

К ДИФФУЗИОННОЙ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

С. А. Решетняк, Л. А. Шелепин

(Москва)

1. Введение. Методы теории броуновского движения частицы в среде [1] широко используются в кинетике. В частности, в теории электрон-ионной рекомбинации [2], химических реакций [3], замедления нейтронов [4], фазовых превращений [5]. Все эти задачи описываются сходными кинетическими уравнениями.

В данной работе на основе единого подхода [6, 7] к решению линейных кинетических уравнений рассмотрена диффузионная теория химических реакций. Основные ее положения были сформулированы в [8]. Отправной точкой в теории являются уравнения движения реагирующих частиц при наличии случайной силы, обусловленной действием на реагенты окружающей среды. Состояние системы в этой модели определяется значениями скорости v координаты x и изображается точкой на фазовой плоскости. Химическая реакция рассматривается как процесс блуждания изображающей точки на фазовой плоскости из области, отвечающей исходным веществам, в область, соответствующую конечным.

Случайный процесс движения изображающей точки на фазовой плоскости описывается кинетическим уравнением типа уравнения Фоккера—Планка для плотности вероятности. Даже для простейшей бимолекулярной реакции процедура интегрирования этого уравнения очень сложна. В [8] рассмотрена задача о прохождении потенциального барьера. Ее решение получено в предположении малости газовой температуры по сравнению с высотой потенциального барьера. В этом случае поток плотности вероятности через вершину потенциального барьера можно считать постоянным и свести задачу к решению стационарного кинетического уравнения. В дальнейшем теория Крамерса была модернизирована [9—12].

Более строгий подход к вычислению констант скоростей химических реакций опирается на нестационарное решение кинетического уравнения. Так, в работе [13] для потенциала взаимодействия реагирующих частиц специального вида решение искалось в виде ряда по собственным функциям и собственным значениям задачи. Однако ввиду трудностей, связанных с получением собственных значений и собственных функций для потенциала взаимодействия произвольного вида, результаты работы не были обобщены.

Для нахождения нестационарных решений может быть использован метод квазистационарных функций распределения (КФР) [7]. Согласно этому методу, функция распределения ищется в виде ряда по степеням определенного эволюционного оператора $\hat{E}$. Наиболее интересную стадию установления равновесия описывает функция распределения, учитывающая слагаемые лишь с нулевой и первой степенью оператора $\hat{E}$. Ниже будет получена константа скорости бимолекулярной химической реакции для потенциала взаимодействия произвольного вида и произвольного соотношения между газовой температурой и высотой потенциального барьера.

Следуя Крамерсу, осуществим переход от уравнений движения частиц в бимолекулярной реакции к кинетическому уравнению для функции распределения плотности вероятности

$$(1.1) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{K(x)}{\mu} \frac{\partial \rho}{\partial v} - v \frac{\partial \rho}{\partial x} + \gamma \frac{\partial}{\partial v} \left(v \rho + \frac{T}{\mu} \frac{\partial \rho}{\partial v} \right),$$

где $\rho(x, v, t)$ $dx dv$ — вероятность обнаружить систему в момент времени t в состоянии с координатами в окрестности точки (x, v) на фазовой плоскости; $K(x) = -dU/dx$ ($U(x)$ — потенциал взаимодействия реагирующих частиц); μ — приведенная масса реагирующих частиц; γ — эффективный коэффициент трения окружающей среды; T — температура среды в энергетических единицах.

Сводя обычным образом задачу взаимодействия двух реагирующих частиц к задаче движения одной частицы с приведенной массой в поле

$U(x)$ при наличии случайной силы, можно выразить эффективный коэффициент трения через коэффициенты трения реагентов

$$\gamma = \left(\frac{\mu}{m_1}\right)\gamma_1 + \left(\frac{\mu}{m_2}\right)\gamma_2,$$

где m_1 и m_2 — массы реагирующих частиц; γ_1 и γ_2 — их коэффициенты трения.

Стационарным решением уравнения (1.1) является распределение Максвелла — Больцмана

$$\rho_e \sim \exp(-\mu v^2/2T - U/T).$$

Введем в рассмотрение моменты распределения

$$M_n = \int \rho v^n dv.$$

Умножая левую и правую части (1.1) на v^n и интегрируя по v с учетом граничных условий

$$v^n \rho, \quad v^n \frac{\partial \rho}{\partial v} \Big|_{v \rightarrow \infty} = 0,$$

получаем уравнения для моментов

$$\frac{\partial M_n}{\partial t} = n \frac{K(x)}{\mu} M_{n-1} - \frac{\partial M_{n+1}}{\partial x} - n\gamma M_n + n(n-1) \frac{\gamma T}{\mu} M_{n-2},$$

где $n = 0, 1, 2, \dots$ ($M_{-1} = M_{-2} = 0$).

Рассмотрим уравнения для моментов M_0 и M_1 . Для времен $t > \gamma^{-1}$ динамика установления равновесия упрощается, так как распределение плотности вероятности по скоростям близко к максвелловскому. Это позволяет, во-первых, решать стационарное уравнение для момента M_1 и, во-вторых, выразить момент M_2 через M_0 , используя их равновесное соотношение:

$$M_2/M_0 \simeq (M_2/M_0)_e = T/\mu.$$

Выражая момент M_1 через M_0 и полагая коэффициент трения не зависящим от координаты реакции x , приходим к уравнению Смолуховского

$$(1.2) \quad \frac{\partial M_0}{\partial t} = (\mu\gamma)^{-1} \frac{\partial}{\partial x} \left(T \frac{\partial M_0}{\partial x} - K M_0 \right).$$

Скорость химической реакции есть вероятность того, что за единицу времени система окажется в состоянии с координатой, большей некоторого фиксированного значения x . Эта величина численно равна потоку плотности вероятности или моменту

$$M_1 = (\mu\gamma)^{-1} (K M_0 - T \partial M_0 / \partial x).$$

Таким образом, момент распределения M_1 является основной искомой величиной.

Уравнение (1.2) будем решать на конечном отрезке $[0, l]$ с начальными и граничными условиями вида

$$(1.3) \quad M_0|_{t=0} = \delta(x - x_0);$$

$$(1.4) \quad M_1|_{x=0} = 0, \quad M_0|_{x=l} = 0.$$

Первое граничное условие обращает в нуль поток плотности вероятности в точке $x = 0$, так как в этой точке сила отталкивания между реагирующими частицами неограниченно возрастает. При удалении реагирующих частиц на расстояние порядка длины свободного пробега они сами становятся частицами окружающей среды. Поэтому второе граничное условие соответствует поглощающей границе в точке $x = l$

$$l = l_1 + l_2 = (\sigma N)^{-1}, \quad \sigma = \sigma_1 \sigma_2 / (\sigma_1 + \sigma_2),$$

где l_1 и l_2 — длины свободного пробега реагирующих частиц; σ_1 и σ_2 — их сечения столкновения; N — плотность частиц среды.

2. Решение уравнения Смолуховского. Формулы Крамерса. Произведем замену

$$(2.1) \quad M_0 = f \exp(-U/T).$$

Подстановка (2.1) в (1.2) приводит к уравнению

$$(2.2) \quad \exp\left(-\frac{U}{T}\right) \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{T}{\mu\gamma} \frac{\partial}{\partial x} \left[\exp\left(-\frac{U}{T}\right) \frac{\partial f}{\partial x} \right].$$

Дважды интегрируя (2.2) по координате с учетом первого граничного условия (1.4), получим

$$(2.3) \quad f = f_0 + \hat{E}f,$$

где $f_0 = f(x_0, t)$, а эволюционный оператор определен формулой

$$\hat{E} = \frac{\mu\gamma}{T} \int_{x_0}^x dx' \exp\left(\frac{U}{T}\right) \int_0^{x'} dx'' \exp\left(-\frac{U}{T}\right) \frac{\partial}{\partial t}.$$

Уравнение (2.3) решаем методом последовательных приближений, на первом шаге которого оператором $\hat{E}$ действуем на функцию f_0 . В результате решение представим в виде ряда по степеням оператора $\hat{E}$ или ряда по производным параметра f_0

$$(2.4) \quad f = f_0 + \hat{E}f_0 + \hat{E}^2f_0 + \dots = f_0 + \beta_1(x) \frac{df_0}{dt} + \beta_2(x) \frac{d^2f_0}{dt^2} + \dots,$$

где

$$(2.5) \quad \beta_n = \frac{\mu\gamma}{T} \int_{x_0}^x dx' \exp\left(\frac{U}{T}\right) \int_0^{x'} dx'' \exp\left(-\frac{U}{T}\right) \beta_{n-1}, \quad \beta_0 \equiv 1.$$

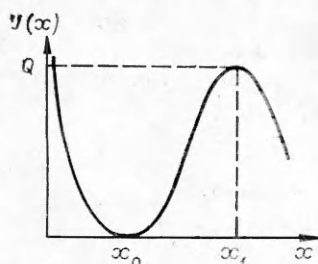
Слагаемые с производными высоких порядков существенны в начальные моменты времени. Затем они уменьшаются и, начиная с некоторого момента, в (2.4) можно ограничиться конечным числом слагаемых [6, 7]. Функция распределения, полученная усечением ряда (2.4) и включающая производную по времени порядка n , была названа квазистационарной функцией распределения (КФР) n -го порядка. Закон изменения параметра f_0 во времени определяется путем подстановки КФР во второе граничное условие (1.4). В результате возникает обыкновенное дифференциальное уравнение относительно f_0 с постоянными коэффициентами

$$(2.6) \quad f_0 + \beta_1(l) \frac{df_0}{dt} + \dots + \beta_n(l) \frac{d^n f_0}{dt^n} = 0.$$

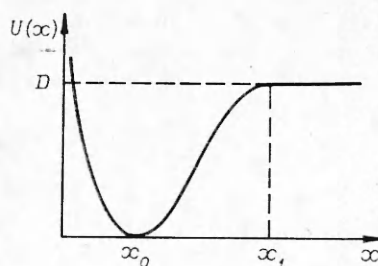
Общее решение (2.6) содержит n постоянных интегрирования. Подставим теперь КФР n -го порядка в формулу моментов начальной функции распределения (1.3)

$$(2.7) \quad \int_0^l M_0|_{t=0} x^m dx = x_0^m.$$

Полагая $m = 0, 1, \dots, (n-1)$, приходим к системе линейных алгебраических уравнений, из решения которой найдем значения постоянных интегрирования.



Ф и г. 1



Ф и г. 2

Ограничимся рассмотрением КФР первого порядка; интегрирование (2.6) с учетом (2.7) дает

$$(2.8) \quad f_0 = c \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right);$$

$$(2.9) \quad f(x, t) = \frac{\beta_1(l) - \beta_1(x)}{\int_0^l \exp\left(-\frac{U}{T}\right) [\beta_1(l) - \beta_1(x)] dx} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

где характерное время изменения функции распределения

$$(2.10) \quad \tau = \beta_1(l).$$

Для моментов времени $t \ll \tau$ функция распределения не зависит от времени и задает стационарный поток $\dot{M}$, плотности вероятности, определяющий скорость химической реакции. Изменив порядок интегрирования в знаменателе формулы (2.9), имеем

$$(2.11) \quad M_1 = -\frac{T}{\mu\gamma} \exp\left(-\frac{U}{T}\right) \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{T}{\mu\gamma} \frac{g(x)}{\int_0^l \exp\left(-\frac{U}{T}\right) g^2(x) dx},$$

где $g(x) = \int_0^x \exp\left(-\frac{U}{T}\right) dx'$.

Формула (2.11) получена в рамках диффузионной модели и требует малости времени $\tau_{ст}$ между последовательными столкновениями, которые испытывает реагирующая система по сравнению с характерным временем изменения функции распределения [3], т. е.

$$(2.12) \quad \tau_{ст} \ll \tau.$$

Кроме того, формула (2.11) ограничена рамками применимости КФР первого порядка. Подставляя (2.8) в (2.4), можно видеть, что данный ряд является знакоперевающимся с убывающими по абсолютной величине членами и, следовательно, сходящимся. Ошибка, возникающая при замене точной суммы ряда его частичной и соответствующей КФР первого порядка, будет мала при выполнении неравенства

$$(2.13) \quad \beta_1(l)[\beta_1(l) - \beta_1(x)] \gg \beta_2(x).$$

Видно, что (2.13) выполняется для значений координаты, не очень близких к границе $x = l$. Неравенства (2.12), (2.13) ниже будут обсуждены для конкретного потенциала взаимодействия.

Рассмотрим теперь задачу о прохождении состоянием системы реагирующих частиц потенциального барьера и покажем, что формула (2.11) для газовых температур T , много меньших высоты барьера Q , переходит в

формулы Крамерса [8]. Пусть энергия взаимодействия $U(x)$ имеет вид, изображенный на фиг. 1, и пусть в начальный момент времени система находится в состоянии с координатой x_0 . Положим в (2.11) $x = x_1$. Основной вклад в интеграл, стоящий в числителе (2.11), дает область вблизи точки x_0 , а в знаменателе — вблизи точки x_1 . Представляя потенциал в окрестности этих точек в виде

$$U(x) = \frac{1}{2} \mu \omega^2 (x - x_0)^2, \quad U(x) = Q - \frac{\mu \omega'^2}{2} (x - x_1)^2,$$

получим

$$\begin{aligned} g(x_1) &\simeq \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{\mu \omega^2}{2T} (x - x_0)^2\right] dx = \omega^{-1} \left(\frac{2\pi T}{\mu}\right)^{1/2}, \\ \int_0^l \exp\left(\frac{U}{T}\right) g^2(x) dx &\simeq g^2(x_1) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\frac{Q}{T} - \frac{\mu \omega'^2}{2T} (x - x_1)^2\right] dx = \\ &= g^2(x_1) \exp\left(\frac{Q}{T}\right) (\omega')^{-1} \left(\frac{2\pi T}{\mu}\right)^{1/2}. \end{aligned}$$

Отсюда искомая вероятность равна

$$(2.14) \quad M_1 = (\omega \omega' / 2\pi \gamma) \exp(-Q/T), \quad T \ll Q.$$

Для потенциала, симметричного относительно точки x_1

$$U(x) = \begin{cases} \frac{1}{2} \mu \omega^2 (x - x_0)^2, & x \leq x_1, \\ \frac{1}{2} \mu \omega^2 (x + x_0 - 2x_1)^2, & x \geq x_1, \end{cases}$$

расчет вероятности прохождения потенциального барьера аналогичен предыдущему случаю. Числитель в (2.11) сохраняет свое прежнее выражение. Основной вклад в интеграл знаменателя (2.11) опять дает область вблизи точки x_1 . Выполняя интегрирование, получаем

$$(2.15) \quad \int_0^l \exp\left(\frac{U}{T}\right) g^2(x) dx \simeq \frac{2Tg^2(x_1)}{\omega (2\mu Q)^{1/2}} \exp\left(\frac{Q}{T}\right), \quad Q = U(x_1),$$

$$M_1 = \frac{\omega^2}{2\gamma} \left(\frac{Q}{\pi T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{Q}{T}\right), \quad T \ll Q.$$

Формулы (2.14), (2.15) в точности совпадают с результатами Крамерса [8].

3. Диссоциация двухатомных молекул. В рамках диффузионной модели можно рассмотреть также задачу о диссоциации молекул. Перейдем к ее решению для потенциала взаимодействия, изображенного на фиг. 2. Пусть в начальный момент времени система находится на дне потенциальной ямы с координатой x_0 . В результате воздействия окружающей среды на молекулу она диссоциирует. Процесс диссоциации будем считать завершенным, если расстояние между реагирующими частицами становится равным порядку длины свободного пробега в окружающей среде. Поэтому в формуле (2.11) положим $x = l$.

Рассмотрим сначала случай относительно низких газовых температур, удовлетворяющих неравенству

$$(3.1) \quad \exp(-D/T)l \ll x_1,$$

где D — энергия диссоциации молекулы; x_1 — характерное расстояние, начиная с которого потенциал взаимодействия практически постоянен

и равен энергии диссоциации. Заметим, что для газовых сред $x_1 \ll l$.

Основной вклад в интеграл числителя (2.11) в силу неравенства (3.1) дает область интегрирования от 0 до x_1 , а знаменателя — от x_1 до l . Поэтому

$$g(l) = g(x_1) \simeq \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{\mu\omega^2}{2T}(x-x_0)^2\right] dx = \omega^{-1} \left(\frac{2\pi T}{\mu}\right)^{1/2},$$

$$\int_0^l \exp\left(\frac{U}{T}\right) g^2(x) dx = \exp\left(\frac{D}{T}\right) g^2(x_1) l,$$

где ω — частота колебания молекулы около положения равновесия.

Отсюда формула для константы скорости диссоциации имеет вид

$$(3.2) \quad K = \frac{M_1(l)}{N} = \frac{\sigma v}{\gamma} \left(\frac{2\pi T}{\mu}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{D}{T}\right), \quad \omega = 2\pi\nu.$$

Константа диссоциации, как и в модели одноквантового ступенчатого возбуждения [3], пропорциональна частоте ν колебания молекулы в основном электронном состоянии, а также газокинетическому числу столкновений $z_0 = \sigma(2\pi T/\mu)^{1/2}$. Температурная зависимость предэкспоненциального множителя в (3.2) определяется функцией $\gamma = \gamma(T)$ и может изменяться для различных интервалов температур.

Оценка характерного времени диссоциации по формуле (2.10) дает

$$\tau = (KN)^{-1}.$$

Диффузионное приближение применимо к расчету константы диссоциации, если выполнено (2.12). Полагая

$$\tau_{ст} \sim (\sigma_0 \bar{\nu} N)^{-1}, \quad \bar{\nu} \sim (T/m)^{1/2},$$

где σ_0 — сечение столкновения диссоциирующей молекулы с частицей среды, m — их приведенная масса, из (2.12) получаем

$$(3.3) \quad \frac{\sigma}{\sigma_0} \frac{\nu}{\gamma} \left(\frac{2\pi m}{\mu}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{D}{T}\right) \ll 1.$$

Неравенство (3.3) накладывает ограничения на температуру среды сверху.

Исследуем теперь условие (2.13) применимости КФР первого порядка. Для этого с точностью до множителя $\mu\gamma/T$ приведем следующие оценки:

$$\beta_1(l) \sim \int_{x_0}^l \exp\left(\frac{U}{T}\right) g(x) dx = \exp\left(\frac{D}{T}\right) g(x_1) l,$$

$$\beta_1(x) \sim \int_{x_0}^x \exp\left(\frac{U}{T}\right) g(x') dx' < \exp\left(\frac{U}{T}\right) x g(x); \quad \exp\left(\frac{U}{T}\right) \frac{x^2}{2},$$

$$\beta_2(x) \sim \int_{x_0}^x dx' \exp\left(\frac{U}{T}\right) \int_0^{x'} dx'' \exp\left(-\frac{U}{T}\right) \beta_1(x'') < \int_{x_0}^x dx' \exp\left(\frac{U}{T}\right) \times$$

$$\times \int_0^{x'} dx'' \frac{(x'')^2}{2} < \exp\left(\frac{U}{T}\right) \frac{x^4}{24}.$$

Подставляя в (2.13) вместо $\beta_1(x)$ и $\beta_2(x)$ их завышенные значения, тем самым будем исследовать более сильное неравенство

$$\exp\left(\frac{D}{T}\right) g(x_1) l \left[\exp\left(\frac{D-U}{T}\right) g(x_1) l - g(x) x \right] \gg \frac{1}{24} x^4.$$

Для $x \simeq x_1$ это неравенство заведомо выполняется и нарушается лишь для значений координаты, близких к граничному. Для $x > x_1$ еще раз усилим неравенство, положив в правой части $x = l$:

$$\exp(D/T) g^2(x_1) l \Delta x \gg (1/24) l^4,$$

где $\Delta x = l - x$.

Отсюда находим размер области вблизи границы, для которой (2.13) нарушается:

$$\Delta x \simeq (l^3/g^2(x_1)) \exp(-D/T).$$

Так как скорость диссоциации равна потоку плотности вероятности через границу $x = l$, то ошибка при определении константы по формуле (3.2) будет небольшой, если $\Delta x \ll l$ или

$$(3.4) \quad (2\pi\mu v^2/\sigma^2 N^2 T) \exp(-D/T) \ll 1.$$

Неравенство (3.4) в отличие от (3.3) накладывает ограничения и на плотность окружающей среды.

Обратимся теперь к случаю высоких газовых температур, удовлетворяющих условию

$$(3.5) \quad \exp(-D/T) l \gg x_1.$$

В силу неравенства (3.5) числитель формулы (2.11) при $x = l$ равен

$$g(l) = \exp(-D/T) l.$$

Оценки показывают, что так же, как и в случае низких температур, основной вклад в интеграл знаменателя (2.11) дает область интегрирования по отрезку $[x_1, l]$. Поэтому

$$\begin{aligned} \int_0^l \exp\left(\frac{U}{T}\right) g^2(x) dx &= \exp\left(\frac{D}{T}\right) \int_{x_1}^l \left[g(x_1) + \exp\left(-\frac{D}{T}\right)(x - x_1) \right]^2 dx = \\ &= \frac{l^3}{3} \exp\left(-\frac{D}{T}\right). \end{aligned}$$

При этом использовалось очевидное неравенство $g(x_1) < x_1$ и (3.5). Подставляя эти выражения в (2.11), получаем формулу для константы скорости диссоциации

$$(3.6) \quad K = 3T\sigma^2 N/\mu\gamma.$$

В отличие от случая низких температур здесь константа пропорциональна плотности частиц среды и не зависит от частоты колебания молекулы около положения равновесия. Температурная зависимость также определяется видом функции $\gamma = \gamma(T)$.

Расчет характерного времени (2.10) диссоциации приводит к формуле

$$\tau = \left(\frac{2}{3} KN \right)^{-1}.$$

Обсудим теперь границы применимости формулы (3.6). Условие (2.12) правомерности использования диффузионного приближения дает

$$(3.7) \quad (2\sigma^2/\gamma\sigma_0)(mT/\mu^2)^{1/2} N \ll 1.$$

Для газовых сред неравенство (3.7) практически всегда выполнено.

Рассмотрим условие (2.13) применимости КФР первого порядка. Для высоких температур (3.5) оценки $\beta_1(x)$, $\beta_2(x)$ те же самые, что и для низких. Изменится лишь значение $\beta_1(l)$, основной вклад в интеграл которого дает область от x_1 до l :

$$\beta_1(l) \sim \exp\left(\frac{D}{T}\right) \int_{x_1}^l \left[g(x_1) + \exp\left(-\frac{D}{T}\right)(x - x_1) \right] dx = \frac{l^2}{2}.$$

Подстановка в (2.13) приводит к усиленному неравенству

$$(3.8) \quad l^2 [\exp(-U/T)l^2 - x^2] \gg (1/6)x^4.$$

Для $x \simeq x_1$ (3.8) выполняется. Для $x > x_1$ имеем

$$(3.9) \quad \exp(-D/T) - z \gg (1/6)z^2, \quad z = (x/l)^2.$$

Потребуем теперь, чтобы левая часть (3.9) была, по крайней мере, в 6 раз больше правой. Тогда приходим к неравенству

$$z^2 + z - \exp(-D/T) < 0,$$

решение которого дает

$$z < [1/4 + \exp(-D/T)]^{1/2} - 1/2 \simeq \exp(-D/T)$$

или

$$x < \exp(-D/2T)l.$$

Размер области вблизи границы, где условие (2.13) нарушается, равен

$$\Delta x = l[1 - \exp(-D/2T)].$$

Формула (3.6) будет правильно определять по порядку величины константу, если $\Delta x \leq l/2$. Отсюда получаем условие на температуру среды

$$T \geq D/2 \ln 2 = 0,72 D.$$

При вычислении интеграла $g(x_1)$ в задаче диссоциации с относительно малыми температурами среды использовался параболический закон изменения потенциала взаимодействия $U(x)$ около положения равновесия. Это приближение соответствует независимым гармоническим колебаниям и вращению молекулы в системе центра масс реагирующих частиц. Отступление от параболического закона возникает в результате учета ангармоничности колебаний и их взаимодействия с вращением. В этом случае потенциал взаимодействия вблизи положения равновесия можно представить в виде [14]

$$(3.10) \quad U(x) = \frac{1}{2} \mu \omega^2 x_0^2 (\xi^2 - \alpha \xi^3 + \beta \xi^4),$$

где $\xi = x/x_0 - 1$; α и β — некоторые постоянные молекулы, связанные с ее вращательной постоянной, ангармоничностью и коэффициентом связи между колебаниями и вращением [14].

Вычислим интеграл $g(x_1)$ для потенциала (3.10) и найдем поправки к константе скорости диссоциации (3.2). Подставив (3.10) в формулу для $g(x_1)$, получаем

$$\begin{aligned} g(x_1) &= \int_0^{x_1} \exp\left[-\frac{\mu \omega^2 x_0^2}{2T} (\xi^2 - \alpha \xi^3 + \beta \xi^4)\right] dx \simeq \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\mu \omega^2}{2T} x^2\right) \times \\ &\times \left(1 + Ax^3 + \frac{1}{2} A^2 x^6\right) (1 - Bx^4) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\mu \omega^2}{2T} x^2\right) \times \\ &\times \left(1 - Bx^4 + \frac{1}{2} A^2 x^6\right) dx = \omega^{-1} \left(\frac{2\pi T}{\mu}\right)^{1/2} \left[1 + \frac{T}{\mu \omega^2 x_0^2} \left(\frac{15}{8} \alpha^2 - \frac{3}{2} \beta\right)\right]. \end{aligned}$$

Отсюда формула (3.2) с учетом ангармоничности колебаний и их взаимодействия с вращением принимает вид

$$K = \frac{\sigma \nu (2\pi T/\mu)^{1/2}}{\gamma \left[1 + \frac{T}{\mu \omega^2 x_0^2} \left(\frac{15}{8} \alpha^2 - \frac{3}{2} \beta \right) \right]} \exp\left(-\frac{D}{T}\right).$$

4. Расчет констант конкретных реакций и сравнение с экспериментальными результатами. Вычислим константы нескольких реакций диссоциации, оценивая коэффициент трения по формуле Стокса

$$\gamma_i = 6\pi a_i \eta / m_i \quad (i = 1, 2),$$

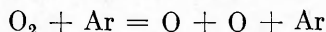
где a_i — радиус i -й реагирующей частицы; m_i — ее масса; η — коэффициент вязкости среды, зависящей от температуры.

Сечения столкновения реагирующих частиц с частицами окружающей среды будем считать равными геометрическим

$$\sigma_i = \pi(a_i + a)^2 \quad (i = 1, 2),$$

где a — радиус частицы окружающей среды.

Рассмотрим сначала реакцию диссоциации кислорода в аргоне



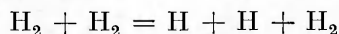
с температурой окружающей среды $T = 1000$ К и коэффициентом вязкости аргона при указанной температуре $\eta = 5,5 \cdot 10^{-4}$ г·см⁻¹·с⁻¹ [15]. Для расчета использовались следующие данные: $a_1 = a_2 = 0,06$ нм [16], $a = 0,15$ нм [16], $\nu = 1580$ см⁻¹ [16] (для основного электронного терма молекулы кислорода). В результате вычислений по формуле (3.2) теоретическое значение предэкспоненциального множителя равно $2,2 \cdot 10^{15}$ см³·моль⁻¹·с⁻¹. Экспериментальное значение $(1-2,4) \cdot 10^{15}$ см³·моль⁻¹·с⁻¹ [17].

Для диссоциации молекулы водорода в аргоне



с параметрами: $T = 1300$ К, $\eta = 6,16 \cdot 10^{-4}$ г·см⁻¹·с⁻¹ [15], $a_1 = a_2 = 0,04$ нм [16], $a = 0,15$ нм, $\nu = 4400$ см⁻¹ [16] — теоретическое значение предэкспоненциального множителя в (3.2) — $1,9 \cdot 10^{15}$ см³·моль⁻¹·с⁻¹, экспериментальное — $2,3 \cdot 10^{15}$ см³·моль⁻¹·с⁻¹ [17].

Для реакции



с параметрами: $T = 1300$ К, $\eta = 2,35 \cdot 10^{-4}$ г·см⁻¹·с⁻¹ [15], $a_1 = a_2 = 0,04$ нм, $a = 0,11$ нм [16], $\nu = 4400$ см⁻¹ — теоретическое значение предэкспонента в (3.2) — $3,1 \cdot 10^{15}$ см³·моль⁻¹·с⁻¹, экспериментальное — $8,2 \cdot 10^{15}$ см³·моль⁻¹·с⁻¹ [17].

В рамках диффузионной модели могут быть исследованы и реакции обмена



В общем случае расчет константы этой реакции должен опираться на результаты задачи взаимодействия трех частиц при наличии случайных сил. При этом необходимо интегрировать уравнение Фоккера — Планка более высокого порядка в отличие от (1.2). Задачу можно упростить, если предположить, что реакция обмена идет с образованием связанного комплекса ABC . Тогда реакцию обмена можно рассматривать как ассоциацию частиц A и BC в молекулу ABC и затем диссоциацию молекулы ABC на частицы AB и C . Таким образом, для ряда типов химических

реакций рассмотренный подход позволяет ставить вопросы вычисления констант на практическую основу.

Отметим, что границы применимости диффузионной модели определяются также классичностью подхода. В частности, длина волны де Бройля должна быть мала по сравнению с характерной длиной изменения потенциала взаимодействия. В этом смысле полученные формулы не применимы к расчету констант реакций, идущих с изменением электронных состояний реагирующих частиц. Такие реакции должны описываться на основе квантовомеханического рассмотрения.

Поступила 22 VII 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахиезер А. И., Пелетминский С. В. Методы статистической физики. М.: Наука, 1977.
2. Биберман Л. М., Воробьев В. С., Якубов И. Т. Кинетика ударно-радиационной ионизации и рекомбинации.— УФН, 1972, т. 107, № 3.
3. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970.
4. Исихара А. Статистическая физика. М.: Мир, 1973.
5. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.
6. Решетняк С. А., Шелепин Л. А. Об одном методе интегрирования уравнений Фоккера — Планка.— ПМТФ, 1977, № 5.
7. Решетняк С. А., Шелепин Л. А. Метод квазиравновесных функций в физической кинетике.— Труды ФИАН, 1979, т. 106, с. 90.
8. Kramers H. A. Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions.— Physica (The Hague), 1940, vol. 7, N 4.
9. Rinkman H. C. Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions.— Physica (Utrecht), 1956, vol. 22, N 3.
10. Donnelly R. J., Roberts P. H. Stochastic theory of the interaction of ions and quantized vortices in helium II.— Proc. Roy. Soc. (London), 1969, vol. 312A, N 1511.
11. Visscher P. B. Escape rate for a Brownian particle in a potential well.— Phys. Rev., 1976, vol. B13, N 8.
12. Blomberg C. The Brownian motion theory of chemical transition rates.— Physica (Utrecht), 1977, vol. A86, N 1.
13. Larson R. S., Kostin M. D. Kramer's theory of chemical kinetics. Eigenvalue and eigenfunction analysis.— J. Chem. Phys., 1978, vol. 69, N 11.
14. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М.: Физматгиз, 1963.
15. Таблицы физических величин. Справочник/Под ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976.
16. Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. Л.: Химия, 1972.
17. Кондратьев В. Н. Константы скорости газозависимых реакций. М.: Наука: 1970.

УДК 551.491.5

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ РАЗМЕРОВ ЗОНЫ НАСЫЩЕНИЯ ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ ИЗ КАНАЛА С МАЛОЙ ГЛУБИНОЙ ВОДЫ

Э. Н. Береславский, Л. А. Панасенко
(Ленинград)

В работах [1—4] рассматривается гидродинамическое решение плоской стационарной задачи о линзе пресных вод, устанавливающейся при фильтрации (по закону Дарси) из канала путем вытеснения из зоны канала соленых грунтовых вод. При этом предполагается, что глубина воды в канале бесконечно мала и расходным фактором, компенсирующим фильтрацию из канала, является испарение воды со свободной поверхности. В данной работе исследуется филь-