

НЕРАВНОВЕСНАЯ КИНЕТИКА ДИССОЦИИАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА В СВЧ-РАЗРЯДЕ В ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ

© 2020 г. В. А. Шахатов*

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), Москва, Россия

**e-mail: shakhatov@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 18.12.2019 г.

После доработки 11.02.2020 г.

Принята к публикации 19.02.2020 г.

Развита полуэмпирическая уровневая модель, описывающая детальную кинетику образования и гибели атомов водорода в процессе релаксации колебательной энергии молекул водорода в газовой фазе СВЧ-разряда в жидких углеводородах в диапазоне поступательной температуры от 600 К до 3000 К при атмосферном давлении. Показано, что в зависимости от условий в газовой фазе мономолекулярный распад водорода может состоять из двух стадий – ранней и поздней стадии. На ранней стадии диссоциация молекулы водорода происходит при неравновесном распределении энергии по внутренним степеням свободы молекулы. На поздней стадии устанавливается химическое равновесие по концентрации атомов водорода. Удельная энергия, запасенная в колебательной степени свободы молекулы водорода, уменьшается вследствие диссоциации молекул при равновесии между поступательно-вращательными степенями и колебательной степенью свободы молекулы. В результате время релаксации колебательной энергии увеличивается и совпадает со временем установления равновесия по концентрации атомов водорода.

Ключевые слова: водород, диссоциация, СВЧ-разряд, жидкие углеводороды

DOI: 10.31857/S0367292120080077

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованиям СВЧ-разряда в жидких углеводородах обусловлен возможностью его применения для получения твердых и газофазных продуктов [1–5]. Актуальной является задача, решение которой направлено на изучение детальной неравновесной кинетики диссоциации и релаксации колебательной энергии молекулярных соединений в СВЧ-разряде в жидких углеводородах.

Исследования экспериментально-расчетными методами параметров непрерывного СВЧ-разряда (на частоте 2.45 ГГц, мощности 100–3000 Вт, напряженности СВЧ-поля 2000–4000 В/см и давлении 1 атм.) в жидких углеводородах [6–9] показали, что в окрестностях антенны в пузырях образуется сложная по химическому составу газофазная среда в неравновесных и нестационарных условиях.

Основными газофазными продуктами разложения жидких углеводородов (н-гептана, ц-гексана, толуола, нефраса и т.д.) под действием СВЧ-разряда являются молекулярный водород H_2 (66–74%), метан CH_4 (1–5%), этилен C_2H_4 (3–7%) и ацетилен C_2H_2 (16–20%) [5]. Их процентное содержание и состав слабо зависят от типа жид-

кого углеводорода. Сходный состав продуктов разложения углеводородов измерен в СВЧ-разряде в [10].

Поступательная температура газа T_g в пузырях изменяется в диапазоне от 500 К до 2000 К. Она заметно меньше, чем колебательная температура 5000–8500 К, характеризующая функцию распределения по колебательным уровням (ФРКУ) молекулы углерода C_2 в электронном состоянии d^3P_g [6, 9]. Это свидетельствует о том, что распределение энергии по внешним и внутренним степеням свободы частиц газовой среды в пузырях является неравновесным.

Расчеты компонентного состава [7, 8] подтверждают основной результат экспериментального анализа газофазных продуктов о разложении углеводородов под действием электронного удара на временах поддержания СВЧ-разряда меньше, чем 0.3 мс. В дальнейшем разложение остаточных углеводородов и продуктов определяется столкновительными процессами с участием молекул и атомов [6–9]. На этой стадии содержание основных продуктов разложения углеводородов (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2) меньше, чем содержание молекуляр-

ного водорода H_2 . Именно эта стадия рассматривается в настоящей работе.

Известно, что время релаксации энергии возбужденного состояния химического соединения может заметно изменяться при переходе от одного состояния к другому [11–15]. Для правильного описания кинетики процессов и химических реакций и оценки характерных времен релаксации энергии, распределенной по внутренним степеням свободы соединений в возбужденных состояниях, необходимо развивать модели в приближении уровней кинетики [15, 16].

В уровневой модели концентрации соединений CH_4 , C_2H_4 и C_2H_2 можно учитывать в качестве малых добавок к концентрации молекулярного водорода H_2 . Концентрации соединений CH_4 , C_2H_4 и C_2H_2 , как будет показано ниже, по порядку величин соизмеримы с концентрацией атомарного водорода H . Допустимо предположить, что продукты разложения углеводородов повлияют на релаксацию удельной энергии ϵ_{vib} , запасенной в колебательной степени свободы молекулы H_2 в основном состоянии $X^1\Sigma_g^+$, и кинетику диссоциации молекул H_2 подобно атомарному водороду H .

В данной статье рассмотрена неравновесная кинетика диссоциации колебательно-возбужденных молекул $H_2(v)$ на основе полуэмпирической уровневой модели [11]. Она является продолжением исследований, опубликованных в [11–14]. Основное внимание уделяется детальному описанию объемных физико-химических процессов энергообмена в столкновениях между молекулами H_2 и атомами H , кинетики гибели и рождения атомов H . Приводятся результаты исследований зависимости концентраций атомов H и характерных времен релаксации колебательной энергии τ_{vib} в зависимости от температуры T_g в диапазоне от 600 К до 3000 К при атмосферном давлении. Результаты моделирования сравниваются с соответствующими результатами, полученными посредством моделей термически – равновесной и – неравновесной диссоциации молекул водорода, описывающих кинетику образования и гибели атомов водорода на макроскопическом уровне [15, 17–21].

2. ПОЛУЭМПИРИЧЕСКАЯ УРОВНЕВАЯ МОДЕЛЬ

Развитие детального механизма объемных физико-химических процессов, обуславливающих образование и гибель атомов H при неравновесном распределении энергии по внутренним степеням свободы молекулы H_2 основывается на результатах публикаций [17–23] и рекомендациях баз данных [20, 21, 24–28].

Самосогласованное моделирование кинетики мономолекулярного распада молекулы H_2 в процессе релаксации ФРКУ молекулы водорода в основном электронном состоянии $X^1\Sigma_g^+$ выполнено при температуре газовой среды $T_g = 600–3000$ К ($T_g < T_D/10 \approx 5200$ К) и атмосферном давлении. Величина $T_D = 51965$ К является характеристической температурой диссоциации молекулы H_2 в состоянии $X^1\Sigma_g^+$ с основного колебательного уровня $v = 0$ [28].

В таблице 1 приведены химические соединения, физико-химические процессы и константы скорости, учитываемые в полуэмпирической уровневой модели.

В модели рассматриваются следующие химические соединения и квантовые состояния: молекула водорода в основном электронном состоянии $X^1\Sigma_g^+$ (15 колебательных уровней $v = 0–14$); атомы водорода H в основном электронном состоянии $1s-^2S_{1/2}$. Молекула водорода описывается моделью ангармонического осциллятора Морзе. Предполагается, что уровень $v_{max} = 14$ является ближайшим колебательным уровнем к пределу, выше которого расположены квантовые состояния, соответствующие диссоциации молекулы водорода [44, 45]. Уровни колебательной энергии E_v молекулы водорода, отсчитываемые от основного уровня $v = 0$, определяются в приближении модели ангармонического осциллятора Морзе [21, 44, 45]. Значения колебательной постоянной v_e и постоянной ангармоничности колебаний молекулы $v_e \times \chi_e$, используемые в модели Морзе, брались из [28, 44–49]: $v_e = 4401.21 \text{ см}^{-1}$, $v_e \times \chi_e = 121.34 \text{ см}^{-1}$ и $\chi_e = 2.8 \times 10^{-2}$.

В кинетической схеме модели учитываются следующие процессы и химические реакции (перечень из таблицы): одноквантовый колебательно-поступательный VT-энергообмен между молекулами водорода (1.0); одноквантовый VV-энергообмен между молекулами водорода H_2 ($v = 0–14$) (2.0); многоквантовый колебательно-поступательный VT-энергообмен между молекулами H_2 ($v = 0–14$) и атомами H водорода (3.0); диссоциация молекулы и рекомбинация атомов водорода (4.0–7.0). Многоквантовый VT-энергообмен между молекулами и атомами H водорода включает процесс (нереакционного) VT-энергообмена и химическую реакцию обмена (реакционного VT-энергообмена) [22, 41, 42].

В процессе релаксации ФРКУ молекулы водорода к равновесной функции распределения Больцмана (при колебательной температуре

Таблица 1. Физико-химические процессы и константы скорости полуэмпирической уровневой модели

№	Процесс	Константы скорости, диапазон температуры	Ссылка
1.0	$\text{H}_2(v) + \text{H}_2 \rightleftharpoons$	$K_{vv-1}^M(T_g)$	[19, 21, 22]
	$\rightleftharpoons \text{H}_2(v-1) + \text{H}_2$		
1.1	$\text{H}_2(v=1) + \text{H}_2 \rightleftharpoons$	$K_{10}^M(T_g) = 7.47 \times 10^{-12} \sqrt{T_g} \exp\left\{-\frac{93.87}{\sqrt[3]{T_g}}\right\} \left(1 - \exp\left\{-\frac{5983}{T_g}\right\}\right)^{-1},$	[29, 30]
	$\rightleftharpoons \text{H}_2(v=0) + \text{H}_2$	$T_g = 300-3000 \text{ K}$	
1.2		$K_{10}^M(T_g) = 6.254 \times 10^{-10} \sqrt[3]{T_g} \exp\left\{-\frac{137.1}{\sqrt[3]{T_g}} + \frac{897.5}{T_g}\right\},$	[31]
		$T_g = 300-3000 \text{ K}$	
1.3		$K_{10}^M(T_g) = 3.495 \times 10^{-13} T_g \exp\left\{-\frac{100}{\sqrt[3]{T_g}}\right\} \left(1 - \exp\left\{-\frac{5983}{T_g}\right\}\right)^{-1},$	[32]
		$T_g = 300-3000 \text{ K}$	
1.4		$K_{10}^M(T_g) = 1.84 \times 10^{-13} \exp\left\{1.805 \times 10^{-9} T_g^{2.8} - \frac{3294}{T_g}\right\},$	[33–35]
		$T_g = 550-2050 \text{ K}$	
1.5		$K_{10}^M(T_g) = 2.926 \times 10^{-18} \exp\{6.638 \times 10^{-5} T_g^2 - 8.63 \times 10^{-8} T_g^3\},$	[36]
		$T_g = 40-550 \text{ K}$	
1.6		$K_{10}^M(T_g) = 0.35 \times 10^{-16}, T_g = 300 \text{ K}$	[37]
1.7		$K_{10}^M(T_g) = 1.20 \times 10^{-16}, T_g = 300 \text{ K}$	[38]
1.8	$\text{H}_2(v=1) + \text{H}_2(w) \rightleftharpoons$	$K_{10}^M(T_g, w) = 7.47 \times 10^{-12} \sqrt{T_g} \exp\left\{-\frac{93.87}{\sqrt[3]{T_g}}\right\} \exp\{\delta'_{\text{VT}} \times w\},$	[39]
	$\rightleftharpoons \text{H}_2(w) + \text{H}_2(v=0)$	$\delta'_{\text{VT}} = 0.287 \times \sqrt{\frac{300}{T_g}}, T_g = 300-3000 \text{ K}$	
2.0	$\text{H}_2(v) + \text{H}_2(w) \rightleftharpoons$	$K_{vv+1}^{ww-1}(T_g)$	[19, 21, 22]
	$\rightleftharpoons \text{H}_2(v+1) + \text{H}_2(w-1)$		
2.1	$\text{H}_2(v=1) + \text{H}_2(w=0) \rightleftharpoons$	$K_{10}^{01}(T_g) = 1.0 \times 10^{-13} (-0.88 + 0.014 T_g - 5.6 \times 10^{-6} T_g^2),$	[22, 40]
	$\rightleftharpoons \text{H}_2(v=0) + \text{H}_2(w=1)$	$T_g = 100-900 \text{ K}$	
2.2		$K_{10}^{01}(T_g) = 4.23 \times 10^{-15} \left(\frac{T_g}{300}\right)^{1/3}, T_g = 300-3000 \text{ K}$	[39]
3.0	$\text{H}_2(v) + \text{H} \rightleftharpoons$	$K_{v,w}^{A,r}(T_g), K_{v,w}^{A,n}(T_g), T_g = 300-4000 \text{ K},$	[41, 42]
	$\rightleftharpoons \text{H}_2(w=v+m) + \text{H}$	$m = 1-9, m = 10-14,$	данная работа
4.0	$\text{H}_2(v_{\text{max}} = 14) + \text{H}_2 \rightleftharpoons$	$K_{1415}^M(T_g)$	[19, 21, 22]
	$\rightleftharpoons 2 \times \text{H} + \text{H}_2$		
5.0	$\text{H}_2(v_{\text{max}} = 14) + \text{H}_2(v) \rightleftharpoons$	$K_{vv-1}^{1415}(T_g)$	[19, 21, 22]
	$\rightleftharpoons 2 \times \text{H} + \text{H}_2(v-1)$		

№	Процесс	Константы скорости, диапазон температуры	Ссылка
6.0	$H_2(v) + H_2 \rightleftharpoons 2 \times H + H_2$	$K_V^{DM}(T_g, v) = K_0(v) \exp \left\{ -\frac{T_0(v)}{T_g} \right\} \times 10^{-10}$, $K_0(v) = 1.3 \times (1 + 0.023v + 1.93 \times 10^{-5}v^{4.75} + 2.85 \times 10^{-24}v^{21.60})$, $T_0(v) = (7.47 - 0.322v) \times 10^3$, $T_g = 10^2 - 10^5$ K	[43]
7.0	$H_2(v) + H \rightleftharpoons 3 \times H$	$K_V^{DA}(T_g, v) = \exp(-a_1(v) - a_2(v)/A(v))$ $A(v) = T_g^{a_3(v)} \times [1 + a_4(v)T_g^{a_5(v)}]$, $T_g = 10^2 - 10^5$ K	[43]
8.0	$H_2 + H_2 \rightleftharpoons 2 \times H + H_2$	$K_K^{DH_2}$	[20, 21]
8.1		$K_D^M(T_g) = 4.9 \times 10^{-7} T_g^{-0.5} \exp \left(-\frac{51960}{T_g} \right) \left[1 - \exp \left(-\frac{51960}{T_g} \right) \right]^{-1}$, $T_g = 300 - 3500$ K	[24]
9.0	$H_2 + H \rightleftharpoons 3 \times H$	K_K^{DH}	[20, 21]
9.1		$K_D^A(T_g) = 1.99 \times 10^{-6} T_g^{-0.5} \exp \left(-\frac{51960}{T_g} \right) \left[1 - \exp \left(-\frac{51960}{T_g} \right) \right]^{-1}$, $T_g = 3000 - 4500$ K	[24]

Примечание. Константы скорости приведены в единицах см³/сек; $K_{v-1}^M(T_g)$, $K_{1415}^M(T_g)$ и $K_{10}^M(T_g)$ обозначают константы скорости VT-энергообмена молекул на молекулах водорода в зависимости от температуры T_g и номера колебательного уровня v ; $K_{v+1}^{ww-1}(T_g)$, K_{1415}^{vv-1} и $K_{10}^{01}(T_g)$ обозначают константы скорости VV-энергообмена молекул на молекулах водорода, в зависимости от номеров колебательных уровней v и w ; $K_{v,w}^{A,i}(T_g)$ обозначает константу скорости VT-энергообмена молекул на атомах, соответствующей химической реакции (если $i = r$) и процессу VT-релаксации колебательной энергии (если $i = n$); $K_V^{Di}(T_g, v)$ обозначает константу скорости диссоциации молекул $H_2(v)$ в столкновениях с молекулами (если $i = M$) и атомами (если $i = A$), $a_i(v)$ являются коэффициентами аналитической аппроксимации константы скорости $K_V^{Di}(T_g, v)$ из [43]; $K_D^i(T_g)$ обозначают суммарные (усредненные с использованием распределений по колебательным и вращательным уровням энергии молекулы) константы скорости диссоциации молекул в столкновениях с молекулами (если $i = M$) и атомами (если $i = A$). $K_K^{DH_2}$ и K_K^{DH} обозначают константы скорости диссоциации молекулы водорода, определяемые на основе модели диссоциации ангармонического осциллятора (модели Кузнецова) [20, 21].

$T_v = T_g$) физико-химические процессы (1.0) и (3.0) обуславливают уменьшение концентрации молекул водорода N_v на колебательном уровне v . Перераспределение возбужденных молекул водорода по уровням v происходит в процессе (2.0). Величины характерных времен процессов (1.0–3.0) зависят от квантового числа v колебательного уровня. Они заметно больше величины среднего времени между столкновениями частиц газовой среды τ_{coll} . Из них максимальная величина времени определяет характерное время τ_{vib}^R установления равновесия между поступательно-вращательными степенями и колебательной степенью свободы молекулы водорода.

Время τ_{coll} по порядку величины совпадает со временем поступательной и вращательной релаксации. На временах больше, чем время τ_{coll}

вращательные степени свободы молекулы H_2 находятся в равновесии с поступательными. Распределение энергии по поступательно-вращательным степеням свободы молекулы характеризуется единой температурой T_g .

При невысокой степени диссоциации и поступательной температуре удельная колебательная энергия ϵ_{vib} , определяемая выражением $\epsilon_{vib} = \sum_{v=0}^{v_{max}=14} E_v \times (N_v/N_{v=0})$, уменьшается до равновесного значения ϵ_{vib} (при температуре T_g) за характерное время τ_{vib} . Для данных условий время релаксации колебательной энергии совпадает со временем τ_{vib}^R . Для иерархии времен τ_{coll} , τ_{vib}^R и τ_{vib} справедливо соотношение: $\tau_{coll} \ll \tau_{vib}^R = \tau_{vib}$. Если равновесия между поступательно-вращательными

ми степенями и колебательной степенью свободы молекулы H_2 и по концентрации N_{At} атомов H установились за время τ_{vib}^R и τ_d^c , соответственно, то иерархию времен можно представить соотношением: $\tau_{coll} \ll \tau_{vib}^R = \tau_{vib} < \tau_d^c$. Оно справедливо, если при определении энергии ϵ_{vib} можно пренебречь уменьшением концентрации N_v в результате диссоциации молекул водорода.

При высокой степени диссоциации молекул и температуре (≥ 3000 К) значение времени τ_{vib} увеличивается и становится больше, чем величина времени τ_{vib}^R . Оно совпадает со временем установления химического равновесия τ_d^c по концентрации N_{At} атомов H : $\tau_{coll} \ll \tau_{vib}^R < \tau_d^c = \tau_{vib}$. Соотношение времен иллюстрирует две последовательные стадии релаксации колебательной энергии ϵ_{vib} . На начальной стадии устанавливается равновесие между поступательно-вращательными степенями и колебательной степенью свободы молекулы H_2 за время τ_{vib}^R . На последующей стадии уменьшение энергии ϵ_{vib} обусловлено изменением концентрации N_v в результате химических реакций (4.0–7.0). При определении ϵ_{vib} следует учитывать уменьшение концентрации N_v в результате диссоциации молекул водорода.

Для определения величины времени τ_{coll} применяются различные модели упругих столкновений (МУС) между атомами и молекулами: модели твердых сфер, твердых сфер с переменным диаметром, с потенциалом взаимодействия по Леннард–Джонсу и отталкивания по Борну–Майера [21]. Предполагается, что частота столкновений τ_{coll}^{-1} не зависит от номера колебательного уровня v и заметно больше, чем частота тройных столкновений между молекулами водорода. Функция распределения частиц по скоростям является максвелловской. Расчеты величины времени τ_{coll} дают следующий диапазон ее изменения от 8.5×10^{-11} с до 4.3×10^{-10} с.

Мономолекулярный распад молекулы водорода, обусловленный прямыми реакциями (4.0–7.0), включает три стадии.

На начальной стадии происходит активация молекулы водорода в реакциях (4.0–7.0). Величины характерных времен этих прямых реакций изменяются при переходе от одного колебательного уровня к другому. Длительность начальной стадии τ_A определяется максимальным значением характерного времени одной из прямых реакций (4.0–7.0).

Следующая стадия является стадией жизни активной молекулы, время τ^* которой оценивается

посредством выражения [20]: $\tau^* = R_C / \langle v \rangle$. Величина $\langle v \rangle$ обозначает среднее абсолютного значения относительной скорости движения взаимодействующих частиц (молекул и атомов водорода). Величина R_C есть параметр, характеризующий пространственный масштаб взаимодействия частиц. Он является одним из параметров потенциала взаимодействия частиц при столкновении. Расчеты с использованием МУС дают следующий диапазон изменения времени $\tau^* \approx 4.9 \times 10^{-14} - 1.6 \times 10^{-13}$ с.

Заключительная стадия соответствует самопроизвольному (спонтанному) распаду активной молекулы водорода за время $\tau_\omega \approx 8 \times 10^{-15}$ с. Время τ_ω совпадает, по порядку величины, с периодом колебаний атомов молекулы [18–20].

Таким образом, в данной работе релаксация ФРКУ и кинетика диссоциации молекулы водорода исследуются для двух условий в газовой среде, определяемых иерархией характерных времен процессов (1.0–3.0) и реакций (4.0–7.0): $\tau_\omega < \tau^* \ll \tau_{coll} \ll \tau_{vib}^R = \tau_{vib} \leq \tau_A < \tau_d^c$; $\tau_\omega < \tau^* \ll \tau_{coll} \ll \tau_{vib}^R \leq \tau_A < \tau_d^c = \tau_{vib}$. При низкой поступательной температуре ($\approx 500 - 1000$ К) величины τ_A и τ_d^c могут принимать высокие значения. Поэтому в данной работе, с целью экономии расчетного времени, релаксация ФРКУ и кинетика диссоциации молекул водорода исследуется в промежутке времени t от τ_{coll} до τ_{vib} . Особое внимание уделяется определению соотношения характерных времен τ_{vib}^R , τ_{vib} и τ_d^c .

Использование МУС для определения времени τ_{coll} ограничено снизу по температуре газа T_{min} условием применимости классической механики. Величина пространственного масштаба взаимодействия частиц R_C должна быть больше, чем тепловая длина волны де Бройля. Условие применимости МУС для молекулы водорода выполняется: при $T_g > T_{min} = 111$ К для моделей твердых сфер и с потенциалом взаимодействия по Леннард–Джонсу; при $T_g > T_{min} = 215 - 245$ К для модели твердых сфер с переменным диаметром; при $T_g > T_{min} = 340$ К для модели с потенциалом отталкивания по Борну–Майера. Применение МУС ограничено сверху по температуре газа условием адиабатичности столкновений [17–23]. В полуклассической теории [19–22], описывающей взаимодействие между атомами и молекулами, оно характеризует энергообмен в физико-химических процессах (1.0–5.0). Для рассматриваемых условий, вероятности VT- и VV-энергообмена в исследуемых процессах и реакциях, определяемые в рамках полуклассической теории являются малыми величинами в первом

порядке теории возмущений [19, 20, 22, 29–43]. Верхний предел поступательной температуры $T_{\max}$ находится из условия, что средние вероятности, соответствующие константам скорости процессов (1.1–1.8, 2.1 и 2.2, таблица) [22, 29–40], должны быть меньше единицы. Для потенциала отталкивания по Борну–Майера, вычисленное значение $T_{\max}$ изменяется от 7750 К до 30 100 К. Полученные значения $T_{\max} < T_D$ и установленный интервал температур ($T_{\min}$, $T_{\max}$) охватывает исследуемый диапазон поступательной температуры газа (600–3000 К).

Из-за малости величин вероятности энергообмена между атомами и молекулами при столкновениях следует, что каналы VT- и VV-энергообмена можно рассматривать отдельно в исследуемом диапазоне изменения температуры [18–21]. В кинетических уравнениях полная производная концентрации молекул N_v (или атомов N_{At}) водорода по времени определяется суммой скоростей ее изменения в процессах и реакциях (1.0–5.0).

Кинетические уравнения для концентраций колебательно-возбужденных молекул водорода N_v рассматриваются без разрешения по вращательным уровням орто- и пара-модификации молекулы H_2 . Зависимости концентраций молекул N_v и атомов N_{At} водорода от времени пребывания частиц t в газовой среде пузыря определяются из решения системы кинетических уравнений в пространственном однородном приближении, вид которых подробно описан в [15, 17, 19, 20, 22].

Отличие уровневой модели от доложенных ранее в литературе [11–14, 42] состоит в расширении кинетической схемы для процессов и реакций (3.0). В модель включены процессы и реакции с участием молекул $H_2(v)$ на более высоких уровнях ($v \geq 10$). При высокой степени диссоциации молекулярного водорода дополненные в модель процессы и реакции могут играть важную роль в образовании атомов H, а также в релаксации ФРКУ молекулы водорода на высоких колебательных уровнях.

Учет конечного числа колебательных уровней приводит к тому, что система кинетических уравнений для концентраций колебательно-возбужденных молекул N_v , учитывающая физико-химические процессы (1.0–2.0), является не замкнутой. Для точного описания кинетики процессов с участием молекул на уровне $v_{\max} = 14$ используется подход, предложенный в [16, 17]. Кинетическая схема уровневой модели расширена посредством учета следующих реакций диссоциации молекул и рекомбинации атомов: предполагается, что распад молекулы H_2 ($v_{\max} = 14$) происхо-

дит при ее столкновениях с молекулами H_2 посредством VT-энергообмена (реакция 4.0) и с молекулами $H_2(v)$ посредством VV-энергообмена (реакция 5.0). Реакции (4.0) и (5.0) могут играть важную роль в неравновесной кинетике диссоциации молекул при низкой поступательной температуре газа (≈ 500 К) [16, 17]. Этот подход свидетельствует о том, что кинетика процессов (1.0–3.0) и реакций (4.0–7.0) не может быть исследована, не зависимо друг от друга.

С увеличением температуры T_g (≈ 2000 –3000 К) повышается роль реакций диссоциации с участием молекул $H_2(v)$ на более низких уровнях v . В модель включены реакции (6.0) и (7.0).

Система кинетических уравнений для концентраций молекул N_v и атомов N_{At} водорода представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка. В начальный момент времени $t = \tau_{\text{coll}}$ ФРКУ молекулы водорода задается распределением Больцмана с температурой T_v , равной характеристической колебательной температуре $\theta_{H_2} = 5983$ К молекулы водорода. Начальная концентрация атомов водорода N_{At} полагается близкой к нулю. Интегрирование уравнений для концентраций частиц выполняется в промежутке времени t от τ_{coll} до τ_{vib} при постоянных значениях поступательной температуры газа, равных 600, 1000, 2000 и 3000 К. Уравнения решаются численным методом Гира с использованием программы [50], предназначенной для решения прямой кинетической задачи Коши [51–53]. Она описана подробно в [50].

Уровневые константы K_{vv-1}^{Mol} , K_{vv+1}^{Mol} , K_{v+1v}^{w-1w} , K_{vv+1}^{ww-1} , K_{vv}^{At} , K_{vw}^{At} , K_v^{DM} и K_v^{DA} используемые в модели из [19–22, 24, 29–43] (см. таблицу), зависят от температуры T_g и квантовых чисел v и w колебательных уровней. Они усредняются по функциям распределения по вращательным уровням энергии орто- и пара-модификации молекулы H_2 .

Уровневые константы скорости K_{vv-1}^{Mol} и K_{vv+1}^{ww-1} определяются на основе теорий первого порядка (формула Ландау–Теллера, теории Шварца–Славского–Герцфельдера) и уточненных формул связи (скейлинг-соотношений) [19–22, 54].

Константы скорости K_{vv-1}^{Mol} и K_{vv+1}^{Mol} , соответствующие одноквантовым процессам VT-энергообмена между молекулами, рассчитываются с использованием уточненных формул связи из [21, 22, 55].

Константы скорости K_{v+1v}^{w-1w} и K_{vv+1}^{ww-1} колебательно-колебательного VV-энергообмена с передачей дефекта энергии в поступательные степени свободы молекул при столкновении колебатель-

но-возбужденных молекул $H_2(v)$ определяются на основе уточненной формулы связи из [21, 22, 39, 55]. Формулы связи из [21, 22] применимы для не слишком больших колебательных чисел молекулы водорода $v \approx 0-6$. Отличительная особенность уровневой модели от доложенных в литературе [21, 22] состоит в том, что в ней используется аппроксимация фактора учета влияния ангармоничности колебаний молекулы, уточненная на основе результатов расчетов [55]. Это позволяет получить значения уровневых констант скорости, которые качественно и, приблизительно, количественно воспроизводят зависимости констант скорости от поступательной температуры и высоких чисел v , полученных посредством метода классических траекторий (МКТ) [22, 40, 43]. Корректность данного подхода подтверждается удовлетворительным согласием расчетных и экспериментальных данных для молекул азота и водорода [11–14, 56, 57].

При определении зависимости уровневых констант скорости K_{vv-1}^{Mol} , K_{vv+1}^{Mol} и K_{v+1v}^{w-1w} , K_{vv+1}^{ww-1} от поступательной температуры и квантовых чисел v и w колебательных уровней используются экспериментальные и теоретические зависимости констант скорости $K_{10}^M(T_g)$ и $K_{10}^{01}(T_g)$ от поступательной температуры [22, 29–40]. Они приведены в таблице (процессы 1.1–1.8, 2.1 и 2.2).

Величины K_{wv}^{At} являются суммарными константами скорости многокватового VT-энергообмена (процесса 3.0) между молекулами и атомами водорода: $K_{wv}^{At} = \sum_{i=n,r} K_{v,w}^{A,i}$. В сумме $K_{v,w}^{A,i}$ -член обозначает константу скорости нереакционного (если $i = n$) и реакционного (если $i = r$) VT-энергообмена между молекулами и атомами водорода.

Величины $K_{v,w}^{A,i}$ рассчитаны для низких квантовых чисел $v = 0-9$ посредством МКТ [41, 42]. В данной работе для высоких уровней ($v \geq 10$) константы скорости $K_{v,w}^{A,i}$ определены двухпараметрической экстраполяцией (по температуре $T_g = 300, 500, 1000, 4000$ К и по квантовому числу v) значений $K_{v,w}^{A,i}$, рассчитанных МКТ для низких квантовых чисел ($v \leq 9$) в [41, 42].

Для химических реакций (6.0 и 7.0) уровневые константы скорости определяются на основе двух моделей, приведенных в [43] и [20], соответственно. В таблице приведены зависимости уровневых констант скорости K_V^{DM} и K_V^{DA} от температуры T_g и квантового числа v , полученные с использованием первой модели из [43]. Они являются аппроксимацией результатов расчета значений K_V^{DM} и K_V^{DA} МКТ в диапазоне температуры T_g от 100 К

до 10^5 К. Абсолютные значения констант скорости (при $T_g = 600, 1000, 2000$ и 3000 К), используемые в полумпирической уровневой модели, развитой в данной работе, уточнялись посредством введения поправочных коэффициентов.

Константы скорости K_V^{DM} и K_V^{DA} усреднялись по Больцмановской функции распределения по колебательным уровням молекулы водорода, вычисленной при данной температуре T_g . Поправочные коэффициенты определялись из сопоставления рассчитанных таким образом средних (суммарных) значений констант скорости с измененными $K_D^M(T_g)$ (реакция 8.1) и $K_D^A(T_g)$ (реакция 9.1) из [20, 21, 24–26] в условиях термодинамического равновесия.

Уровневые константы скорости второй модели рассчитаны в данной работе с использованием модели одноквантового ступенчатого возбуждения колебательных уровней молекулы водорода, развитой в [20]. Их абсолютные значения уточнялись согласно описанной выше процедуре для набора уровневых констант скорости первой модели из [43].

Значения констант скорости, полученные на основе моделей из [43] и [20], соответственно, различаются. В расчетах используются оба набора констант скорости, чтобы определить влияние разницы в их значениях на результаты определения концентраций атомов водорода и времени релаксации колебательной энергии ϵ_{vib} .

Для идентификации и установления иерархии кинетических процессов, играющих заметную роль в образовании и гибели атомов водорода в процессе релаксации ФРКУ молекулы водорода, используется метод, описанный в [11–14].

Для лучшего понимания и сравнительного анализа результатов, полученных с помощью уровневой модели, в данной работе используются модели термически – равновесной (МТРД) и – неравновесной (МТНД) диссоциации молекул водорода [18–21].

МТРД и МТНД молекулы водорода представлены моделями одноквантового ступенчатого возбуждения молекул водорода [21] и диссоциации ангармонического осциллятора (моделью Кузнецова) [20, 21], соответственно. С помощью МТНД молекулы водорода исследуются: релаксация удельной колебательной энергии ϵ_{vib} ; временная зависимость суммарной концентрации молекул и атомов водорода. Она используется для определения значений концентрации атомов водорода при поступательной температуре в диапазоне изменения от 1000 К до 3000 К. Равновесные значения концентрации атомов водорода в исследуемом диапазоне поступательной температуры

от 500 К до 3000 К определяются посредством МТРД.

Применение МТНД молекулы водорода основывается на ряде допущений, оговоренных ранее для полуэмпирической уровневой модели в отношении потенциала взаимодействия между молекулами и атомами водорода при столкновениях, распределения частиц (атомов и молекул водорода) по скоростям, модели молекулы водорода. Кроме того, в ней предполагается, что распределение по вращательным и колебательным уровням молекулы водорода описываются распределениями Больцмана и Тринора с поступательной T_g и колебательной T_v температурами ($T_v > T_g$), соответственно. Мономолекулярный распад молекул $H_2(v)$ происходит с высоких колебательных уровней $v \geq v_i^*$. Уровень энергии с квантовым числом v_i^* разграничивает быстрый и медленный ВВ-энергообмена между молекулами H_2 в сравнении с VT-энергообменом между молекулами H_2 и молекулами и атомами Н.

Кинетика диссоциации молекул и рекомбинации атомов водорода на макроскопическом уровне описывается системой кинетических уравнений в терминах суммарной концентрации молекул N_{Mol} и атомов N_{At} водорода. Система кинетических уравнений дополнена уравнением релаксации удельной колебательной энергии ϵ_{vib} [15, 19, 20]. Уравнение релаксации энергии позволяет учесть изменение фактора неравновесности в константе скорости мономолекулярного распада молекулы водорода K_K^{Di} ($i = H, H_2$, см. таблицу) от колебательной температуры T_v .

Уравнение релаксации энергии ϵ_{vib} содержит параметр τ_{vib} . Он оценивается из условия достижения стационарных значений энергии ϵ_{vib} , концентраций молекул N_{Mol} и атомов N_{At} водорода. Начальные условия МТНД молекулы водорода сходны с теми, что оговорены ранее для полуэмпирической уровневой модели: в начальный момент времени $t = \tau_{coll}$ ФРКУ молекулы водорода характеризуется распределением Больцмана с колебательной температурой T_v , равной характеристической колебательной температуре θ_{H_2} молекулы водорода; концентрация атомов водорода N_{At} полагается близкой к нулю. В последующие моменты времени происходит колебательная релаксация, сопровождаемая химическими реакциями (8.0 и 9.0). Система кинетических уравнений для суммарной концентрации молекул N_{Mol} и атомов N_{At} водорода совместно с уравнением релаксации энергии интегрируется при постоянной

поступательной температуре T_g ($=1000, 2000$ и 3000 К) по времени в интервале от τ_{coll} до τ_{vib} .

Константы скорости K_K^{Di} прямо пропорциональны константам скорости $K_D^i(T_g)$ реакций (8.1 и 9.1). Результаты их измерений в условиях термодинамического равновесия приведены в [20, 21, 24–26] и содержатся в таблице. При определении констант скорости K_K^{Di} химических реакций (8.0 и 9.0) величина v_i^* находится из решения трансцендентного уравнения при данной температуре T_g в зависимости от соотношения концентраций атомов N_{At} и молекул N_{Mol} водорода [20, 21]. Для решения трансцендентного уравнения применяется метод хорд [51–53].

Применение модели диссоциации ангармонического осциллятора ограничено верхним пределом по поступательной температуре ($T_g < 30\,100$ – $33\,500$ К), определяемым из условия адиабатичности столкновений частиц.

В МТРД молекул водорода предполагается, что функции распределения энергии по поступательно-вращательным степеням и колебательной степени свободы молекулы водорода являются максвелл-больцмановскими и характеризуются единой температурой T_g [18–21].

Кинетика образования атомов водорода описывается реакциями диссоциации и рекомбинации при столкновениях между молекулами водорода (8.1) и молекулами и атомами водорода (9.1).

Для определения констант скоростей химических реакций (8.1 и 9.1), использовались экспериментальные данные [20, 21, 24–26], которые удовлетворительно интерпретируются моделью одноквантового ступенчатого возбуждения молекул водорода [21].

Стационарные концентрации молекул N_{Mol} и атомов N_{At} водорода в условиях равновесия определялись двумя способами.

В первом способе в диапазоне поступательной температуры от 500 К до 3000 К концентрации частиц определялись из соотношения, устанавливающего связь между концентрациями N_{Mol} , N_{At} и константой равновесия K_p при данной температуре.

Во втором способе при $T_g = 1000$ К, 2000 К и 3000 К концентрации частиц находились из решения системы кинетических уравнений, записанных в терминах суммарной концентрации молекул N_{Mol} и атомов N_{At} водорода, методом установления [53].

Условие применимости модели одноквантового ступенчатого возбуждения колебательных уровней молекулы водорода не имеет ограничения сверху по температуре газа [21]. Ограничение

связано с соотношением приведенной массы сталкивающихся частиц и диссоциирующей молекулы, которое выполняется в случае столкновений молекул водорода с молекулой водорода и атомом водорода.

Подробное описание МТРД и МТНД молекул приведено в [18–21].

Для определения уровневых констант моделей, соответствующих обратным физико-химическим процессам (1.0–9.1) применяется принцип детального равновесия (баланса) [16–23]. Уровневые константы скорости рекомбинации реакций (4.0–9.1) рассчитываются посредством выражений [21]. Табличные данные для константы равновесия K_p для реакций (4.0–9.1) взяты из справочника [27]. Зависимость константы равновесия от поступательной температуры интерполируются методом кубических сплайнов [51–53].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рисунок 1 показывает результаты определения зависимости максимальной величины концентрации атомов водорода $[H]_{\max}$ от поступательной температуры газа T_g (кривая 2), полученной с использованием полуэмпирической уровневой модели. Для сравнения приведены значения концентраций атомов водорода $[H]_{\text{eq}}$ (кривая 1), вычисленные в рамках МТРД и МТНД молекулы водорода в условиях термодинамического равновесия при температуре T_g .

Рисунок 2 иллюстрирует температурную зависимость времен релаксации колебательной энергии τ_{vib} и установления τ_d максимальной величины концентрации атомов $[H]_{\max}$ (рис. 1). Значения времен τ_{vib} (сплошная кривая 2) и τ_d (сплошная кривая 1) определены в рамках полуэмпирической уровневой модели. Значения времен τ_{vib} (штриховая кривая 3) получены в расчетах при учете в уровневой модели только процессов (перечень из таблицы): одноквантового колебательно-поступательного VT-энергообмена между молекулами водорода (процесс 1.0); одноквантового VV-энергообмена между молекулами водорода (процесс 2.0). Данные, соответствующие кривым 2 и 3, совпадают в диапазоне температуры T_g от 600 К и 2000 К. При температуре выше 2000 К, времена τ_d и τ_{vib} равны времени установления химического равновесия по концентрации атомов водорода τ_d^c .

Как видно на рис. 1, значения концентраций атомов водорода $[H]_{\max}$ и $[H]_{\text{eq}}$ монотонно увеличиваются от температуры T_g . Концентрация $[H]_{\max}$ изменяется в диапазоне от $3.8 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ до

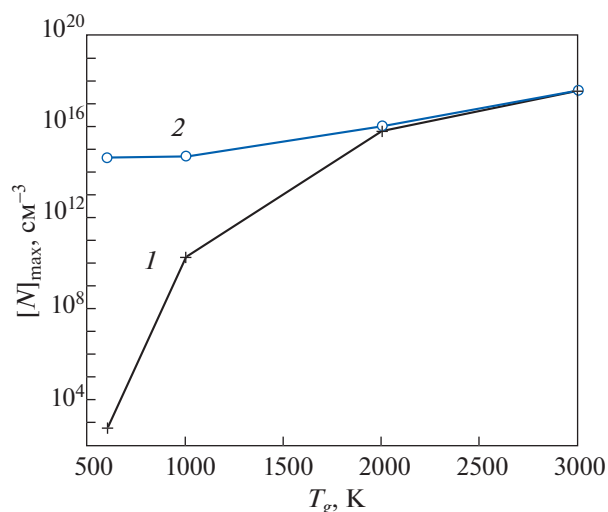


Рис. 1. Рассчитанная максимальная концентрация атомов водорода $[H]_{\max}$ в зависимости от поступательной температуры T_g при атмосферном давлении. Линия 1 – концентрация атомов $[H]_{\text{eq}}$ в условиях термодинамического равновесия. Расчет концентрации $[H]_{\text{eq}}$ выполнен посредством моделей термически равновесной и неравновесной диссоциации молекулы водорода. Линия 2 – концентрация $[H]_{\max}$, рассчитанная с использованием полуэмпирической уровневой модели, развитой в данной работе.

$3.7 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Степень диссоциации молекул водорода α лежит в диапазоне $1.5 \times 10^{-3}\%$ – 7.7% . По порядку величины концентрация $[H]_{\max}$ соизмерима с концентрацией продуктов разложения жидких углеводородов. Она больше, чем ее равновесное значение $[H]_{\text{eq}}$ ($0.56 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ – $0.59 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$) в диапазоне изменения температуры от 600 К до 2000 К. При 3000 К рассчитанные концентрации $[H]_{\max}$ и $[H]_{\text{eq}}$ удовлетворительно совпадают. Увеличение концентрации объясняется ростом значений констант скорости диссоциации молекулы водорода и уменьшением констант скорости рекомбинации атомов водорода с повышением температуры T_g [18–21].

В диапазоне низкой температуры 600–2000 К времена τ_d и τ_{vib} уменьшаются от 10^{-5} с до $4 \times 10^{-7} \text{ с}$ и от $2 \times 10^{-4} \text{ с}$ до 10^{-5} с , соответственно (рис. 2). Различие в концентрациях $[H]_{\max}$ и $[H]_{\text{eq}}$ (рис. 1), свидетельствует о том, что химическое равновесие по концентрации атомов водорода за время τ_d не успевает установиться. Время τ_d оказывается меньше, чем времена релаксации колебательной энергии τ_{vib} и установления химического равновесия по концентрации атомов водорода τ_d^c : $\tau_d < \tau_{\text{vib}} < \tau_d^c$.

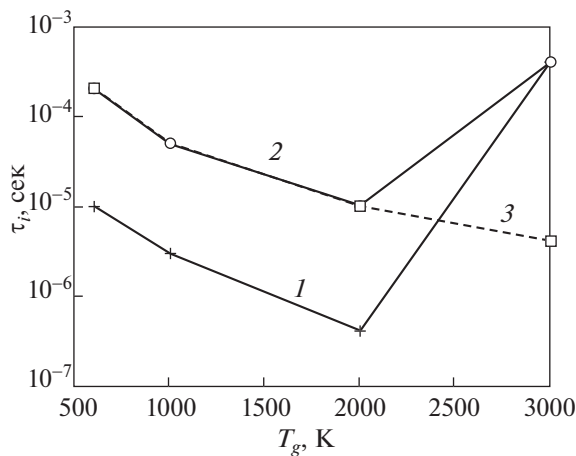


Рис. 2. Температурная зависимость времен колебательной релаксации τ_{vib} (линии 2 и 3) и установления τ_d (линия 1) максимальной концентрации атомов водорода $[H]_{\text{max}}$ при атмосферном давлении. Значения τ_{vib} и τ_d определены посредством полуэмпирической уровневой модели. Значения τ_{vib} (штриховая линия 3) получены в расчетах при учете в модели только процессов (перечень из таблицы): одноквантового колебательно-поступательного VT-энергообмена между молекулами водорода (1.0); одноквантового VV-энергообмена между молекулами водорода (2.0).

При температуре $T_g = 600$ К и времени $t = \tau_d$ скорость образования атомов определяется реакцией диссоциации (4.0, см. таблицу), а их гибель реакциями рекомбинации (4.0, 5.0 и 6.0, см. таблицу). Из этих реакций преобладающей является реакция рекомбинации (6.0) с участием молекул H_2 ($v = 0$) и атомов. Она обуславливает уменьшение концентрации атомов N_{At} в последующие моменты времени $t > \tau_d$.

С увеличением температуры T_g от 1000 К до 2000 К при времени $t = \tau_d$ изменяется механизм образования атомов. В мономолекулярном распаде молекулы реакция диссоциации (4.0) конкурирует с реакцией (6.0). Скорость гибели атомов определяется скоростью реакции рекомбинации (6.0) с участием молекул H_2 ($v = 0$) и атомов H. Реакции диссоциации молекулы водорода являются доминирующими. Зависимость концентрации N_{At} от времени характеризуется широким (плоским или затянутым) максимумом концентрации $[H]_{\text{max}}$. Максимум концентрации менее выражен, чем при низкой температуре 600 К.

Таким образом, в диапазоне низкой температуры T_g на временах $\tau_d < \tau_{\text{vib}} < \tau_d^c$ состояние газовой среды в пузыре является нестационарным.

При температуре $T_g \leq 2000$ К степень диссоциации молекул водорода является меньше ($\alpha =$

$= 1.5 \times 10^{-3}\% - 0.13\%$), чем при 3000 К ($\alpha = 7.7\%$). При данном значении α изменением колебательной энергии ϵ_{vib} , обусловленным уменьшением концентрации колебательно-возбужденных молекул водорода N_v , можно пренебречь. Поэтому время релаксации колебательной энергии τ_{vib} совпадает со временем установления равновесия между поступательно-вращательными степенями и колебательной степенью свободы молекулы водорода $\tau_{\text{vib}}^R : \tau_{\text{vib}} = \tau_{\text{vib}}^R$. Это иллюстрируется совпадением данных, соответствующих сплошной кривой 2 и штриховой кривой 3 на рис. 2. Время τ_d оказывается меньше, чем время установления равновесия между поступательно-вращательными степенями и колебательной степенью свободы молекулы водорода $\tau_{\text{vib}}^R : \tau_d < \tau_{\text{vib}}^R = \tau_{\text{vib}} < \tau_d^c$.

Таким образом, в диапазоне температуры от 600 К до 2000 К образование и гибель атомов водорода происходит в неравновесных условиях.

При высокой температуре $T_g = 3000$ К максимальное значение концентрации $[H]_{\text{max}}$, полученное с использованием полуэмпирической уровневой модели, удовлетворительно совпадает с ее равновесным значением $[H]_{\text{eq}}$, рассчитанным в рамках МТРД и МТНД молекулы водорода (рис. 1). При времени τ_d максимальная величина концентрации $[H]_{\text{max}}$ является стационарной величиной. Она соответствует времени установления химического равновесия по концентрации атомов водорода, $\tau_d = \tau_d^c = 4 \times 10^{-4}$ с. Следует отметить, что определенное значение τ_d удовлетворительно согласуются со временем изменения механизма диссоциации углеводородов в газовой среде пузыря [7, 8]. При $t = \tau_d$ скорости образования и гибель атомов водорода обусловлены прямыми и обратными реакциями (6.0) с участием молекул на низких колебательных уровнях H_2 ($v = 0, 1$), которые взаимно компенсируются. Время τ_d больше, чем время установления равновесия между поступательно-вращательными степенями и колебательной степенью свободы молекулы водорода $\tau_{\text{vib}}^R : \tau_{\text{vib}}^R < \tau_d = \tau_d^c$.

Таким образом, при температуре 3000 К образование и гибель атомов водорода в газовой среде пузыря происходит при наличии равновесия между поступательно-вращательными степенями и колебательной степенью свободы молекулы водорода.

Рисунок 3 показывает, что при температуре $T_g = 3000$ К состояние газовой среды в пузыре характеризуется высокой степенью диссоциации молекул водорода $\alpha = 7.7\%$. Рис. 4 иллюстрирует, что уменьшение колебательной энергии ϵ_{vib} про-

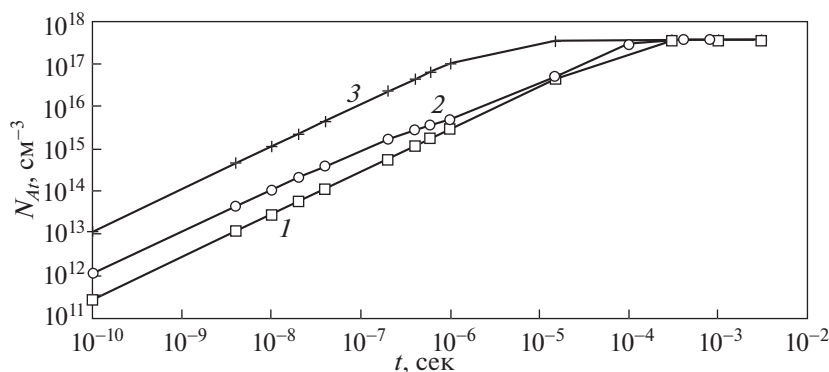


Рис. 3. Временная зависимость концентрации атомов водорода N_{At} , рассчитанная при давлении 1 атм. и температуре 3000 К с использованием: 1 – модели термически равновесной диссоциации молекулы водорода; 2 – полуэмпирической уровневой модели; 3 – модели термически неравновесной диссоциации молекулы водорода.

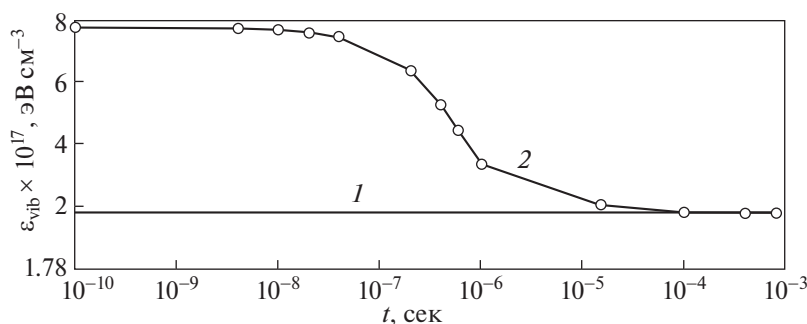


Рис. 4. Релаксация удельной энергии ϵ_{vib} , запасенной в колебательной степени свободы молекулы водорода: линия 1 – расчет в условиях термодинамического равновесия с учетом диссоциации молекул водорода; линия 2 – расчет посредством полуэмпирической уровневой модели. В начальный момент времени ФРКУ молекулы водорода в основном электронном состоянии характеризуется распределением Больцмана с колебательной температурой T_v , равной характеристической колебательной температуре молекулы водорода. Условия и обозначение абсциссы такие же, как на рис. 3.

исходит в две последовательные стадии: на начальной стадии за время τ_{vib}^R при установлении равновесия между поступательно-вращательными степенями и колебательной степенью свободы молекулы водорода; на последующей стадии, в течение которой убыль колебательной энергии ϵ_{vib} обусловлена диссоциацией колебательно-возбужденных молекул. При высокой степени диссоциации газа α изменением энергии ϵ_{vib} , обусловленным уменьшением концентрации N_v в реакциях диссоциации молекул водорода, пренебрегать уже нельзя. Поэтому время релаксации колебательной энергии τ_{vib} определяется временем установления химического равновесия по концентрации атомов водорода τ_d^c . Оно становится больше, чем время τ_{vib}^R и совпадает со временем τ_d^c : $\tau_{vib}^R < \tau_{vib} = \tau_d^c = \tau_d$. Установленное соотношение времен иллюстрируется на рис. 2 различием данных, описываемых сплошной (2) и штриховой (3) кривыми, и совпадением данных, соответствующих кривым (1) и (2), при температуре

3000 К. Оно подтверждается удовлетворительным согласием результатов расчетов характерных времен τ_{vib} и τ_d^c , полученных с использованием МТНД и МТРД молекулы водорода и полуэмпирической уровневой модели (рис. 3).

Таким образом, в мономолекулярном распаде водорода в процессе релаксации ФРКУ молекулы водорода можно выделить раннюю и позднюю стадии: на ранней стадии образование и гибель атомов происходит при нарушении равновесия в распределении энергии между поступательно-вращательными степенями и колебательной степенью свободы молекулы водорода; поздняя стадия соответствует установлению химического равновесия по концентрации атомов водорода при наличии равновесия между поступательно-вращательными степенями и колебательной степенью свободы молекулы водорода.

Применение метода идентификации и анализа установления иерархии физико-химических процессов [11–14] позволило установить, что кинетика диссоциации молекулы водорода соответ-

ствуется ранней стадии в диапазоне температур от 600 К до 2000 К. При 3000 К кинетика мономолекулярного распада водорода включает раннюю и позднюю стадии.

При высокой температуре $T_g = 3000$ К концентрация атомов водорода N_{At} монотонно увеличивается на ранней и поздней стадии с плавным выходом на стационарное решение системы уравнений (рис. 3). На временах $t \approx 10^{-10} - 4 \times 10^{-7}$ с скорость образования атомов N_{At} определяется реакцией (4.0). При $t \approx (6-10) \times 10^{-7}$ с соизмеримый вклад в изменение концентрации N_{At} от времени начинает давать реакция (6.0) с участием молекул на нижних уровнях H_2 ($v = 0, 1$). В скорости изменения концентрации N_{At} реакция (6.0) становится доминирующей при $t \approx 10^{-6} - 4 \times 10^{-6}$ с. Интервал времени $t \approx 10^{-10} - 4 \times 10^{-6}$ с соответствует ранней стадии, на которой устанавливается равновесие между поступательно-вращательными степенями и колебательной степенью свободы молекулы водорода за время τ_{vib}^R . К окончанию ранней стадии ($t \approx 10^{-6}$ с) нарабатывается заметное количество атомарного водорода $\alpha \geq 8.2 \times 10^{-2}\%$. В релаксацию ФРКУ молекулы водорода наряду с процессами VT- и VV-энергообмена между молекулами (1.0 и 2.0) начинает давать вклад многоквантовый VT-энергообмен между молекулами и атомами (3.0). При $t \approx 10^{-7} - 4 \times 10^{-6}$ с скорость уменьшения ϵ_{vib} является максимальной (рис. 4).

На поздней стадии, при $t \approx 4 \times (10^{-6} - 10^{-4})$ с уменьшение энергии ϵ_{vib} обусловлено диссоциацией молекул водорода при равновесном распределении энергии между поступательно-вращательными степенями и колебательной степенью свободы молекулы водорода. Рис. 4 иллюстрирует, что на поздней стадии уменьшение энергии ϵ_{vib} происходит со скоростью на много меньшей, чем на ранней стадии. При $t \approx 10^{-4}$ с в установлении равновесного значения $[H]_{eq}$ доминируют реакции диссоциации и обратные им реакции рекомбинации (6.0) с участием молекул на нижних уровнях H_2 ($v = 0, 1$).

При меньшей температуре 2000 К прямая реакция (4.0) превалирует в кинетике образования H на более длительном промежутке времени $t \approx 10^{-10} - 2.5 \times 10^{-6}$ с. Прямая реакция (6.0) с участием молекул H_2 ($v = 0$) начинает давать соизмеримый вклад в скорость изменения концентрации N_{At} в конце ранней стадии при $t \approx 4 \times 10^{-6}$ с. При $t \approx 10^{-5}$ с, что по порядку величины соответствует завершению релаксации колебательной энергии ϵ_{vib} и окончанию ранней стадии, реакция рекомбинации (6.0) является основной в гибели атомов.

С уменьшением температуры до 1000 К промежуток времени, на котором реакция (4.0) доминирует в кинетике образования, увеличивается $t \approx 10^{-10} - 9 \times 10^{-6}$ с. К концу ранней стадии, которая определяется завершением релаксации колебательной энергии ϵ_{vib} ($\tau_{vib} \approx 5 \times 10^{-5}$ с, рис. 2), важную роль в кинетике гибели атомов начинает играть реакция рекомбинации атомов (6.0) с участием молекул на основном уровне H_2 ($v = 0$). Концентрация атомов N_{At} достигает максимального значения $[H]_{max}$ (рис. 1).

При низких температурах 600 К реакция (4.0) играет важную роль в кинетике образования атомов в промежутке времени $t \approx 10^{-10} - 1.5 \times 10^{-5}$ с. При $t \approx 3 \times 10^{-5}$ с соизмеримый вклад в гибель атомов начинает давать реакция рекомбинации (6.0) с участием молекул на основном уровне H_2 ($v = 0$). Конкуренция реакций (4.0) и (6.0) обуславливает существование, на коротком по длительности промежутке времени, максимума концентрации $[H]_{max}$. Вплоть до завершения колебательной релаксации, на ранней стадии, реакция рекомбинации становится преобладающей.

Таким образом, расчеты подтверждают один из основных экспериментальных результатов, что в окрестностях антенны в пузырях образуется газофазная среда в неравновесных и нестационарных условиях.

В конце рассмотрим кратко анализ данных по уровневому константам скорости и их влияние на результаты расчетов.

Расчеты, выполненные посредством полуэмпирической уровневой модели показывают, что в исследуемом диапазоне температуры $T_g = 600 - 3000$ К учет в кинетической схеме модели многоквантового VT-энергообмена между колебательно-возбужденными молекулами H_2 (v) и атомами H (3.0), реакций (5.0) и (7.0) слабо влияет на результаты определения временной зависимости концентрации атомов N_{At} , значений максимальной концентрации атомов $[H]_{max}$, времен τ_{vib}^R , τ_{vib} , τ_d^c и τ_d .

Использование различных значений констант скорости (процессов 1.1–1.8, 2.1 и 2.2, см. таблицу) VT-энергообмена между молекулами водорода [22, 29–40] также слабо влияет на результаты определения времени релаксации колебательной энергии τ_{vib} . Так, например, при $T_g = 500 - 600$ К и начальной колебательной температуре ФРКУ молекулы водорода $T_v = 5000$ К, определение величины τ_{vib} посредством уровневой модели дает слабо изменяющиеся значения от константы ско-

рости: $\tau_{\text{vib}} = 9 \times 10^{-4}$ с [29, 30]; 10^{-3} с [31]; 1.5×10^{-3} с [32, 34]; 2.5×10^{-3} с [32]; 9.5×10^{-4} с [39].

Использование различных зависимостей констант скорости от номера колебательного уровня и поступательной температуры реакции (6.0) из [43] и [20], соответственно, не влияет качественно на результаты определения $[H]_{\text{max}}$, времен τ_{vib} и τ_d . Количественное различие в определении $[H]_{\text{max}}$, этих времен возникает лишь в диапазоне не высоких температур 600–1000 К. Уточнение значений уровневых констант скорости реакции (6.0) является предметом дальнейших исследований. Результаты исследований механизмов образования и гибели атомов водорода, приведенные выше, выполнены с использованием в полуэмпирической уровневой модели констант скорости из [20].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе представлена полуэмпирическая уровневая модель, описывающая детальную кинетику образования и гибели атомов водорода при неравновесном распределении энергии по внутренним степеням свободы молекулы водорода в газовой фазе СВЧ-разряда в жидких углеводородах в диапазоне поступательной температуры от 600 К до 3000 К при атмосферном давлении. Отличие модели от доложенных в литературе, состоит в том, что в ней расширена кинетическая схема многоквантового колебательно-поступательного VT-энергообмена между молекулами и атомами водорода. Включены физико-химические процессы с участием колебательно-возбужденных молекул вплоть до колебательного уровня перед диссоциацией молекулы водорода.

Установлено, что в зависимости от условий в газовой фазе диссоциация молекулы водорода в процессе релаксации колебательной энергии может состоять из двух стадий — ранней и поздней стадии. На ранней стадии диссоциация молекулы водорода происходит при неравновесном распределении энергии по внутренним степеням свободы молекулы. На поздней стадии устанавливается равновесная концентрация атомов водорода при наличии равновесия между поступательно-вращательными степенями и колебательной степенью свободы молекулы.

Результаты расчетов подтверждают экспериментальные результаты: на временах свыше 0.4 мс диссоциация остаточных углеводородов и продуктов их разложения определяются столкновительными процессами с участием молекул и атомов; в окрестностях антенны в пузырях образуется газофазная среда в неравновесных и нестационарных условиях.

Выполнена идентификация и установлена иерархия кинетических процессов, играющих заметную роль в образовании и гибели атомов водорода в процессе релаксации колебательной энергии молекулы водорода: скорость изменения концентрации атомов водорода определяется конкуренцией реакций диссоциации возбужденных молекул $H_2(v)$ при их столкновениях с молекулами H_2 посредством VT-энергообмена и рекомбинации.

Показано, что при высоких температурах и степени диссоциации молекул водорода, увеличение времени релаксации энергии, запасенной в колебательной степени свободы молекулы, обусловлено стадией установления химического равновесия по концентрации атомов водорода, которая следует за стадией установления равновесия между поступательно-вращательными степенями и колебательной степенью свободы молекулы.

Выполнен анализ данных по уровневым константам и суммарным (усредненным по колебательному распределению) константам скорости физико-химических процессов, составляющих кинетическую схему модели и их влияние на результаты расчетов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Автор выражает признательность д.ф.-м.н. Ю.А. Лебедеву за полезные обсуждения результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев Ю.А. // Физика плазмы. 2017. Т. 43. № 6. С. 577.
2. Lebedev Yu.A. // High Temperature. 2018. V. 56. P. 811.
3. Lebedev Yu.A., Averin K.A. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V. 51. P. 214005.
4. Лебедев Ю.А., Аверин К.А., Борисов Р.С., Гарифуллин А.Р., Бобкова Е.С., Куркин Т.С. // ХВЭ. 2018. Т. 52. № 4. С. 306.
5. Averin K.A., Lebedev Yu.A., Shchegolikhin A.N., Yablokov M.Yu. // Plasma Process. Polym. 2017. № 14. P. 9.
6. Averin K.A., Igor V.B., Lebedev Yu.A., Shakhmatov V.A., Epstein I.L. // Plasma Process. Polym. 2019; e1800198 (pp. 1–11).
7. Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V., Epstein I.L., Averin K.A. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2016. V. 36. P. 535.
8. Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V., Epstein I.L., Bilera I.V. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V. 51. P. 214007.
9. Lebedev Yu.A., Shakhmatov V.A. // Eur. Phys. J. D 2019. V. 73. P. 167.
10. Nomura S., Toyota H., Tawara M., Yamashita H., Matsumoto K. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 231502(a).
11. Shakhmatov A.V., Lebedev Yu.A. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. 51. P. 213001.
12. Шахатов В.А., Лебедев Ю.А. // ХВЭ. 2008. Т. 42. № 3. С. 207.

13. Шахатов В.А., Лебедев Ю.А., Lacoste A., Bechu S. // ТВТ. 2016. Т. 54. № 1. С. 123.
14. Шахатов В.А., Лебедев Ю.А., Lacoste A., Bechu S. // ТВТ. 2015. Т. 53. № 4. С. 601.
15. Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочник. Т. 2. Физико-химическая кинетика и термодинамика / Под ред. Г.Г. Черный, С.А. Лосева. М.: Научно-издательский центр механики, 2002.
16. Неравновесные физико-химические процессы в газовых потоках и новые принципы организации горения / Под ред. А.М. Старика. М.: Торус Пресс, 2011.
17. Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980.
18. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
19. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980.
20. Кузнецов Н.М. Кинетика мономолекулярных реакций. М.: Наука, 1982.
21. Физико-химические процессы в газовой динамике. Компьютеризованный справочник в 3-х томах. Т. 1. Динамика физико-химических процессов в газе и плазме / Под ред. Г.Г. Черный, С.А. Лосев. М.: Изд. Моск. ун-та, 1995.
22. Неравновесная колебательная кинетика / Под ред. М. Капителли М.: Мир, 1989.
23. Сергеев П.А., Словецкий Д.И. // Третий Всесоюзный симпозиум по плазмохимии. Т. 2. М.: Наука, 1979. С. 132.
24. Кондратьев В.Н. Константы скорости газофазных реакций. М.: Наука, 1970.
25. NIST Chemical Kinetics Database. Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.8 Data Version 2015.09 (<https://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>)
26. База данных по химической кинетике RRATE. Центр АВОГАДРО. Ин-т механики МГУ. 1992.
27. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А., Хачкуров Г.А., Юнгман В.С., Бергман Г.А., Байбуз В.Ф., Иорши В.С., Юрков Г.Н., Горбов С.И., Куратова Л.Ф., Ртищева Н.П., Пржевальский И.Н., Цицерман В.Ю., Леонидов В.Я., Ежов Ю.С., Томберг С.Э., Назаренко И.И., Розацкий А.Л., Дорофеева О.В., Демидова М.С. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х томах. М.: Наука, 1978–1982.
28. Физические величины: Справочник / А.П. Бабищев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.
29. Audibert M.M., Vilaseca R., Lukasik J., Ducuing J. // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 37. P. 408.
30. Dove J.L., Teitelbaum H. // Chem. Phys. 1974. V. 6. P. 431.
31. Демьянов А.В. Автореферат дисс. канд. физ.-мат. наук. М.: МФТИ, 1980.
32. Kiefer J.H., Lutz R.W. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 668.
33. Billing G.D. // Chem. Phys. 1977. V. 20. P. 35.
34. Cacciatore M., Capitelli M., Billing G.D. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 157. P. 305.
35. Capitelli M., Ferreira C.M., Gordiets B.F., Osipov A.I. Plasma Kinetics in Atmospheric Gases. Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics. Berlin, Heidelberg: Springer–Verlag, 2000.
36. Audibert M.M., Joffrin C., Ducuing J. // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 25. № 2. P. 158.
37. De Martini F., Ducuing J. // Phys. Rev. Lett. 1966. V. 17. P. 117.
38. Ducuing J., Joffrin C., Coffinet J.P. // Optics Commun. 1970. V. 2. № 6. P. 245.
39. Matveyev A.A., Silakov V.P. // Plasma Sources Sci. Technol. 1995. V. 4. P. 606.
40. Billing G.D., Fisher V.V. // Chem. Phys. 1976. V. 18. P. 225.
41. Garcia E., Lagana A // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 123. P. 365.
42. Gorse C., Capitelli M., Bacal M., Bretagne J., Lagana A. // Chem. Phys. 1987. V. 117. P. 177.
43. Janev R.K., Reiter D., Samm U. Столкновительные процессы в низкотемпературной водородной плазме. В кн.: Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Серия Б. Справочные приложения, базы и банки данных. Тематический Том V-1. Диагностика низкотемпературной плазмы. Часть II. Под ред. Колесникова В.Н. М.: Янус-К 2007 С. 110.
44. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М.: Издательство иностранной литературы, 1949.
45. Ельшиевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Эдиториал УРСС, 2001.
46. Радциг А.А. Двухатомные молекулы и молекулярные ионы // Химия плазмы. Сб. статей. Под ред. Б.М. Смирнова. Вып. 2. М.: Атомиздат, 1975. С. 3.
47. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980.
48. Хьюбер Т., Герцберг Г., Константы двухатомных молекул. В 2-х ч. Ч. 1. Молекулы N₂–ZrO / Под ред. Соболева Н.Н. М.: Мир, 1984.
49. Очкин В.Н. Спектроскопия низкотемпературной плазмы. М.: Физматлит, 2006 г.
50. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984.
51. Мудров А.Е. Численные методы для ПЭВМ на языках Бейсик, Фортран и Паскаль. Томск: Изд-во Раско, 1991.
52. Демидович Б.П., Марон И.А., Шувалова Э.З. Численные методы анализа. М.: Наука, 1967.
53. Зализняк В.Е. Численные методы. М.: Изд-во Юрайт, 2014.
54. Елецкий А.В., Палкина Л.А., Смирнов Б.М. Явления переноса в слабоионизованной плазме. М.: Атомиздат, 1975. 336 с.
55. Zhuk Yu N., Klopovskii K.S. // Chemical Physics Letters. 1988. V. 153. № 2, 3. P. 181.
56. Cicala G., De Tommaso E., Raino A.C., Lebedev Yu.A., Shakhmatov V.A. // Plasma Sources Sci. Technol. 2009. V. 18. P. 025032.
57. Шахатов В.А., Гордеев О.А. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 12. С. 56.