{tr} = 300$ К. 1 - расчет по предлагаемой модели; 2 - расчет по методу классических траекторий [10]; 3 - эксперимент [11].

Уровневые константы.

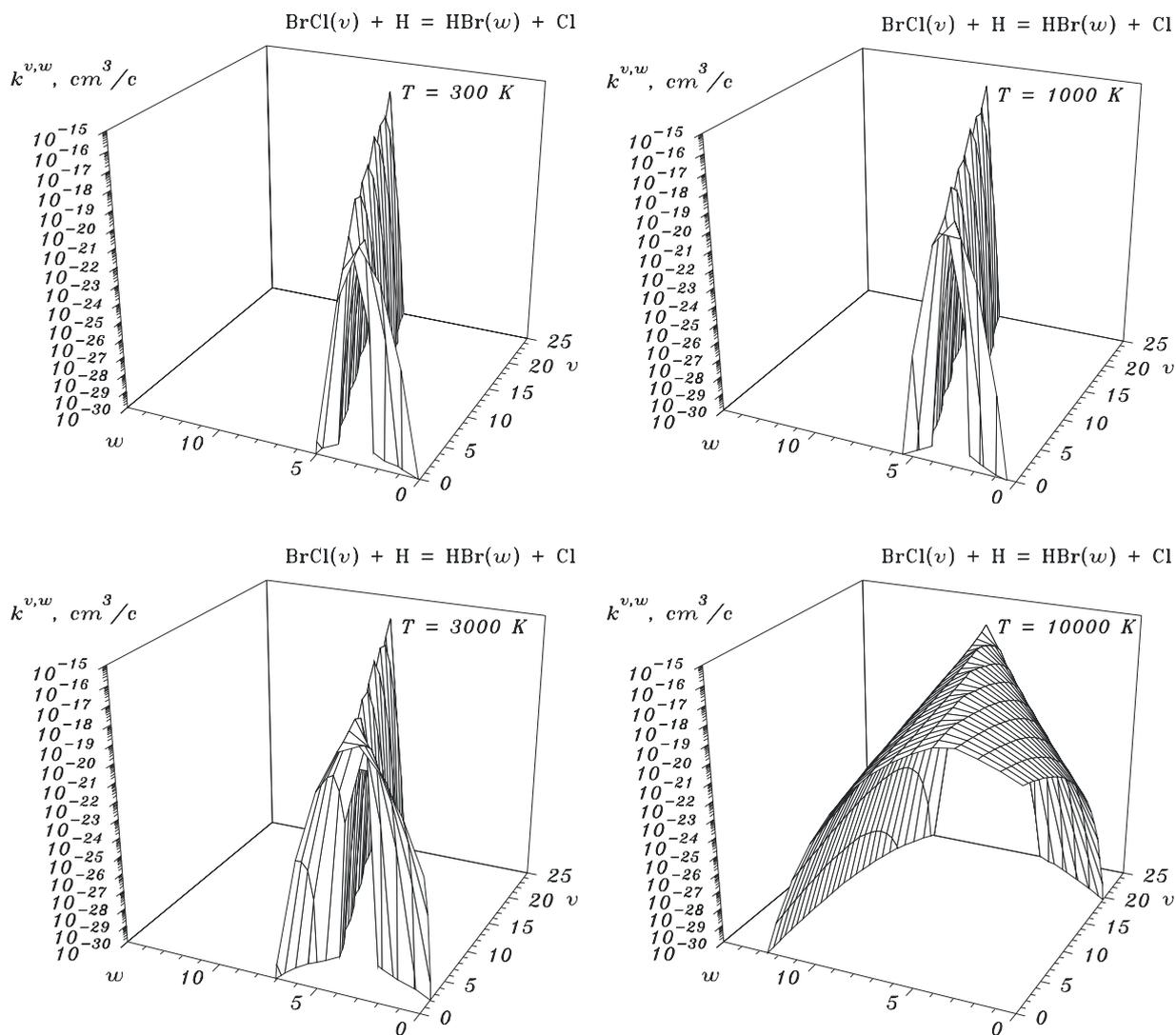


Рис.14. Уровневые константы скорости реакции $\text{H} + \text{BrCl}(v) \rightarrow \text{HBr}(w) + \text{Cl}$ в зависимости от температуры.

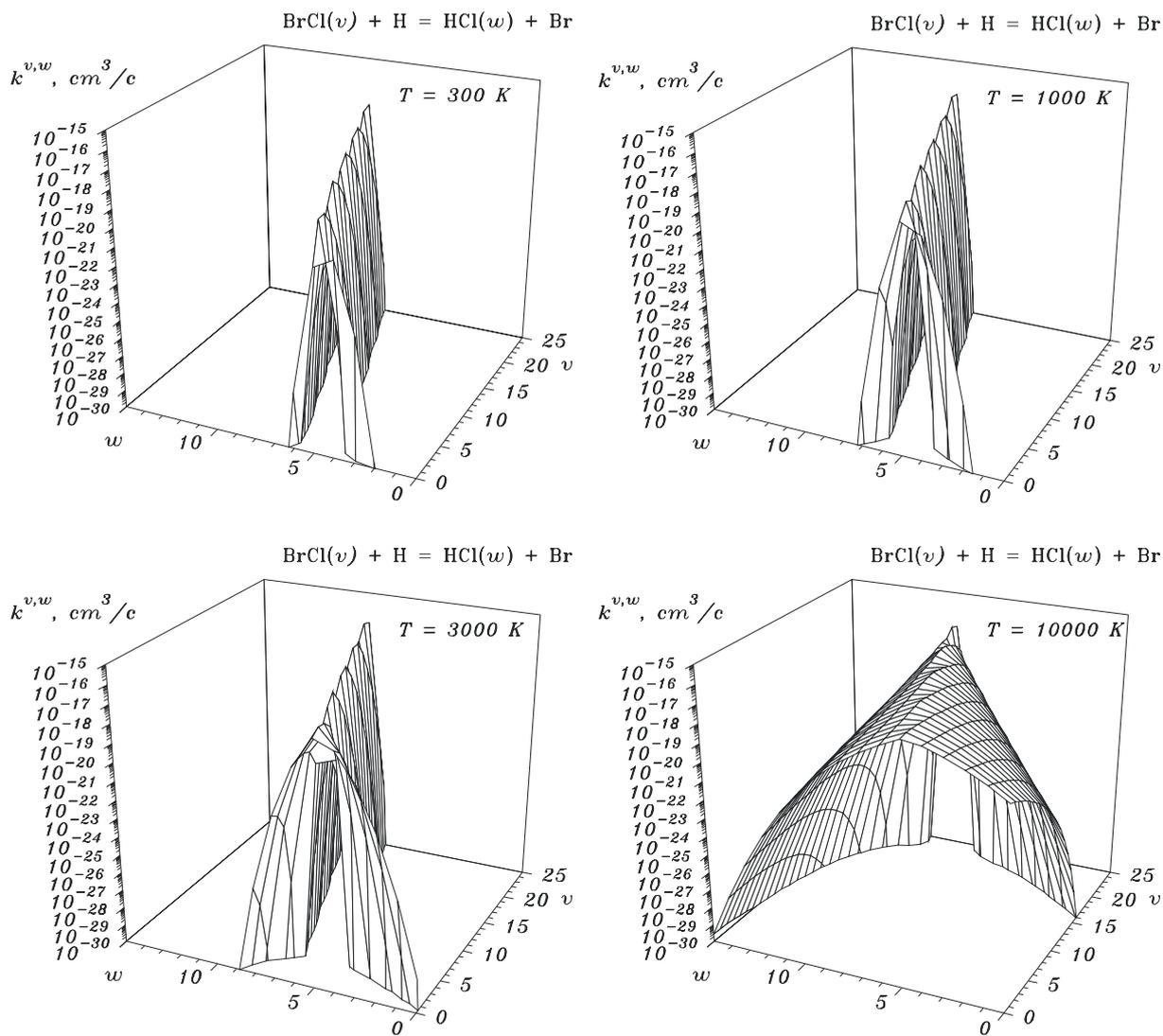
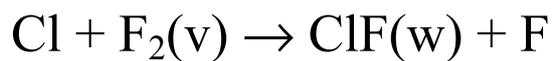


Рис.15. Уровневые константы скорости реакции $\text{H} + \text{BrCl}(v) \rightarrow \text{HCl}(w) + \text{Br}$ в зависимости от температуры.



С уменьшением величины колебательного кванта продуктов снижается селективность заселения и полуширина функции распределения, рассчитанного по предлагаемой модели, становится близка к результатам траекторного моделирования [10].

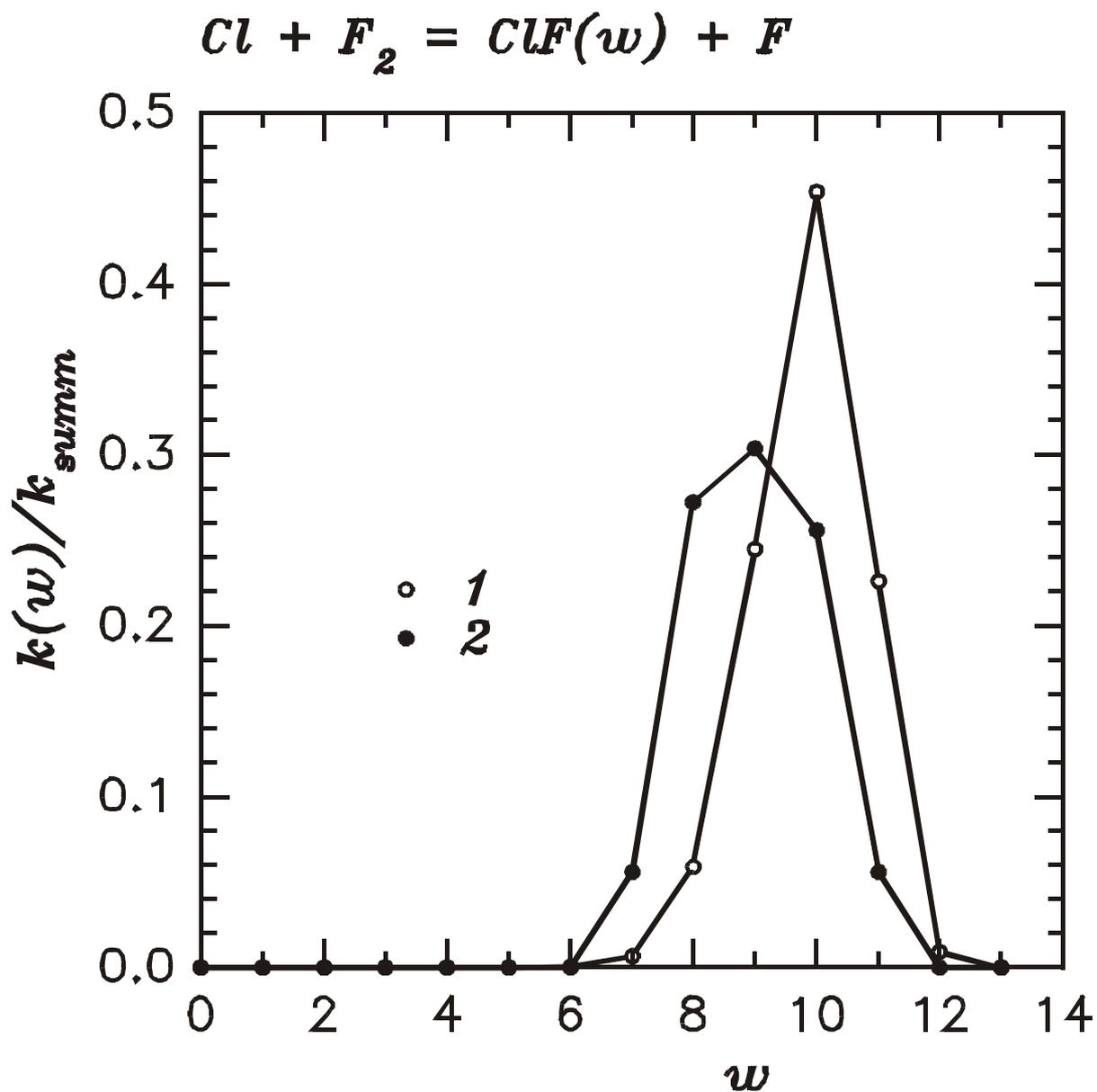


Рис. 16. Распределение молекул ClF по колебательным уровням в реакции $\text{Cl} + \text{F}_2 \rightarrow \text{ClF}(w) + \text{F}$ при $T_{tr} = 300 \text{ K}$. 1 - расчет по предложенной модели; 2 - расчет по методу классических траекторий [10].

Уровневые константы.

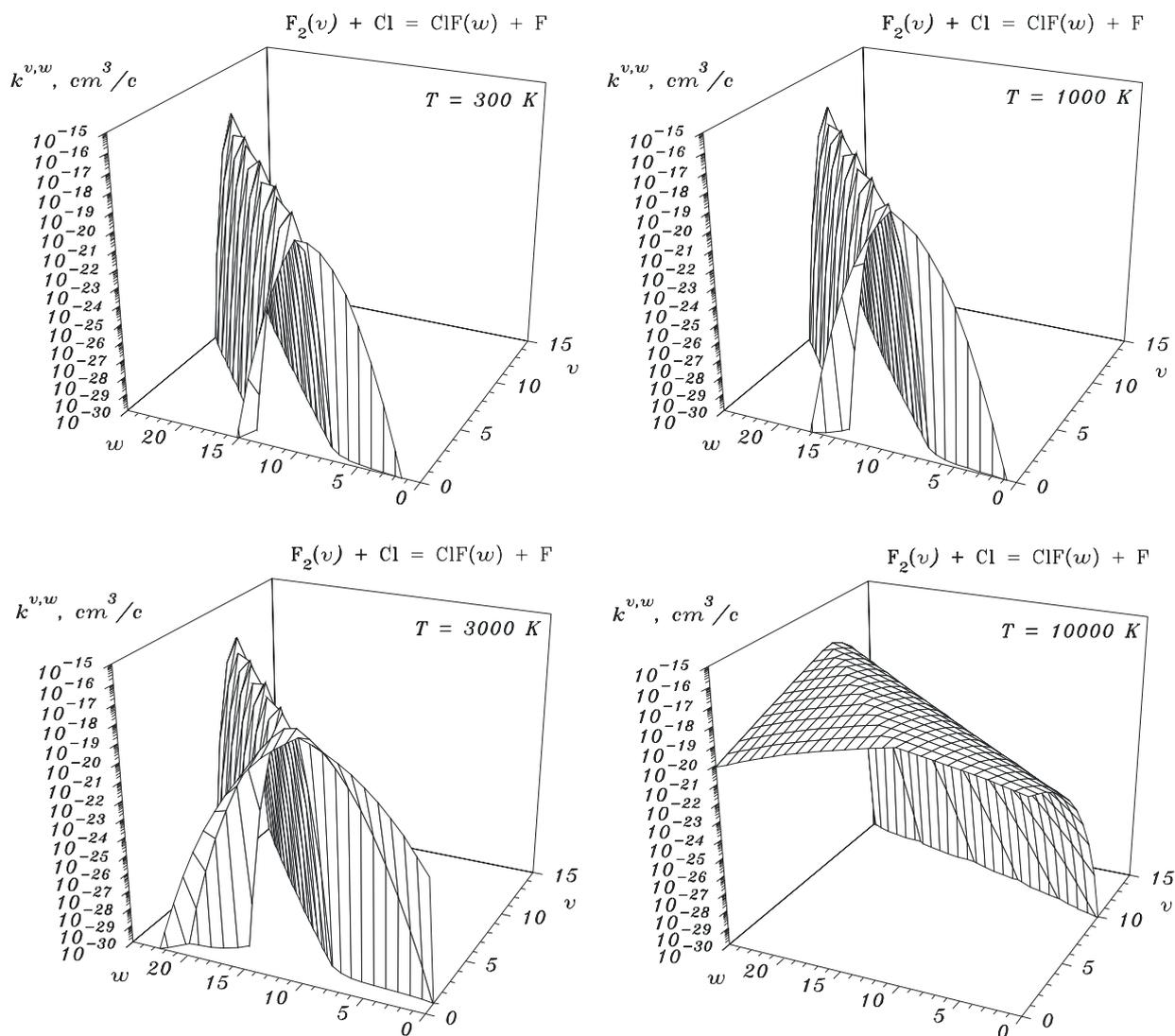
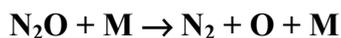


Рис.17. Уровневые константы скорости реакции $F_2(v) + Cl \rightarrow ClF(w) + F$ в зависимости от температуры.



При анализе мономолекулярного распада N_2O предполагалось, что распад идет через колебательные состояния антисимметричного колебания. На рис. 18 показаны результаты расчета по данной модели для скорости распада N_2O с различных колебательных уровней для разных температур.

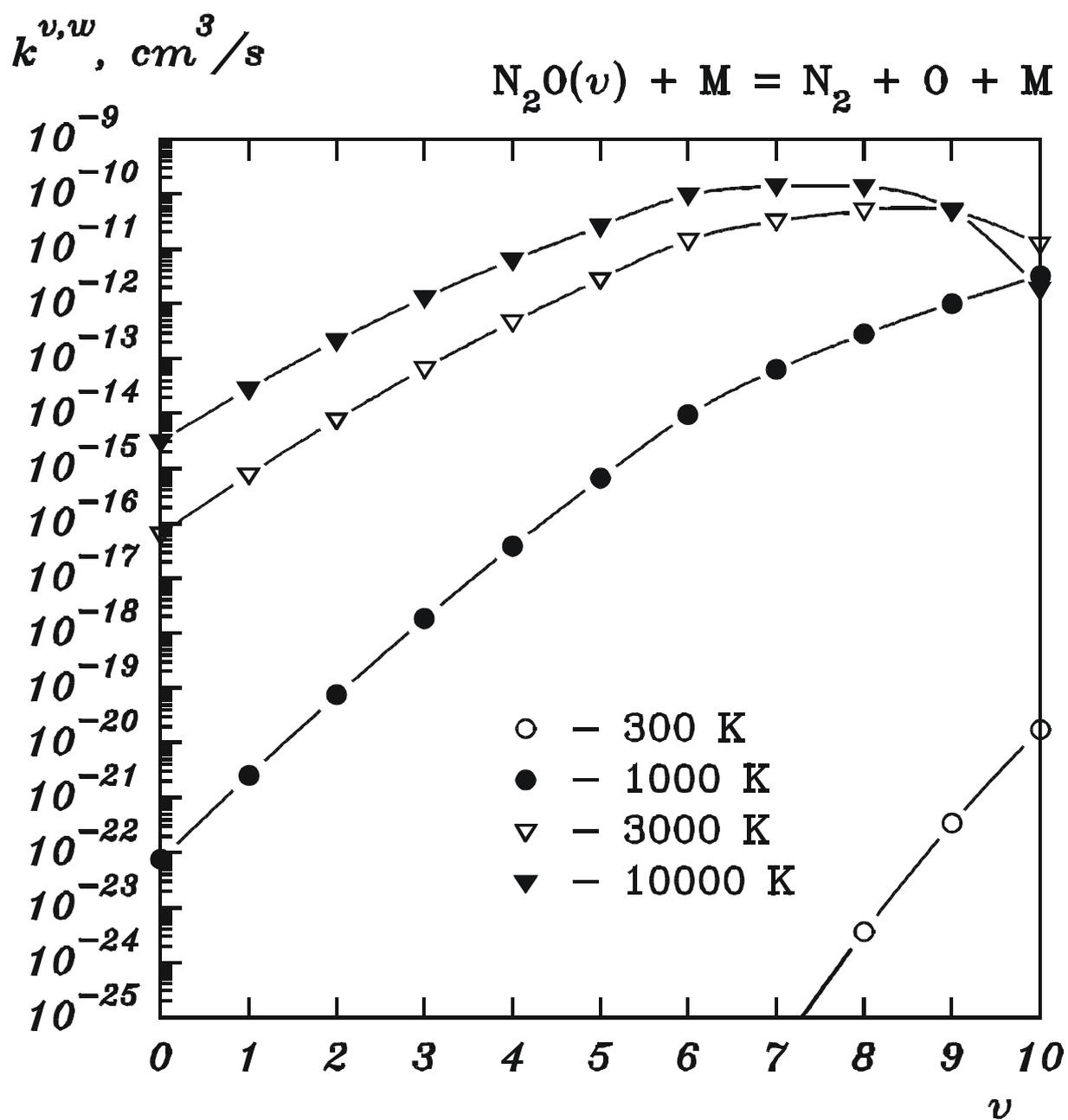


Рис. 18. Константа скорости распада молекул N_2O с различных уровней антисимметричного колебания для разных температур.

Уровневые константы.

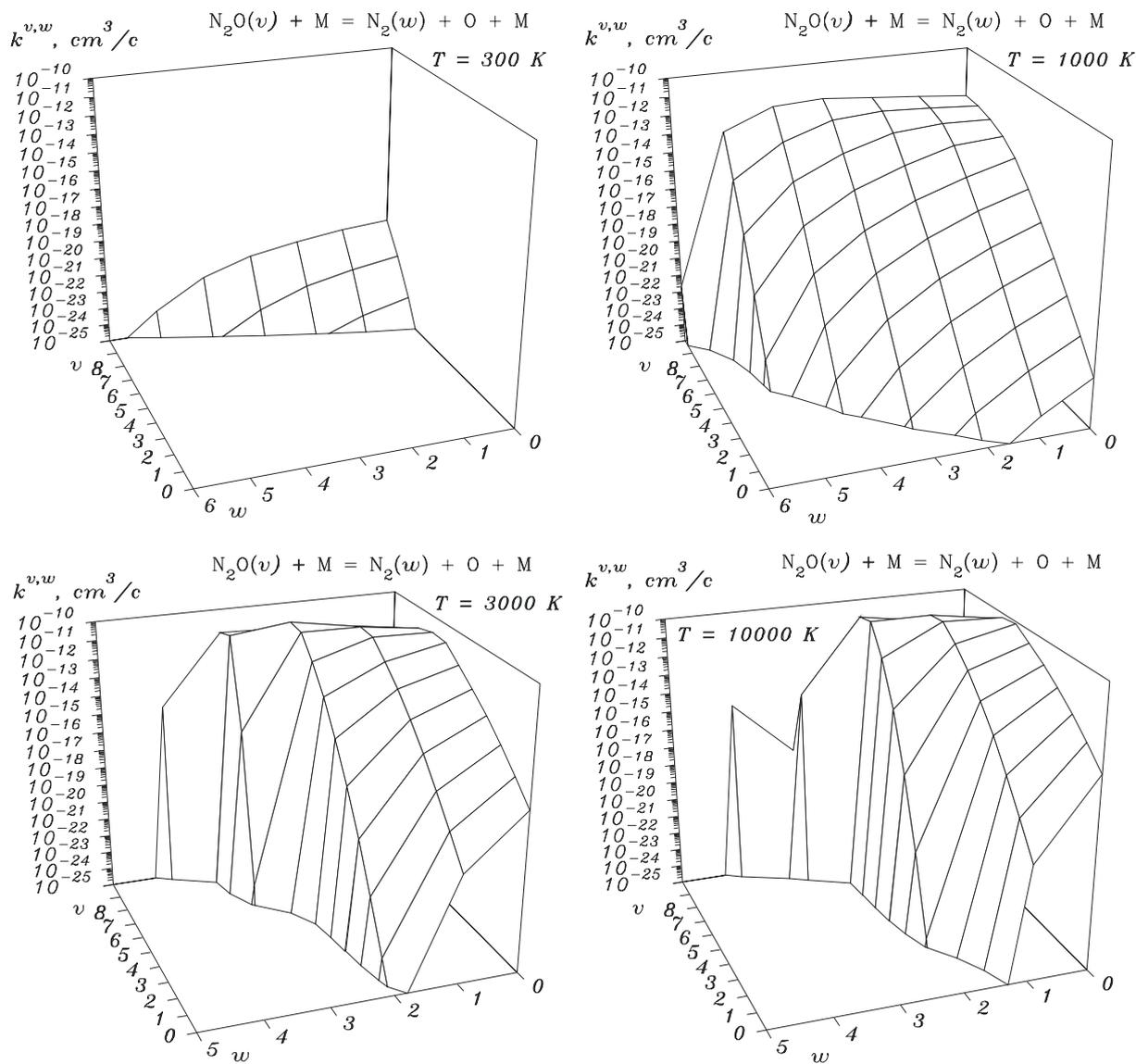


Рис.19. Уровневые константы скорости реакции $N_2O(0,0,v) + M \rightarrow N_2(w) + O + M$ в зависимости от температуры.



При анализе реакции N_2O с атомарным кислородом предполагалось, что в реакцию вступают молекулы на возбужденных колебательных состояниях антисимметричной моды. На рис. 20 показаны результаты расчета по данной модели для скорости распада N_2O с различных колебательных уровней для разных температур.

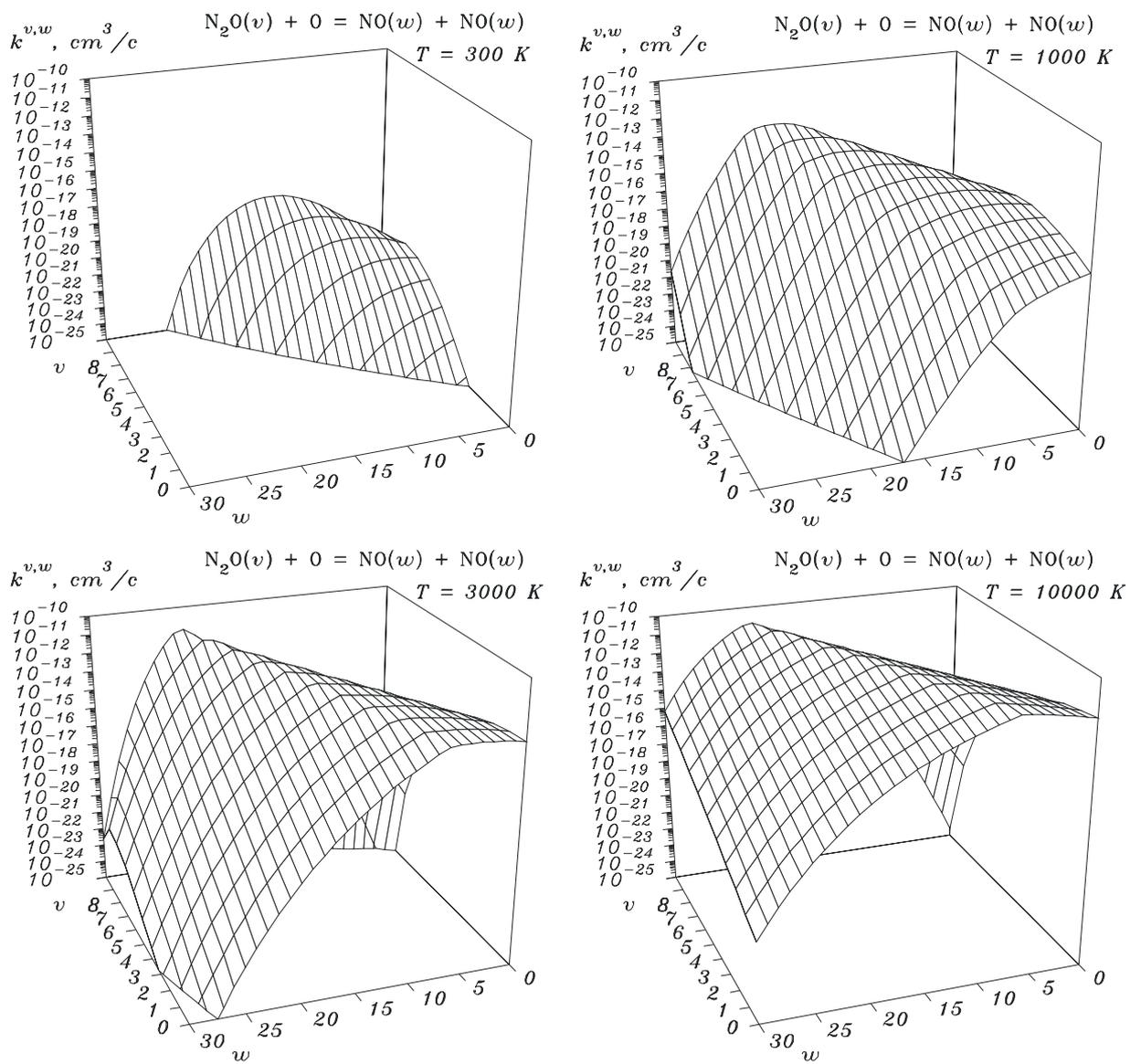


Рис.20. Уровневые константы скорости реакции $N_2O(v) + O \rightarrow NO(w) + NO(w)$ в зависимости от температуры.

Комментарий

Рассматриваемая модель дополняет базу моделей физико-химических процессов в газовой динамике (см. [2, 12]). При этом представляет интерес возможность описания уровневой кинетики при определенных колебательных состояниях не только молекул-реагентов, но и продуктов реакции [13].

Литература

1. Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. М.Наука. 1985.
2. Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочник. Том 1. // Под ред. Г.Г.Черного и С.А.Лосева. - М. Изд. Моск. ун-та. 1995.
3. Treanor C.E., Marrone P.V. // 1963. Phys.Fluids. V. 6. P.9.
4. Park C. J. Nonequilibrium Hypersonic Aerodynamics. Wiley & Sons. New York. 1990.
5. Park C. // J. Thermo.Heat Transfer. 1988. V2. P.1.
6. Macheret S.O., Rich J.W. // AIAA Paper 93-2860. 1993.
7. Macheret S.O., Fridman A.A., Adamovich I.V., Rich J.W., Treanor C.E. // AIAA Paper 94-1984. 1994.
8. Brun R., Belouaggadia N. // 21st International Symposium on Shock Waves, Paper 1620. Great Keppel Island, 1997.
9. Light G.C., Matsumoto J.H. // Chem.Phys.Letters. 1978. V.58. N.4. P 578-581.
10. Коноплев Н.А., Степанов А.А., Щеглов В.А. // Динамика элементарных атомно-молекулярных процессов в газе и плазме. Труды физического института им. П.Н. Лебедева. М. Наука. 1991. Т.213. С.34-60.
11. Polanyi J.C., Skrlac W.J. // Chem. Phys. 1977. Vol. 23. N2. P.167-194.
12. Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочник. Т.2. // Под ред. Г.Г.Черного и С.А.Лосева. - М. Изд. Моск. ун-та. 2002.
13. Лосев С.А., Сергиевская А.Л., Ковач Э.А., Нагнибеда Е.А., Гордиец Б.Ф. // Мат.моделирование. 2003. Т.15. № 6. с.72-82.