

**РАСЧЕТ ВЕРОЯТНОСТЕЙ  
КОЛЕБАТЕЛЬНО-КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ОБМЕНА  
МЕЖДУ ИЗОТОПНЫМИ МОДИФИКАЦИЯМИ МОЛЕКУЛ СО**

*В. М. Акулинцев, Н. М. Горшунов, Ю. П. Нецименко*  
(Москва)

В последние годы в связи с интенсивным развитием различного типа СО-лазеров значительно возросло количество работ по численному моделированию релаксационной кинетики колебательно-возбужденных молекул СО при пониженных поступательных температурах (см., например, [1]). Как показано в работе [2], для правильного описания характеристик СО-лазеров требуется учитывать изотопный состав окиси углерода. Для проведения корректных численных расчетов необходимо знание вероятностей колебательно-колебательного обмена между изотопными модификациями молекул СО ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ ), данные о которых в литературе представлены крайне скудно.

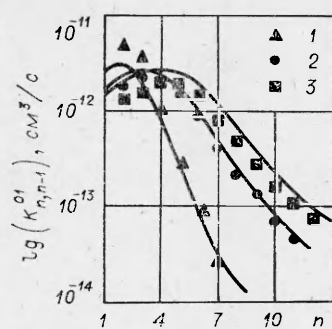
Цель настоящей работы — расчет температурных зависимостей констант скоростей колебательно-колебательного обмена  $K_{10}^{01}(T)$  для следующих процессов:

- (1)  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}(n=1) + ^{12}\text{C}^{16}\text{O}(n=0) \rightarrow ^{12}\text{C}^{16}\text{O}(n=0) + ^{12}\text{C}^{16}\text{O}(n=1)$ ;
- (2)  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}(n=1) + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}(n=0) \rightarrow ^{13}\text{C}^{16}\text{O}(n=0) + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}(n=1)$ ;
- (3)  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}(n=1) + ^{12}\text{C}^{18}\text{O}(n=0) \rightarrow ^{12}\text{C}^{18}\text{O}(n=0) + ^{12}\text{C}^{18}\text{O}(n=1)$ ;
- (4)  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}(n=1) + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}(n=0) \rightarrow ^{12}\text{C}^{16}\text{O}(n=0) + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}(n=1)$ ;
- (5)  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}(n=1) + ^{12}\text{C}^{18}\text{O}(n=0) \rightarrow ^{12}\text{C}^{16}\text{O}(n=0) + ^{12}\text{C}^{18}\text{O}(n=1)$ ;
- (6)  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}(n=1) + ^{12}\text{C}^{18}\text{O}(n=0) \rightarrow ^{13}\text{C}^{16}\text{O}(n=0) + ^{12}\text{C}^{18}\text{O}(n=1)$ ,

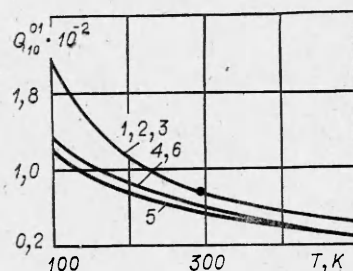
где  $n$  — колебательное квантовое число.

Расчет констант скоростей  $K_{10}^{01}(T)$  проводился в области температур 100—500 К, представляющей наибольший интерес для работы СО-лазеров. При расчете использовалась теория окolorезонансной передачи колебательной энергии, обусловленной переходами под действием диполь-дипольных сил взаимодействия. Эта теория впервые предложена в [3, 4], модифицирована в [5, 6] и с успехом применялась для расчета вероятностей  $V-V$ -обмена между дипольными молекулами (см. [7]).

Основные расчетные формулы, используемые в данной работе, аналогичны приведенным в [6]. Спектроскопические константы брались из [8], диаметр столкновения по модели твердых сфер принимался равным  $d = 3,7 \cdot 10^{-8}$  м, при усреднении вероятностей по вращательным квантовым числам достаточно было учитывать 40 вращательных уровней молекулы СО. Расчет проводился на ЭВМ ЕС-1033. Среднее время расчета вероятности для одной фиксированной температуры 10 мин [9]. На фиг. 1 приведены рассчитанные в данной работе (сплошные линии) и взятые из [10] экспериментально измеренные значения констант скоростей  $K_{n,n-1}^{01}$  при температурах  $T = 100; 300; 500$  К (точки 1—3 соответственно). Различие между расчетными и экспериментальными значениями не превышает 30%.



Фиг. 1



Фиг. 2

На фиг. 2 изображены температурные зависимости вероятностей  $V-V$ -обмена  $Q_{10}^{01}(T)$  для процессов (1)–(6) (номер кривой соответствует порядковому номеру процесса). Точкой обозначена измеренная в [11] вероятность  $V-V$ -обмена для процесса (4) при  $T = 293$  К. Для процессов (5), (6) экспериментальных данных в литературе не обнаружено. Удовлетворительное согласие экспериментальных и рассчитанных значений констант скоростей для процессов (1), (4) дает основание полагать, что и для процессов (2), (3), (5), (6) полученные в данной работе величины  $K_{10}^{01}(T)$  близки к истинным значениям.

Как и следовало ожидать, значения констант скоростей для процессов (1)–(3) незначительно отличаются друг от друга, и при проведении кинетических расчетов, видимо, их можно полагать равными друг другу.

Для удобства использования на ЭВМ рассчитанных температурных зависимостей вероятностей  $V-V$ -обмена  ${}^{(i)}Q_{10}^{01}(T)$  они аппроксимировались зависимостью

$${}^{(i)}Q_{10}^{01}(T) = A_i + B_i/T + C_i/T^2.$$

Значения коэффициентов приведены в таблице. Индекс  $i$  соответствует номеру процесса в системе (1)–(6).

$i$	$A_i$	$B_i$	$C_i$
1	$1,080 \cdot 10^{-5}$	2,2453591	-6,438503
2	$-2,358 \cdot 10^{-7}$	2,3391946	-6,827575
3	$9,788 \cdot 10^{-7}$	2,3912797	-6,969898
4	$4,909 \cdot 10^{-5}$	1,8891169	-47,499114
5	$-1,266 \cdot 10^{-4}$	2,0035623	-71,728275
6	$1,783 \cdot 10^{-6}$	2,3636049	-4,816806

В заключение отметим, что при расчетах пренебрегалось мультипольным взаимодействием более высокого порядка, чем дипольное. Как показано в [11], при температурах  $T \leq 500$  К и дефектах энергии  $\Delta E \leq 183$  см<sup>-1</sup> вкладом диполь-квадрупольного, квадруполь-квадрупольного и т. д. взаимодействия в вероятность  $V-V$ -обмена между молекулами CO можно пренебречь.

Полученные результаты могут быть использованы как при расчете характеристик СО-лазеров, так и при расчете параметров разделения изотопов углерода в химических реакциях, протекающих в термодинамически неравновесных условиях [12].

Поступила 15 XII 1981

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980.
2. Второва Н. Е., Долинникова В. И., Лобанов А. Н., Сучков В. Ф., Урин Б. М. Теоретическое исследование кинетики и энергетических характеристик электроионизационных лазеров.— Труды ФИАН, 1980, т. 116.
3. Sharma R. D., Brau C. A. Energy transfer in molecular collisions.— J. Chem. Phys., 1969, vol. 50, N 2.
4. Sharma R. D. Near-resonant vibrational energy transfer among isotopes of CO<sub>2</sub>.— Phys. Rev., 1969, vol. 177, N 1.
5. Tam W. G. Long range force vibrational energy transfer.— Chem. Phys. Lett., 1972, vol. 15, N 1.
6. Tam W. G. Vibrational energy transfer probabilities due to Coulomb interaction.— Canad. J. Phys., 1972, vol. 50, N 9.
7. Ormonde S. Vibrational relaxation theories and measurements.— Rev. Modern Phys., 1975, vol. 47, N 1.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Справочник под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1978.
9. Акулиничев В. М., Нецименко Ю. П. Расчет констант скоростей колебательно-колебательного обмена энергией.— Инф. бюл. по хим. промышленности, 1979, № 5.
10. Powell H. T. Vibrational relaxation of carbon monoxide using a pulse discharge. II.  $T = 100, 300, 500$  K.— J. Chem. Phys., 1975, vol. 63, N 6.
11. Wolk G. L., Weston R. E., Flynn G. W. Vibrational energy transfer between <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O and <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O.— Chem. Phys. Lett., 1980, vol. 74, N 3.
12. Акулиничев В. М., Горшунов Н. М., Нецименко Ю. П. Расчет параметров разделения изотопов при реакциях окисления колебательно-возбужденных молекул азота в воздушном потоке.— Химия высоких энергий, 1979, т. 13, № 6.

УДК 530.16

### О КОНСТАНТЕ РАВНОВЕСИЯ В ДИФФУЗИОННОЙ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

С. А. Решетняк, Л. А. Шелепин

(Москва)

Для построения диффузионной модели химической реакции важным является правильное определение областей на фазовой плоскости, соответствующих ее начальной и конечной стадиям. В случае [1] прохождения состоянием системы потенциального барьера с максимумом, значительно превышающим температуру среды, реакцию между частицами можно считать завершённой, если расстояние между ними больше координаты, отвечающей положению максимума потенциальной функции. Скорость реакции здесь определяется потоком плотности вероятности через «узкое место» — вершину потенциального барьера. В задаче о диссоциации двухатомной молекулы положение несколько иное. Потенциальная функция  $U(x)$  взаимодействия атомов в молекуле (ее основной электронный терм), начиная с некоторого расстояния  $x_1$ , принимает постоянное значение, равное энергии диссоциации. Хотя при  $x \geq x_1$  сила взаимодействия атомов исчезает и их можно считать свободными, было бы ошибкой утверждать, что реакция диссоциации завершается при удалении атомов на расстояние, равное  $x_1$ , а ее скорость задается потоком в точке  $x = x_1$ . В работе [2] впервые применена модель Крамерса для расчета скоростей диссоциации двухатомных молекул и показано, что значения константы скорости, правильно согласующиеся с экспериментальными, определяются не потоком в точке  $x = x_1$ , а потоком в точке  $x = l$ , где  $l$  — некоторый параметр по порядку величины, равный длине свободного пробега частицы в среде. Однако в [2] параметр  $l$  не был строго определен.

Цель данной работы — рассмотрение задачи ассоциации атомов в двухатомную молекулу и определение константы равновесия для прямой и обратной реакций, из которой параметр  $l$  находится однозначно.

Так как для реагирующих частиц процесс установления равновесного максвелловского распределения по скоростям является более быстрым