

родов средние молекулярный вес активных центров и энергия активации процесса горения возрастают.

3. На основании полученных данных предложен механизм ингибирования пламен $H_2-O_2-N_2$ галоидуглеводородами, включающий в качестве основной реакции дезактивацию кислородсодержащих радикалов.

Поступила в редакцию
20/III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Баратов. Ж. ВХО, 1967, XII, 3, 276.
2. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. ИЛ, 1948.
3. A. Van Tiggelen, S. Deckers. Sixth Symposium (International) on Combustion, 1957.
4. A. Van Tiggelen. Mem. Acad. Roy. Belg. 1952, 27, 1.
5. D. R. Miller, R. L. Evers, G. B. Skinner. Combustion and Flame, 1963, 7, 137.
6. В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян. Механизм окисления и горения водорода. Изд-во АН СССР, 1949.
7. П. Ашмор. Катализ и ингибирование химических реакций. «Мир», 1966.
8. Р. Веннер. Термохимические расчеты. ИЛ, 1950.

УДК 536.45

ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГОГО РАССЕЯНИЯ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ

Ю. Н. Беляев, Н. В. Камышов, В. Б. Леонас
(Москва)

Прямое экспериментальное исследование элементарных процессов (упругое и неупругое рассеяние), сопровождающих столкновения молекул и атомов в газах при высоких температурах, представляет интерес со многих точек зрения.

Так, изучение упругого рассеяния обеспечивает информацию о силах межмолекулярного взаимодействия, необходимую для расчетов кинетических свойств (вязкости, диффузии и т. п.) [1].

Изучение неупругих столкновений, сопровождающихся перестройкой взаимодействующих молекул, открывает перспективу более глубокого понимания молекулярного и электронного механизмов и энергетики элементарных биомолекулярных реакций.

Результаты таких прямых исследований обеспечивают и наиболее надежную экспериментальную основу дальнейшего развития теоретической химической кинетики и квантовой химии.

Наиболее удобным методом прямого изучения атомно-молекулярных столкновений является хорошо известный теперь метод молекулярного пучка, основанный на исследовании рассеяния пучков атомов или молекул.

Условиями высоких температур (т. е. столкновением с относительными энергиями ~ 1 эв) в настоящее время наиболее отвечает, по-видимому, вариант метода, использующий быстрее (т. е. с энергиями 10^2-10^3 эв) пучки. В этом случае легко осуществим универсальный источник, позволяющий получать пучки практически любых атомов, молекул, радикалов; с другой стороны, в этом диапазоне энергий относи-

тельно легко детектировать изучаемые пучки методом вторичной электронной эмиссии [2].

Схема использованной установки дана на рис. 1 [2]. Здесь 1 — ионный источник, 2 — магнитный анализатор ионов, 3 — камера перезарядки ионов, 4 — конденсатор, отклоняющий неперезарядившиеся ионы, 5 — камера рассеяния, 6 — детектор (вторично электронный умножитель), 7 — манометрические лампы, 8 — исследуемый газ; 9 — газ для перезарядки, 10 — газ для пучка. Используемый диапазон энергий пучка 600—4000 эв, однако изучение рассеяния только на малые углы позволяет исследовать область энергий взаимодействия в диапазоне 0,1—2 эв. Восстановление потенциала взаимодействия (обычно типа отталкивания) основано на использовании экспериментальной зависимости эффективных полных сечений рассеяния Q от энергии E . Для потенциала, аппроксимируемого функцией вида $V = k/r^n$, классическая теория рассеяния дает следующее соотношение:

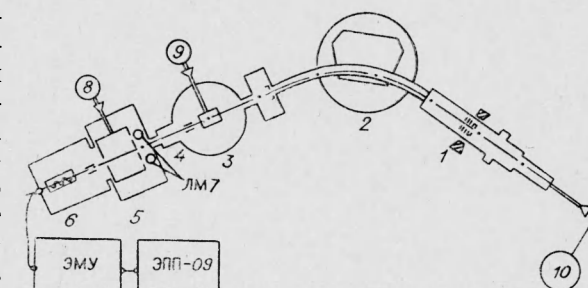


Рис. 1.

Здесь $C(n) = V \frac{\Gamma(\frac{n+1}{2})}{\Gamma(\frac{n}{2})}$, а θ_0 — эффективная угловая апертура. Из приведенного выражения видно, что в двойном логарифмическом масштабе зависимость Q от E при рассеянии в поле с потенциалом $V = k/r^n$ должна представляться прямой с наклоном, равным $2/n$. При известной величине (ее можно вычислить, зная n) легко находится k , т. е. полностью восстанавливается потенциал. В случае рассеяния на малые углы $Q = \pi b^2 = \pi r_0^2$, где b — прицельный параметр, а r_0 — расстояние наибольшего сближения. Отсюда легко найти максимальные и минимальные значения достигаемых в эксперименте расстояний сближения.

На рис. 2 в двойном логарифмическом масштабе показаны экспериментальные зависимости, полученные для исследованных в работе систем.

По линейным зависимостям или начальным линейным участкам можно найти параметры k и n исследованных систем; эти значения сведены в таблице, где приведены интервалы расстояний, в которых значе-

ны в таблице, где приведены интервалы расстояний, в которых значе-

ны в таблице, где приведены интервалы расстояний, в которых значе-

Параметры потенциалов исследованных систем

Система	$k, [\text{эв} \cdot \text{А}^n]$	n	$\Delta r, [\text{А}]$
H—CH ₄	8,55	4,42	1,99—1,60
O—CH ₄	124	6,9	2,35—1,86
He—CH ₄	186	8,00	2,22—1,75
CH ₄ —CH ₄	2765	9,50	2,65—2,14

ния параметров справедливы. Для молекулярных систем полученные потенциалы соответствуют эффективным сферически симметричным потенциалам. В связи с этим отметим следующее. Широко используемым приближением для описания взаимодействия многоатомных систем является так называемое аддитивное приближение. Согласно последнему, потенциал взаимодействия V сложных молекул A и B можно рассматривать как усредненную по ориентациям сумму «межатомных потенциалов» $V(A \cdot B) = \sum_{ij} V(a_i \dots b_j)$. Межатомные потенциалы $V(a_i \dots b_j)$

могут быть вычислительной процедурой выделены из экспериментально определяемых $V(A \cdot B)$. Подобное «расщепление» потенциала представляется интерес и полезно при расчетах, например, классического возбуждения внутренних степеней свободы молекул и использовалось в работе [3] для вычисления потенциала взаимодействия систем $\text{CH}_4\text{—CH}_4$, $\text{CF}_4\text{—CF}_4$ по потенциалам взаимодействия систем He—He и He—CH_4 , He—CF_4 . Путем выделения вклада соответствующего $V(\text{He} \dots \text{H})$ и использования $V(\text{He—He})$ находились $V(\text{H} \dots \text{H})$ (соответственно $V(\text{F} \dots \text{F})$), и потенциал $V(\text{CH}_4\text{—CH}_4)$ вычислялся как усредненная по ориентациям сумма $\sum_{ij} 4V(H_i \dots H_j)$.

Проведенные в настоящей работе измерения позволяют проверить точность такой процедуры для системы $\text{CH}_4\text{—CH}_4$. Сравнение прямых и вычисленных значений обнаруживает сильное их различие (значения таблицы следует сравнить с $k = 14,4 \cdot 10^6 \text{ эв} \cdot \text{Å}^n$; $n = 15,47$ для $\text{CH}_4\text{—CH}_4$ [3]). Причиной столь значительных расхождений является, по-видимому, не вполне последовательное применение аддитивной схемы, при котором в [3] полностью пренебрегали равноценными вкладами взаимодействия типа $V(\text{C} \dots \text{H})$, $V(\text{C} \dots \text{C})$. Можно полагать, что при учете этих вкладов согласие измеренных и вычисленных значений будет хорошим.

Рассмотрим теперь вопрос о немонотонном поведении отдельных зависимостей рис. 2, характерном для взаимодействия химически ненасыщенных систем H—CH_4 и O—CH_4 (заметим, что для системы D—CH_4 полученные результаты качественно совпадают с кривой для H—CH_4 , однако излом зависимости $Q(E)$ происходит при $E \simeq 2,4 \text{ кэВ}$).

Четкий излом зависимостей $Q(E)$, очевидно, обусловлен резким изменением сил, действующих между сближающимися частицами. Таким образом, необходимо на основании априорных сведений об этих системах (H—CH_4 , O—CH_4) найти причину таких резких изменений сил взаимодействия. В отличие от других систем, исследовавшихся в настоящей работе, системы H—CH_4 и O—CH_4 характеризуются значительной химической активностью; причем для этих систем имеет место почти точный энергетический резонанс по энергии разрыва связи $\text{D}(\text{CH}_3\text{—H})$ в CH_4 и разрыва (или образования) связей в H_2 и OH . Известно также, что реакции дегидрирования в этих случаях характеризуются достаточно высокими сечениями и относительно низкими энергетическими порогами (энергия активации). Таким образом, можно полагать, что резкие изломы связаны с прохождением части рассеиваемых частиц по потенциальной поверхности, соответствующей реакциям:



Основная же часть рассеиваемых частиц упруго взаимодействует по поверхности чистого отталкивания, которая в сферически симметричном

приближении может быть восстановлена по начальным линейным участкам зависимости $Q(E)$ (см. таблицу).

Последнее находит косвенное подтверждение в том, что потенциалы взаимодействия атомов Н и О с изоэлектронным CH_4 атомом Ne с точностью до масштабного множителя совпадают (ср. значения n таблицы с $n=4,39$ для Н—Ne и $n=7,0$ для О—Ne).

Для процессов типа (2), (3) быстрый атом Н в процессе рассеяния (в некоторой точке траектории) может перейти от отталкивательного сферически симметричного взаимодействия с атомом Н молекулы CH_4 (можно перенести центр сил в Н и тогда $k=0,566 \text{ эв} \cdot \text{А}^n$, $n=1,53$) к взаимодействию типа Σ — притяжения в молекуле H_2 . Это соответствует разрыву связи $\text{CH}_3\text{—H}$ и образованию новой связи H—H . Так как кинетическая энергия быстрого атома Н значительно больше энергии диссоциации $D(\text{H}_2)$, то фактически связывание не происходит, а атом Н на втором участке траектории после осуществления «реакции» взаимодействует по кривой типа Σ молекулы H_2 . Скачкообразный переход может осуществляться при неадиабатическом переходе в результате пересечения потенциальных кривых.

Система термов показана на рис. 3. Здесь кривая отталкивания построена по данным для Н— CH_4 таблицы с переносом центра сил из атома С в Н; кривая притяжения соответствует Σ -терму молекулы водорода (аналогичная картина может быть получена и для системы О— CH_4). Интересно отметить, что в точке пересечения энергия очень близка к энергии активации реакции (3). Вероятность неадиабатического перехода может вычисляться по известной формуле Ландау — Зиннера [4] для условий эксперимента и термов, показанных на рис. 3. Эта вероятность оказывается достаточно высокой — порядка десятков процентов в зависимости от выбираемой величины

раздвижения термов (ΔE в формуле Ландау — Зиннера) и, по-видимому, совместима с наблюдаемым сильным возмущением кривой рассеяния рис. 2. С другой стороны, в рамках данной интерпретации величина этого возмущения может быть использована для решения обратной

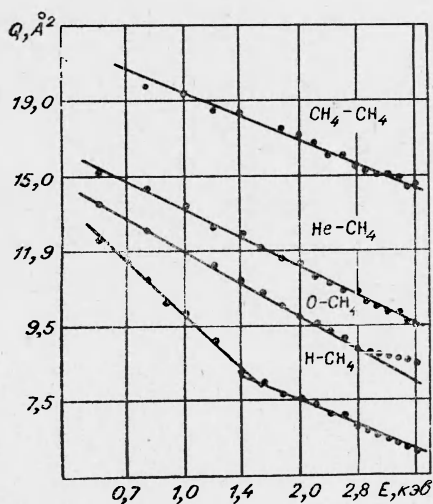


Рис. 2.

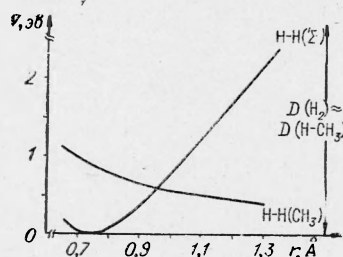


Рис. 3.

задачи нахождения параметра ΔE и вычисления скорости реакций в условиях газокинетических столкновений. Ясно, что для последних вероятность неадиабатического перехода будет сильно подавляться малостью относительных скоростей столкновения; с другой стороны, возможно благоприятным фактором (не имевшим места в условиях, описываемых экспериментов) является колебательное возбуждение молекул CH_4 .

Поступила в редакцию
20/III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Беляев, В. Б. Леонас. ФГВ, 1967, 3, 2.
2. А. Б. Камнев, В. Б. Леонас, В. Г. Попов. ПТЭ, 1966, 182.
3. T. Amdur a. o. J. Chem. Phys., 1961, 35, 895.
4. Л. Ландау, Е. Лифшиц. Квантовая механика. М., «Наука», 1965.

УДК 539.196.6+536.46

О МЕХАНИЗМЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

С. А. Лосев, О. П. Шаталов
(Москва)

Одним из путей образования активных радикалов, дающих начало развитию цепных процессов горения, является термическая диссоциация молекул. Термическая диссоциация двухатомных молекул обычно происходит путем перехода молекул с возбужденных колебательных уровней в непрерывный спектр значений энергии, поскольку диссоциация возбужденных молекул крайне маловероятна [1]. Таким образом, диссоциация непосредственно связана с процессом возбуждения колебаний молекул; поэтому, проводя анализ механизма термической диссоциации двухатомных молекул, будем рассматривать эти вопросы одновременно. При этом желательно получение таких феноменологических соотношений, которые позволили бы описывать изменение макроскопических характеристик рассматриваемой системы.

Существенным недостатком ряда известных работ в этой области [1] является предположение о том, что процесс диссоциации не нарушает больцмановского распределения молекул по всем колебательным уровням, тогда как хорошо известно, что именно диссоциация и приводит к значительному нарушению больцмановского распределения на верхних уровнях. Физически обоснованная картина процесса диссоциации может быть построена лишь при допущении возможности значительного нарушения больцмановского распределения на уровнях, с которых происходит диссоциация.

Рассмотрим процесс диссоциации молекул, составляющих небольшую примесь к инертному разбавителю. Воспользуемся для этого диффузионным приближением в теории химических реакций: тогда для функции f распределения молекул в пространстве колебательной энергии ε справедливо уравнение Фоккера-Планка (см., например, [2]):

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[B \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} - f \frac{\partial \ln f^0}{\partial \varepsilon} \right) \right], \quad (1)$$

где

$$f^0 = n^0 g_\varepsilon \frac{e^{-\varepsilon/kT}}{Z(T)} - \quad (2)$$

равновесная функция распределения; n^0 — число молекул в равновесии;