

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. В. Богданов, И. Н. Дубровская, В. А. Павлов, Аналитические аппроксимации полных сечений и констант скоростей прямых химических реакций при высоких температурах, *ТВТ*, 1983, том 21, выпуск 6, 1076–1082

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 44.210.149.218

3 ноября 2024 г., 15:19:45



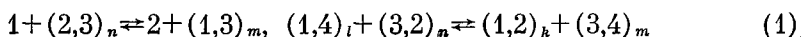
УДК 530.10

АНАЛИТИЧЕСКИЕ АППРОКСИМАЦИИ ПОЛНЫХ СЕЧЕНИЙ И КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ПРЯМЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Богданов А. В., Дубровская И. Н., Павлов В. А.

На основе эйконального приближения для процессов перестройки получены аналитические оценки вкладов различных механизмов прямых реакций в сечения соответствующих процессов. Предложены простые аппроксимации сечений срыва и выбивания и аналитические формулы для констант скоростей реакций при высоких температурах. Проведено сравнение полученных формул с экспериментальными данными для реакций $O+N_2 \rightleftharpoons NO+N$ и $O_2+N_2 \rightleftharpoons NO+NO$, позволяющее рекомендовать найденные выражения при исследовании высокотемпературных явлений.

Ввиду трудностей экспериментального определения констант скоростей реакций



в исследованиях высокотемпературных газодинамических явлений ($T \simeq 10^4 - 10^5$ К) обычно используются упрощенные модели с подгончными параметрами (например, типа модели Презента [1]) или экстраполируются данные, полученные опытным путем в области более низких температур [2]. Поскольку невозможно заранее оценить точность таких результатов, представляется уместным произвести более аккуратные аналитические оценки на основе последовательной эйкональной теории процессов перестройки [3-5]. Эта задача и решается в данной работе для случая реакций одночастичного и двухчастичного обмена.

1. Общие формулы для сечений прямых реакций в эйкональном приближении. Полные сечения процессов (1) вычисляются по формуле [6]

$$\sigma_{if} = \frac{\mu_i^2}{2\pi^2 \hbar^4} \frac{p_f}{p_i} \int |T_{if}|^2 d\Omega_f, \quad (2)$$

в которой μ_i — приведенная масса частиц во входном канале; $d\Omega_f$ — элемент телесного угла. Для матрицы T_{if} (первая реакция (1)) в эйкональном приближении справедливо общее выражение [5]

$$T_{if} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} [\mathbf{r}_1 \kappa_{1i} + \mathbf{r}_2 \kappa_{2f} + \delta_i + \delta_f] \right\} \times \\ \times \varphi_m^*(\mathbf{r}_1) \varphi_n(\mathbf{r}_2) \left[V_2 \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \delta_f \right) + V_1 \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \delta_i \right) \right], \quad (3)$$

$$\text{где } \delta_i = - \int_0^\infty V_1(\mathbf{r}_1 - \mathbf{v}_i t, \mathbf{r}_2) dt, \quad \delta_f = - \int_0^\infty V_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 + \mathbf{v}_f t) dt, \quad (4)$$

$$\kappa_{1i} = \mathbf{p}_i - \frac{m_1}{M_{13}} \Delta, \quad \kappa_{2f} = -\mathbf{p}_f, \quad \mathbf{v}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_1}, \quad \mathbf{v}_f = \frac{\mathbf{p}_f}{m_2} - \frac{\Delta}{M_{13}}. \quad (5)$$

В формулах (3)–(5) $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ — радиус-векторы частиц 1, 2 относительно частицы 3; V_1, V_2 — потенциалы взаимодействия во входном и выходном каналах; φ_n, φ_m — волновые функции связанных пар; \mathbf{p}_i — импульс частицы 1 в начальном состоянии; \mathbf{p}_f, Δ — импульсы частицы 2 и пары

(1, 3) в конечном состоянии в лабораторной системе координат. Нетрудно обобщить формулу (3) на случай второй реакции (1). Для этого обозначим через r_1 расстояние между центрами масс пар (1, 4) и (2, 3), через r_2 — между центрами масс пар (1, 2) и (4, 3) и через r_3 — расстояние между центрами масс (1, 3) и (2, 4). По аналогии с предыдущим случаем p_i — импульс пары (1, 4) до столкновения, p_j , Δ — импульсы пар (3, 4) и (1, 2) после столкновения в лабораторной системе, v_i , v_j — соответствующие относительные скорости, Φ_i , Φ_n , Φ_h , Φ_m — волновые функции связанных состояний. Выражение T_{ij} в эйкональном приближении для этого процесса по аналогии с (3) может быть записано в виде

$$T_{ij} = \frac{1}{2} \int dr_1 dr_2 dr_3 \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (r_1 \kappa_{1i} + r_2 \kappa_{2j} + \delta_i + \delta_j) \right\} \times \\ \times \Phi_m^* \Phi_h^* \Phi_i \Phi_n \left[V_2 \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \delta_j \right) + V_1 \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \delta_i \right) \right]. \quad (6)$$

Здесь V_1 , V_2 , как и ранее, — потенциалы взаимодействия во входном и выходном каналах, а каждая из волновых функций связанных состояний зависит от всех переменных r_1 , r_2 , r_3 . Очевидно обобщение формулы (6) на случай передачи произвольного числа частиц при бинарном столкновении сложных молекул.

2. Выражения для констант скоростей химических реакций. Константа скорости прямой реакции (1) выражается следующим образом через сечение:

$$K_{ij}(T) = \sum_{n,m} f(n) \left(\frac{8k_0 T}{\pi \mu_1} \right)^{1/2} \int_{E_0 \times [E_0(n,m)]}^{\infty} \frac{dE_i E_i}{(k_0 T)^2} \times \\ \times \exp \left(-\frac{E_i}{k_0 T} \right) \sigma_{nm}(E_i) = \sum_{n,m} f(n) K_{ij}(n, m), \quad \sum_n f(n) = 1, \quad (7)$$

где $f(n)$ — вероятность заселения колебательного уровня молекулы (2, 3); $E_0(n, m)$ — дефект резонанса прямой реакции; $X(y)$ — функция Хэвисайда; T — поступательная температура газа; k_0 — постоянная Больцмана; E_i — относительная энергия во входном канале; σ_{nm} — полное сечение для первого процесса (1). Неравновесная функция распределения $f(n)$ находится из релаксационного уравнения, которое при высоких температурах ($\hbar \omega_0 \ll k_0 T$, $\hbar \omega_0$ — энергия колебательного кванта) и в предположении о малом влиянии химических реакций на колебательную релаксацию можно привести к диффузионному уравнению Фоккера — Планка в пространстве непрерывных квантовых чисел [7]

$$\partial f(n, t) / \partial t = -\partial J(n) / \partial n, \quad J = J^{VT}(n) = -D^{VT}(n) \partial z(n) / \partial n, \quad (8)$$

$$D^{VT}(n) = \sum_{\Delta} \Delta^2 \cdot K_{ij}(n, n+\Delta), \quad z(n) = f(n) / \lambda(n). \\ \lambda(n) = \exp(-E(n) / k_0 T), \quad (9)$$

где $K_{ij}(n, n+\Delta)$ — константа скорости VT -процесса $n \rightarrow n+\Delta$. Аналогичное уравнение (8) справедливо для второй реакции (1), где необходимо наряду с VT -процессами учитывать VV - и VV' -процессы, $J = J^{VT} + J^{VV} + J^{VV'}$. На основе результатов [7] нетрудно записать соответствующие выражения для потоков квантов J^{VV} и $J^{VV'}$. В частности, в зависимости от физических условий в качестве приближенного решения уравнения (8) можно использовать больцмановское ($f_0(n) = \lambda(n)$) или различные квазиравновесные распределения, определяемые из условия $J(n) = 0$. Не ставя сейчас перед собой этой более трудной задачи расчета неравновесной константы скорости в условиях колебательной неравновесности, произведем ее приближенную оценку, справедливую при высоких температурах.

Ввиду сильной зависимости $K_{if}(n, m)$ для эндотермической реакции от $|n-m|$ и более слабой от $n+m$ сумма (7) может быть приближенно вычислена методом Лапласа, что дает для макроскопической константы выражение

$$K_{if}(T) \simeq K_{if}(n_*, m_*), \quad (10)$$

где эффективные квантовые числа n_* , m_* находятся из условия наилучшего приближения суммы по n и m при заданной температуре T .

Аналогично для второй реакции (4) получаем

$$K_{if}(T) \simeq K_{if}(n_*, l_*, k_*, m_*). \quad (11)$$

При этом макроскопический принцип детального баланса, связывающий K_{if} и K_{fi} [8], сводится к приближенному соотношению

$$K_{if}(T) = \exp(-E_0^*/k_0T) K_{fi}(T) \quad (12)$$

с некоторым эффективным дефектом резонанса E_0^* .

Подобную идею приближенного представления макроскопических констант прямых реакций, проходящих не по ступенчатому механизму, можно сформулировать и в терминах эффективных T -операторов перестройки [7]. Разумеется, в области низких температур, где влияние колебательной релаксации существенно, такое приближение является грубым. В этом случае необходимо вычислять сумму (7) с функцией $f(n)$ по уравнению (8), что затрудняет получение простых аналитических оценок.

3. Приближение формулы для сечений перестройки. Теория, основанная на общем представлении амплитуды (3), как показали исследования, дает правильное описание механизмов прямых процессов, проявляющихся в пиках углового распределения при высоких ($v_0/v_i \ll 1$, v_0 — характерная скорость внутреннего движения молекулы) и средних ($v_0/v_i \sim 1$) энергиях [3, 5]. Поэтому в дальнейших приближенных оценках сечений воспользуемся результатами анализа вкладов в интеграл (3) (для первой реакции (1)) от механизмов срыва, подхвата и выбивания [5].

Этот анализ показывает, что для трехчастичного процесса (4) полное сечение рассеяния определяется в основном двумя механизмами. Для средних энергий относительного движения тяжелых частиц в несколько электрон-вольт определяющим является механизм срыва, который характеризуется захватом частицы 3 частицей 1, близко пролетающей около нее, с последующим рассеянием образовавшейся пары приблизительно вперед. Область, когда этот механизм вносит основной вклад, увеличивается в сторону уменьшения энергий, если частица 3 переходит из слабо-связанного состояния в сильно-связанное. Вклад в полное сечение этого механизма определяется в основном интегралом перекрытия волновых функций

$$\sigma_{nm}^c = \frac{\pi}{8} \sqrt{\frac{E_i - E_0}{E_i}} R_c^2 \frac{\gamma_n^2}{p_i^2} \left| \hat{\varphi}_m \cdot \left(\frac{m_3}{M_{13}} \mathbf{p}_i \right) \hat{\varphi}_n(0) \right|^2. \quad (13)$$

Здесь $\hat{\varphi}_{n,m}$ — волновые функции связанных состояний в импульсном представлении; γ_n — параметр связи пары (2, 3) ($\varphi_n \sim \exp(-\gamma_n r)$), R_c — постоянная, пропорциональная приведенной массе системы 1+(2, 3) и зависящая от параметров потенциала взаимодействия. Если использовать в качестве асимптотики потенциала $V_1 \simeq V_{13}(r_1)$ на малых расстояниях выражение Борна — Майера $V_{13}(r_1) \simeq A_{13} \exp(-\alpha_{13} r_1)$, а в качестве действующего потенциала $V_2 \simeq V_{23}(r_2)$ потенциал типа Сюзерленда с параметрами ε_2 , σ_2 (ε_2 — глубина потенциальной ямы, σ_2 — радиус твердой сердцевины), то для R_c имеем выражение

$$R_c = \frac{\mu_1}{4\pi} [A_{13} + \pi (m_2 \omega_2)^{1/2} \varepsilon_2 \sigma_2^3], \quad \mu_1 = \frac{m_1 (m_2 + m_3)}{m_1 + m_2 + m_3}, \quad (14)$$

где m_2 , ω_2 — масса частицы 2 и частота колебаний молекулы (2, 3).

Отметим, что механизм подхвата, заключающийся в выталкивании частицы 3 частицей 1 при ее пролетах на больших расстояниях от силь-

но связанной пары (2, 3), дает для сечения вклад, аналогичный по форме и величине выражению (13). Учитывая неточность определения основных параметров задачи, будем считать этот вклад включенным в выражение (13), которое экспоненциально убывает с ростом энергии. Поэтому для энергий выше 10 эВ для компонент воздуха начинает доминировать механизм выбивания, заключающийся в том, что частица 1 при столкновении, близком к лобовому, выбивает частицу 2 вперед, и образовавшаяся пара (1, 3) рассеивается в заднюю полусферу. Вклад в сечение этого процесса можно приближенно представить в виде

$$\sigma_{nm}^b = \frac{\pi}{4} \frac{M_{13}^2}{m_3^2} \frac{\gamma_n^2 \gamma_m^2}{\gamma^2 p_i^2} \sqrt{\frac{E_i - E_0}{E_i}} N_{nm}, \quad \gamma^2 = \frac{\gamma_n^2 \gamma_m^2}{\gamma_n^2 + \gamma_m^2}, \quad (15)$$

$$N_{nm} = \frac{\mu_1^2}{4m_1^2} \sigma_{12}^2 \left(\frac{\gamma}{2\pi}\right)^3 |\hat{\varphi}_m^*(0) \hat{\varphi}_n(0)|^2 \exp\{-\gamma^2 \sigma_{12}^2\}.$$

где σ_{12} — эффективный радиус взаимодействия частиц 1 и 2. Сечение (15) медленнее (степенным образом) убывает при больших энергиях, однако оценки сечений реакций с участием компонент воздуха (0, N) показывают, что для практических приложений (энергии в несколько электрон-вольт) достаточно ограничиться вычислением сечения по формуле (13).

Нетрудно видеть, что для четырехчастичного процесса (1) механизм срыва состоит в рассеянии частицы 1 почти вперед на паре (3, 2). При этом частица 4 покидает связанное состояние (1, 4), попадая в связанное состояние (3, 4), а ее место занимает частица 2. Этот процесс происходит посредством двухчастичного перехода туннельного типа. Вклад в сечение от такого механизма может достигать больших значений вблизи порога реакции, но быстро (экспоненциально) убывает при увеличении энергии. Изучение фазы подынтегрального выражения (6) по аналогии с первым процессом показывает, что такой механизм эффективен, когда колебательные квантовые числа l и n велики, а m и k малы, т. е. переход происходит из слабосвязанных состояний в сильносвязанные.

Для нахождения аппроксимации сечения этого процесса отметим, что в формуле (13) множители $(1 - E_0/E_i)^{1/2}$, R_c^2 , p_i^2 имеют общую кинематическую природу, а оставшееся выражение аппроксимирует интеграл перекрытия для процесса (1) в рамках механизма срыва. Поэтому формула для сечения четырехчастичного механизма срыва по аналогии с (13) может быть записана в виде

$$\sigma_{in,km}^c = \frac{\pi}{8} \sqrt{\frac{E_i - E_0}{E_i}} R_c^2 \frac{\gamma_n^2 + \gamma_l^2}{p_i^2} J_{in}^{km}(p_i). \quad (16)$$

Константу R_c можно определить теперь следующим образом:

$$R_c \sim \frac{\mu_1}{4\pi} V_1 \Big|_{r_{ij} \rightarrow 0},$$

а для J_{in}^{km} нетрудно получить выражение

$$J_{in}^{km} = \left| \hat{\varphi}_m^* \left(\frac{m_{12} - m_{13}}{m_1} \mathbf{p}_i \right) \hat{\varphi}_k^* \left(\frac{m_{12}}{m_2} \mathbf{p}_i \right) \hat{\varphi}_l \left(\frac{m_{13}}{m_3} \mathbf{p}_i \right) \hat{\varphi}_n(0) \right|^2. \quad (17)$$

Полученные формулы могут служить основой простых параметризаций сечений химических реакций при быстрых столкновениях. Поскольку в разных областях энергии доминируют различные механизмы, аналитические аппроксимации сечений будут также отличаться. Для энергии рассеяния выше порога E_0 до некоторого характерного значения \bar{E} , где вклады (13) и (15) сравниваются, для обеих реакций (1) доминирующим является механизм срыва. Если в формуле (13) использовать для волновых функций связанных состояний осцилляторное приближение, то нетрудно

получить для сечения в этой области энергетическую зависимость вида

$$\sigma_{if}^c = \sqrt{\frac{E_i - E_0}{E_i}} \sigma_{if}^{c*} \exp \left[1 - \frac{E_i}{E_{if}} \right]. \quad (18)$$

Здесь σ_{if}^{c*} — значение сечения в максимуме, которое очевидным образом получается из (13) после выделения из волновой функции $\hat{\phi}_m(p)$ экспоненциального фактора $\exp\{-p^2/2\gamma_m^2\}$; величина $E_{if} = (\gamma_m^2/2\mu_1)(M_{13}/m_3)$ по порядку совпадает со значением энергии в максимуме. Формула (16) приводит к аналогичной зависимости от энергии с соответствующими изменениями σ_{if}^{c*} и E_{if} . Для энергий, превышающих E , сечение определяется формулой (15), которая дает следующую энергетическую зависимость:

$$\sigma_{if}^b = \sqrt{(E_i - E_0)/E_i} \sigma_{if}^{b*} (E_{if}/E_i)^s, \quad (19)$$

где $s \geq 1$ — некоторый параметр ($s=1, 2$ для реакций (1) с участием нейтральных атомов, $s=6$ для ионных реакций перестройки и т.д.). Заметим, что радикал в (19) в рассматриваемой области порядка единицы и может быть отброшен. Формулы (18), (19) следует рассматривать как разумные параметризации сечений перестройки, в которых параметры σ_{if}^* , E_{if} , s можно найти из сравнения с результатами более точных расчетов.

4. Аналитические аппроксимации констант скоростей реакций. Подставляя формулу (13) в выражение для $K_{if}(n, m)$, можно заметить, что зависимость подынтегральной функции от энергии существенно определяется двумя факторами. На нижнем пределе важна функция $(1 - E_0/E_i)^{1/2}$, а на верхнем — поведение подынтегральной функции определяется в основном экспоненциальными множителями. Естественно поэтому все остальные медленно меняющиеся функции энергии вычислить при $E_i = E_0$ и вынести за знак интеграла. Если ввести характерное значение сечения

$$R_{c*}^2 |\hat{\phi}_m(\rho_c E_0^{1/2}) \hat{\phi}_n(0)|^2 = \sigma_{if}^{c*}$$

и сделать замену переменных

$$\Theta = E_i/k_0 T - \Theta_*, \quad \Theta_* = E_0/k_0 T,$$

то константу скорости можно представить в форме

$$K_{if} = v \cdot \sigma_{if}^{c*} \Theta_*^{1/2} I(\Theta) \exp(-\Theta), \quad (20)$$

где $v = \pi^{1/2} 2^{-1/2} \mu_1^{-1/2} \left(\frac{\mu_1}{m_1}\right)^2 \gamma_n^2 E_0^{-1/2}$.

$$I(\Theta) = \int_0^\infty d\Theta \left(\frac{\Theta}{\Theta + \Theta_*} \right)^{1/2} \exp\{-q_c(\Theta) \Theta\}, \quad (21)$$

$$q_c(\Theta) = 1 + \rho_c^2 E_0 / (2\gamma_m^2 \Theta).$$

Интеграл (21) выражается через функцию Уиттекера W

$$I(\Theta) = q_c \exp\left\{\frac{1}{2} q_c \Theta_*\right\} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) W_{-1/2, 1/2}(q_c \Theta_*). \quad (22)$$

Рассмотрим различные предельные случаи для формулы (22). Используя асимптотику функции Уиттекера при $\Theta_* \gg 1$, получаем предел константы скорости при низких температурах

$$K_{if} = \sqrt{\pi}/2 \cdot v \cdot \sigma_{if}^{c*} (q_c(\Theta_*))^{-1/2} \exp(-\Theta_*), \quad \Theta_* \gg 1. \quad (23)$$

Поскольку при $\Theta_* \rightarrow \infty$ $q_c \rightarrow 1$, в пределе низких температур получаем закон Аррениуса

$$K_{if} = \sqrt{\pi}/2 \cdot k_* \exp(-\Theta_*), \quad k_* = v \cdot \sigma_{if}^{c*}. \quad (24)$$

Для получения асимптотики при малых Θ , удобно воспользоваться рекуррентными соотношениями для функции Уиттекера

$$W_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}(z) = z^{-\frac{1}{2}}(W_{0,0}(z) - \frac{1}{2}W_{-1,0}(z))$$

и разложить каждую из функций справа в ряды по степеням аргумента. Ограничиваясь двумя первыми членами разложения, получаем

$$K_{ij} = k \cdot \Theta^{\frac{1}{2}} [0,51 - 0,38 \ln(q_c \Theta) + 0,18 q_c \Theta] q_c \exp(-\Theta), \quad \Theta \ll 1. \quad (25)$$

Следует отметить, что при $\Theta \rightarrow 0$ произведение $q_c \Theta$ стремится к постоянному пределу, равному по порядку величины отношению дефекта резонанса к энергии высоковозбужденного уровня. Поэтому выражение в скобках в (25) также стремится к константе в пределе больших температур, и закона Аррениуса уже не получается. Простейшая интерполяционная формула, которая позволяет аппроксимировать константу скорости реакций в более широком диапазоне температур, имеет вид

$$K_{ij} = k \cdot q_c(\Theta) \Theta^{\frac{1}{2}} B(\Theta) \exp(-\Theta),$$

$$B(\Theta) = L(\Theta) / \left(1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \Theta^{\frac{1}{2}} q_c^{\frac{1}{2}}(\Theta) L(\Theta) \right), \quad (26)$$

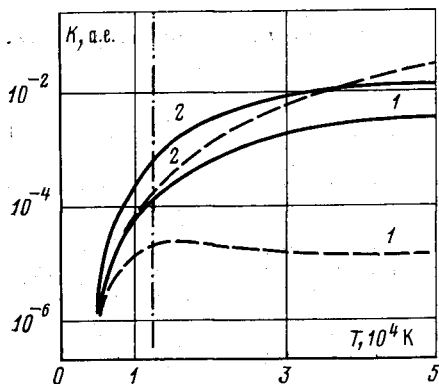
$$L(\Theta) = 0,51 - 0,38 \ln(q_c \Theta) + 0,18 q_c \Theta.$$

Отметим, что, например, для компонент воздуха даже при температурах $5 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^4$ K, когда $\Theta \ll 1$, все еще $q_c \approx 1$. Зависимость $q_c \approx \Theta^{-1}$ начинает сказываться при температурах значительно более высоких, не представляющих практического интереса. Поэтому в приложениях можно использовать значительно более простой вариант интерполяционной формулы (26) при $q_c(\Theta) \approx 1$.

Остановимся кратко на приближенной оценке макроскопической константы скорости химической реакции при высоких температурах на основе соотношения (10). Отметим, что при выполнении суммирования по квантовым числам по методу Лапласа в константе скорости химической реакции появляются два сорта зависимости от температуры: одна — более сильная, происходящая от интегрирования в формуле (7), а другая — слабая, появляющаяся вследствие зависимости от температуры квантовых чисел l , m . Важно, что основная зависимость от температуры макроскопической константы скорости может быть установлена на основе формулы (26) без вычисления суммы в (7).

Поскольку параметры, определяющие скорость убывания сечения с увеличением энергии, при больших энергиях практически не зависят от квантовых чисел, они могут быть взяты на основе расчета для перехода между основными состояниями молекул. При этом в качестве E_0 можно подставить соответствующую энергию активации. Величина $\sigma_{ij}^{c,b*}$ может быть оценена по величинам максимума сечения для нескольких первых колебательных квантовых чисел. Для простоты можно учитывать только сферически симметричные состояния, вводя соответствующие статистические веса. В качестве иллюстрации такого подхода рассмотрена реакция $O + N_2 \rightleftharpoons ON + N$. Сечения перестройки для такого процесса в модели дышащих сфер вычислялись ранее в работе [5]. Обработка этих расчетов по описанной методике позволяет ввести эффективные параметры и рассчитать константу скорости по формуле (26) (см. рисунок, кривая 1). Там же проведено непосредственное продолжение в область высоких температур экспериментальной зависимости (кривая 2) [2]. Обе кривые хорошо совпадают в области $T \leq 10^4$ K, где проводился эксперимент. (Штрихпунктиром на рисунке отмечена граница между имеющейся экспериментальной зависимостью и ее продолжением в область более высоких температур, как это иногда делается в газодинамических исследованиях высокотемпературных явлений). При $T \sim 2 \cdot 10^4$ K отличия становятся более заметными, т. е.

рассчитанная кривая лежит ниже экстраполяционной экспериментальной кривой. Вообще говоря, формула (26) с условием $q_c(\Theta) \approx 1$ дает зависимость от температуры, если известны значения двух параметров — энергии активации E_0 и константы в законе Аррениуса k_0 . Для определения последних удобно использовать эксперименты при более низких температурах, когда справедлива асимптотика (24). Заметим, однако, что область температур, на которую возможна такая экстраполяция, ограничена условием $q_c \approx 1$. Последнее условие, впрочем, не слишком ограничительно. В качестве примера на рисунке рассмотрено продолжение по такой методике константы скорости реакции $O_2 + N_2 \rightleftharpoons NO + NO$. Сравнение теоретического расчета по формуле (26)



Константы скорости реакций $O + N_2 \rightleftharpoons ON + N$ (сплошные кривые) и $O_2 + N_2 \rightleftharpoons NO + NO$ (пунктир): 1 — теоретическая зависимость, 2 — экстраполяция в область высоких температур экспериментальной зависимости [2]

констант в область высоких температур надо подходить с осторожностью. Существующее мнение, что экспериментальные формулы для констант скоростей в воздухе по порядку величины справедливы вплоть до температур $2-3 \cdot 10^4$ К, по-видимому, нельзя считать справедливым.

Таким образом, эйкональное приближение позволяет сравнительно просто оценить вклады различных механизмов прямых реакций в сечения и константы скорости химических реакций при высоких температурах. Очевидно, что по необходимости исходные формулировки позволяют уточнять эти результаты, выявлять более тонкие зависимости, а также рассматривать процессы с участием более сложных молекул.

Ленинградский государственный университет

Поступила в редакцию
1.XII.1982

ЛИТЕРАТУРА

1. Present R. D. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, N 2, p. 747.
2. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965.
3. Богданов А. В., Дубровский Г. В. Теор. и матем. физ., 1972, т. 13, № 1, с. 88.
4. Dubrovsky G., Bogdanov A., Fischer-Hjalmaris I. Chem. Phys., 1975, v. 7, p. 405.
5. Дубровский Г. В., Богданов А. В., Фишер-Ялмарш И. ЖЭТФ, 1979, т. 77, № 3, с. 872.
6. Ньютон Р. Теория рассеяния волн и частиц. М.: Мир, 1969.
7. Дубровский Г. В. ЖТФ, 1982, т. 52, № 10, с. 1927.
8. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970.