

СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В ПОЛЕ РЕЗОНАНСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ

Б. Ф. Гордигиц, А. И. Осипов, В. Я. Панченко

(Москва)

Определяется степень смещения химического равновесия в реакциях диссоциация — трехчастичная рекомбинация при воздействии лазерного излучения на выделенную колебательную степень свободы молекул. Получены зависимости «колебательной температуры» и константы химического равновесия от вероятности возбуждения колебаний.

В [1—10] показана принципиальная возможность изменения скорости химической реакции при поглощении молекулярным газом инфракрасного лазерного излучения. Изменение скоростей химических реакций с неизбежностью приводит к смещению химического равновесия в поле резонансного лазерного излучения.

Впервые вопрос о смещении химического равновесия был рассмотрен в [11] на примере реакции диссоциации в системе с немаксвелловским распределением скоростей, возникающим под действием источника быстрых частиц, приводящего к «разогреву» колебаний.

Для системы обрезанных гармонических осцилляторов определяется «константа смещенного химического равновесия» $\kappa(T, \theta_v) = \frac{N_A^2}{N_M}$, соответствующая стационарному состоянию реакции диссоциация — трехчастичная рекомбинация, протекающей при резонансном воздействии лазерного излучения на колебательные уровни 0 и 1 с вероятностями поглощения W_{01} и испускания W_{10} ($W_{01} \approx W_{10}$) (N_M и N_A — плотности числа молекул и атомов — продуктов реакции в конечном стационарном состоянии). При динамическом равновесии диссоциации и рекомбинации уравнения для колебательной температуры T_v и концентраций N_M и N_A имеют вид*

$$(1) \quad (\alpha - \alpha_T) / \tau_{vt} = W_{10}(y_0 - y_1);$$

$$2N_M + N_A = N_0 = \text{const};$$

$$N_A^2 / N_M = \kappa(T, \theta_v) = \kappa(T) (1 - e^{-\theta_v}) (1 - e^{-\theta_T}) e^{m(\theta_v - \theta_T)},$$

где $\theta_v = \frac{h\nu}{kT_v}$, $\theta_T = \frac{h\nu}{kT}$, ν — частота молекулярных колебаний; T — температура поступательных степеней свободы, которая считается постоянной; α_T , α — запасы колебательных квантов, соответствующие температурам T и T_v ; y_0 , y_1 — относительные заселенности колебательных уровней 0 и 1; $\kappa(T)$ — константа химического равновесия в отсутствие лазерного излучения; m — номер граничного дискретного уровня ($m \gg 1$).

Время релаксации τ_{vt} , входящее в (1), зависит от N_M и N_A

$$\tau_{vt}^{-1} = (1 - e^{-\theta_T}) (N_M P_{10}^M + N_A P_{10}^A),$$

* Поскольку на уровнях 0,1 колебательная функция распределения искажена оптической накачкой, связь α и T_v (в общем случае) более сложная, чем для бальмановского распределения, которое имеет место для уровней выше первого [1, 7.]

где P_{10}^M и P_{10}^A — число колебательных переходов $1 \rightarrow 0$ в единицу времени при столкновениях одной молекулы с молекулами или атомами, отнесенное к единичной концентрации партнеров по столкновению. Обычно $P_{10}^A \gg P_{10}^M$, следовательно, характер колебательной релаксации будет меняться с увеличением степени диссоциации газа.

Для иллюстрации рассмотрим сначала режим оптической накачки, далекий от насыщения (условие $W_{10} \ll N_M Q_{10}$, где Q_{10} — вероятность в единицу времени колебательно-колебательных переходов $0 \rightarrow 1$; $1 \rightarrow 0$ при столкновении двух молекул в нулевом и первом колебательных состояниях, отнесенная к одной частице и единичной концентрации партнеров по столкновению). В этом случае при выполнении условия $\theta_v \gg 1$ получаем при $N_A P_{10}^A \ll N_M P_{10}^M$

$$(2) \quad \theta_v \approx \theta_T - \ln \left(1 + \frac{2e^{\theta_T} W_{10}}{N_c P_{10}^M} \right); \quad \kappa(T, \theta_v) \approx \left(1 + \frac{2e^{\theta_T} W_{10}}{N_c P_{10}^M} \right)^m;$$

при $N_A P_{10}^A \gg N_M P_{10}^M$, $N_A \ll N_M$

$$(3) \quad \theta_v \approx \frac{2}{2+m} \ln \left\{ W_{10}^{-1} \left[\frac{\kappa(T) e^{m\theta_T}}{2N_0} \right]^{1/2} \right\};$$

$$\frac{\kappa(T, \theta_v)}{\kappa(T)} \approx e^{m\theta_T} W_{10}^{\frac{2m}{2+m}} \left(\frac{\kappa(T)}{N_0} e^{m\theta_T} \right)^{-\frac{m}{2+m}};$$

при $N_A P_{10}^A \gg N_M P_{10}^M$; $N_A \gg N_M$

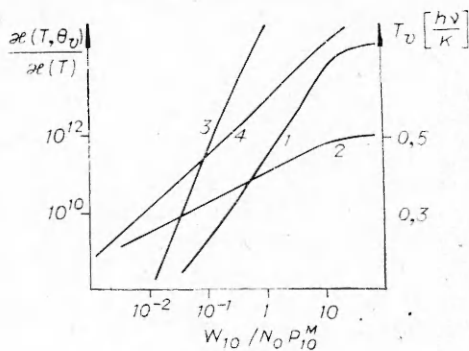
$$(4) \quad \theta_v \approx \theta_T - \ln \left(1 + \frac{e^{\theta_T} W_{10}}{N_0 P_{10}^A} \right); \quad \frac{\kappa(T, \theta_v)}{\kappa(T)} \approx \left(1 + \frac{e^{\theta_T} W_{10}}{N_0 P_{10}^A} \right)^m.$$

Из (2)–(4) видно, что «константа химического равновесия» $\kappa(T, \theta_v)$ в поле лазерного излучения зависит от интенсивности излучения и может значительно превосходить свое равновесное значение $\kappa(T)$.

При $W_{10} \gg N_M Q_{10}$ достигается режим насыщения, при котором скорость ввода энергии в колебательные степени свободы молекул лимитируется скоростью межмолекулярного обмена энергией. При $\theta_v \gg 1$ и $N_A P_{10}^A \gg N_M P_{10}^M$ имеем

$$\kappa(T, \theta_v) \approx \frac{3}{4} e^{\theta_v} \frac{Q_{10}}{P_{10}^A} N_0; \quad \theta_v \approx \frac{1}{m+1} \ln \left[\frac{4\kappa(T) e^{m\theta_T} P_{10}^A}{3N_0 Q_{10}} \right].$$

В режиме насыщения «константа равновесия» не зависит от мощности накачки и максимально отличается от своего равновесного значения. Зависимость $\kappa(T, \theta_v)/\kappa(T)$ (кривая 1) и колебательной температуры (кривая 2) от вероятности W_{10} иллюстрируется на фигуре при $m = 6$, $Q_{10}/P_{10}^M = 10^3$, $P_{10}^A/P_{10}^M = 10^3$, $N_0 = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\theta_T = 7$. Для сравнения приведены значения $\kappa(T, \theta_v^*)/\kappa(T)$ (кривая 3), рассчитанные с теоретическими T_v^* (кривая 4), характерными для начальной стадии диссоциации.



Существенное различие $\kappa(T, \theta_v)$ и $\kappa(T, \theta_v^*)$ обусловлено отличием начальных и конечных (стационарных) значений θ_v (кривая 2). Это указывает на необходимость при рассмотрении кинетики химических реакций, стимулированных излучением, не ограничиваться начальными временными интервалами, как это делалось до сих пор, а проследивать развитие кинетики во времени, учитывать изменение состава газа и скорости в процессе реакции.

В заключение отметим, что все полученные результаты остаются в силе и для других способов возбуждения колебаний (например, для электрической накачки).

Авторы благодарят Р. В. Хохлова за поддержку и интерес к работе.

Поступила 12 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Артамонова Н. Д., Платоненко В. Т., Хохлов Р. В. Об управлении химическими реакциями путем резонансного фотовоздействия на молекулы.— ЖЭТФ, 1970, т. 58, вып. 6, с. 21.
2. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Процессы неравновесной диссоциации и молекулярные лазеры.— ЖЭТФ, 1971, т. 61, вып. 2, с. 562.
3. Афанасьев Ю. В., Беленов Э. М., Маркин А. П., Полуэктов И. А. Неравновесная диссоциация молекул газа под действием резонансного лазерного излучения с учетом колебательно-колебательных «столкновений».— «Письма в ЖЭТФ», 1971, т. 13, вып. 8, с. 462.
4. Карлов Н. В., Конев Ю. Б., Прохоров А. М. Об использовании лазеров для селективного разрыва химических связей.— «Письма в ЖЭТФ», 1971, т. 14, вып. 3, с. 78.
5. Сафарян М. Н. Кинетика распада обрезанного гармонического осциллятора под действием интенсивного инфракрасного излучения.— ТЭХ, 1972, т. 8, вып. 4, с. 445.
6. Басов Н. Г., Беленов Э. М., Маркин Е. П., Ораевский А. Н., Панкратов А. В. Стимулирование химических реакций лазерным излучением.— ЖЭТФ, 1973, т. 64, вып. 2, с. 485.
7. Карлов Н. В., Карпов Н. А., Петров Ю. Н., Стельмах О. М. Диссоциация и просветление многоуровневого газа под действием излучения СО-лазера.— ЖЭТФ, 1973, т. 64, вып. 3, с. 196.
8. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Панченко В. Я. Кинетика неравновесной диссоциации молекул при каскадном возбуждении колебаний лазерным излучением.— ЖЭТФ, 1973, т. 65, вып. 3, с. 894.
9. Басов Н. Г., Ораевский А. Н., Степанов А. А., Щеглов В. А. Неравновесная колебательная кинетика молекул в присутствии поля резонансного лазерного излучения.— ЖЭТФ, 1973, т. 65, вып. 5, с. 1837.
10. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Панченко В. Я. Диссоциация ангармонических молекул мощным инфракрасным излучением.— ПМТФ, 1974, № 4, с. 3.
11. Ступоченко Е. В. О смещении химического равновесия при нарушении максвелловского распределения.— ПМТФ, 1963, № 4, с. 8.