

3. G. Katz. J. Amer. Ceram. Soc., 1971, 54, 10, 531.
4. И. И. Коробков, Д. В. Игнатов. Докл. АН СССР, 1958, 120, 3, 527.
5. Г. И. Карякина, Р. А. Некрасова.— В кн.: Проблемы технологического горения/ Под ред. А. Г. Мержанова, Т. П. Черноголовка, 1981.
6. Б. В. Некрасов. Основы общей химии. Т. 1. М.: Химия, 1965.
7. Т. Я. Косолапова. Карбиды. М.: Металлургия, 1968.

Поступила в редакцию 26/III 1986,  
после доработки — 15/XII 1986

## КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РАДУГА ПРИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЯХ И МОДЕЛИ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ<sup>1</sup>

Ю. Е. Горбачев  
(Ленинград)

Исследование потенциальных поверхностей в системах атом + двухатомная молекула с использованием эффекта колебательной радуги проводилось на основе экспериментальных данных по столкновению молекулярных пучков [1—3]. Однако теоретические аспекты этого вопроса требуют дополнительного рассмотрения. Обратная задача рассеяния, позволяющая восстановить потенциал по данным рассеяния, для случая многомерных потенциальных поверхностей не решена. Поэтому для восстановления потенциалов взаимодействия обычно используется метод, основанный на их параметризации, расчете измеряемых характеристик с использованием этих параметризаций и определении значений параметров из сравнения с данными эксперимента. При этом налагаются определенные требования на точность рассчитываемых величин. Так, при исследовании радужных эффектов невозможно пользоваться классическим выражением для сечения рассеяния, поскольку последнее расходится в точке радуги.

Под квантово-механической радугой понимается немонотонное поведение вероятности рассеяния от соответствующего квантового числа. В связи с громоздкостью квантово-механических расчетов удобно для исследования этого эффекта применять квазиклассическое приближение. В дальнейшем анализе будем использовать равномерное квазиклассическое представление для  $T$ -амплитуды рассеяния в переменных действие — угол [4, 5]

$$T = \frac{i p}{\mu} \int d\vec{\rho} d\vec{\varphi} \exp \left[ i \left( \frac{\Delta \vec{p} \vec{\rho}}{\hbar} + \Delta \vec{n} \vec{\varphi} - \frac{S}{\hbar} \right) \right], \quad (1)$$

$S(\vec{\rho}, \vec{\varphi}, \vec{p}_i, \vec{p}_f, \vec{n}_i, \vec{n}_f)$  — приращение классического действия;  $\vec{p}$  — импульс;  $\mu$  — приведенная масса;  $\vec{n}$  — набор квантовых чисел, описывающих внутреннее состояние молекулы. Интегрирование в (1) проводится по гиперповерхности параметров удара.

Приращение действия  $S$  определяется межчастичным потенциалом. Для случая взаимодействия атома с гомоядерной двухатомной молекулой анализ парных потенциалов дает следующую модель:

$$V = V_0 \frac{a_r}{\text{sh } a_r} [\text{ch}(a_r \cos \varphi_r) - \text{sh}(a_r \cos \varphi_r) a_v \kappa_n \cos \varphi_r \cos \varphi_v], \quad (2)$$

где  $V$  — сферически-симметричный потенциал в отсутствие внутримолекулярных колебаний;  $a_r$  и  $a_v$  — вращательная и колебательная константы связи;  $\kappa_n = \sqrt{\varepsilon_n / \varepsilon_n'}$ ,  $\varepsilon_n' = \frac{d\varepsilon_n}{dn}$ ;  $\varepsilon_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \left[ 1 - x_e \left( n + \frac{1}{2} \right) \right]$ ;

<sup>1</sup> Работа доложена на III Всесоюзном совещании по детонации. Таллин, ноябрь 1985 г.

$\varphi_r, \varphi_v$  — угловые переменные, описывающие вращательное и колебательное движения. Здесь использовалась малость величины  $a_v \kappa_n$ , но предполагалось, что  $a_r$  не мало.

Для выделения слагаемого, ответственного только за колебательное движение, разложим потенциал (2) в ряд Фурье по вращательной угловой переменной:

$$V = \frac{V_0 a_r}{\text{sh}(a_r)} \left\{ I_0(a_r) + 2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k I_{2k}(a_r) \cos 2k\varphi_r - a_v \kappa_n \left[ I_1(a_r) \cos \varphi_v + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{2}{a_r} \sum_{k=0}^{\infty} (k+1) (-1)^k I_{2(k+1)}(a_r) \cos(2(k+1)\varphi_r + \varphi_v) + \right. \right. \\ \left. \left. + \cos(2(k+1)\varphi_r - \varphi_v) \right] \right\} \quad (3)$$

( $I_m(x)$  — модифицированная функция Бесселя).

Как будет видно из дальнейшего, степени свободы, для которых поступательное движение является быстрым (соответствующий адиабатический параметр обращается в нуль), демонстрируют зависимость положения точки максимума сечения от энергии столкновения, противоположную наблюдаемой в эксперименте. Это означает, что вращательные степени свободы не могут быть причиной наблюдаемой в [1—3] радуги. Кроме того, они не приводят к качественно новой картине поведения сечения и их учет может производиться в рамках приближения эффективных  $T$ -операторов [6]. В связи с этим оставим в (3) лишь первое слагаемое, содержащее  $\cos \varphi_v$ . Тогда окончательно приходим к простой модели потенциала ( $a_r > 1$ )

$$V = V_0 \sqrt{\frac{2a_r}{\pi}} (1 + a_v \kappa_n \cos \varphi_v). \quad (4)$$

Остановимся теперь на выборе модели упругого потенциала. Имеющиеся в литературе данные о параметрах потенциалов для различных моделей не согласуются друг с другом, что проявляется, например, в существенном различии (более чем на порядок) величины адиабатического параметра, рассчитанного с использованием соответствующих параметров. Так, для системы  $N_2 + Ar$  при энергии  $E_{\pi} = 1000$  эВ (энергия в  $\pi$ -системе связана с энергией в  $\lambda$ -системе соотношением  $E = \mu/m_1 \cdot E_{\pi}$ , где  $m_1$  — масса налетающей молекулы, для  $N_2 + Ar$   $\mu/m_1 = 0,589$ ) адиабатический параметр, рассчитанный по параметрам экспоненциального потенциала [7]  $\Lambda_3 = \frac{\omega_e}{\lambda v} = 0,17$ , а по параметрам потенциала Леннарда — Джонса [8]  $\Lambda_{ЛД} = \frac{\sigma \omega_e}{v} = 1,9$ . Как уже отмечалось, экспериментальные данные удается описать лишь при достаточно больших значениях  $\Lambda$ , поэтому будем использовать потенциал Леннарда—Джонса [8] с глубиной ямы  $\epsilon = 3,78 \cdot 10^{-4}$  а. е. и  $\sigma = 6,61$  а. е.

Модель потенциальной поверхности (4) приводит к бесселевой аппроксимации для  $T$ -амплитуды и соответственно для дифференциального сечения рассеяния [5]:

$$\sigma_{n_i \rightarrow n_f} = \sigma_{d0} A_{n_i n_f} J_{n_i - n_f}^2(F_{n_i n_f}), \quad (5)$$

$A = 1$  при  $n_i \geq n_f$ ;  $A = \sqrt{E_f/E_i}$  при  $n_i < n_f$ ;  $n_{i(f)}$  — колебательное квантовое число в начальном (конечном) канале;  $\sigma_{d0}$  — дифференциальное сечение на потенциале  $V_0$  (полагалось  $\sqrt{2a_r/\pi} \sim 1$ );  $J_m(x)$  — функция Бесселя;

$$F_{n_i n_f} = (\kappa_i + \kappa_f) a_v \frac{\tau \Lambda \tilde{x}_0}{11 \tilde{\kappa} \tilde{\omega}_e} \exp(-\Lambda \tilde{x}_0), \quad \tilde{x}_0 = \frac{\tau_0}{\sigma}; \quad (6)$$

$x_0$  — расстояние наибольшего сближения, определяемое потенциалом  $V_0$ ;  $\tau = E\vartheta$  — переданная энергия;  $\vartheta$  — угол рассеяния. В связи со слабой зависимостью величины  $\tilde{x}_0$  от  $\tau$  (в рассматриваемом в [1—3] диапазоне значений  $\tau$ ):

$$\tilde{x}_0 \simeq \sqrt{\frac{11\pi\epsilon}{2\tau}} - \frac{15\pi\epsilon}{8\tau}. \quad (7)$$

Можно заменить  $\tilde{x}_0$  в (6) на его значение в точке радужного максимума. Последний наблюдается в окрестности  $\tau = 1$  а. е., что дает  $\tilde{x}_0 = 0,66$ .

Для упругого сечения в области малых классических углов ( $1/p x_0 \ll \vartheta \ll 1$ ) получаем выражение

$$\vartheta^2 \sigma_{d0}(\vartheta) = 22\sigma^2 \left( \frac{11\pi\epsilon}{2\tau} \right)^{1/6}. \quad (8)$$

Поскольку в проводимых экспериментах не фиксируются внутренние состояния молекулы, то измеряемая величина соответствует усредненному дифференциальному сечению

$$\bar{\sigma}_d = \sum_{n_i n_f} f(n_i) \sigma_{dn_i \rightarrow n_f}, \quad (9)$$

где  $f(n)$  — заселенность колебательных уровней. Последнее выражение сильно упрощается, если предположить, что в начальном канале все молекулы находятся в одинаковом колебательном состоянии:

$$\bar{\sigma}_d = \sigma_{d0} \sum_{n_f} A_{n_i n_f} J_{n_i - n_f}^2 (F_{n_i n_f}). \quad (10)$$

Немонотонность сечения определяется осцилляциями функции Бесселя. Первый максимум реализуется при  $F \sim 1 \div 2$ , что для выбранных параметров потенциала дает  $a_v = 0,18 \div 0,35$ . Этот результат согласуется с имеющимися данными о колебательной константе связи. В [2, 3] получены anomalously большие значения для величины  $a_v$ . Для потенциала вида (4) константа связи  $a_v$  не может быть больше единицы. В противном случае на малых межмолекулярных расстояниях возникало бы сильное притяжение, а на больших — отталкивание, что противоречит представлениям о характере межмолекулярных взаимодействий.

Исследуем поведение положения максимума на оси  $\tau$  в зависимости от энергии. Пользуясь тем, что максимум достигается при  $F \sim 1$ , и применяя выражение (6) для  $F$ , получим

$$\frac{\tau_*}{\omega_e} = \frac{11\hbar \exp(\tilde{x}_0 \Lambda)}{a_v (x_{n_i} + x_{n_f}) \tilde{x}_0 \Lambda}, \quad (11)$$

где  $\tau_*$  — координата точки максимума сечения.

Зависимость  $\tau_*$  от энергии столкновения  $E$  входит только через  $\Lambda$ . Из (11) легко видеть, что  $\tau_*$  имеет минимум при  $\Lambda = \tilde{x}_0^{-1} = 1,52$  и убывает при  $\Lambda > \tilde{x}_0^{-1}$ , т. е. при  $E < \mu/2 \cdot (\omega_e x_0)^2$ . По приведенным выше оценкам  $\Lambda \sim 2$ , т. е. должно наблюдаться уменьшение  $\tau_*$  с ростом энергии, что соответствует поведению положения максимума. Определение вращательной константы связи удобнее проводить с использованием эффекта вращательной радуги, наблюдаемой в области меньших переданных энергий.

Проведенный анализ процесса рассеяния с учетом возбуждения колебательных степеней свободы позволил получить оценки константы колебательной связи в межмолекулярном потенциале столкновений и объяснить поведение положения радужного максимума от энергии столкновений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Калинин, В. Б. Леонас, И. Д. Родионов. Докл. АН СССР, 1982, 268, 2, 347.
2. А. П. Калинин, В. Б. Леонас, И. Д. Родионов. Хим. физика, 1985, 4, 4, 464.
3. В. Б. Леонас, И. Д. Родионов. УФН, 1985, 146, 1, 7.
4. A. V. Bogdanov, G. V. Dubrovsky. Chem. Phys. Lett., 1979, 62, 1, 89.
5. А. В. Богданов, Ю. Е. Горбачев, Г. В. Дубровский и др. ЖТФ, 1985, 55, 10, 1889.
6. Г. В. Дубровский. ЖТФ, 1982, 52, 10, 1927.
7. S. I. Cubley, E. A. Mason. Phys. Fluids, 1975, 18, 9, 1109.
8. M. D. Pattengill, R. A. La Budde, R. B. Bernstein e. a. J. Chem. Phys., 1971, 55, 12, 5517.

Поступила в редакцию 23/VI 1986

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГАЗА И ЖИДКОСТИ НА ПАРАМЕТРЫ И УСЛОВИЯ СУЩЕСТВОВАНИЯ ВОЛНЫ ДЕТОНАЦИИ В СИСТЕМАХ ЖИДКОСТЬ — ПУЗЫРЬКИ ГАЗА

А. В. Пинаев, А. И. Сычев

(Новосибирск)

1. В работах [1—5] обнаружена детонация в газожидкостных системах типа жидкость — пузырьки газа. Детонационный процесс существует в химически активных системах, обладающих свойствами частотной дисперсии и амплитудной нелинейности, и есть следствие проявления коллективного характера взаимодействия пузырьков газа, равномерно распределенных в жидкости.

Отмеченные свойства и особенности поведения пузырьков принципиально отличают данные среды от ранее изученных химически активных систем: одиночного пузырька [6, 7] и цепочки пузырьков [8, 9] в жидкости, воспламеняемых ударной волной (УВ), кавитационных пузырьков в жидких ВВ, образующихся у стенок деформирующейся оболочки при детонации с малой скоростью (система псевдостабильна, разрушается с возникновением нормальной детонации) [10].

Детонационная волна (ДВ) в пузырьковых системах — самоподдерживающийся стационарный процесс, распространяющийся со скоростью, большей равновесной скорости звука в газожидкостной среде, но меньшей скорости звука в жидкости. При детонации с малой скоростью в жидких ВВ удельное тепловыделение (несмотря на то, что в реакцию вступает не более 30% ВВ) значительно выше ( $> 5$  порядков), чем в пузырьковых средах; детонация в ЖВВ распространяется со скоростью, большей скорости звука в жидкости, давление во фронте волны достигает  $10^4$  атм [10] (при пузырьковой детонации давление в пульсациях 150—400 атм (см. [1—5])).

Очевидно, что рассматриваемые системы структурно отличаются от известных химически активных гомогенных (газообразное, жидкое, твердое ВВ) и гетерогенных (газ — пленка, газ — частицы и др.) систем. Потому естественно, что детонация в пузырьковых средах обладает рядом особенностей, проявляющихся в структуре, свойствах и механизме распространения [2—5]. Отмеченные обстоятельства позволяют выделить детонацию в системах жидкость — пузырьки газа в новый тип детонационного процесса, что определяет научный интерес к данному явлению.

Газожидкостные среды (жидкость — пузырьки газа) широко используются в различных отраслях промышленности (химической, нефтеперерабатывающей, металлургической и др.). В одних случаях такие среды необходимы для ведения технологических процессов (например, жидкофазное окисление углеводородов [11, 12]), в других — как элемент системы обеспечения взрывобезопасности (жидкостные предохранительные затворы [13]), поэтому необходима разработка научных принципов тех-