

ЯВЛЕНИЯ ОБМЕНА КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ СОУДАРЕНИЯХ МОЛЕКУЛ

В. Кондратьев, Ленинград

Согласно современным представлениям о природе химической активации колебательная энергия должна составлять значительную часть запаса энергии активных молекул. Здесь достаточно упомянуть работы Лондона¹, Айринга и Полани², Франка и Рабиновича³, Касселя⁴ и ряд других. Поэтому процессы обмена колебательной энергии с точки зрения химической кинетики представляют исключительный интерес. Изучение этих процессов, несомненно, прольет свет на целый ряд особенностей химических реакций и в частности на специфическое действие инертных примесей, так или иначе влияющих на скорость реакции.

Исследования элементарных процессов обмена колебательной энергии были начаты всего лишь года два-три назад. Несмотря на это, благодаря довольно значительному количеству опубликованных работ уже сейчас можно сделать некоторые обобщающие выводы, вносящие известную ясность в чрезвычайно сложный, далеко еще не разгаданный механизм этих процессов.

Обратимся сначала к результатам этих работ и к краткому описанию применявшихся методов исследования. Что касается чисто теоретических работ, то здесь прежде всего нужно указать на работы Ценера⁵, который, применяя борновский метод возмущения к процессу соударения молекулы азота, обладающей одним колебательным квантом ($v = 1$), с неколеблущейся молекулой N_2 ($v = 0$), нашел, что колебательная энергия переходит в кинетическую энергию относительного движения молекул лишь при одном из 25 000 столкновений. Таким образом вероятность процесса превращения энергии колебательного кванта в энергию поступательного движения в данном случае оказывается равной $4 \cdot 10^{-5}$. Этот результат находится в хорошем согласии с экспериментальными данными (см. ниже).

Из теоретических работ необходимо упомянуть также работу Ольденберга⁶, который, рассматривая процесс соударения молекул с классической точки зрения, приходит к заключению, что вероятность превращения энергии поступательного движения в коле-

бательную или вращательную энергию должна быть тем меньше, чем больше разница в массах соударяющихся молекул. Теория Ольденберга имеет, однако, сугубо качественный характер.

Из экспериментальных работ по изучению процессов обмена колебательной и поступательной энергии в первую очередь мы должны рассмотреть работы Кнезера, Эйкена, Ричардса и Рейда и др., основанные на методе дисперсии и поглощения звука. Как это следует из эйнштейновской теории распространения звука в многоатомных газах⁷, при достаточно больших частотах звука, когда время релаксации становится большим периода акустических колебаний, состояние газа в момент прохождения звука отклоняется от равновесного: результатом этого и является дисперсия звука, т. е. зависимость скорости распространения звуковых колебаний от их частоты, а также аномальное поглощение звука газом, отличающееся от классического как своей величиной, превышая последнее в 10—100 раз, так и иной зависимостью коэффициента поглощения от частоты звука.

Нас здесь интересуют лишь такие газы, термическое равновесие которых целиком определяется распределением энергии по различным степеням свободы неизменных по своему составу молекул. Так как опыт⁸ и теория⁵ однозначно показывают, что обмен энергии поступательного движения между молекулами так же, как и превращение вращательной энергии в поступательную (и обратно), практически имеет место при каждом газокинетическом соударении молекул,^{*} то неравновесные состояния рассматриваемых газов могут быть связаны лишь с задержками в обмене колебательной энергии молекул с одной стороны, и вращательной и поступательной энергии, с другой. Упрощенное выражение для скорости звука частоты ω в таком газе имеет следующий вид¹²:

$$V^2 = \frac{p}{\rho} \left(1 + R \frac{C + \omega^2 \beta^2 C_a}{C^2 + \omega^2 \beta^2 C_a^2} \right), \quad (1)$$

где p и ρ — давление и плотность газа, R — газовая постоянная, C — молекулярная теплоемкость газа, C_a — часть теплоемкости, обусловленная поступательными и вращательными степенями свободы, и β — константа, зависящая от вероятности превращения колебательной энергии в энергию поступательного или вращательного движения при соударении молекул, а также от вероятности обратного процесса.

Обозначая эти вероятности соответственно через γ_1^0 и γ_0^1 (в рас-

* Некоторой задержки в обмене вращательной и поступательной энергии нужно ожидать лишь в случае исключительно неблагоприятного соотношения масс соударяющихся молекул^{9,6}. Укажем еще, что наличие задержек в передаче вращательной энергии молекул H_2 , предполагаемое Ричардсом и Рейдом¹⁰ на основании их опытов со смесями этилена и водорода, оспаривается Кнезером и Вольманном¹¹, не обнаружившими сколько-нибудь заметной дисперсии звука в чистом водороде.

чете на одно соударение), связь между ними и величиной β мы можем выразить следующим соотношением:

$$\frac{1}{\beta} = (\gamma_1^1 + \gamma_1^0) z N, \quad (2)$$

где N — число молекул в единице объема в стационарном газе и $z = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sigma \sqrt{\frac{RT}{M}}$ (σ — газокинетическое сечение, T — абсолютная температура и M — молекулярный вес газа).

Однако, так как величины γ_1^1 и γ_1^0 находятся в известном соотношении одна с другой, β мы можем выразить и иначе, а именно или через величину γ_0^2 или через γ_1^0 . Действительно, обозначая общее число молекул газа в единице объема через N , число же молекул, обладающих одним колебательным квантом, через n^* , в состоянии равновесия мы, очевидно, будем иметь:

$$\frac{dn}{dt} = \gamma_1^1 z N (N - n) - \gamma_1^0 z N n = 0,$$

откуда следует:

$$\frac{\gamma_1^1}{\gamma_1^0} = \frac{n}{N - n}.$$

Так как, далее, правая часть последнего равенства равна

$$\frac{n}{N - n} = \frac{s_1}{s_0} e^{-\frac{\epsilon}{RT}},$$

где s_1 и s_0 — статистические веса соответственно „возбужденной“ и нормальной молекулы и ϵ — величина колебательного кванта, равная $\epsilon = N_0 h \nu_k$ (ν_k — частота колебаний и N_0 — число Авогадро), то мы получим

$$\frac{\gamma_1^1}{\gamma_1^0} = \frac{s_1}{s_0} e^{-\frac{\epsilon}{RT}}. \quad (3)$$

На основании (3) выражение (2) мы можем переписать в следующем виде:

$$\frac{1}{\beta} = \gamma_1^0 \left(1 + \frac{s_1}{s_0} e^{-\frac{\epsilon}{RT}} \right) z N = \gamma_1^1 \left(1 + \frac{s_0}{s_1} e^{\frac{\epsilon}{RT}} \right) z N. \quad (4)$$

Так как обычно $s_1 = s_0$ и $\epsilon \gg RT$, то приближенно мы можем положить:

$$\frac{1}{\beta} = \gamma_1^0 z N.$$

Таким образом величина $\frac{1}{\beta}$ оказывается равной числу столкновений, испытываемых „возбужденной“ молекулой в 1 сек. и приводящих к превращению энергии колебательного кванта в другие виды энергии. Следовательно, величину β мы можем определить

* Условимся эти молекулы в дальнейшем называть „возбужденными“

как среднюю продолжительность жизни колебательного кванта.

β является величиной, находимой непосредственно из опыта. Согласно выражению (1) дисперсионная кривая имеет две асимптоты при $\omega = 0$ и при $\omega = \infty$, определяемые следующими значениями скорости звука:

$$V_0^2 = \frac{p}{\rho} \left(1 + \frac{R}{C} \right) \text{ и } V_\infty^2 = \frac{p}{\rho} \left(1 + \frac{R}{C_\alpha} \right).$$

Лежащий между этими асимптотами участок кривой имеет S-образную форму. Нетрудно далее видеть, что величина V^2 равна среднему арифметическому предельных значений V_0^2 и V_∞^2 , т. е.

$$V^2 = \frac{1}{2} (V_0^2 + V_\infty^2)$$

при значении частоты, равном

$$\bar{\omega} = \frac{1}{\beta} \frac{C}{C_\alpha}. \quad (5)$$

Последнее соотношение и служит обычно для определения величины β .

Эта величина может быть определена также и из опытов по поглощению звука. Теория в полном согласии с опытом показывает, что коэффициент поглощения звука μ , входящий в выражение

$$J_x = J_0 e^{-\mu \frac{x}{\lambda}},$$

имеет максимум при значении частоты

$$\omega_{\text{макс}} = \frac{V_0}{V_\infty} \bar{\omega}, \quad (6)$$

причем максимальное значение μ равно ¹³

$$\mu_{\text{макс}} = \pi \left(\frac{V_\infty}{V_0} - \frac{V_0}{V_\infty} \right)$$

Таким образом выражение (6) так же, как и (5), может служить для вычисления величины β , а следовательно, и интересующих нас величин γ_0^1 и γ_1^0 .

Все имеющиеся в литературе данные, полученные с помощью методов дисперсии и поглощения звука в однородных газах, приведены в табл. 1, где наряду с вычисленными нами значениями вероятностей γ_0^1 и γ_1^0 указаны также величины β (для 760 мм Hg), температура опыта (см. ниже), частоты собственных колебаний соответствующих молекул, в основном определяющие часть теплоемкости $C - C_\alpha$, и метод исследования.

Эту таблицу мы дополним данными Пуля ¹⁷, относящимися к азоту и полученными иным методом. Метод Пуля, представляющий значительный интерес как новый, далеко еще неиспользованный метод изучения процессов передачи энергии, заключается в следующем. Согласно исследованиям Гавиолы ¹⁸, возбужденные атомы

ртути (3P_1), практически при каждом столкновении с молекулами азота переходят в метастабильное состояние (3P_0), что лежит в основе процесса тушения флуоресценции ртути азотом. При этом

ТАБЛИЦА 1

Значения вероятностей „возбуждения“ (γ_0') и потери, (γ_1^0) колебательного кванта при соударении молекул одного и того же газа

Газ	$\beta \cdot 10^6$	$t^\circ \text{C}$	$v_k \text{ см}^{-1}$	γ_1^0	γ_0^1	Метод
O ₂	3	Комн.	1565	$7,75 \cdot 10^{-5}$	$3,46 \cdot 10^{-8}$	Поглощение ¹³
Cl ₂	18	„	555	$0,89 \cdot 10^{-5}$	$0,58 \cdot 10^{-6}$	Дисперсия ¹⁴
CO ₂	0,95	„	668	$2,17 \cdot 10^{-4}$	$1,62 \cdot 10^{-5}$	Дисперсия ¹⁸
CO ₂	2,6	„	„	$0,78 \cdot 10^{-4}$	$0,58 \cdot 10^{-5}$	Дисперсия ¹⁴
CO ₂	0,81	„	„	$2,49 \cdot 10^{-4}$	$1,86 \cdot 10^{-5}$	Поглощение ¹³
CO ₂	—	30	„	$0,49 \cdot 10^{-4}$	$0,36 \cdot 10^{-5}$	Дисперсия ¹⁵
N ₂ O	0,95	Комн.	589	$2,17 \cdot 10^{-4}$	$2,32 \cdot 10^{-5}$	Дисперсия ¹⁶
N ₂ O	1,12	„	„	$1,92 \cdot 10^{-4}$	$2,05 \cdot 10^{-5}$	Поглощение ¹³
CS ₂	—	30	397	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	Дисперсия ¹⁵
SO ₂	0,2	Комн.	525	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,58 \cdot 10^{-5}$	Поглощение ¹³
SO ₂	—	30	„	$0,73 \cdot 10^{-3}$	$5,52 \cdot 10^{-5}$	Дисперсия ¹⁵
C ₂ H ₄	0,24	„	750?	$0,91 \cdot 10^{-3}$	—	Дисперсия ¹⁰

в результате соударений с возбужденными атомами возникают колеблющиеся молекулы N₂ ($v=1$); таким образом здесь энергия электронного возбуждения атома Hg ($^3P_1 - ^3P_0$) переходит в колебательную энергию молекулы N₂ ¹⁹. Если бы, далее, метастабильные атомы Hg (3P_0) уничтожались лишь в результате обычных ударов ударами второго рода с молекулами азота, то, как это нетрудно показать, их концентрация должна была бы убывать со временем по закону*

$$N = N_0 \exp(-\alpha t), \quad (7)$$

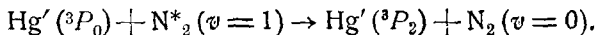
где α — величина, зависящая от числа тушащих столкновений, испытываемых метастабильными атомами, и от их скорости диффузии. Концентрация метастабильных атомов определялась Пулем по поглощению линии 4047 Å ($^3S_1 - ^3P_0$), причем оказалось, что спадание концентрации со временем отклоняется от указанного

* Для удобства письма в дальнейшем мы будем пользоваться условным обозначением $\exp x = e^x$.

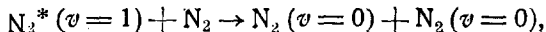
закона, хорошо удовлетворяя следующей более сложной закономерности:

$$N = N_0 \exp \{ -\alpha t + A [\exp(-\beta t) - 1] \}, \quad (7')$$

получающейся в предположении, что наряду с уничтожением метастабильных атомов в результате ударов второго рода ($\text{Hg}' + \text{N}_2 \rightarrow \text{Hg} + \text{N}_2$) имеет место их обратный перевод в состояние 3P_1 , происходящий при соударении этих атомов с колеблющимися („возбужденными“) молекулами азота:



В выражении (7') величины A и β зависят от эффективности соударений метастабильных атомов ртути с возбужденными молекулами азота, от скорости диффузии последних, а также от вероятности процесса



приводящего к превращению колебательной энергии молекулы в энергию поступательного или вращательного движения, т. е. к уничтожению „возбужденных“ молекул азота. Последняя величина, представляющая для нас главный интерес, может быть определена из наблюдаемой на опыте зависимости констант α и β от давления азота. По измерениям Пуля она оказывается равной

$$\gamma_1^0 = 8 \cdot 10^{-5*}.$$

Значения вероятностей γ_1^0 (вернее, десятичные логарифмы этих величин) для восьми изученных газов сопоставлены на рис. 1, где указаны также и величины соответствующих колебательных квантов (в см^{-1}). Из этих данных мы прежде всего видим, что вероятность превращения колебательного кванта молекулы в энергию поступательного или вращательного движения при соударении молекул в среднем имеет порядок величины $10^{-3} - 10^{-4}$, что находится в прекрасном согласии с результатом теоретического расчета Ценера⁵, получившего для случая азота $\gamma_1^0 = 0,4 \cdot 10^{-4}$. Далее, рис. 1 показывает, что вероятность γ_1^0 , повидимому, не находится ни в какой определенной связи с величиной колебательного кванта. Чтобы убедиться в этом, достаточно сравнить между собою величины γ_1^0 для сходных молекул, например N_2 , O_2 и Cl_2 или CO_2 , N_2O и CS_2 (все три последних молекулы линейны и практически не имеют дипольного момента). Максимальными значениями вероятности γ_1^0 обладают молекулы SO_2 и C_2H_4 . В первом случае причину этого нужно, несомненно, искать в значительном дипольном моменте ($1,61 \cdot 10^{-18}$ абс. ед.) молекулы (см. ниже), большая же

* Вычисляя из этого значения величины γ_1^0 и колебательного кванта молекулы азота по формуле (3) величины γ_1^0 (для комнатной температуры), мы находим $\gamma_1^0 = 7,58 \cdot 10^{-10}$.

вероятность обмена энергии в этане, повидимому, связана с многоатомностью молекулы C_2H_4 .

Прежде чем мы обратимся к экспериментальным данным, относящимся к газовым смесям, остановимся на вопросе о вероятности одновременной передачи большого количества колебательных квантов. К сожалению, этот вопрос встречает большие трудности в самой методике дисперсии и поглощения звука, так как, как правило, при обычных температурах с „возбуждением“ двух и более колебательных уровней связана настолько ничтожная часть теплоемкости газа, что влияние ее на дисперсию и поглощение звука ускользает от наблюдения. Однако в некоторых случаях, когда колебательный квант не очень велик, на основании изучения дисперсионных кривых все же можно надеяться сделать некоторые выводы

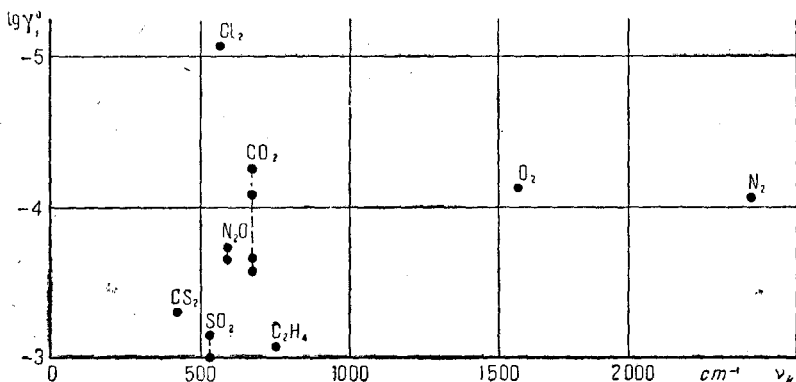
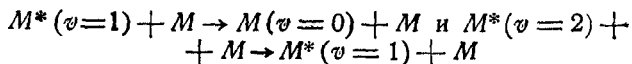


Рис. 1. Вероятность потери колебательного кванта (γ_1^0) различными молекулами при столкновении с молекулами того же сорта.

относительно вероятности передачи по крайней мере двух квантов. Если вероятность передачи двух квантов значительно отличается от вероятности передачи одного кванта, то во всех этих случаях должны наблюдаться две области дисперсии, и кривые дисперсии должны иметь более сложную форму по сравнению с описанной выше. Исследование этой „тонкой структуры“ дисперсионной кривой требует, однако, очень точных измерений и крайней чистоты исследуемого газа, чем едва ли может похвалиться какая-либо из опубликованных работ. Поэтому за решением вопроса о передаче двух и больше колебательных квантов при одном столкновении мы обратимся к иным методам, которые для этого более удобны (см. ниже). Здесь же мы только еще отметим, что по мнению некоторых авторов^{16,15}, вероятности γ_1^0 и γ_2^0 , т. е. вероятности процессов



должны иметь одинаковый порядок величины, так как в противном

случае для ряда газов область дисперсии должна была бы быть шире наблюдаемой в действительности.

Для выяснения механизма процессов обмена энергии при столкновении молекул имеют громадное значение опыты по исследованию дисперсии и поглощения звука смесями газов. Из немногочисленных работ, посвященных этого рода исследованиям, упомянем работу Эйкена и Беккера¹⁴, Ричардса и Рейда¹⁰, а также работы Кнудсена и Кнезера²⁰. Первая из этих работ, наиболее богатая фактическим материалом, посвящена изучению дисперсии звука в смесях хлора с Ar, Ne, H₂, HCl и CH₄ и в смесях уголекислоты с Ar, Ne, He, CH₄, H₂, HCl и H₂O. Результаты этой работы настолько интересны, что мы приведем их полностью (табл. 2 и 3).

ТАБЛИЦА 2

Дисперсия звука в смесях хлора с различными газами

Состав смеси	$\beta \cdot 10^6$	$\bar{\gamma}_1^0$	γ_1^0 (пост. газ)
Cl ₂	18	$0,555 \cdot 10^{-5}$	—
Cl ₂ + n% Ar	18	$< 0,555 \cdot 10^{-5} ?$	$< 0,555 \cdot 10^{-5} ?$
Cl ₂ + 9,2% He	0,70	$1,43 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-3}$
Cl ₂ + 5,5% H ₂	0,54	$1,85 \cdot 10^{-4}$	$3,33 \cdot 10^{-3}$
Cl ₂ + 4% HCl	0,32	$3,12 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$
Cl ₂ + 5% HCl	0,16	$6,25 \cdot 10^{-4}$	
Cl ₂ + 10% HCl	0,09	$1,11 \cdot 10^{-3}$	
Cl ₂ + 5,8% CH ₄	0,18	$5,55 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$

В этих таблицах наряду с указанием состава смеси приведены наблюдаемые Эйкенем и Беккером значения величины β и вычисленные из этих значений как средние значения вероятностей $\bar{\gamma}_1^0$, так и значения вероятностей превращения колебательной энергии молекулы Cl₂ и CO₂ в поступательную и вращательную энергию в результате соударения этих молекул с молекулами постороннего газа (последний столбец). Цифры последнего столбца представляют для нас особенный интерес, так как они наглядно показывают, какую громадную роль в процессах обмена энергии играет природа и физико-химические свойства соударяющихся молекул.

Сопоставление цифр, приведенных в табл. 2 и 3, позволяет выделить различные факторы, влияющие на вероятность обмена энергии. Прежде всего, сравнивая действие благородных газов Ne, He и Ar (табл. 3), мы видим, что соударения „возбужденных“ молекул CO₂ с атомами Ne и Ar менее эффективны, чем соударения этих молекул с молекулами CO₂, в то время как столкновения

молекул CO_2^* с атомами He чрезвычайно благоприятны для обмена энергии: эффективность этих столкновений $\sim$ в 18 раз превышает эффективность столкновений $\text{CO}_2^* + \text{CO}_2$. Аналогичный случай мы

ТАБЛИЦА 3

Дисперсия звука в смесях углекислоты с различными газами

Состав смеси	$\beta \cdot 10^6$	$\bar{\gamma}_1^0$	γ_1^0 (пост. газ)
CO_2	2,6	$0,4 \cdot 10^{-4}$	—
$\text{CO}_2 + n\% \text{ Ar}$	2,6	$\left. \begin{array}{l} < 0,4 \cdot 10^{-4} ? \\ < 0,4 \cdot 10^{-4} ? \\ < 0,4 \cdot 10^{-4} ? \end{array} \right\}$	$< 0,4 \cdot 10^{-4} ?$
$\text{CO}_2 + n\% \text{ Ne}$	2,6		
$\text{CO}_2 + 11,3\% \text{ CH}_4$	1,4		
$\text{CO}_2 + 3,5\% \text{ He}$	2,4	$0,426 \cdot 10^{-4}$	$\left. \begin{array}{l} < 0,4 \cdot 10^{-4} ? \\ < 0,4 \cdot 10^{-4} ? \end{array} \right\}$
$\text{CO}_2 + 5\% \text{ He}$	1,7	$0,606 \cdot 10^{-4}$	
$\text{CO}_2 + 5,5\% \text{ H}_2$	0,35	$2,86 \cdot 10^{-4}$	$\left. \begin{array}{l} < 0,4 \cdot 10^{-4} ? \\ < 0,4 \cdot 10^{-4} ? \end{array} \right\}$
$\text{CO}_2 + 12\% \text{ H}_2$	0,20	$5,26 \cdot 10^{-4}$	
$\text{CO}_2 + 14\% \text{ HCl}$	0,09	$1,175 \cdot 10^{-3}$	$8,00 \cdot 10^{-3}$
$\text{CO}_2 + 3\% \text{ H}_2\text{O}$	0,09	$1,175 \cdot 10^{-3}$	$3,33 \cdot 10^{-2}$

имеем в смесях хлора с Ar и хлора с He (табл. 2), где эффективность столкновений $\text{Cl}_2^* + \text{He} \sim$ в 280 раз больше эффективности столкновений $\text{Cl}_2^* + \text{Cl}_2$!. Как мы видим, эти данные находятся в явном противоречии с механическими соображениями Ольденберга⁶, так как согласно последним наибольшей эффективностью должны были бы обладать соударения одинаковых частиц, удары же атомов He благодаря их малой массе должны быть наименее эффективными. * Таким образом мы видим, что масса соударяющихся молекул далеко не всегда является решающим фактором, в чем можно также убедиться, сравнивая, например, эффективности соударений „возбужденных“ молекул CO_2 с Ne и CH_4 , обладающими одинаковыми массами: эффективность столкновений $\text{CO}_2^* + \text{CH}_4$ в 10 с лишком раз превышает эффективность столкновений $\text{CO}_2^* + \text{Ne}$ (ср. также ниже).

Из других физических факторов, повышающих вероятность обмена энергии, несомненно большое значение имеет наличие дипольного момента. Прекрасной иллюстрацией этому служит не-

* Большую эффективность гелия, обнаруживающуюся в их опытах, Эйкен и Беккер связывают с малыми размерами атомов He, не обосновывая, однако, этого объяснения.

бычно высокая эффективность соударений молекул CO_2^* с полярными молекулами HCl и H_2O (табл. 3). Однако простого электростатического взаимодействия соударяющихся частиц, несомненно, недостаточно для обмена энергии. Очевидность этого утверждения особенно становится ясной, если сравнить эффективности столкновений $\text{Cl}^*_2 + \text{CH}_4$ и $\text{Cl}^*_2 + \text{HCl}$, оказывающиеся одинаковыми, несмотря на большое различие в полярных свойствах молекул HCl и CH_4 .

Уже одного этого факта достаточно для того, чтобы в процессе обмена энергии при соударении молекул силам их химического взаимодействия (Austausch) приписать главную, первенствующую роль. Именно на этой точке зрения стоят Франк и Эйкен²¹, согласно которым по существу физический процесс обмена энергии в системе соударяющихся частиц необходимо рассматривать как начало химического процесса превращения молекул.

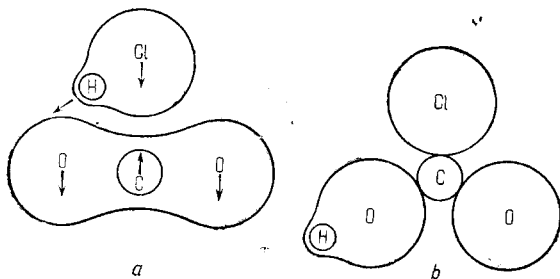


Рис. 2. *a*—движение атомов при столкновении молекул HCl и CO_2 ; *b*—молекула SiCOOH (по Эйкену и Беккеру).

С этой точки зрения, например, потеря колебательной энергии молекулой CO_2 при столкновении ее с молекулой HCl трактуется как начало химического процесса образования молекулы SiCOOH , что наглядно может быть иллюстрировано рис. 2, заимствованным нами из работы Эйкена и Беккера¹⁴.

Результаты остальных работ по газовым смесям в основном совпадают с результатами подробно рассмотренной нами работы Эйкена и Беккера. Так, Ричардс и Рейд¹⁰, изучая дисперсию звука в бинарных смесях этилена с Ag , N_2 , He и H_2 , приходят к следующим выводам: эффективность соударений „возбужденных“ молекул этилена Ag , N_2 и He меньше одной десятой эффективности соударений $\text{C}_2\text{H}_4^* + \text{C}_2\text{H}_4$, тогда как последняя в свою очередь оказывается приблизительно в 10 раз меньше эффективности соударений $\text{C}_2\text{H}_4^* + \text{H}_2$. Таким образом последняя характеризуется величиной γ_1° порядка 10^{-2} (табл. 1). Мы видим, что соударения с молекулами H_2 , как и в опытах Эйкена и Беккера, обладают высокой эффективностью, что по Франку и Эйкену должно быть в основном обусловлено наличием несомненного химического сродства между C_2H_4 и H_2 ($\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$). Наконец, работы Кнудсена

и Кнезера²⁰ посвящены изучению поглощения звука влажными воздухом и кислородом (Кнудсен) и интерпретации полученных результатов (Кнезер). При этом выясняется, что поглощение звуков воздухе обусловлено исключительно кислородом, аномальное же увеличение коэффициента поглощения, наблюдающееся в присутствии водяных паров, связано с большой эффективностью столкновений колеблющихся молекул O_2 с молекулами H_2O в смысле потери колебательной энергии кислородными молекулами. Таким образом и здесь вода сохраняет те свойства, которые проявляются в высокой эффективности соударений $CO_2^* + H_2O$ (табл. 3). Далее, в результате теоретической обработки данных Кнудсена, обнаружившего максимум коэффициента поглощения во влажном кислороде при некоторой определенной концентрации водяного пара (при постоянных температуре и частоте звука), Кнезер приходит к тому заключению, что потеря колебательной энергии молекулой кислорода (в отличие от всех предыдущих случаев) происходит в результате тройного столкновения $O_2^* + H_2O + H_2O$. Этот результат является, однако, настолько неожиданным, что невольно возбуждает сомнения в правильности теории Кнезера.

Исходя из представления процесса передачи энергии как начальной стадии химического процесса, мы должны ожидать в процессах передачи энергии найти некоторые черты, характерные для химического процесса вообще. Так, вполне уместно предположение, что подобно большинству химических процессов процесс передачи энергии нуждается в известной активации. В таком случае наблюдающиеся малые значения вероятностей передачи энергии можно было бы связать с наличием энергии активации, полагая

$$\gamma = be^{-\frac{a}{RT}}, \quad (8)$$

где a — энергия активации, а b — стерический множитель.

Действительно, предположение о существовании энергии активации в процессе обмена энергии подтверждается как теоретическими исследованиями этих процессов²², так и прямыми опытами. Здесь мы можем указать на опыты Ричардса и Рейда, изучавших дисперсию звука при различных температурах, приведенные в уже ранее цитированных работах^{10,15}. Так, например, в случае этилена величины β при двух различных температурах по измерениям этих авторов имеют следующие значения (при 760 мм):

$$\begin{aligned} \beta' &= 1,93 \cdot 10^{-7} \text{ сек. при } 45^\circ \text{ C и} \\ \beta &= 2,73 \cdot 10^{-7} \text{ сек. при } 15^\circ \text{ C.} \end{aligned}$$

На основании соотношений

$$\frac{1}{\beta} = \gamma_1^0 z N$$

(см. выше) и (8) мы имеем

$$\frac{\beta}{\beta'} = \sqrt{\frac{T'}{T}} e^{\frac{a}{R} \frac{T'-1}{TT'}}$$

Подставляя сюда вышеприведенные значения величины β , β' , T и T' , мы находим

$$a = 1800 \text{ кал.}$$

На основании полученного нами значения энергии активации a по формуле (8) мы можем вычислить стерический множитель b , оказывающийся равным 0,02. Необычно малое значение стерического множителя, может быть, не покажется столь странным, если принять во внимание достаточную сложность молекулы этилена.

Аналогичные вычисления дают в случае CO_2 и CS_2 соответственно $a = 6000$ и 5400 кал и $b = 0,04$ и 1 (приводим по Ричардсу и Рейду). Таким образом мы видим, что энергия активации в процессах обмена энергии не только имеет порядок величины передаваемой энергии, но иногда и превышает последнюю даже в несколько раз ($\sim$ в 3 раза), как это имеет место в случае CO_2 и CS_2 . Отметим еще, что по Кнезеру²⁰ энергия активации процессов обмена энергии при столкновении молекул O^*_2 с молекулами H_2O равна нулю, что является, однако, вполне естественным ввиду большой эффективности ударов водяных молекул.

Для описания и наглядного изображения процессов превращения колебательной энергии молекул мы можем воспользоваться методом кривых потенциальной энергии, с успехом применяющимся для описания химических процессов. В упрощенном виде такого рода кривые изображены на рис. 3, где нижняя кривая изображает взаимодействие двух неколеблущихся молекул, верхняя же — взаимодействие нормальной и „возбужденной“ молекулы (при построении этих кривых не приняты во внимание силы Ван-дер-Ваальса). Так как силы отталкивания между двумя неколеблущимися молекулами больше сил отталкивания между нормальной и „возбужденной“ молекулами, то верхняя кривая должна подниматься вверх менее круто, так что не исключено пересечение обеих кривых. Так как, далее, вероятность перехода с верхней кривой на нижнюю, отвечающего процессу $M^* (v=1) + M \rightarrow M + M$, должна иметь заметное значение лишь в области достаточного сближения кривых (принцип Франка — Кондона), то, как это явствует из рис. 3, энергия относительного движения сталкивающихся молекул должна превысить некоторую минимальную величину a , которая, очевидно, имеет смысл энергии активации. Строя систему кривых, аналогичных кривым рис. 3, для различных v ,

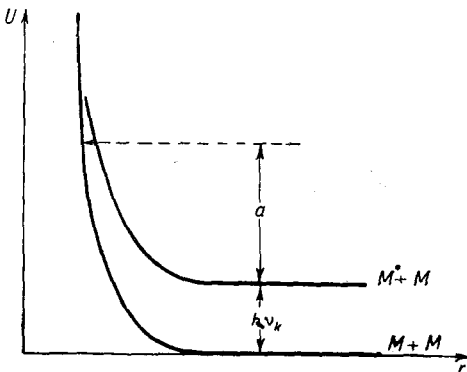


Рис. 3.

легко убедиться в том, что энергия активации a должна быть тем меньше, чем больше v . Это заключение не является, однако, только следствием применимости метода потенциальных кривых к процессам обмена энергии. Можно считать абсолютно бесспорным фактом, что молекулы, находящиеся на высоких колебательных уровнях и, следовательно, обладающие в той или иной мере расслабленными связями, вступают в более тесное взаимодействие по сравнению с неколеблущимися молекулами. Следствием этого более тесного взаимодействия и является повышенная вероятность обмена энергии и неразрывно с нею связанная пониженная величина энергии активации. Так как взаимодействие молекул, как правило, усиливается также с их электронным возбуждением, то мы должны ожидать также высоких значений вероятностей обмена колебательной энергии при соударениях, участниками которых являются возбужденные молекулы (здесь речь идет об электронном возбуждении²¹). Этот вывод находится в прекрасном согласии с экспериментальными данными.

Относящиеся сюда экспериментальные данные получены с помощью метода флуоресценции, в основе которого лежит обнаруженное впервые Вудом и Франком⁽²³⁾ изменение спектра резонансной флуоресценции иода (видимая область) в присутствии посторонних газов. При возбуждении монохроматическим светом, например, зеленой ртутной линией λ 5461 Å, спектр флуоресценции иода представляет собою резонансную серию полос $v' = 26 \rightarrow v''$. В присутствии постороннего газа наряду с резонансной серией в спектре флуоресценции иода появляются другие серии, а именно серии $v' = 25 \rightarrow v''$, $v' = 24 \rightarrow v''$, $v' = 27 \rightarrow v''$ и $v' = 28 \rightarrow v''$ ²⁴. Этот эффект особенно отчетлив в случае гелия, который сравнительно слабо тушит флуоресценцию иода. Вновь появляющиеся серии увеличиваются в интенсивности с увеличением давления серии постороннего газа за счет уменьшения интенсивности резонансной. Причиной этих изменений спектра флуоресценции иода являются соударения возбужденных молекул J_2 с молекулами постороннего газа, в результате которых молекула J_2' с первоначально возбуждаемого колебательного уровня ($v' = 26$) переходит на один из соседних уровней ($v' = 25, 24$ или $27, 28$), причем при переходе на более низкие уровни ($v' = 25, 24$) колебательная энергия молекулы J_2' превращается в энергию поступательного или вращательного движения, при переходе же на более высокие уровни ($v' = 27, 28$) энергия относительного движения соударяющихся молекул переходит в колебательную энергию J_2' . Сравнение относительных интенсивностей различных серий в спектре флуоресценции иода при известном давлении постороннего газа и дает возможность определить вероятности передачи колебательной энергии при соударении возбужденных молекул J_2 с молекулами постороннего газа путем вычисления числа эффективных столкновений, т. е. числа столкновений, ведущих к обмену энергии.

Эффективность соударений атомов гелия с возбужденными молекулами иода в смысле передачи колебательных квантов мы можем грубо оценить, сравнивая интенсивности различных серий в спектре флуоресценции иода при различных давлениях гелия по спектрограммам, приведенным в одной из работ Вуда ²⁵. Из этих спектрограмм следует, что в то время, как при 2 мм He новые серии, появляющиеся в спектре флуоресценции иода наряду с резонансной серией, заметно слабее последней, при 10 мм He все серии имеют уже сравнимую интенсивность. Полагая, что число излучающих за 1 сек. молекул иода, находящихся на одном из новых колебательных уровней, отвечающих $\nu' = 24, 25, 27$ или 28, например молекул $J_2', 25$ равно числу исчезающих за тот же промежуток времени молекул $J_2' (26)$ в результате процесса



мы можем, очевидно, положить

$$\frac{1}{\tau} [J_2' (25)] = \gamma z N [J_2' (26)],$$

где τ — средняя продолжительность жизни возбужденной молекулы иода, γ — вероятность превращения одного колебательного кванта молекулы J_2' в энергию поступательного движения при ее соударении с атомом He (в данном случае $\gamma = \gamma^{25, 26}$) и zN — число столкновений с атомами He, испытываемых молекулой $J_2' (26)$ за 1 сек. (N — число атомов He в 1 см³). При 10 мм He в силу сравнимости интенсивностей серий $\nu' = 26 \rightarrow \nu''$ (резонансная серия) и $\nu' = 25 \rightarrow \nu''$ концентрации молекул $J_2' (26)$ и $J_2' (25)$ должны, очевидно, быть равными, и мы получим:

$$\gamma = \frac{1}{zN},$$

где N — отвечает давлению гелия 10 мм.

При этом давлении величина $zN = 2 \cdot 10^8$ и, следовательно, $\gamma = \frac{1}{2} \cdot 10^{-9}$. Таким образом для нахождения величины γ необходимо знать τ . Эта последняя величина была определена Гупфельдом ²⁶ и оказалась равной $1 \cdot 10^{-8}$ сек. Подставляя ее в выражение для γ , мы находим

$$\gamma = 0,5.$$

Полученное нами значение вероятности γ показывает, что эффективность соударений возбужденных молекул иода с атомами гелия, ведущих к передаче энергии, очень высока, что находится в прекрасном согласии с высказанным выше предположением о повышении эффективности соударений с возбуждением молекулы. Она, оказывается, еще выше, если гелий заменить водородом или азотом, как это следует из опытов Ельяшевича ²⁷, подробно изучавшего влияние указанных газов на спектр флуоресценции иода. Точное определение вероятностей γ усложняется в случае иода

тем, что интенсивность полос в каждой серии в спектре флуоресценции иода меняется от полосы к полосе самым причудливым образом. Эту трудность, однако, удастся преодолеть, изменяя суммарную интенсивность каждой серии при определенных давлениях постороннего газа (H_2 или N_2). Ельяшевичем было показано, что вероятности $\gamma_{25,26}^{25}$ и $\gamma_{27,26}^{27}$, т. е. вероятности процессов $J_2'(26) + M \rightarrow J_2'(25) + M$ и $J_2'(26) + M \rightarrow J_2'(27) + M$ ($M = H_2, N_2$) в случае одного и того же газа практически одинаковы, так же, как и вероятности $\gamma_{24,26}^{24}$ и $\gamma_{28,26}^{28}$, что является вполне естественным, так как величина превращающегося колебательного кванта в данном случае составляет всего только 255 кал, т. е. величину, более чем вдвое меньшую величины $RT = 575$ кал при температуре опыта (комнатной). Однако значения γ для водорода и азота заметно разнятся между собою, как это видно из следующих данных (Ельяшевич):

$$\gamma_{25,26}^{25} \sim \gamma_{27,26}^{27} = \begin{cases} H_2: 25, \\ N_2: 130, \end{cases} \quad \gamma_{24,26}^{24} \sim \gamma_{28,26}^{28} = \begin{cases} H_2: 18 \\ N_2: 35 \end{cases}$$

Эти данные показывают, что обмен энергии при соударениях возбужденной молекулы иода с молекулами водорода и азота является чрезвычайно вероятным процессом, причем значения вероятностей, значительно превышающие 1, указывают на то, что этот процесс протекает при эффективных сечениях, значительно (в десятки раз) превышающих обычное газокинетическое сечение. Разница вероятностей γ для случаев H_2 и N_2 Ельяшевичем объясняется в духе механической теории Ольденберга⁶, согласно которой переход колебательной и вращательной энергии в энергию поступательного движения молекул, равно как и обратный процесс, должен происходить тем легче, чем меньше разница в массах сталкивающихся частиц.

С точки зрения теории Ольденберга в отношении эффективностей соударений с молекулами J_2' He, H_2 и N_2 должны были бы располагаться в следующий ряд:

$$H_2 < He < N_2.$$

В действительности же наблюдается иное соотношение эффективностей этих газов, а именно

$$He < H_2 < N_2,$$

как это следует из приведенных выше цифр. Таким образом здесь мы снова встречаемся с фактами, противоречащими простой механической теории. Перемену местами H_2 и He, повидимому, нужно истолковать в духе теории Франка и Эйкена²¹ повышенным взаимодействием химического порядка молекул H_2 и J_2' по сравнению с взаимодействием He и J_2' .

С помощью метода флуоресценции, далее, Гейлем²³ была изучена передача колебательной энергии при соударении возбужденных молекул S_2 , Se_2 и Te_2 с молекулами He, Ar и N_2 . Однако

им опубликованы лишь данные, относящиеся к гелию, и то чисто качественного характера. Опыты с серой показывают, что в согласии с прежними данными, полученными Ромпе ²⁹, резонансные серии в спектре флуоресценции S_2 с примесью гелия дополняются новыми сериями, число которых возрастает с увеличением давления последнего. При каждом эффективном столкновении возбужденной молекулы серы с атомом гелия передается один колебательный квант, появление же большого числа серий в спектре флуоресценции при значительных давлениях гелия объясняется последовательными переходами молекулы S_2' на различные колебательные уровни в результате ее многократных столкновений с атомами He, чему благоприятствует почти полное отсутствие тушения флуоресценции серы этим газом. Гейль отмечает большое сходство в поведении спектра флуоресценции серы и иода в присутствии гелия. Единственная разница обоих веществ состоит в том, что одни и те же эффекты (в смысле усложнения спектра флуоресценции) в случае серы наблюдаются при давлениях гелия, приблизительно в 10 раз больших по сравнению с случаем иода. Это различие по Гейлю обусловлено различными значениями средней продолжительности жизни возбужденной молекулы S_2 и $J_2(\tau)$, причем Гейль полагает, что τ для серы имеет нормальное значение, близкое к 10^{-8} сек., для иода же — 10^{-7} сек. А так как полное число столкновений, испытываемых возбужденной молекулой с посторонними молекулами за период ее жизни, пропорционально произведению τp , где p — давление постороннего газа, то при одинаковых эффективностях ударов (γ) давления p_1 и p_2 , вызывающие одинаковый эффект в двух различных газах, должны относиться, как обратные значения τ_1 и τ_2 , т. е.

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1}.$$

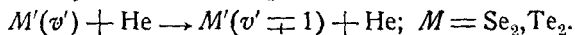
Подставляя сюда $\tau_1 = 10^{-8}$ (сера) и $\tau_2 = 10^{-7}$ (иод), мы и получаем p_1 (= давлению гелия в случае S_2) = 10 p_2 (= давлению гелия в случае J_2).

Однако, принятое Гейлем значение $\tau_2 = 10^{-7}$ сек. противоречит данным непосредственного измерения этой величины Гупфельдом ²⁶, который нашел $\tau_2 = (1 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$ сек. Измерения Гупфельда заставляют признать рассуждения Гейля относительно эффективности соударений возбужденных молекул серы и иода с атомами гелия неправильными. Приписывая средним продолжительностям жизни молекул S_2' и J_2' одинаковые значения ($\tau_1 = \tau_2 = 10^{-8}$ сек.), мы получаем из данных Гейля для вероятности передачи колебательной энергии при соударениях $S_2' + \text{He}$ величину, в 10 раз меньшую соответствующей величины для $J_2' + \text{He}$. Таким образом вероятность γ для серы (+ гелий) оказывается равной:

$$\gamma = 0,05.$$

Что касается Se_2 и Te_2 , исследованных Гейлем наряду с S_2 , то вследствие сильного тушения флуоресценции обоих веществ (особенно Se_2) гелием новые серии, возникающие в их спектре флуоресценции в присутствии гелия очень слабы. Так, даже в случае Te_2 , где эффект тушения флуоресценции гораздо слабее, чем в Se_2 при давлении гелия в 100 мм новые серии все еще значительно слабее резонансной серии. Это, однако, не значит, что передача колебательной энергии при столкновениях возбужденных молекул Se_2 и Te_2 с атомами He сама по себе менее вероятна, чем в случае $\text{S}_2 + \text{He}$. По всей видимости, значения вероятностей для Se_2 и Te_2 имеют тот же порядок величины, что и для S_2 , однако, сравнительно слабая передача колебательной энергии, наблюдаемая в случае Se_2 и Te_2 , объясняется конкурирующим процессом тушения флуоресценции, который по Гейлю связан с распадом возбужденных молекул Se_2 и Te_2 в результате их соударений с атомами He. Ввиду этого обстоятельства кажущиеся или эффективные значения средней продолжительности жизни возбужденных молекул Se_2 и Te_2 в условиях сильного тушения оказываются значительно меньше их истинных значений, что и обуславливает кажущуюся малую вероятность передачи энергии. Аналогичный эффект был обнаружен Ольденбергом³⁰ на примере ультрафиолетовой флуоресценции иода, где благодаря очень сильному тушению флуоресценции эффект передачи колебательной энергии практически оказывается ненаблюдаемым.

Вследствие сильного тушения в присутствии гелия в спектре флуоресценции Se_2 и Te_2 наряду с резонансной серией обнаруживаются лишь две новых серии, отвечающие переходам $v' - 1 \rightarrow v''$ и $v' + 1 \rightarrow v''$, связанным с процессами:



Таким образом колебательная энергия этих молекул при столкновении их с атомами He практически изменяется лишь на один квант. Отметим, что переход возбужденной молекулы на более высокий колебательный уровень ($v' \rightarrow v' + 1$), связанный с превращением кинетической энергии относительного движения частиц M' и He в колебательную энергию молекулы M' в условиях опытов Гейля (температура газа 600—800°C), должен иметь вероятность, сравнимую с вероятностью обратного перехода, так как при температуре этих опытов величина $RT = 1\,200 - 1\,600$ кал превышает величину передаваемых квантов (колебательные кванты молекул S_2 , Se_2 и Te_2 равны соответственно: $< 1\,200$, < 700 и < 460 кал).

Изучению процессов передачи колебательной энергии при соударениях возбужденных молекул с другими молекулами частично посвящены также работы Кистяковского и Неллеса³¹, Градштейна³² и Лотмара³³. Первые два автора изучали флуоресценцию паров бензола, возбуждаемую ртутной линией $\lambda\ 2537\ \text{\AA}$, в интервале давлений 0,01—25 мм. Исследования спектра флуоресценции бензола при различных давлениях паров последнего показывают, что чистый

резонансный спектр, наблюдаемый при низких давлениях (0,01—0,1 мм), с повышением давления до 1 мм постепенно меняется, становясь более сложным. С дальнейшим же увеличением давления (от 1 до 25 мм) спектр практически не меняется. По мнению авторов, спектр флуоресценции бензола в этом интервале давлений (вообще при давлениях выше 1 мм) обусловлен переходами возбужденной молекулы бензола с нулевых колебательных уровней ($v'_i = 0 \rightarrow v''_k$), на которых она оказывается в результате соударений с другими молекулами бензола за время ее жизни в качестве возбужденной молекулы, в нормальное состояние. При этих соударениях первично возбужденная молекула, находящаяся на определенных колебательных уровнях, теряет весь свой запас колебательной энергии, для чего оказывается вполне достаточным уже то число столкновений, которое она испытывает за время τ при давлении в 1 мм. Эти соображения позволяют грубо оценить вероятность передачи колебательной энергии γ возбужденной молекулой бензола сталкивающимся с ней нормальным молекулам.*

Полагая, что при давлении в 1 мм промежуток времени между двумя эффективными столкновениями равен величине τ (ср. формулу 9), мы имеем

$$\tau = \frac{1}{\gamma z N},$$

где N — число молекул бензола в 1 см³ при давлении в 1 мм. Вычисляя из газокINETического диаметра молекулы бензола величину z и полагая $\tau = 10^{-8}$ сек., мы находим из предыдущей формулы

$$\gamma = 14,5.$$

Аналогичный эффект был обнаружен Градштейном, изучавшим спектр флуоресценции паробразного формальдегида при давлениях в 50—100 мм. Этот автор нашел, что спектр флуоресценции формальдегида при этих давлениях не зависит от длины волны возбуждающей линии, что опять-таки говорит за то, что наблюдаемый спектр связан с переходом в нормальное состояние неколеблящихся возбужденных молекул Н₂СО. По мнению автора, эти молекулы возникают в результате отдачи колебательной энергии (величина колебательного кванта составляет 3380 кал) первично возбужденными молекулами сталкивающимися с ними молекулам (за время τ). Так как, однако, исследования спектра флуоресценции в данном случае были произведены лишь при сравнительно больших давлениях, то мы не имеем данных для подсчета вероятности передачи колебательной энергии γ . Можно, однако, с уверенностью утверждать, что эта величина здесь, по крайней мере, порядка 1.

* Вопрос о том, превращается ли энергия колебательных квантов молекул С₆Н₆' в энергию поступательного и вращательного движения или же в колебательную же энергию молекул С₆Н₆, здесь нужно считать открытым (см. ниже).

Наконец, последняя из этой серии работ — работа Лотмара — посвящена изучению спектра флуоресценции SO_2 . Как и предыдущие авторы, изучавшие флуоресценцию сложных молекул, этот автор нашел, что в интервале давлений 0,5 — 20 мм спектр флуоресценции не зависит от давления. В этом случае соотношения, однако, более сложны, благодаря сильному тушению флуоресценции SO_2 как самим SO_2 , так и посторонними газами (Ar , H_2 и CO_2). В этом отношении SO_2 напоминает теллур. Независимость спектра флуоресценции как от давления самого SO_2 , так и посторонних примесей (270 мм He , 100 мм Ar , 100 мм H_2 , 90 мм CO_2 и 110 мм O_2) здесь, по мнению Лотмара, нужно приписать как сильному тушащему действию столкновений (ср. случаи Te_2 и S_2), так отчасти и большой вероятности переходов возбужденных молекул в неколеблущееся состояние в результате их соударений с нормальными молекулами самого SO_2 . В пользу последнего предположения говорит тот факт, что некоторые возбуждающие линии в спектре флуоресценции крайне слабы, а также наличие в спектре флуоресценции линий, отстоящих от возбуждающей линии на расстояния, кратные одному из колебательных квантов ($\nu_k = 1080$ кал) возбужденной молекулы SO_2 . Автор полагает, что тушащее действие посторонних газов сильнее эффекта передачи энергии и лишь в случае самого SO_2 оба эти эффекта находятся в обратном соотношении. Если объяснение, данное Лотмаром наблюдаемым им фактам, правильно, то вероятность передачи колебательной энергии возбужденными молекулами и здесь оказывается очень большой. Так, полагая $\tau = 10^{-8}$ сек. (Лотмар считает $\tau = 10^{-7}$ сек.), по формуле (9) для вероятности γ в случае соударений $\text{SO}'_2 + \text{SO}_2$ при давлении, равном 0,5 мм, мы получаем:

$$\gamma = 43 \text{ (по Лотмару 4,3).}$$

Вероятности γ для других исследованных газов, повидимому, имеют меньшие значения.

Вышеизложенные данные, относящиеся к обмену колебательной энергии при столкновениях возбужденных молекул с другими молекулами, можно дополнить приведением еще неопубликованных результатов работ Яковлевой по этому вопросу, производимых в Институте химической физики. Как это было показано Яковлевой³⁴, в результате фотодиссоциации молекул иодистого циана при освещении алюминиевой искрой возникают возбужденные молекулы CN , находящиеся на первом и нулевом колебательных уровнях ($v' = 1, 0$). При этом оказывается, что при примешивании постороннего газа (Ar , N_2 , CO , H_2) соотношение интенсивностей полос CN $v' = 1 \rightarrow v'' = 1$ и $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$, наблюдаемых в спектре флуоресценции, перемещается в сторону относительного усиления последней по мере увеличения давления постороннего газа. Этот эффект, несомненно, обусловлен превращением колебательного кванта молекул $\text{CN}(v' = 1)$ в энергию поступательного движения в резуль-

тате столкновений этой молекулы с молекулами постороннего газа. Предварительный подсчет дает для вероятности этого процесса величины:

$$\text{Ar} : \gamma = 0,002,$$

$$\text{N}_2 : \gamma = 0,02.$$

Наконец, упомянем еще работу Ричардсона²⁵, который нашел, что распределение интенсивности в фульхаровских полосах H_2 изменяется с примесью гелия таким образом, что полосы, связанные с переходом с высоких колебательных уровней (большие ν'), слабеют, в то время как одновременно в полосе $\nu' = 0 \rightarrow \nu'' = 0$ появляются новые вращательные линии, отвечающие высоким вращательным уровням (большие J) молекулы водорода. По Ольденбергу²⁶ этот эффект обусловлен столкновениями возбужденных молекул H_2 с атомами He, в результате которых колебательная энергия возбужденных молекул, находящихся на высоких колебательных уровнях, частично превращается в поступательную энергию относительного движения молекул H_2 и He, частично же во вращательную энергию самих молекул H_2 . Последнее и является причиной появления новых вращательных линий, обнаруженных Ричардсоном в спектре разряда в смеси $\text{H}_2 + \text{He}$. Насколько можно об этом судить по данным Ричардсона, передача колебательной энергии возбужденными молекулами и здесь представляет собою весьма вероятный процесс. Как это подчеркивает Ольденберг, изучение распределения интенсивности в спектрах разряда в различных газовых смесях является новым методом исследования процессов обмена энергии при соударении молекул.

Суммируя все вышеизложенное относительно обмена энергии возбужденными молекулами, мы должны констатировать, что при наличии возбуждения процессы обмена энергии при столкновениях молекул идут с значительной вероятностью, во многих случаях превышающей 1. Относящиеся сюда числовые данные сведены вместе в табл. 4.

Сравнение данных этой таблицы с данными, помещенными в предыдущих таблицах, свидетельствует о значительном повышении вероятности обмена энергии с возбуждением молекулы, что согласно высказанным выше соображениям обусловлено более тесным взаимодействием возбужденной и нормальной молекулы (по сравнению с взаимодействием двух нормальных молекул), приводящим к уменьшению энергии активации до минимальной величины.

Данные табл. 4 указывают, далее, на ту же специфическую роль природы соударяющихся молекул, которая обнаруживается при соударениях нормальных молекул, а также на отсутствие какой-либо определенной зависимости вероятности от массы молекул и от величины передаваемого кванта. Таким образом и данные, относящиеся к возбужденным молекулам, очевидно, заставляют отказаться от простой механической трактовки процесса обмена

энергии, выдвигая на первое место ту своеобразную специфичность, которая характерна для химического процесса.

Данные, полученные по методу флуоресценции, вместе с тем показывают, что в энергию поступательного или вращательного движения (или наоборот) при соударении молекул с заметной

ТАБЛИЦА 4
Вероятности передачи колебательной энергии возбужденными молекулами

Соударяющиеся молекулы	Величина передаваемого кванта в кал	γ
$J_2' + H_2$	255	0,5
$J_2' + H_2$	255	25
"	510	18
$J_2' + N_2$	255	130
"	510	35
$S_2' + He$	~ 1200	0,05
$C_6H_6' + C_6H_6'$	—	14,5
$H_2CO' + H_2CO$	3380	~ 1
$SO_2' + SO_2$	1080	43
$CN' + Ar$	6090	0,002
$CN' + N_2$	6090	0,02

вероятностью превращается по преимуществу лишь один колебательный квант, реже два кванта (случай иода). Одновременное же превращение многих квантов практически никогда не обнаруживается. Причина этого нам еще не вполне ясна, однако, на основании классической механики мы можем составить себе некоторое качественное наглядное представление процесса передачи колебательной энергии, несколько выясняющее факт преимущественной передачи одного колебательного кванта. Количество передаваемой энергии, несомненно, в той или иной степени должно зависеть от фазы колебаний, в какой находится колеблющаяся молекула в момент ее соударения с партнером. Максимум передаваемой энергии должен соответствовать такой фазе, когда колебательная энергия имеет форму кинетической энергии, т. е. когда колеблющиеся атомы отстоят друг от друга на расстоянии, близком к равновесному. Однако, так как в этой фазе скорость относительного движения колеблющихся атомов максимальна, то в ней молекула бывает лишь весьма короткое время. Поэтому вероятность столкновения молекулы, находящейся в этой наиболее благоприятной фазе колебаний, с другой молекулой должна быть чрезвычайно малой. Наиболее

частыми должны быть, наоборот, такие соударения, когда относительная скорость колеблющихся атомов близка к нулю, однако из механических соображений следует, что при этих соударениях может передаваться лишь ничтожная порция колебательной энергии, минимальное значение которой равно, очевидно, одному кванту (ср. Ольденберг ³⁶, а также Кондратьев ³⁷).

Эти простые механические соображения, однако, не применимы к случаю длительного взаимодействия соударяющихся молекул, когда процесс соударения нужно рассматривать как химический процесс образования квази-молекулы. Перераспределение энергии в такой квази-молекуле, способной к самостоятельному существованию в течение промежутка времени, значительно превышающего продолжительность обычного соударения (10^{-13} — 10^{-12} сек.), подчиняется особым статистическим законам ³⁸. Вероятность того или иного распределения энергии внутри квази-молекулы зависит как от запаса энергии колеблющейся молекулы и его распределения по степеням свободы последней, так в первую очередь и от химической природы образующих квази-молекулу исходных молекул и величины их взаимодействия. Поэтому вычисление интересующей нас вероятности в этом случае сопряжено с большими трудностями ³⁹; однако нам кажется, что вычисление вероятности обмена энергии по этому методу для большинства случаев является единственно правильным. За это говорят почти все экспериментальные факты, которые были приведены выше и часть которых была обобщена Франком и Эйкенем ²¹, рассматривающими всякий процесс обмена энергии как первую начальную стадию химического процесса.

Весьма ценные сведения о процессах передачи энергии дают также исследования мономолекулярных или по терминологии Гиншельвуда ⁴⁰ квази-мономолекулярных реакций. Вместе с тем область мономолекулярных реакций является благодарной областью приложения к химическим процессам результатов, добытых с помощью личных физических методов исследования процессов обмена энергии при соударении молекул. В кинетике мономолекулярных реакций главную роль играют процессы активации и дезактивации молекул, протекающих при двойных соударениях (бимолекулярный процесс) и заключающихся соответственно в концентрации или потере энергии так называемыми активными молекулами, в основном энергии колебательной. Конкуренция между скоростью активации и дезактивации, с одной стороны, и скоростью мономолекулярного распада, с другой, приводит к тому, что константа скорости мономолекулярной реакции при достаточно малых давлениях, когда скорость активации делается равной или меньшей скорости распада, перестает быть независимой от давления. Экспериментальное установление критической области давлений, т. е. области перехода мономолекулярного закона реакции в бимолекулярный, и дает возможность оценить порядок величины вероятности передачи энергии в процессе химической активации (или дезактивации). Далее, тот факт, что различные посторонние химически инертные газы, будучи

примешанными к основному (реагирующему) веществу в достаточных количествах, восстанавливают нарушенный пониженным давлением мономолекулярный закон, показывает, что в активационных процессах в качестве партнеров, с которыми сталкиваются молекулы основного вещества, могут участвовать и посторонние молекулы. Это дает возможность изучать не только эффективность соударений одинаковых, но и различных молекул.

К сожалению, исследования большинства мономолекулярных реакций недостаточно подробны, чтобы из них можно было делать те или иные выводы относительно вероятности передачи энергии при активирующих соударениях молекул. Поэтому количественный фактический материал, пригодный для наших целей, здесь очень небогат. С чисто же качественной стороны мы имеем здесь ту же картину, что и в области более простых „физических“ процессов обмена энергии, подробно рассмотренных выше. Здесь наблюдается та же специфичность активирующего действия, проявляющаяся в резкой зависимости эффективности ударов от природы соударяющихся молекул. В качестве примера укажем на значительную эффективность активирующих ударов водорода при разложении ряда органических веществ. Такое действие водорода было обнаружено Гиншельвудом ⁴¹ в частности в случае разложения метилового эфира, где эффективность ударов молекул водорода оказывается почти такой же, как и молекул самого эфира. Вместе с тем в этом случае действие остальных изученных Гиншельвудом газов (He, N₂, CO и CO₂) оказывается весьма незначительным. С другой стороны, при разложении хлористого нитрозила водород уже не выделяется из ряда других газов (O₂, Cl₂, CO₂, N₂ и NO₂), как показывают исследования Шумахера и Шпренгера ⁴²; наибольшим активирующим действием здесь обладает смесь хлора и двуокиси азота—продуктов разложения хлористого нитрозила. Такого рода факты имеются в большом количестве в обширной литературе по мономолекулярным реакциям. Однако большинство этих фактов не может быть использовано для изучения элементарных процессов передачи энергии без дополнительных детальных исследований реакционной кинетики.

Наиболее подробно Фольмером и его сотрудниками ⁴³ изучена кинетика разложения как чистой закиси азота, так и ее смесей с различными посторонними газами. Результаты этих работ приведены в табл. 5, где указаны относительные эффективности (по отношению к самой N₂O) активирующих ударов молекул различных газов (второй столбец), а также вычисленные Фольмером и Богданом ⁴³ вероятности активации в расчете на одно столкновение (γ).

Сравнивая приведенные в этой таблице значения γ с величинами γ (γ_1^0), приведенными в четырех предыдущих таблицах, мы замечаем, что по порядку величины значения γ табл. 5 приближаются к максимальным значениям γ_1^0 табл. 1, 2 и 3 (нормальные молекулы) и к минимальным табл. 4 (возбужденные молекулы). Однако, принимая

во внимание, что данные табл. 5 получены при температуре 665° С и, следовательно, благодаря наличию несомненного температурного коэффициента (см. формулу 8) при пересчете на комнатную температуру должны быть значительно меньше, мы должны заключить, что эти данные скорее ближе к значениям γ_1^0 для нормальных молекул. Сопоставим, например, значение $\gamma = 0,0053$ для самой N_2O (табл. 5) с вероятностью передачи одного колебательного кванта той же молекулой, измеренной при комнатной температуре: $\gamma_1^0 = 2 \cdot 10^{-4}$ (табл. 1). Мы видим, что оба значения разнятся приблизительно в 26 раз, причем эта разница соответствует разности температур $938 - 290 = 648^\circ$. Вычисляя из этого температурного коэффициента значение энергии активации a , мы находим

$$a = 2720 \text{ кал.}$$

Сравнивая полученные нами значения величины a с вычисленными ранее значениями мы видим, что по порядку величины эти значения совпадают одно с другими, хотя, имея в виду близкую аналогию молекул N_2O и CO_2 , для которой по Ричардсу и Рейду¹⁰ a получается равным 6000 кал, мы вправе были бы ожидать большей близости вычисленного нами для N_2O значения $a = 2720$ кал

к числу 6000 кал. Здесь нужно, однако, принять во внимание то довольно существенное соображение, что с повышением колебательного уровня молекулы энергия активации для передачи колебательного кванта (или квантов), каковой процесс и лежит в основе дезактивации молекулы N_2O , должна уменьшаться. А так как активная молекула N_2O , обладающая запасом энергии 52 500 кал, должна находиться на очень высоких колебательных уровнях, то весьма вероятно, что это обстоятельство целиком и объясняет полученное нами несколько низкое значение энергии активации a^* .

* Заметим еще, что значение $\gamma = 0,0053$ получено Фольмером и Фрелихом⁴³ в предположении, что в активной молекуле N_2O возбуждены 3 степени свободы. Однако не исключена возможность, что поперечные колебания молекулы N_2O не участвуют в ее активации, и число возбужденных степеней свободы равно 2. Вычисления показывают⁴⁴, что в этом случае значение γ оказывается $\sim$ в 10 раз большим, что приводит, следовательно, к $\sim$ в 10 раз большему температурному коэффициенту вероятности γ , из которого a получается равной 4600 кал.

ТАБЛИЦА 5

Активирующее действие различных газов в реакции мономолекулярного разложения закиси азота

Газ	Относительная эффективность	γ
H_2O	1,5	0,0079
CO_2	1,32	0,0069
N_2O	1,00	0,0053
N_2	0,24	0,0013
O_2	0,23	0,0012
He	0,66	0,0035
Ne	0,47	0,0025
Ar	0,20	0,0011
Kr	(0,18)	0,00095
X	0,16	0,00086

Возвращаясь к табл. 5 и сравнивая между собою эффективности различных газов, мы видим, что вода обладает максимальной эффективностью. Это свойство воды нами уже неоднократно отмечалось в связи с опытами по дисперсии и поглощению звука (см. выше). Однако здесь действие воды проявляется не в столь резкой форме, как в предыдущих случаях, повидимому, благодаря значительному расслаблению связей активной молекулы N_2O , в этом отношении напоминающей возбужденную молекулу. Несколько повышенная эффективность CO_2 по сравнению с самой N_2O трудно поддается объяснению, однако, довольно резкое уменьшение эффективности при переходе от трехатомных молекул (H_2O , CO_2 и N_2O) к двухатомным (N_2 и O_2), повидимому, нужно приписать уменьшению числа степеней свободы, что, несомненно, затрудняет обмен энергии. В табл. 5 бросается также в глаза в общем незначительная разница эффективностей двух и трехатомных молекул, с одной стороны, и одноатомных (благородные газы), с другой. Так как при соударении колеблющейся молекулы с двух- и трехатомными молекулами ее колебательная энергия может переходить как в поступательную и вращательную, так и в колебательную энергию посторонних молекул (и наоборот), при столкновении же ее с атомами колебательные кванты могут превращаться лишь в энергию поступательного движения (и обратно), то совпадение порядков величины эффективностей молекул и атомов можно объяснить лишь тем, что вероятности превращения колебательной энергии в колебательную же или же в энергию поступательного движения должны быть сравнимыми. В пользу этого заключения говорят также результаты работы Яковлевой, согласно которым эффективность ударов атомов Ag , лишающих молекулу CN' ее колебательного кванта, лишь в 10 раз меньше эффективности ударов молекул N_2 . Так как колебательный квант последних, равный 6 650 *кал*, лишь незначительно разнится от колебательного кванта возбужденной молекулы CN , равного 6 090 *кал* (разность 6 650 — 6 090 = 540 *кал* $\approx$ 537 = RT при температуре опытов Яковлевой), то при соударениях молекул $CN' + N_2$ не исключена возможность „возбуждения“ колебательного уровня молекул N_2 , т. е. превращение колебательной энергии молекулы CN' в колебательную же энергию молекулы N_2 .

Наш вывод относительно приблизительной равновероятности превращения колебательной энергии в колебательную и поступательную*, еще нуждающийся в окончательной проверке, имеет чрезвычайно большое значение для теории обмена энергии при соударениях молекул, тем более что экспериментальное исследование процессов пре-

* Вероятность превращения колебательной энергии в колебательную, повидимому, может значительно превышать вероятность превращения колебательной энергии в поступательную лишь в случае соударения одинаковых молекул, находящихся на соседних колебательных уровнях (например первом и нулевом), благодаря резонансному эффекту.

вращения колебательной энергии в колебательную же встречает большие методические трудности.

Наконец, в табл. 5 интересно сопоставить между собою значения γ для различных благородных газов. Мы видим, что и здесь в отношении активирующего и соответственно дезактивирующего действия гелий стоит на первом месте, эффективности же остальных газов монотонно убывают с возрастанием атомного веса. Обусловлено ли это изменение эффективности массами или размерами атомов различных благородных газов или же какими-либо иными факторами, существующие теории обмена энергии решить не в состоянии. Отметим лишь, что попытки установить аналитическую связь между эффективностью благородного газа и его массой приводят к следующему выражению:

$$\gamma = \beta e^{-\alpha \sqrt[3]{A}}$$

(α и β — константы, A — атомный вес), которому, повидимому, ближе всего удовлетворяют данные табл. 5. В данный момент, однако, трудно сказать, имеет ли эта эмпирическая закономерность какой-либо физический смысл.

В заключение настоящего обзора подведем итоги нашему изучению эмпирического материала, относящегося к вопросу обмена колебательной энергии при соударении молекул газа. Эти итоги можно суммировать в следующих выводах:

1. Процессы обмена энергии между нормальными молекулами протекают с сравнительно небольшой вероятностью (в большинстве случаев порядка 10^{-3} — 10^{-4} в расчете на одно соударение).

2. Эта малая вероятность в основном обусловлена наличием энергии активации в процессах обмена энергии.

3. С возбуждением молекулы вероятность обмена энергии возрастает, нередко достигая значения 1 и выше.

4. „Физический“ процес обмена энергии является начальной стадией „химического“ процесса, в котором основную роль играют силы чисто химического взаимодействия. Это обстоятельство объясняет наблюдаемую специфическую зависимость вероятности обмена энергии от природы соударяющихся молекул, повышение вероятности обмена с температурой (энергия активации) и с возбуждением молекул, а также, как правило, отсутствие прямой зависимости этой вероятности от масс молекул (Франк и Эйкен).

5. Процессы превращения колебательной энергии в колебательную, вращательную и поступательную энергию имеют сравнимые вероятности.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. London, *Sommerfeld-Festschrift*, 104, 1928.
2. H. Eyring, u. M. Polanyi, *Z. physik. Chem.*, B. 12, 279, 1931.
3. J. Franck, u. E. Rabinowitsch, *Z. Elektrochem.*, 36, 794, 1930.
4. L. Kassel, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 53, 2143, 1931.
5. C. Zener, *Phys. Rev.*, 37, 556; 38, 277, 1931. O. Rice *Journ. Am. Chem. Soc.* 54, 4558, 1932.
6. O. Oldenberg, *Phys. Rev.* 37, 194, 1931.
7. A. Einstein, *Sitzber. Pruss. Akad. Wiss.*, 5, 380, 1920.
8. H. O. Kneser, *Ann. Phys.*, 11, 777, 1931; 12, 1015, 1932.
9. H. Beutler u. E. Rabinowitsch, *Z. physik. Chem.*, B. 8, 403, 1930.
10. W. Richards a. J. Reid, *Journ. Chem. Phys.*, 2, 206, 1934.
11. H. B. Kneser u. M. Wallmann, *Naturwiss.*, 22, 510, 1934.
12. H. O. Kneser, *Ann. Phys.*, 11, 761, 1931.
13. H. O. Kneser, *Ann. Phys.*, 16, 337, 1933.
14. A. Eucken u. R. Becker, *Z. physik. Chem.*, B. 20, 467, 1933.
15. W. Richards a. J. Reid, *Journ. Chem. Phys.*, 2, 193, 1934.
16. H. Kneser u. J. Zühlke, *Z. Physik*, 77, 649, 1932.
17. M. Pool, *Phys. Rev.*, 38, 955, 1931.
18. E. Gaviola, *Phil. Mag.*, 6, 1167, 1928.
19. M. Zemansky, *Phys. Rev.*, 36, 919, 1930.
20. V. Knudsen, *Journ. Ac. Soc. Am.*, 5, 112, 1933; H. O. Kneser, *Journ. Ac. Soc. Am.*, 5, 122, 1933.
21. J. Franck u. A. Eucken, *Z. Physik. Chem.*, B. 20, 460, 1923.
22. H. B. Hupfington, *Journ. Chem. Phys.*, 2, 441, 1934.
23. R. Wood u. J. Franck, *Physik. Z.*, 12, 81, 1911.
24. R. Wood a. F. M. Loomis, *Phil. Mag.*, 6, 231, 1928.
25. R. Wood, *Phil. Mag.*, 24, 673, 1912.
26. H. H. Hupfeld, *Z. Physik*, 54, 484, 1929; см. также O. Stern u. M. Volmer, *Physik. Z.*, 20, 180, 1919.
27. M. Eliaschewitsch, *Phys. Z. Sow.*, 1, 510, 1932.
28. O. Heil, *Z. Physik*, 74, 18, 1932.
29. R. Rompe, *Z. Physik*, 65, 404, 1930.
30. O. Oldenberg, *Z. Physik*, 25, 136, 1924.
31. G. B. Kistiakowsky a. M. Nelles, *Phys. Rev.*, 45, 595, 1932.
32. S. Gradstein, *Z. phys. Chem.*, B. 22, 384, 1933.
33. W. Lotmar, *Z. Physik*, 83, 765, 1933.
34. A. Jakovleva, *Acta physicochemica* (печат.).
35. O. W. Richardson, *Proc. Roy. Soc.*, 111, 720, 1926; см. также A. S. Roy, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 19, 443, 1933.
36. O. Oldenberg, *Phys. Rec.*, 46, 210, 1934.
37. V. Kondratjew, *Phys. Z. Sow.*, 4, 57, 1933.
38. N. Rosen, *Journ. Chem. Phys.*, 1, 319, 1933.
39. T. Kontorowa a. V. Sorokin, *Journ. Chem. Phys.*, 2, 216, 1932.
40. C. Hinshelwood, *Leipziger Vorträge*, 1928.
41. C. Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc.*, 113, 230, 1927; Fowler a. Rideal, *Proc. Roy. Soc.*, 113, 570, 1927.
42. H. J. Schumacher u. G. Sprenger, *Z. phys. Chem.*, B. 12, 115, 1931.
43. N. Nagesako, *Z. physik. Chem.*, B. 11, 420, 1930; M. Volmer, u. Froehlich, *Z. physik. Chem.*, 19, 89, 1932; M. Volmer u. M. Bogdan, *Z. physik. Chem.*, B. 21, 257, 1933.
44. В. Кондратьев и М. Ельяшевич, *Элементарные процессы обмена энергии в газах*, ГТИ. 1933, стр. 74.