

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б. и др. Математическая теория горения и взрыва.— М.: Наука, 1980.
2. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах.— М.: Мир, 1968.
3. Кривулин В. Н., Ловачев Л. А., Баратов А. Н. и др. // Матер. Третьего Всесоюз. симп. по горению и взрыву, 5—10 июня 1971 г.— М.: Наука, 1972.

Поступила в редакцию 4/XII 1987

УДК 536.461; 537.566

РИДБЕРГОВСКИЕ МОЛЕКУЛЫ В ПЛАЗМЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО ПЛАМЕНИ

Л. И. Баргашевская, А. С. Зайцев, В. И. Твердохлебов
(Днепропетровск)

Высоковозбужденные атомы, чаще называемые ридберговскими атомами, образуются в процессе электронно-ионной рекомбинации. Такие атомы и молекулы можно также получать возбуждением пучками частиц достаточной энергии или воздействием резонансным электромагнитным излучением. Эффективен метод получения ридберговских состояний возбуждением лазерным излучением.

В настоящей работе впервые обнаружено образование ридберговских молекул в химических реакциях ацетиленокислородного пламени низкого давления. Исследовалось пламя на встречных струях при давлении $p = 0,4$ кПа. Горелки (трубы, на которые насажены матрицы) устанавливались соосно на расстоянии 120 мм. Оси горелок имели вертикальное направление. Смесь горела устойчиво в случае подачи ацетилена через нижнюю горелку, а кислорода — через верхнюю. Светящаяся область пламени, обычно отождествляемая с реакционной зоной, имеет форму диска толщиной 40 мм. Она устанавливалась на расстоянии 15 мм от среза нижней горелки. Применялись очищенный ацетилен и кислород из стандартных баллонов.

Электрические свойства плазмы ацетиленокислородного пламени изучались на основе экспериментальных данных о функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). Описание метода и экспериментальной установки, на которой измерялась вторая производная зондового тока по напряжению, дано в [1, 2]. На пламя накладывалось электрическое поле от источника постоянного тока с регулируемым напряжением, максимальная величина которого составляла 120 В. Напряжение прикладывалось к матрицам горелок, которые были электрически изолированы.

В работах [3—5] описано увеличение концентрации свободных электронов под действием электрического поля и в результате присадок аргона, азота, неона. Чтобы понять природу этих явлений, проведены дальнейшие исследования в предположении, что в химических реакциях, протекающих в плазме пламени, образуются ридберговские молекулы. Наиболее эффективным методом регистрации ридберговских молекул считается измерение возникающего электрического тока или концентрации образующихся носителей электрического тока при наложении на исследуемый объект электрического поля.

Изучена зависимость концентрации свободных электронов от величины разрядного тока в реакционной зоне, а также в ацетиленовой и кислородной зонах. К ацетиленовой зоне относится область, простирающаяся от среза ацетиленовой горелки до реакционной зоны, а к кислородной — область, расположенная между срезом кислородной горелки и реакционной зоной. Если в ацетиленовой и кислородной зонах с наложением электрического поля концентрация свободных электронов замет-

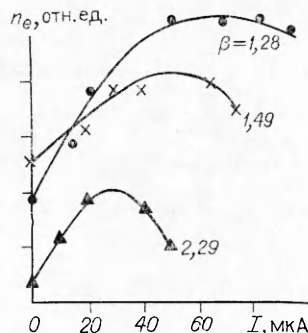


Рис. 1. Зависимость концентрации свободных электронов n_e от силы разрядного тока I .

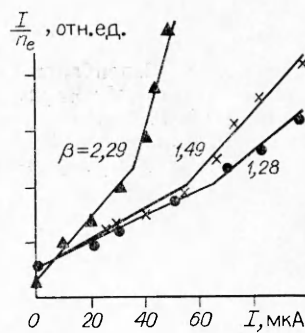


Рис. 2. Зависимость I/n_e от I .

но уменьшается, то в реакционной зоне с наложением электрического поля концентрация свободных электронов возрастает.

На рис. 1 даны зависимости $n_e = f(I)$ для пламен с разными значениями $\beta = Q_{O_2}/Q_{C_2H_2}$; Q_{O_2} , $Q_{C_2H_2}$ — расходы кислорода и ацетилена соответственно. На кривых обнаруживается явно выраженный максимум. Для несамостоятельного разряда, когда разрядный ток значительно меньше тока насыщения, справедлив закон Ома

$$j = \sigma E, \quad (1)$$

где j — плотность тока; E — напряженность электрического поля; σ — удельная электропроводность. Так как $\sigma \sim n_e$, то

$$E = AI/n_e, \quad (2)$$

(A — величина, зависящая от геометрии разряда и подвижностей носителей электрического тока).

Если размеры реакционной зоны сохраняются, то величину A можно считать постоянной для данного вида пламени. На графике зависимости $I/n_e \cdot (I)$ (рис. 2) наблюдается резкий излом. Это следует рассматривать как скачкообразное изменение величины σ в момент достижения некоторой критической напряженности электрического поля $E_{кр}$. Дело в том, что при $E_{кр} = 3,2 \cdot 10^{10}/n^4$ В/м [6] происходит ионизация ридберговских молекул, а следовательно, увеличение концентрации свободных электронов и удельной электропроводности σ .

Потенциал плазмы можно определить по точке, в которой вторая производная зондового тока по напряжению приобретает нулевое значение. Зная толщину реакционной зоны и разность потенциалов, приходящуюся на эту зону, нетрудно найти среднее значение напряженности электрического поля в реакционной зоне.

Для ацетиленокислородных пламен с разными значениями β получено $E_{кр} \approx (2 \div 4)$ В/м. Отсюда вытекает, что энергия связи ридберговского электрона $\epsilon \sim 10^{-4}$ эВ. Ридберговская молекула с такой незначительной величиной ϵ характеризуется слабой прочностью и подвержена быстрому распаду в столкновительных процессах.

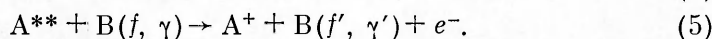
Что касается радиационного времени жизни, то оно значительно превосходит радиационное время жизни той же молекулы в состоянии с главным квантовым числом $n < 10$. Известно, что радиационное время жизни может составлять 10^{-5} с [9]. Скорость радиационного распада ридберговских состояний приблизительно равна $10^8 \cdot n^{-3} \text{с}^{-1}$ [7], тогда как скорость конкурирующих процессов распада автоионизации и преддиссоциации на 2—4 порядка больше, а именно $10^{10} \cdot n^{-3} - 10^{12} \cdot n^{-3} \text{с}^{-1}$ [7]. В условиях плазмы ацетиленокислородного пламени, представленных в данных опытах, ридберговские молекулы в основном разрушаются в столкновительных процессах. Константа скорости их молекулярной ионизации равна $10^{-10} - 10^{-9} \text{см}^3/\text{с}$ [8].

Ридберговская молекула в столкновениях с другими молекулами ведет себя как система, состоящая из двух рассеивающих центров: положительного остова молекулы и ридберговского электрона [9]. Следует различать столкновения ридберговских молекул с молекулами, имеющими положительное сродство к электрону, и молекулами с отрицательным сродством. В первом случае большую вероятность имеет процесс захвата ридберговского электрона молекулой с положительным сродством к электрону и образования положительного и отрицательного ионов



где A^{**} — ридберговская молекула; B — молекула с положительным сродством к электрону. Если энергия связи ридберговского электрона меньше энергии сродства к электрону молекулы B , то реакция (3) энергетически возможна. В плазме ацетиленокислородного пламени представлено множество молекул, радикалов и атомов, способных участвовать в реакции типа (3).

Столкновение ридберговской молекулы с молекулой, обладающей отрицательным сродством к электрону, может привести к образованию свободных электронов:



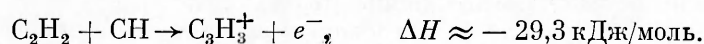
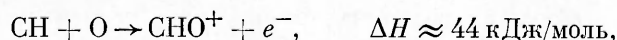
Здесь $f, f' (f > f')$ — вращательные квантовые числа; γ и γ' — остальные квантовые числа. Для атомных частиц при $n = 20$ сечения реакций (4) и (5) имеют порядок $(10^{-15} - 10^{-14}) \text{ см}^2$ [8].

Так как скорость ионно-ионной рекомбинации на 3 порядка больше скорости электронно-ионной и на 3 порядка больше скорости электронно-ионной диссоциативной рекомбинации, то столкновения ридберговских молекул с нейтралами, имеющими положительное сродство к электрону, приводят к заниженным концентрациям свободных электронов по сравнению с теми столкновениями, в которых участвуют нейтралы с отрицательным сродством к электрону.

Увеличение концентрации свободных электронов в плазме ацетиленокислородного пламени низкого давления вследствие добавок аргона, неона, азота описано в [5]. Сущность этого явления также можно понять на основе представления о наличии в плазме углеводородного пламени ридберговских молекул.

Анализ альтернативных причин роста концентрации свободных электронов при наложении на пламя электрического поля приводит к мысли о причастности в рассматриваемом явлении ударной ионизации. Однако напряженность электрического поля в проводимых экспериментах была значительно меньше значения, при котором возникает ударная ионизация. Возможность газового усиления также исключена.

Убедительным доводом, отвергающим ударную ионизацию и газовое усиление, служит наличие в зависимости концентрации свободных электронов от величины разрядного тока явно выраженного максимума. Природа ионизации в углеводородных пламенах многими исследованиями определена как химиоинициационная, если речь идет о реакционной зоне. Основными поставщиками ионов и электронов считаются реакции из работ [10, 11] соответственно:



Экзотермичность ионообразующих реакций невелика, а некоторые из них (например, из [10]) даже слегка эндотермичны. Вполне вероятно, что обе предполагаемые ионообразующие реакции протекают через стадию образования промежуточных комплексов $(CHO)^{**}$ и $(C_3H_3)^{**}$, которые следует рассматривать как ридберговские молекулы. Наличие по-

следних в реакционной зоне ацетиленокислородного пламени подтверждают опыты, где обнаружен рост концентрации свободных электронов при наложении на пламя электрического поля, а также при наличии присадок инертных разбавителей, молекулы которых обладают отрицательным сродством к электрону.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцев А. С., Твердохлебов В. И. Докл. АН СССР, 1972, 205, 4, 818.
2. Зайцев А. С., Китова С. В., Твердохлебов В. И. и др. // Теплофизические свойства низкотемпературной плазмы.— М.: Наука, 1976.
3. Барташевская Л. И., Зайцев А. С., Твердохлебов В. И. ТВТ, 1980, 18, 3, 638.
4. Барташевская Л. И., Зайцев А. С. // Тез. докл. семинара по электрофизике горения.— Караганда, 1987.
5. Зайцев А. С., Твердохлебов В. И., Твердохлебова Л. С. ТВТ, 1980, 18, 3.
6. Клеппнер Д., Литман М., Циммерман Т. // Ридберговские состояния атомов и молекул.— М.: Мир, 1985.
7. Фройнд Р. // Ридберговские состояния атомов и молекул.— М.: Мир, 1985.
8. Хикман А., Олеон Р., Паскаль Ж. // Ридберговские состояния атомов и молекул.— М.: Мир, 1985.
9. Смирнов Б. М. УФН, 1980, 131, 4, 577.
10. Green J. A., Sugden T. M. // Ninth Symp. (Intern.) on Combustion.— N. Y.: Acad. Press, 1963.
11. Kistiakovsky G. V., Michael J. V. J. Chem. Phys., 1964, 40, 5, 1447.

Поступила в редакцию 8/XII 1987

УДК 541.124

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ГЕКСОГЕНА ПРИ НАЛИЧИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ 1-го РОДА

*Б. К. Лаптевков, В. П. Борисов, Ю. М. Григорьев
(Чебоксары)*

Высокотемпературное термическое разложение многих вторичных взрывчатых веществ (ВВ) сопровождается различными физико-химическими процессами — плавлением, испарением, сублимацией, полиморфными переходами, идущими с поглощением тепла и в значительной степени усложняющими изучение кинетики процесса. При проведении кинетических исследований влияние теплопоглощения вследствие фазовых превращений стремятся либо исключить, либо свести к минимуму, проводя опыты при температурах выше или ниже точек фазовых переходов в растворах и насыщенных парах. Число работ, посвященных исследованиям макрокинетики термического разложения ВВ при наличии фазовых превращений, сравнительно невелико. Впервые эта проблема анализировалась в [1], где получено выражение для расчета скорости тепловыделения при термическом разложении жидкости, сопровождающемся появлением газообразных продуктов реакции и объемным испарением исходной жидкости. Представления [1] использованы при анализе экспериментальных данных в [2]. Роль же плавления и испарения в высокотемпературных быстропотекающих реакциях термического разложения ВВ исследована мало, можно отметить лишь работы [3, 4].

При анализе критических условий зажигания или теплового взрыва летучих ВВ необходимо учитывать, что величина тепловыделения в конденсированной фазе может в значительной мере определяться скоростью поглощения тепла при испарении. В предлагаемой работе исследовано влияние темпа нагрева вещества и давления окружающей среды на скорость тепловыделения при термическом распаде гексогена в жидкой фазе.