

УДК 533.6:541.12:535.21

© 1990 г.

КОГАН М. Н.

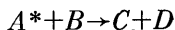
СВЕТОИНДУЦИРОВАННЫЙ ДРЕЙФ ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

В работе [1] установлено явление светоиндуцированного дрейфа в смеси буферного и селективно по скоростям поглощающего излучение газов. Это явление обусловлено отличием сечений упругих столкновений возбужденных и невозбужденных молекул.

Обнаружение этого эффекта стимулировало большое число теоретических и экспериментальных исследований явлений в селективно по скоростям возбужденном газе (см. обзорную работу [2]).

В настоящей работе показано, что при селективном по скоростям возбуждении фотохимической реакции возникает дрейф компонент друг относительно друга. Этот новый тип дрейфа может быть использован для управления реакцией и, в частности, для разделения продуктов реакции и реагентов. Установленный эффект не связан с изменением транспортных сечений при возбуждении молекулы, которое в большинстве случаев невелико.

Рассмотрим пространственно однородную смесь газов (реагентов) A и B . Пусть A — двухуровневая молекула, причем верхний уровень так близок к порогу реакции, что возбужденная молекула при первом же не слишком слабом (с прицельным расстоянием $\rho \leq \rho_{\max}$, где ρ_{\max} в общем случае является функцией относительной скорости сталкивающихся молекул g) столкновении с молекулой B вступает в реакцию



Пусть пороги как прямой ($A + B \rightarrow C + D$), так и обратной реакций достаточно высоки, так что при данной температуре ни та, ни другая практически не идут. Для активации реакции поместим смесь в поле излучения, переводящего молекулы A в возбужденное состояние A^* .

Благодаря эффекту Доплера молекулы, имеющие различную скорость в направлении излучения, обладают различной вероятностью $p(\xi_{Ax})$ возбуждения, которая зависит от отстройки частоты излучения от частоты перехода $A \rightarrow A^*$ и формы линии поглощения.

Кинетические уравнения для компонент A^* , A и B можно записать в виде

$$\frac{df_{A^*}}{dt} = F(\xi_{A^*}) - \int f_{A^*} f_B d\Sigma d\xi_B + J(f_{A^*}, f_{A^*} + f_A + f_C + f_D) \quad (1.1)$$

$$\frac{df_A}{dt} = -F(\xi_A) + J(f_A, f_{A^*} + f_A + f_B + f_C + f_D) \quad (1.2)$$

$$\frac{df_B}{dt} = J(f_B, f_A + f_B + f_C + f_D) - \int f_B f_{A^*} d\Sigma d\xi_A \quad (1.3)$$

$$J(f_\alpha, f_\alpha) = \int (f_\alpha' f_{\alpha 1}' - f_\alpha f_{\alpha 1}) d\Sigma d\xi_{\alpha 1}$$

$$J(f_\alpha, f_\beta) = \int (f_\alpha' f_{\beta}' - f_\alpha f_\beta) d\Sigma d\xi_\beta$$

$$d\Sigma = g\rho d\rho d\omega$$

$$F(\xi) = p(\xi_x) [f_A(\xi) - f_A^*(\xi)] - \gamma f_A^*(\xi) \quad (1.4)$$

Здесь f_α и ξ_α — функция распределения и скорость молекул сорта α , ρ — прицельное расстояние, ω — азимутальный угол, g — относительная скорость сталкивающихся молекул, штрихами отмечены функции от скоростей молекул после столкновения $f'_\alpha = f(\xi'_\alpha)$; звездочкой отмечены величины, относящиеся к возбужденным молекулам, $J(f_\alpha, f_\beta)$ — интегралы упругих столкновений. Величина $F(\xi)$ характеризует число «рождений» в единицу времени в единице объема возбужденных молекул со скоростью ξ . Первый член учитывает поглощение излучения и вынужденное излучение, второй — спонтанную дезактивацию. Величина $p(\xi_x)$, как отмечалось выше, определяется эффектом Доплера, отстройкой частоты излучения и формой линии поглощения. Функция $p(\xi_x)$ пропорциональна интенсивности излучения I , которую при $t < 0$ считаем равной нулю. При $t \geq 0$ функцию $p(\xi_x)$ считаем не зависящей от времени. Вторые члены справа в (1.1) и (1.3) описывают убыль соответственно молекул A^* и B в результате реакции.

Обозначим через f_A° , n_A° и u_A° — суммарные функцию распределения, числовую плотность и скорость молекул сорта A и через n_B и u_B соответствующие величины для молекул B : $f_A^\circ = f_A + f_A^*$

$$u_A^\circ n_A^\circ = \int \xi_{Ax} f_A d\xi_A + \int \xi_{Ax}^* f_A^* d\xi_A^*; \quad u_B n_B = \int \xi_{Bx} f_B d\xi_B$$

Умножим уравнения (1.1) и (1.2) соответственно на ξ_{Ax}^* и ξ_{Ax} , проинтегрируем по скоростям и, складывая их, получим

$$\begin{aligned} \frac{du_A^\circ n_A^\circ}{dt} = & - \int \xi_{Ax}^* f_A^* f_B d\Sigma d\xi_B d\xi_A^* + I(\xi_{Ax} | f_A^\circ, f_A^\circ) + \\ & + I(\xi_{Ax} | f_A^\circ, f_C + f_D) + I(\xi_{Ax} | f_A, f_B) \\ & I(\xi_{Ax} | f_A, f_B) = \int J(f_A, f_B) \xi_{Ax} d\xi_A \end{aligned} \quad (1.5)$$

Второй член справа всегда равен нулю, так как очевидно, что суммарный импульс молекул в результате упругих столкновений между собой не изменяется. В момент времени $t=0$ функции f_A и f_B являются равновесными максвелловскими

$$f_\alpha(t=0) = n_\alpha(t=0) W_\alpha(t=0), \quad \alpha = A, B$$

$$W_\alpha(t=0) = m_\alpha^{-3/2} [2\pi kT(t=0)]^{-3/2} \exp\{-m_\alpha [2kT(t=0)]^{-1} \xi_\alpha^2\}$$

а функции $f_A^* = f_C = f_D = 0$. Здесь m_α — масса молекулы сорта α , T — температура, k — постоянная Больцмана. Поэтому

$$\left. \frac{dn_A^\circ u_A^\circ}{dt} \right|_{t=0} = 0$$

Аналогично

$$\frac{dn_B n_B}{dt} = - \int f_B f_A^* \xi_{Bx} d\Sigma d\xi_A^* d\xi_B + I(\xi_{Bx} | f_B, f_A + f_B + f_C + f_D) \quad (1.6)$$

$$\left. \frac{dn_B u_B}{dt} \right|_{t=0} = 0$$

Вычислим вторые производные от $u_A^\circ n_A^\circ$ и $u_B n_B$. Легко видеть, что

$$\left. \frac{df_A^*}{dt} \right|_{t=0} = F(t=0); \quad \left. \frac{df_A}{dt} \right|_{t=0} = -F(t=0); \quad \left. \frac{df_\alpha}{dt} \right|_{t=0} = 0; \quad \alpha = B, C, D$$

$$F(t=0) = p(\xi_{Ax}) f_A(t=0), \quad n_A^*(t=0) = 0$$

Тогда

$$\begin{aligned} \frac{d^2 n_A^{\circ} u_A^{\circ}}{dt^2} \Big|_{t=0} &= - \int \xi_{Ax}^* F(\xi_A^*) f_B d\Sigma d\xi_B d\xi_A^* + I(\xi_{Ax} | -F(\xi_A), f_B) = \\ &= - \int \xi_{Ax}^* F(\xi_A^*) f_B d\Sigma d\xi_B d\xi_A^* - \int \xi_{Ax} F(\xi_A') f_B' d\Sigma d\xi_B d\xi_A + \\ &+ \int \xi_{Ax} F(\xi_A) f_B d\Sigma d\xi_B d\xi_A = - \int \xi_{Ax} F(\xi_A') f_B' d\Sigma d\xi_B d\xi_A \end{aligned} \quad (1.7)$$

При $t=0$ функция $F(t=0) = p(\xi_{Ax}) f_A(t=0)$ и смесь находится в равновесии, а следовательно

$$f_A' f_B' = f_A f_B \quad (1.8)$$

$$\frac{d^2 n_A^{\circ} u_A^{\circ}}{dt^2} \Big|_{t=0} = - \int \xi_{Ax} p(\xi_{Ax}') f_A(t=0) f_B(t=0) d\Sigma d\xi_B d\xi_A$$

Это выражение можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \frac{d^2 n_A^{\circ} u_A^{\circ}}{dt^2} \Big|_{t=0} &= - \int \xi_{Ax} d\xi_{Ax} \iiint_{-\infty}^{+\infty} [p(\xi_{Ax}') - p(-\xi_{Ax}')] f_A(t=0) f_B(t=0) \times \\ &\times d\Sigma d\xi_{Ax} d\xi_{Az} d\xi_{Bx} d\xi_{By} d\xi_{Bz} \end{aligned} \quad (1.9)$$

Здесь использовано то обстоятельство, что при изменении знаков ξ_A и ξ_B на обратный изменяется знак на обратный и у ξ_A' и ξ_B' .

Легко видеть, что если $p(\xi_{Ax})$ является несимметричной функцией ξ_{Ax} , то правая часть отлична от нуля и, следовательно, компонента A° начинает дрейфовать относительно других компонент. Несимметрии функции $p(\xi_{Ax})$ всегда можно добиться отстройкой частоты лазера относительно частоты перехода $A \rightarrow A^*$. При этом, вообще говоря, не требуется узость линий поглощения по сравнению с доплеровской шириной. При симметричной функции $p(\xi_{Ax})$ интеграл равен нулю.

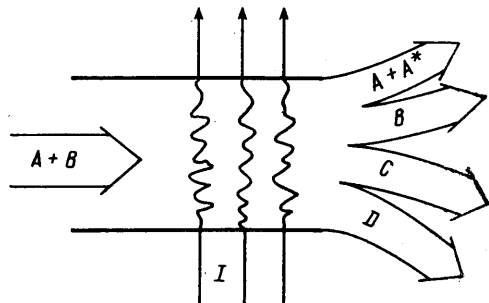
Аналогично для газа B

$$\begin{aligned} \frac{d^2 n_B u_B}{dt^2} &= - \int \xi_{Bx} f_A(t=0) f_B(t=0) p(\xi_{Ax}^*) \Sigma d\xi_A^* d\xi_B = \\ &= - \int \xi_{Bx} d\xi_{Bx} \iiint_{-\infty}^{+\infty} [p(\xi_{Ax}^*) - p(-\xi_{Ax}^*)] f_A(t=0) f_B(t=0) \times \\ &\times \Sigma d\xi_{Ay}^* d\xi_{Az}^* d\xi_{Bx} d\xi_{By} d\xi_{Bz} \end{aligned} \quad (1.10)$$

При несимметричной функции $p(\xi_{Ax})$ правая часть не равна нулю.

Подбором функции $p(\xi_{Ax})$ можно сделать скорость $u_B \neq u_A^{\circ}$. Для этого можно воспользоваться, например, надлежащим выбором отстройки и однородной ширины линии поглощения (изменением давления), распределением интенсивности излучения по частоте.

Поскольку световым давлением пренебрегаем, то суммарный импульс всей системы не изменяется при включении излучения. Поэтому суммарный импульс продуктов реакции $C+D$ должен быть равен суммарному импульсу реагентов $A+B$ и направлен в противоположную сторону. В зависи-



мости от масс молекул и их концентраций скорости компонент C и D также могут быть сделаны различными.

Изменение интенсивности излучения (или $p(\xi_{Ax})$) во времени и в пространстве дают дополнительную возможность для управления реакцией.

Результат действия излучения качественно можно представить, например, в виде, показанном на фигуре.

Аналогично могут быть рассмотрены другие типы реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гельмузанов Ф. Х., Шалагин А. М. Светоиндуцированная диффузия газов // Письма в ЖЭТФ. 1979. Т. 29. Вып. 12. С. 773–776.
2. Shalagin A. M. Various kinetic effects arising from velocity-selective excitation // Proc. Workshop on Light-Induced Kinetic Effects in Gases. Leiden, 1988. P. 9–22.

Москва

Поступила в редакцию
27.IV.1989