

**СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ
В БИНАРНОЙ РЕАГИРУЮЩЕЙ СМЕСИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗОВ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ РЕЗОНАНСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Г. З. Каланов, А. И. Осипов, В. Я. Панченко

(Москва)

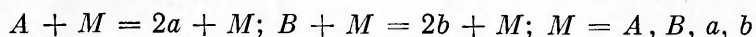
В настоящее время большое внимание привлекает к себе вопрос о конечном состоянии молекулярных газовых систем, возникающем при стационарном внешнем воздействии. Это связано прежде всего с интенсивными исследованиями свойств молекулярных газовых лазеров, а также лазерного инициирования химических реакций и разделения изотопов.

В [1, 2] теоретически показана возможность эффективного смещения химического равновесия в реакции «диссоциация — трехчастичная рекомбинация», инициируемой в однокомпонентном газе резонансным лазерным излучением.

Цель данной работы — анализ смещения химического равновесия в бинарной смеси молекулярных газов в зависимости от интенсивности и характера лазерной накачки.

Известно [3], что константа равновесия химической реакции может быть выражена через константы диссоциационного равновесия молекул, участвующих в реакции. Это обстоятельство позволяет свести задачу к вычислению констант диссоциационного равновесия.

1. Рассмотрим двухкомпонентную систему молекул сортов A и B . Пусть излучение эффективно поглощается лишь молекулами A . Воздействие резонансного лазерного излучения на такую бинарную смесь будем описывать в рамках модели, которая ранее использовалась [4] при нахождении распределения молекул по колебательным уровням и среднего запаса колебательных квантов. Для анализа смещения химического равновесия наибольший интерес представляет конечная (стационарная) стадия реакции «диссоциация — трехчастичная рекомбинация», на которой существенна рекомбинация атомов-продуктов реакции. На этой стадии для рассматриваемых реакций



концентрации продуктов и реагентов в условиях равновесия (т. е. в отсутствие накачки) связаны законом действующих масс:

$$(N_a^{(0)})^2/N_A^{(0)} = \kappa_A^{(0)}, (N_b^{(0)})^2/N_B^{(0)} = \kappa_B^{(0)},$$

где $N^{(0)}$ — равновесные значения концентраций; $\kappa^{(0)}$ — константы химического равновесия (индексы A, B относятся к молекулам, а индексы a, b — к атомам-продуктам).

Поглощение лазерного излучения смещает химическое равновесие, т. е. изменяет константы химического равновесия. В стационарном состоянии заселенность последнего дискретного колебательного уровня в рассматриваемом случае находится в детальном равновесии с числом ато-

мов-продуктов реакции. Поэтому в соответствии с введенной в [4] моделью будем иметь

$$P_{\mu d}x_{\mu} - P_{d\mu}N_a^2 = 0, P_{\nu d}y_{\nu} - P_{d\nu}N_b^2 = 0,$$

где x_{μ} и y_{ν} — заселенности граничных уровней μ и ν молекул A и B ; $P_{\mu d}$ и $P_{d\mu}$ ($P_{\nu d}$ и $P_{d\nu}$) — соответственно число столкновений в единицу времени (при единичной концентрации молекул и атомов), переводящих молекулу с граничного уровня μ (ν) в непрерывный спектр и обратно. Отсюда следуют уравнения для констант смещенного химического равновесия:

$$(1.1) \quad \kappa_A \equiv \frac{N_a^2}{N_A} = \frac{P_{\mu d}}{P_{d\mu}} \frac{x_{\mu}}{N_A}, \quad \kappa_B \equiv \frac{N_b^2}{N_B} = \frac{P_{\nu d}}{P_{d\nu}} \frac{y_{\nu}}{N_B}.$$

Принимая во внимание, что отношения вероятностей $P_{\mu d}/P_{d\mu}$ и $P_{\nu d}/P_{d\nu}$ являются функцией только температуры T , в отсутствие накачки из (1.1) получаем

$$(1.2) \quad \kappa_A^{(0)} = \frac{P_{\mu d}}{P_{d\mu}} \frac{x_{\mu}^{(0)}}{N_A^{(0)}}, \quad \kappa_B^{(0)} = \frac{P_{\nu d}}{P_{d\nu}} \frac{y_{\nu}^{(0)}}{N_B^{(0)}},$$

где

$$x_{\mu}^{(0)} = N_A^{(0)} (1 - e^{-\theta_A}) e^{-\mu\theta_A}, \quad y_{\nu}^{(0)} = N_B^{(0)} (1 - e^{-\theta_B}) e^{-\nu\theta_B}$$

равновесные (больцмановские) заселенности граничных уровней; $\theta_A = \hbar\omega_A/kT$, $\theta_B = \hbar\omega_B/kT$; ω_A и ω_B — частоты осцилляторов A и B . В дальнейшем газовая температура считается постоянной, т. е. не зависящей от интенсивности накачки.

С учетом (1.2) соотношения (1.1) можно представить в виде

$$(1.3) \quad \kappa_A = \kappa_A^{(0)} \frac{x_{\mu}}{N_A} \left(\frac{x_{\mu}^{(0)}}{N_A^{(0)}} \right)^{-1}, \quad \kappa_B = \kappa_B^{(0)} \frac{y_{\nu}}{N_B} \left(\frac{y_{\nu}^{(0)}}{N_B^{(0)}} \right)^{-1}.$$

При выводе (1.3) считалось, что реакция изотопного обмена идет медленнее реакции диссоциации, стимулированной лазерным излучением. Подставляя в (1.3) выражения для x_{μ} , y_{ν} , полученные в работе [4], в случае многоквантовой оптической накачки будем иметь:

$$(1.4) \quad \frac{\kappa_A}{\kappa_A^{(0)}} = F_k \xi_A^{\mu} \frac{e^{\mu\theta_A}}{1 - e^{-\theta_A}}, \quad \frac{\kappa_B}{\kappa_B^{(0)}} = G \xi_B^{\nu} \frac{e^{\nu\theta_B}}{1 - e^{-\theta_B}},$$

где

$$F_k = \frac{x_0}{N_A} \frac{1 + \frac{W_{k0}}{D_1} \frac{1}{\xi_A^k} \sum_{r=1}^k \frac{1}{r} \xi_A^{k-r}}{1 + \frac{W_{k0}}{D_1} \sum_{r=1}^k \frac{1}{r} \xi_A^{k-r}};$$

$$G = 1 \left/ \sum_{n=0}^{\nu} \xi_B^n; \xi_A = C_1/D_1; \right.$$

$$C_1 = P_{10}(A) e^{-\theta_A} + N_A Q_{10}^{0i}(AA) \alpha_A + N_B Q_{10}^{0i}(AB) e^{\Delta} \alpha_B;$$

$$D_1 = P_{10}(A) + N_A Q_{10}^{0i}(AA) (1 + \alpha_A) + N_B Q_{10}^{0i}(AB) (1 + \alpha_B);$$

$$\xi_B = C_2/D_2;$$

$$C_2 = P_{10}(B) e^{-\theta_B} + N_B Q_{10}^{0i}(BB) \alpha_B + N_A Q_{10}^{0i}(AB) \alpha_A;$$

$$D_2 = P_{10}(B) + N_B Q_{10}^{01}(BB)(1 + \alpha_B) + N_A Q_{10}^{01}(AB) e^\Delta (1 + \alpha_A);$$

$$\varpi_0 = N_A \left(1 + \frac{W_{k0}}{D_1} \sum_{r=1}^k \frac{1}{r} \xi^{h-r} \right) \left\{ \sum_{n=0}^{\mu} \xi_A^n + \frac{W_{k0}}{D_1} \left[\sum_{r=1}^k \frac{1}{r} \xi_A^{k-r} + \right. \right.$$

$$\left. \left. + (1 - \xi_A^k) \sum_{n=1}^k \sum_{r=1}^n \frac{1}{r} \xi_A^{n-r} + \sum_{n=k+1}^{\mu} \sum_{r=1}^k \frac{1}{r} \xi_A^{n-r} + \sum_{n=1}^k \sum_{r=1}^k \frac{1}{r} \xi_A^{n+k-r} \right] \right\}^{-1}.$$

Здесь $W_{k0} = W_{0k}$ — вероятности многоквантовых колебательных переходов $0 \rightarrow k$, вызванных лазерной накачкой; $P_{10}(A)$ и $P_{10}(B)$ — вероятности (в с^{-1}) $V - T$ -процессов, причем $P_{10}(A) = \sum_{\beta} N_{\beta} P_{10}(A\beta)$, $P_{10}(B) = \sum_{\beta} N_{\beta} P_{10}(B\beta)$, а N_{β} — число частиц сорта β в единице объема (индексы $\beta = a, b$ относятся к концентрации атомов-продуктов, а индексы $\hat{\beta} = A, B$ — к концентрации молекул сортов A и B); $P_{10}(AA)$, $Q_{10}^{01}(AA)$, $Q_{10}^{01}(AB)$ — соответственно вероятности одноквантовых процессов колебательно-поступательного обмена энергией ($V - T$ -процесс), колебательно-колебательного обмена энергией внутри ($V - V$ -процесс) и между ($V - V'$ -процесс) компонентами, отнесенные к единице времени и единичной концентрации партнеров по столкновению; $\alpha_A = \sum_{n=0}^{\mu} n x_n / N_A$ и $\alpha_B = \sum_{n=0}^{\nu} n y_n / N_B$ — числа колебательных квантов молекул A и B (выражения для α_A , α_B получены в [4]).

В предельных случаях $\xi_A, \xi_B \ll 1$ и $\xi_A, \xi_B \leq 1$ функции F_k, G принимают простой вид

$$(1.5) \quad F_k = \frac{1 + \frac{W_{k0}}{D_1} \frac{1}{k} \frac{1}{\xi_A^k}}{1 + \frac{W_{k0}}{D_1} \left(\frac{1}{k} + \sum_{r=1}^k \frac{1}{r} \right)}, \quad G = 1, \quad \xi_A, \xi_B \ll 1;$$

$$F_k (1 - \xi_A) \frac{1 + \frac{W_{k0}}{D_1} \frac{1}{\xi_A^k} \sum_{r=1}^k \frac{1}{r}}{1 + \frac{W_{k0}}{D_1} \xi_A \sum_{r=1}^k \frac{1}{r}}, \quad G = 1 - \xi_B, \quad \xi_A, \xi_B \leq 1.$$

В частных случаях, когда $N_A, N_B \gg N_a, N_b$ (т. е. $N_A \approx N_A^0, N_B \approx N_B^0$) и $N_a, N_b \gg N_A, N_B$ (т. е. $N_a \approx 2N_A^0, N_b \approx 2N_B^0$), функции F_k и G не зависят от концентраций N_A, N_B, N_a, N_b и, следовательно, (1.4) дает явный вид зависимости констант смещенного химического равновесия от вероятности оптической накачки. В указанных случаях из (1.1) можно получить также явные выражения для концентраций

$$(1.6) \quad N_A, N_B \gg N_a, N_b: N_a = \sqrt{N_A^0 \kappa_A}, \quad N_b = \sqrt{N_B^0 \kappa_B};$$

$$N_a, N_b \gg N_A, N_B: N_A = 4(N_A^0)^2 / \kappa_A, \quad N_B = 4(N_B^0)^2 / \kappa_B.$$

Таким образом, из вышеприведенных формул видно, что смещение химического равновесия обусловлено отклонением заселенности граничного колебательного уровня от равновесного значения. Это связано с на-

личием оптической накачки, которая приводит к искажению больцмановского распределения на уровнях $0 \leq n \leq k$ молекул компоненты A и повышению колебательных температур обеих компонент.

На фиг. 1 представлена зависимость $\kappa_A/\kappa_A^{(0)}$ от безразмерной вероятности оптической накачки $W_{h0}/N_A^0 Q_{10}^{01}(AA)$, рассчитанная по формулам (1.4), (1.5) (кривая 1 представляет однокомпонентную систему, 2—4 относятся к значениям $N_B^0/N_A^0 = 1; 10^2; 10^4; k = 1$). В расчетах использовались следующие значения молекулярных параметров: $P_{10}(AA) \approx P_{10}(BB) \approx P_{10}(AB)$; $Q_{10}^{01}(AA) \approx Q_{10}^{01}(BB) \approx Q_{10}^{01}(AB)$; $Q_{10}^{01}(AA)/P_{10}(AA) = 10^5$; $P_{10}(Aa) \approx P_{10}(Ab) \approx P_{10}(Ba)$; $Q_{10}^{01}(AA)/P_{10}(Aa) = 2 \cdot 10^3$; $\mu = \nu = 25$; $\hbar\omega_A = 2359,6 \text{ см}^{-1}$; $\Delta = -0,1$; $T = 300 \text{ К}$. Указанные молекулярные параметры соответствуют смеси изотопных молекул $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ (сорт A) и $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ (сорт B). Из фиг. 1 видно, что с увеличением интенсивности накачки величина $\kappa_A/\kappa_A^{(0)}$ круто растет и при интенсивностях, обеспечивающих выполнение условия $W_{h0} \geq N_A^0 Q_{10}^{01}(AA)(1 + \alpha_A) + N_B^0 Q_{10}^{01}(AB)(1 + \alpha_B)$, достигает насыщения.

Используя указанные выше молекулярные параметры, оценим предельно достижимые концентрации атомов-продуктов. В режиме насыщения $\kappa_A/\kappa_A^{(0)} \approx 10^{11} \text{ см}^{-3}$. При $N_A^0 \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $T \approx 300 \text{ К}$ и $\kappa_A^{(0)} \approx 7 \cdot 10^{-99} \text{ см}^{-3}$ [5], как следует из (1.6), максимальная концентрация атомов $N_a \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Отметим, что в отсутствие лазерного излучения (при прочих равных условиях) $N_a \approx 10^{-41} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, приведенная оценка свидетельствует о возможности получения достаточно высоких концентраций свободных атомов при стационарном селективном возбуждении молекулярных колебаний атомов.

2. Показанная выше возможность эффективного смещения химического равновесия в бинарной смеси позволяет проанализировать интересный вопрос о разделении изотопов в стационарном режиме реакции «диссоциация — трехчастичная рекомбинация». Мерой эффективности разделения в данном случае может служить величина

$$(2.1) \quad \gamma = \frac{\kappa_A/\kappa_A^{(0)}}{\kappa_B/\kappa_B^{(0)}} - 1,$$

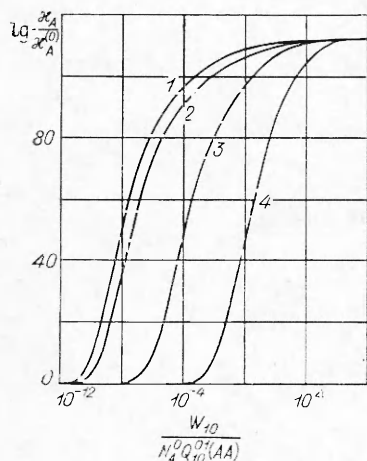
связанная с общепринятым коэффициентом разделения по продуктам [6]

$$\gamma^* = \frac{N_a/N_b}{N_A^0/N_B^0} - 1$$

соотношением

$$\gamma^* = \sqrt{(\gamma + 1) \frac{N_B^0}{N_A^0} e^{\mu\Delta}},$$

где $\Delta = \theta_B - \theta_A$.



Ф и г. 1

Проанализируем поведение γ в предельном случае $N_A, N_B \gg N_a, N_b$. В этом случае выражение (2.1) примет форму

$$(2.2) \quad \gamma = F_k \left(\frac{\xi_A}{\xi_B} \right)^\mu e^{-\mu\Delta} - 1,$$

где F_k дается выражением (1.5). Из (1.5), (2.2) следует, что при $W_{k0} = 0$ $\gamma = 0$. Зависимость γ от W_{k0} определяется в основном функцией F_k (величины ξ_A и ξ_B одного порядка). При $W_{k0}/D_1 \gg 1$ функция F_k принимает постоянное значение

$$F_k = \frac{1}{1 + k \sum_{r=1}^k \frac{1}{r}} \frac{1}{\xi_A^k}, \quad \xi_A \ll 1;$$

$$F_k = \frac{1 - \xi_A}{\xi_A} \frac{1}{\xi_A^k}, \quad \xi_A \leq 1,$$

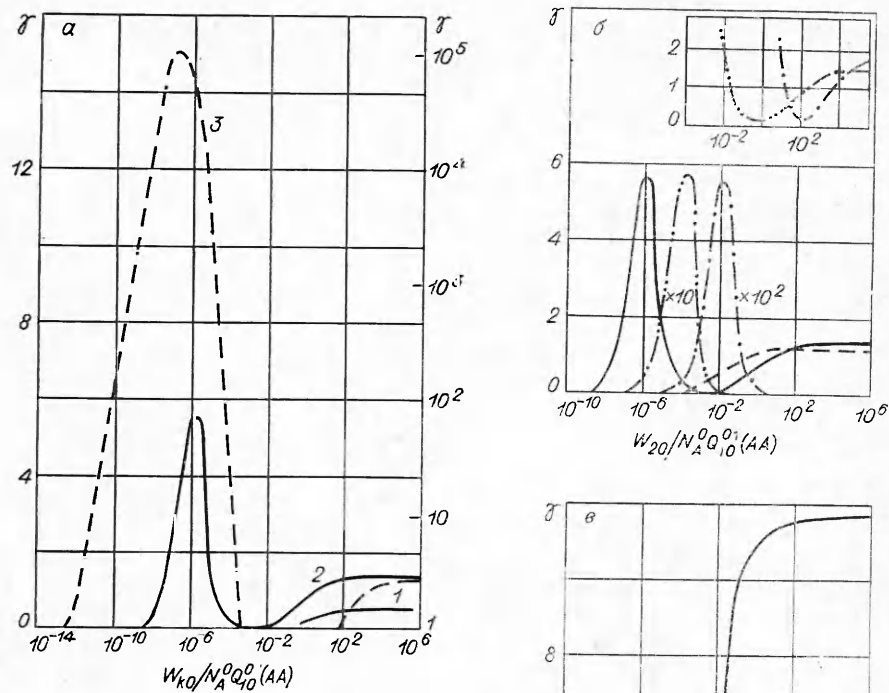
и, следовательно, $\gamma > 0$. Из (1.5) видно, что в области слабых накачек ($W_{k0}/D_1 \ll 1$) функция F_k имеет максимум при $k > 1$.

В качестве примера на фиг. 2, *a* — *в* представлена зависимость γ от интенсивности лазерного излучения, рассчитанная по формулам (1.5), (2.2) (*a* — кривые 1, 2 (левая шкала) и 3 (правая шкала) соответствуют $k = 1, 2, 3$ и $N_B^0/N_A^0 = 10^2$; *б* — сплошная кривая соответствует $N_B^0/N_A^0 = 10^{-4}$, штриховая $N_B^0/N_A^0 = 10^2$, штрихпунктирная $N_B^0/N_A^0 = 10^3$ (построена в масштабе 1 : 10), штриховая с двумя точками $N_B^0/N_A^0 = 10^4$ (построена в масштабе 1 : 100), все кривые соответствуют $k = 2$; *в* — кривые 1—3 относятся к значениям $N_B^0/N_A^0 = 1; 10^4; 10^6$; $k = 1$). Как видно из фиг. 2, *a, б*, поведение γ имеет немонотонный характер: при $W_{k0}/D_1 \ll 1$, начиная с некоторого значения накачки, γ круто растет от нуля, достигает максимума, а затем падает. Отсюда следует, что в отличие от выводов работы [7] принципиально возможно достижение заметных значений γ в стационарном режиме.

Физическое объяснение заключается в следующем. С увеличением W_{k0} от нуля больцмановская функция распределения молекул сорта *A* на уровнях $0 \leq n \leq k$ искажается вследствие переброса молекул с уровня $n = 0$ на уровень $n = k$ лазерным излучением. Искажение распределения приводит к увеличению заселенности уровней $n > k$, а следовательно, к смещению химического равновесия и росту γ . Дальнейшее увеличение W_{k0} вызывает повышение колебательной температуры, что приводит к уменьшению вклада искажения функции распределения в относительную заселенность граничного уровня x_n/N_A . По мере дальнейшего увеличения W_{k0} γ снова растет и достигает режима насыщения. Рост на этом участке связан с преимущественным разогревом осцилляторов сорта *A*.

Из фиг. 2, *a, б* также следует, что величина γ существенно зависит от характера накачки (одно-, двух-, трехквантовая накачка): с ростом k искажение функции распределения, а следовательно, и значение γ увеличивается.

Влияние отношения концентраций N_B^0/N_A^0 на величину и положение максимумов кривых показано на фиг. 2, *б, в*. Усиливающаяся с ростом N_B^0/N_A^0 диссипация и перекачка колебательной энергии из системы *A* в систему *B* обуславливает сдвиг кривых вправо. Из приведенных фигур также видно, что разбавление газа *A* газом *B* позволяет добиваться сильного искажения больцмановской функции распределения (следовательно, достижения больших γ) лазерным излучением даже при $k = 1$.



Ф и г. 2

Таким образом, как показали проведенные расчеты, наличие оптической накачки приводит к значительному смещению химического равновесия в рассматриваемой двухкомпонентной системе и допускает принципиальную возможность разделения изотопов на стационарной стадии реакции «диссоциация — трехчастичная рекомбинация».

Авторы выражают благодарность Б. Ф. Гордицеу за многочисленные обсуждения полученных результатов, а также Р. В. Хохлову и П. К. Хабибуллаеву за поддержку и внимание к работе.

Поступила 20 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Панченко В. Я., Хохлов Р. В. Диссоциация многоатомных молекул в поле лазерного излучения. — В кн.: Тезисы докладов, представленных на VII Всесоюзную конференцию по когерентной и нелинейной оптике. М., изд. Моск. ун-та, 1974.
2. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Панченко В. Я. О кинетике процесса «диссоциация — трехчастичная рекомбинация», инициируемого лазерным ИК-излучением. — В кн.: Тезисы докладов на II Всесоюзном совещании по фотохимии. М., изд. Моск. ун-та, 1974; Смещение химического равновесия в поле резонансного лазерного ИК-излучения. — ПМТФ, 1976, № 1, с. 10.
3. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М., «Наука», 1975.

4. Каланов Т. З., Осипов А. И., Панченко В. Я. О распределении колебательной энергии в бинарной реагирующей смеси молекулярных газов в поле резонансного лазерного излучения. — ПМТФ, 1977, № 4.
5. Кубо Р. Статистическая механика. М., «Мир», 1967.
6. Петерсон Э., Уайтмер Р. Химия в атомной технологии. М., Атомиздат, 1967.
7. Кудрин Л. П., Михайлова Ю. В. Кинетика возбуждения молекулярных газов лазерным излучением. — ЖЭТФ, 1975, т. 68, вып. 6, с. 2095.

УДК 539.196.5

УСЛОВИЯ ПРИМЕНИМОСТИ ДИФFUЗИОННОГО ОПИСАНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ПОСТУПАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

М. Н. Сафарян

(Москва)

Описание колебательной релаксации методами классической статистики и механики имеет ряд преимуществ, главное из которых, по-видимому, состоит в возможности использования вместо большого числа уравнений баланса на отдельных уровнях одного кинетического уравнения для функции распределения по колебательной энергии, а в ряде случаев и в возможности более общего и наглядного учета различных факторов, характеризующих внутри- и межмолекулярное взаимодействие. Вариантом классической теории колебательной релаксации при слабом взаимодействии молекул с газом является диффузионная теория, в которой кинетическим уравнением служит диффузионное уравнение фоккер-планковского типа. В частности, в рамках этой теории на основе решения диффузионного уравнения из [1] было проведено детальное исследование влияния ангармоничности при различных значениях параметра адабатичности ξ_0 на кинетические характеристики процесса [2]; ранее [3] в диффузионном приближении рассматривалась колебательная релаксация в среде легкого инертного газа (для гармонических и ангармонических осцилляторов), что, как показано в [1], соответствует релаксации при неадиабатическом взаимодействии с термостатом ($\xi_0 \rightarrow 0$).

Возможность описания колебательной кинетики в рамках диффузионной теории содержит в себе два принципиальных вопроса: 1) о возможности аппроксимации кинетического уравнения для классических осцилляторов уравнением фоккер-планковского типа, 2) о возможности описания классическими методами релаксации квантовых осцилляторов либо соответствия результатов классической и квантовой теории релаксации при слабом взаимодействии молекул со средой. В данной работе рассматривается первый из этих вопросов.

1. Общий вид условий. Согласно [4], линейное интегро-дифференциальное уравнение, которое принимается за исходное в теории релаксации молекул в среде частиц термостата, в пренебрежении влиянием границ приводится к дифференциальному уравнению $2n$ -го порядка в дивергентной форме

$$(1.1) \quad \partial f / \partial t = -\operatorname{div} j;$$

$$(1.2) \quad -j = \frac{1}{2} B_2 f^0 \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} + \sum_{n=2} \left\{ \frac{1}{(2n)!} B_{2n} f^0 \frac{\partial^{2n-1} \varphi}{\partial \varepsilon^{2n-1}} + \sum_{m=1}^{n-1} D_{n,2m} \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{d^{2m-1}}{d\varepsilon^{2m-1}} (B_{2n} f^0) \frac{\partial^{2n-2m} \varphi}{\partial \varepsilon^{2n-2m}} - \frac{d^{2m}}{d\varepsilon^{2m}} (B_{2m} f^0) \frac{\partial^{2n-2m-1} \varphi}{\partial \varepsilon^{2n-2m-1}} \right) \right\} \equiv \sum_{n=1} j_n,$$

где $f(\varepsilon, t)$ — функция распределения по колебательной энергии ε ; $f^0(\varepsilon)$ — ее равновесное значение при $t \rightarrow \infty$; $\varphi = f/f^0$; B_{2n} — моменты перехода