

doi: 103969/j.issn.0490-6756.2017.01.022

强电场下化学反应体系非线性介电行为研究

洪涛¹, 唐正明¹, 朱铨丞¹, 兰俊卿², 黄卡玛¹

(1. 四川大学电子信息学院, 成都 610064; 2. 成都信息工程大学电子工程学院, 成都 610225)

摘要: 在强电场的作用下, 化学反应体系的反应速率会发生改变, 进而影响反应体系的平衡状态, 然而其机理仍不清楚. 本文从反应体系的介电特性出发, 研究了强静电场与反应体系的相互作用. 在只考虑二阶非线性响应时, 对改进型的 Smoluchowski 方程进行勒让德多项式展开, 推导出反应体系极化强度的一般表达式. 同时利用异构反应讨论了具体的非线性变化, 结果表明, 极化过程中的二阶非线性项与极化强度之比与电场强度成正比, 同时讨论并给出了该结果的适用范围.

关键词: 化学反应; 非线性; 改进型 Smoluchowski 方程; 勒让德多项式

中图分类号: O65 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2017)01-0131-04

Nonlinear dielectric behavior study of chemical reactions in a strong electric field

HONG Tao¹, TANG Zheng-Ming¹, ZHU Hua-Cheng¹, LAN Jun-Qing², HUANG Ka-Ma¹

(1. College of Electronics and information Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China;

2. College of Electronic Engineering, Chengdu University of Information Technology, Chengdu, 610225, China)

Abstract: In the presence of a strong electric field, novel phenomena always happen in chemical reactions, including the change of chemical reaction rate and the shifting of chemical equilibria. However, the mechanism is still unknown. This paper studies the interactions between chemical reaction systems and strong steady electric fields. Based on the theory of molecule reorientation, the modified Smoluchowski equation is expanded by the Legendre polynomials. The general expression of polarization is derived by considering the second-order nonlinear response. The nonlinear variation is also discussed through a simple isomerization reaction. The result shows that the ratio between the second-order nonlinear term and the polarization is proportional to the electric field. Meanwhile, the condition for which the result applies is also discussed.

Keywords: Chemical Reaction; Nonlinear; Modified Smoluchowski Equation; Legendre Polynomials

1 引言

电催化已广泛的运用于各类有机及无机反应,¹ 其主要机理是在电场作用下, 反应物在电极上发生电子转移反应. 然而当反应物只在强电场作用下时, 反应速率同样会受到影响, 甚至会使其

经达到平衡状态的体系发生偏移,²⁻³ 但是其机理仍不清楚. 同时, 研究强电场与反应体系的相互作用便于更好的理解电磁波对化学反应的促进作用, 因此对于该机理的研究具有重要意义.

目前, 化学反应体系的介电行为研究大多还是处于实验研究阶段. 为了表征非平衡态下化学反

收稿日期: 2015-11-26

基金项目: 国家重点基础研究发展"973 计划"(2013CB328900, 2013CB328905); 中科院电子所高功率微波源与技术重点实验室基金

作者简介: 洪涛(1989-), 男, 重庆合川人, 博士, 主要研究领域非平衡电动力学.

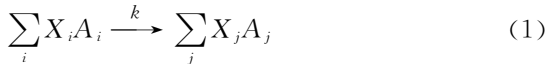
通讯作者: 黄卡玛. E-mail: kmhuang@scu.edu.cn

应体系的介电行为,黄卡玛等⁴⁻⁶人将化学反应过程假设为一组平衡态系统,每个平衡系统仍然可用等效介电函数来表征.该等效介电函数可以表示为反应物浓度和温度的函数,在反应速率较慢的情况下,该理论已经被一系列的实验验证.最近,黄卡玛等⁷人已经用理论证明化学反应体系的介电行为可以用旋转扩散向量和组分浓度向量来描述,并且已经证明在反应速率较慢的情况下,化学反应体系的介电行为可以用等效介电函数来表征.

然而上述表征方法只在低电场下成立,在强电场作用下,化学反应体系常常产生强烈的非线性响应,电场同时强烈地影响了反应物分子的整体运动和分子之间的碰撞频率,进而在一定程度上影响了反应速率.本文从改进型的 Smoluchowski 方程出发,运用勒让德多项式级数展开,分析了化学反应体系的二阶非线性响应,并给出了反应体系的二阶非线性极化表达式,同时讨论了异构反应中具体的非线性变化.

2 理论模型

一般反应过程可以表示为:



其中, A 和 B 分别为反应物与生成物, X 和 Y 为化学计量系数, i 和 j 分别为反应物与生成物的种类, k 为反应速率常数. 当极性分子被施加外电场时,分子会由于外力的作用而发生旋转,最终建立起一定的极化强度来抵消外电场的作用,这个过程称为取向极化. 此时如果除去外电场,热运动会使得极性分子恢复混乱的取向,这个过程称为弛豫. 因此,极性分子的固有偶极子在空间中的概率分布函数由偶极子的热运动与外加电场作用决定. 而对于化学反应体系中的偶极子,空间中的概率分布函数还由反应的过程决定. 因此,反应物与生成物浓度的概率分布函数可以表示为⁸

$$\frac{\partial \gamma_{A_i}(\theta, t)}{\partial t} = -v + \frac{D_{r_{A_i}}}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial \gamma_{A_i}}{\partial \theta} \right) + \frac{\mu_{A_i} E D_{r_{A_i}}}{k_B T \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin^2 \theta \gamma_{A_i}) \quad (2)$$

$$\frac{\partial \gamma_{B_j}(\theta, t)}{\partial t} = -v + \frac{D_{r_{B_j}}}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial \gamma_{B_j}}{\partial \theta} \right) + \frac{\mu_{B_j} E D_{r_{B_j}}}{k_B T \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin^2 \theta \gamma_{B_j}) \quad (3)$$

其中 D 为旋转扩散系数, μ 为偶极子, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度, θ 为电场与偶极子之间的夹角,

v 为反应速率对分布函数的影响. 根据化学动力学, v 可以表示为⁹

$$v = \frac{k \gamma_{A_1} \prod c_{A_i}^{X_i}}{c_{A_1}} \quad (4)$$

其中 c 为浓度. 在球坐标系中,分布函数由电场与偶极子之间的夹角决定,因此可以对分布函数进行勒让德多项式展开¹⁰

$$\gamma_{A_i}(\theta, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2n+1}{2} A_{i,n}(t) P_n(\cos\theta) \quad (5)$$

$$\gamma_{B_j}(\theta, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2n+1}{2} B_{j,n}(t) P_n(\cos\theta) \quad (6)$$

其中 $P_n(\cos\theta)$ 为阶勒让德展开, $A_{i,n}(t)$ 和 $B_{j,n}(t)$ 为 n 阶勒让德展开式的系数. 为便于描述,仅考虑静电场作用情况,以 A_1 和 B_1 为例,将(5)式和(6)式分别代入(2)式和(3)式,可以得到

$$\frac{\partial A_{1,n}}{\partial t} = \frac{k \prod c_{A_i}^{X_i}}{c_{A_1}} A_{1,n} - n(n+1) D_{r_{A_1}} A_{1,n} + \frac{\mu_{A_1} E}{k_B T} \frac{n(n+1)}{2n+1} D_{r_{A_1}} (A_{1,n-1} - A_{1,n+1}) \quad (7)$$

$$\frac{\partial B_{1,n}}{\partial t} = \frac{k \prod c_{A_i}^{X_i}}{c_{A_1}} A_{1,n} - n(n+1) D_{r_{B_1}} B_{1,n} + \frac{\mu_{B_1} E}{k_B T} \frac{n(n+1)}{2n+1} D_{r_{B_1}} (A_{1,n-1} - A_{1,n+1}) \quad (8)$$

其它反应物与生成物的相关勒让德展开式可以用类似的方法得到. 一般来说,极化强度的表达式只跟一阶勒让德多项式有关¹¹

$$P = \sum_i \mu_{A_i} N_A A_{i,1}(t) + \sum_j \mu_{B_j} N_A B_{j,1}(t) \quad (9)$$

其中 N_A 为阿伏伽德罗常数.

此时对于(7)式和(8)式,只要得到一阶的表达式,便可得到极化强度的表达式. 在电场很小时,可以忽略 $n \geq 2$ 的高阶项,极化强度的线性表达式由旋转扩散向量和组分浓度向量组成. 然而当电场很大时,特别是到了 $\mu E / (k_B T)$ 趋近于 1 时,导致非线性的高阶项就不能忽略,此处讨论 $n=2$ 的高阶项对极化强度的影响. 当 $n=0$ 时,我们可以得到 $A_{1,0}$ 的表达式

$$A_{1,0} = c_{A_1}(t) \quad (10)$$

当 $n=1$ 时,对于一般的反应,反应的速度远远小于偶极子旋转扩散的速度,因此(7)式可以表示为

$$\begin{bmatrix} \dot{A}_{1,1} \\ \dot{A}_{1,2} \end{bmatrix} =$$

$$\begin{bmatrix} -2D_{r_{A_1}} & -2u_{A_1}D_{r_{A_1}}/3 \\ -6u_{A_1}D_{r_{A_1}}/5 & 6D_{r_{A_1}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{1,1} \\ A_{1,2} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 2u_{A_1}D_{r_{A_1}}c_{A_1}(t)/3 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (11)$$

其中 $u_{A_1} = \mu_{A_1} E / (k_B T)$, $\dot{A}_{1,1}$ 和 $\dot{A}_{1,2}$ 表示 $A_{1,1}$ 和 $A_{1,2}$ 对时间的导数. 由于 $t=0$ 时, 外部电场还没有施加, 所以 $A_{1,1}(0) = A_{1,2}(0) = 0$. 使用拉普拉斯变换, 可以得到(11)式的解

$$A_{1,1} = \frac{2}{3}D_{r_{A_1}} u_{A_1} \int_0^t \left(\frac{D_{r_{A_1},1} - 6D_{r_{A_1}}}{D_{r_{A_1},1} - D_{r_{A_1},2}} e^{-D_{r_{A_1},1}t'} + \frac{6D_{r_{A_1}} - D_{r_{A_1},2}}{D_{r_{A_1},1} - D_{r_{A_1},2}} e^{-D_{r_{A_1},2}t'} \right) c_{A_1}(t-t') dt' \quad (12)$$

$$A_{1,2} = \frac{4}{5}D_{r_{A_1}}^2 u_{A_1}^2 \int_0^t \left(-\frac{1}{D_{r_{A_1},1} - D_{r_{A_1},2}} e^{-D_{r_{A_1},1}t'} + \frac{1}{D_{r_{A_1},1} - D_{r_{A_1},2}} e^{-D_{r_{A_1},2}t'} \right) c_{A_1}(t-t') dt' \quad (13)$$

其中

$$D_{r_{A_1},1} = 2D_{r_{A_1}} (2 - \sqrt{1 - u_{A_1}^2/5}) \quad (14)$$

$$D_{r_{A_1},2} = 2D_{r_{A_1}} (2 + \sqrt{1 - u_{A_1}^2/5}) \quad (15)$$

生成物 B_1 的一阶解可以用相似的方法获得, 通过(9)式、(12)式以及其它用类似方法求得的一阶勒让德多项式可以得到强静电场下反应体系中的极化强度表达式.

3 结果与讨论

为了讨论具体的非线性变化, 我们考虑一个典型的异构反应:



其中 A_1 是极性分子, B_1 为非极性分子. 该反应中的极化强度表达式可由上述方法得到

$$P = \frac{2}{3}N_A D_{r_{A_1}} u_{A_1}^2 \int_0^t \left(\frac{D_{r_{A_1},1} - 6D_{r_{A_1}}}{D_{r_{A_1},1} - D_{r_{A_1},2}} e^{D_{r_{A_1},1}t'} + \frac{6D_{r_{A_1}} - D_{r_{A_1},2}}{D_{r_{A_1},1} - D_{r_{A_1},2}} e^{-D_{r_{A_1},2}t'} \right) c_{A_1}(t-t') dt' \quad (17)$$

A_1 的浓度可以由反应动力学得到

$$c_{A_1}(t) = c_{A_1}^0 e^{-k(t)} \quad (18)$$

其中 $c_{A_1}^0$ 为初始浓度, 反应速率常数在强电场的作用下随时间变化. 将(18)式带入(12)式和(13)式, 可得到表征极化特性的 $A_{1,1}$ 和 $A_{1,2}$

$$A_{1,1} =$$

$$A_{1,1} \left\{ c_{A_1}^0 e^{-k(t)} + \frac{\tau_{A_1,1}}{\tau_{A_1,2} - \tau_{A_1,1}} e^{-t/\tau_{A_1,2}} \right\} - \frac{2D_{r_{A_1}} u_{A_1}}{3} \frac{\tau_{A_1,1} \tau_{A_1,2}}{\tau_{A_1,2} - \tau_{A_1,1}} [e^{-t/\tau_{A_1,1}} - e^{-t/\tau_{A_1,2}}] \quad (19)$$

$$A_{1,2} = A_{1,2}^{\infty} \left\{ c_{A_1}^0 e^{-k(t)} + \frac{\tau_{A_1,1}}{\tau_{A_1,2} - \tau_{A_1,1}} e^{-t/\tau_{A_1,1}} - \frac{\tau_{A_1,1}}{\tau_{A_1,2} - \tau_{A_1,1}} e^{-t/\tau_{A_1,1}} \right\} \quad (20)$$

其中 $\tau_{A_1,1} = [2D_{r_{A_1}} (2 - \sqrt{1 - u_{A_1}^2/5})]$, $\tau_{A_1,2} = [2D_{r_{A_1}} (2 + \sqrt{1 - u_{A_1}^2/5})]$, $A_{1,1}^{\infty} = \frac{5u_{A_1}}{15 + u_{A_1}^2}$, $A_{1,2}^{\infty} = \frac{u_{A_1}}{15 + u_{A_1}^2}$. 此处表示反应中极化过程的谐波, 而 $A_{1,1}$ 表示反应中极化过程的非线性.

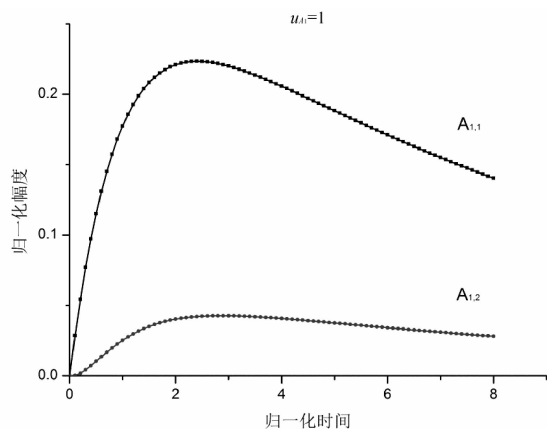


图 1 $u_{A_1} = 1$ 时, $A_{1,1}$ 和 $A_{1,2}$ 随时间的变化

Fig. 1 The variations of $A_{1,1}$ and $A_{1,2}$ with time for $u_{A_1} = 1$

当 $u_{A_1} = 1$ 时, 它们随时间的变化如图 1 所示, 由于反应的速度远远小于偶极子旋转扩散的速度, 旋转扩散迅速达到稳定, 因此 $A_{1,1}$ 和 $A_{1,2}$ 迅速达到最大值, 随后由于浓度的减小, 它们也随着时间缓慢减小. 此时, 电场强烈地影响了反应物分子的整体运动, 偶极子在电场方向上偶极子呈有规律的排布. 在热运动的作用下, 反应物分子在电场方向上的碰撞几率受到强烈的影响, 因此其反应速率也受到影响. 由于旋转扩散迅速达到稳定, 极化过程中的二阶非线性项与极化强度之比可以表示成

$$\eta = \frac{A_{1,2}^{\infty}}{A_{1,1}^{\infty}} = \frac{u_{A_1}}{5} \quad (21)$$

可见在忽略 $n \geq 3$ 的高阶项时, 二阶非线性项与极化强度之比与电场强度成正比例, 此时如果电

场强度很小,二阶非线性项所造成的非线性也就可以忽略,极化强度就可以用旋转扩散向量和组分浓度向量线性的表达.

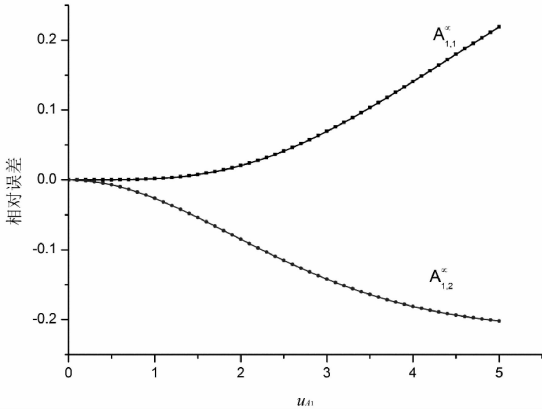


图 2 不同 u_{A_1} 下的误差

Fig. 2 The errors for different electric fields

为了讨论该计算方法的精度,我们先考虑在静电场下处于稳态中的极性分子的极化,即反应速率为零,只存在极性分子 A_1 ,此时勒让德多项式系数的解析解可以表示为¹²

$$A_{1,n}^{\infty}(u_{A_1}) = \frac{x_n(u_{A_1})}{x_0(u_{A_1})} \quad (22)$$

其中

$$x_n(u_{A_1}) = \frac{u_{A_1}}{2n+1} [x_{n-1}(u_{A_1}) - x_{n+1}(u_{A_1})],$$

$$x_0(u_{A_1}) = \frac{\sinh u_{A_1}}{u_{A_1}}, x_1(u_{A_1}) = \frac{u_{A_1} \cosh u_{A_1} - \sinh u_{A_1}}{u_{A_1}^2} \quad (23)$$

在反应速度远小于旋转扩散速度时,利用(22)式与上述方法求得的系数相比较,即可得到上述计算方法的精度.从图2可以看出,上述方法的相对误差随着 u_{A_1} 的增大而增大,同时由(22)式和(23)式的严格解析解可以知道, $A_{1,1}$ 恒大于 $A_{1,2}$,所以只考虑二阶勒让德多项式时, u_{A_1} 不能大于等于5.同时由图2可以看出,在 $u_{A_1} > 3$ 时, $A_{1,2}^{\infty}$ 的误差迅速增大,而 $A_{1,1}^{\infty}$ 的误差迅速增大.因此在考虑强电场作用下的非线性响应时,为了得到精度较高的二阶非线性响应,电场强度不能过大, u_{A_1} 的值需要小于3.

4 结 论

本文利用改进型的 Smoluchowski 方程,通过勒让德多项式展开,得到了化学反应体系极化强度的一般表达,分析了反应体系的介电特性.电场强烈地影响了反应物分子的整体运动,使反应体系的介电特性呈现出非线性,同时在热运动的作用下,反应物分子

在电场方向上的碰撞几率受到影响,从而导致反应速率的变化.在忽略二阶以上的勒让德多项式的情况下,推导了强静电场下非线性响应的具体表达式.同时考虑了异构反应的二阶非线性极化强度,结果表明,极化过程中的二阶非线性项与极化强度之比与电场强度成正比;同时利用系数的严格解析解分析了二阶非线性极化强度表达式的精度,由于系数的严格解析解限制, u_{A_1} 恒小于5,在电场不是太大,即 $u_{A_1} < 3$ 时,该二阶非线性表达式的精度较高.

参考文献:

- [1] Rosca V, Duca M, de Groot M T, Koper M T. Nitrogen cycle electrocatalysis [J]. Chem Rev, 2009, 109: 2209.
- [2] Jadzyn J, Czechowski G, Dejardin J L. Dynamics of the self-assembling of mesogenic molecules in the pre-nematic region of isotropic liquid [J]. J Phys Chem B, 2008, 112: 4948.
- [3] Williams G. Use of the dipole correlation function in dielectric relaxation [J]. Chemical Reviews, 1972, 72: 559.
- [4] Huang K, Zhu Hu, Wu L. Temperature cycle measurement for effective permittivity of biodiesel reaction [J]. Bioresource Technol, 2013, 131: 541.
- [5] Zhu H, Huang K. The effective permittivity of the reacting mixture solution for multiphysics calculation [J]. J Sol Chem, 2012, 41: 1729.
- [6] 朱铎丞, 兰俊卿, 吴丽, 洪涛, 黄卡玛. 微波辅助生物柴油生产的一体化计算 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2015, 52: 1285.
- [7] Huang K, Hong T. Dielectric polarization and electric displacement in polar-molecule reactions [J]. J Phys Chem A, 2015, 119(33): 8898.
- [8] Schwarz G. Dielectric relaxation due to chemical rate processes [J]. J Phys Chem, 1967, 71(12): 4021.
- [9] Czerlinski G H. Chemical relaxation [M]. New York: Marcel Dekker, 1966.
- [10] Sekkat Z, Knoll W. Stationary state and dynamics of birefringence and nonlinear optical properties induced by electric field poling in polymeric films [J]. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1994, 98(10): 1231.
- [11] Coffey W T, Paranjape B V. Dielectric and Kerr effect relaxation in alternating electric fields [J]. Proceed Royal Irish Acad: Math Phys Sci, 1978, 78: 17.
- [12] Wu J W. Birefringent and electro-optic effects in poled polymer films: steady-state and transient properties [J]. JOSA B, 1991, 8: 142.