

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №4, 2006 Химический журнал Армении

УДК 541.124.7

**ОБРАЗОВАНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ ВОДОРОДА ПРИ
РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ ВОДОРОДА В ДАЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИХ
ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ ЧАСТИЦ, РАСПОЛОЖЕННЫХ НА
ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ РЕАКТОРА**

Г. Н. САРГСЯН

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 16 XI 2005

Проведено исследование роли частиц с большим значением дипольного момента и ионов, адсорбированных на электронеutralной поверхности реактора, как источников формирования высококолебательно-возбужденных молекул при рекомбинации атомов в дальнедействующих электрических полях этих (адсорбированных) частиц. Для доказательства правильности математического моделирования обсуждаются результаты экспериментального исследования гетерогенной рекомбинации атомов водорода в ВЧ разряде в смеси H_2 , He, Cl_2 в случае, когда стенки стеклянной разрядной трубки покрыты слоем тефлона.

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылок 19.

Известно, что при исследовании реакций окисления углеводородов различные покрытия стенок реакторов приводят к изменению скорости превращения исходных веществ [1–5]. В частности, в работах [6–9] показано, что взаимосвязь поверхностных и объемных процессов может быть причиной формирования различных структур в объеме, колебаний концентраций активных частиц в виде стоячих волн и, как следствие, различной эффективности протекания реакции в реакционной зоне.

В литературе также известны работы [10–14], в которых регистрировались возбужденные молекулы (H_2^*) в объеме, являющиеся продуктами гетерогенной рекомбинации атомов водорода на различных поверхностях. В частности, известно явление образования высококолебательно-возбужденных молекул водорода в продуктах высокочастотного разряда в случае, когда поверхность разрядной трубки покрыта тефлоновой пленкой [14–15].

Нами рассматривается конкретный механизм участия поверхностных активных центров в процессе гетерогенной рекомбинации с точки зрения интенсификации процесса генерации в объем колебательно-возбужденных частиц, образующихся в результате гетерогенной рекомбинации атомов в дальнедействующих полях этих центров.

Моделирование процесса рекомбинация атомов водорода в поле иона, расположенного на электронейтральной поверхности реактора. Для простоты расчетов рассматривается случай, когда на определенном участке электронейтральной поверхности реакционного сосуда адсорбирована частица с большим дипольным моментом или ион, создающий вокруг себя дальнедействующее электрическое поле. Частицы, например атомы водорода (H), попадая в область действия этого поля, будут поляризоваться, и между диполем и поляризованной частицей будут действовать силы притяжения.

Результат этого взаимодействия можно представить и без проведения особых математических расчетов. Диполь(ион) будет притягивать мимо летящие частицы (H), вследствие чего вокруг него будет иметь место их концентрирование и каждая из частиц (H) будет соударяться с диполем и со стенкой в поле диполя или иона.

Частицы (атомы H), входящие в поле диполя или иона, ускоряясь полем притяжения, будут непрерывно ударяться о поверхность вблизи диполя и, отражаясь от поверхности, окажутся в его поле притяжения, имея большой запас кинетической энергии. Те частицы, у которых энергия больше, чем энергия притяжения диполя(иона), смогут уйти в объем, а другие останутся вблизи поверхности в адсорбированном состоянии. Таким образом, диполь(ион) создает вокруг себя повышенную концентрацию частиц. В связи с этим актуально рассмотрение процесса рекомбинации атомов и радикалов в этой области. Очевидно, что если при рекомбинации частиц кинетическая энергия образованного из двух атомов H комплекса будет больше энергии притяжения диполя, то образованная частица покинет зону адсорбции.

Ниже приводится математическое описание рассматриваемого случая. Во избежание сложностей математического расчета рассматривается случай, когда на электронейтральной поверхности адсорбирован положительный ион. Таким образом, проблема сводится к решению математической задачи движения атомов в сферически симметричном кулоновском поле иона. Известно, что при движении в таких полях сохраняются как энергия, так и момент количества движения. В итоге для эффективной потенциальной энергии атома в поле адсорбированного иона получается формула [16]:

$$U_{\text{eff}} = U(r) + \frac{M_0^2}{2 \cdot m \cdot r^2}, \quad (1)$$

где U_{eff} – эффективная потенциальная энергия; $U(r)$ – потенциальная энергия, созданная ионом; M_0^2 – квадрат момента количества движения атома; m – масса атома; r – расстояние между атомом и ионом.

$$M_0 = [\vec{p} \times \vec{r}] = m \cdot v \cdot \delta, \quad (2)$$

где δ – прицельный параметр; v – скорость частицы. В случае, когда атом с поляризуемостью α находится в центрально-симметричном поле с напряженностью F , эффективный потенциал их взаимодействия, исходя из формулы (2), будет иметь вид [17]:

$$U_{\text{eff}} = -\frac{1}{2} \cdot \alpha \cdot F^2 + \frac{E_{\text{kin}}}{\frac{r^2}{\delta^2}}, \quad (3)$$

где F – напряженность электрического поля силового центра; α – поляризуемость; r – расстояние до силового центра; E_{kin} – кинетическая энергия атома или системы атомов; δ – прицельный параметр.

Исходя из вышеизложенных представлений можно количественно оценить те изменения, которые будут происходить, когда два атома водорода попадут в поле адсорбированного на поверхности положительного иона, и в этом поле произойдет рекомбинация этих атомов с образованием молекулы водорода.

Для упрощения расчетов принимается, что два атома пролетают мимо силового центра с одинаковым прицельным параметром. Первоначально атомы находятся на таком расстоянии друг от друга, что они еще сохраняют свои характеристики (величина поляризуемости и т. д.). Потом происходит их рекомбинация и система двух атомов меняет свою поляризуемость (приобретая поляризуемость молекулы), а кинетическая энергия и момент количества движения системы, естественно, будут неизменны.

Если допустить, что кинетическая энергия каждого атома равна $E_{\text{kin}} = 2,6 \cdot 10^{-2}$ эВ, что соответствует кинетической энергии частицы при $T \cong 300\text{K}$, то множитель будет иметь вид:

$$\frac{1}{2} \cdot \alpha \cdot F^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{\alpha \cdot e^2}{r^4},$$

в котором учитывается взаимодействие атома с полем. В случае далеких атомов вместо α ($\alpha_{\text{H}} = 0,67 \text{ \AA}^3$) берется сумма поляризуемостей двух атомов водорода – $2\alpha_{\text{H}}$, а в случае молекулы водорода – ее значение поляризуемости ($\alpha_{\text{H}_2} = 0,7437 \text{ \AA}^3$) [18]. Задача решается при $\delta = 4 \text{ \AA}$.

Подставив эти значения в уравнение (3), расчет проводим по программе МАТКАД (рис 1):

$$f(x) := \left[\frac{-9.6482}{x^4 \cdot 2} + \frac{2 \cdot 2.6 \cdot 10^{-2}}{\left(\frac{x}{4}\right)^2} \right]$$

$$g(x) := \left[\frac{-9.6481.11}{x^4 \cdot 2} + \frac{2 \cdot 2.6 \cdot 10^{-2}}{\left(\frac{x}{4}\right)^2} \right]$$

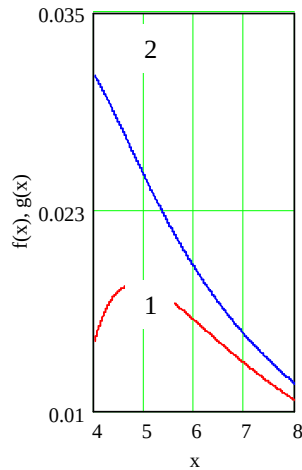


Рис. 1. Фрагменты крив эффективной потенциальной энергии, рассчитанной по формуле (4) для случаев: 1 – двух атомов водорода, находящихся далеко друг от друга, но в поле иона $f(x)$ – нижняя кривая; 2 – молекулы водорода, образованного в акте гетерогенной рекомбинации в поле иона $g(x)$ – верхняя кривая.

Ветвь падения на кривой $f(x)$ соответствует двум атомам водорода в поле положительного иона. В момент образования молекулы из этих двух атомов (при $r=2,6\text{Å}$) система скачкообразно переходит с кривой $f(x)$ на кривую $g(x)$ (при $x = 4\text{Å}$) и при этом оказывается вне барьера.

Ион вводит коррекцию в траекторию частиц. Если энергия системы двух свободных атомов водорода с суммарной поляризуемостью $2\alpha_H=1,34\text{Å}^3$ не позволяет им покинуть поле иона $E_{2H} \leq f(x)_{\max}$ (при $x \leq 5\text{Å}$), то при расстоянии между атомами $r \leq 2,6\text{Å}$ появится возможность оказаться им в свободном состоянии, т. к. в этом случае два атома уже являются молекулой и поляризуемость уменьшается $\alpha_{H_2} = 0,7437\text{Å}^3$, однако энергия системы достаточна для разлета атомов. Но когда они пытаются разлететься друг от друга, суммарная поляризуемость опять

увеличивается $2\alpha_H=1,34\text{Å}^3$, и сила притяжения иона будет доминировать, тем самым заставит их оставаться в связанном состоянии. Таким образом, происходит круговое движение комплекса двух атомов водорода вокруг иона (на расстоянии $\cong 5\text{Å}$ для рассматриваемых начальных условий) (рис. 1) до тех пор, пока комплекс стабилизируется (время лучистой стабилизации во внешнем

поле $\tau_{\text{индуцированное}} = 137 \cdot \frac{137 \cdot h}{2 \cdot \pi \cdot \rho \cdot c \cdot a^2} \approx 10^{-6 \div -9} \text{ с}$, где ρ –

коэффициент, характеризующий распределение спектральной плотности равновесного излучения, c – скорость света, a – амплитуда колебаний [18]) и выходит в объем.

Экспериментальная часть

Образование высококолебательно-возбужденных молекул водорода в ВЧ разряде смеси $\text{H}_2 + \text{He}$ на поверхности стекла, покрытой тефлоновой пленкой и обработанной продуктами реакции в смеси H_2 , Cl_2 , Cl , HCl . Вышеуказанные механизмы можно применять для объяснения процесса образования высококолебательно-возбужденных молекул водорода на поверхности реактора, наблюдаемого в ВЧ разряде в смеси H_2 , He , если в разряд на короткое время подаются молекулы Cl_2 и сразу же скачиваются. Регистрация колебательно-возбужденных молекул водорода производилась на масс-спектрометрической установке «РМС-4» [14] по смещению порога ионизации молекул водорода.

На рис. 2 представлена схема установки, на которой было проведено экспериментальное изучение явления образования возбужденных молекул при гетерогенной рекомбинации атомов.

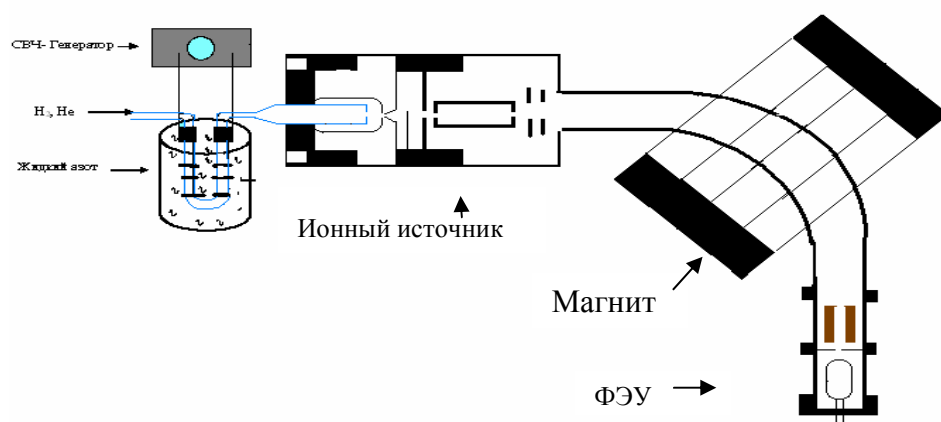


Рис. 2. Схематическое представление масс-спектрометра «РМС-4».

ВЧ разряд осуществлялся в стеклянной трубке с диаметром $d=30\text{ мм}$, покрытой тефлоновой пленкой. Зона разряда охлаждалась до температуры жидкого азота путем помещения разрядной трубки в дьюар с жидким азотом.

Условия эксперимента: Состав смеси, подающейся в ВЧ разряд: $1\%\text{H}_2 + 99\%\text{He}$; давление в зоне разряда $5,2\text{ Торр}$.

На короткое время в зону разряда подавались молекулы Cl_2 , после прекращения подачи которых зона разряда и подводящие трубки продувались потоком гелия с целью выдувания остатков хлора из зоны разряда. После этой процедуры начинается слежение за временным развитием концентраций атомов H и молекул H_2 .

Отметим, что сразу после «продувки» гелием из зоны разряда в масс-спектре отсутствовали пики, соответствующие атомам и молекулам хлора.

Кроме того, после выключения разряда молекул хлора также не наблюдалось. В момент прекращения подачи молекул хлора остается незначительное количество атомов водорода.

В таблице для сравнения приведены соотношения масс-спектральных пиков H и H₂ в зависимости от подачи Cl₂ в ВЧ разряд. Видно, что после подачи Cl₂ концентрация атомов водорода падает почти в шесть раз, в то время как концентрация возбужденных молекул водорода увеличивается более чем в два раза.

Таблица

Концентрации атомов и молекул водорода до и после подачи в зону разряда молекул хлора

Концентрация, отн. ед.	До подачи Cl ₂	Сразу после подачи Cl ₂	Фоновый сигнал
[H]	170 ± 2,5	30	0
[H ₂]	63 ± 3,6	140 ± 18	10

На рис. 3 приведены зависимости концентраций H и H₂(v) от времени после прекращения подачи Cl₂ в зону ВЧ разряда этой области потоком гелия. Видно, что в течение около одного часа концентрация атомов водорода возрастает до своего первоначального значения, в то время как концентрация H₂(v) падает также до своего первоначального значения.

Масс-спектрометрическое измерение концентраций колебательно-возбужденных молекул водорода проведено вблизи порога ионизации этих молекул. Значения энергий ионизирующих электронов приведены на рисунке.

Из полученной зависимости видно, что между ростом концентраций атомов H и падением концентраций возбужденных молекул H₂(v) существует хорошая корреляция, что говорит о поверхностном происхождении H₂(v).

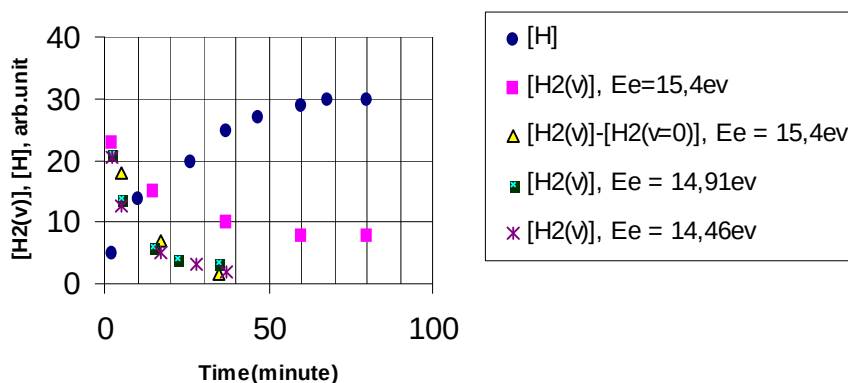


Рис. 3. Зависимости концентраций H и H₂(v) от времени после прекращения подачи молекул Cl₂ в зону ВЧ разряда, давление в зоне разряда P = 5,2 Торр.

Из-за того, что концентрация активных центров (атомов Cl) на стенке уменьшается из-за их увода десорбцией или реакциями типа $H+Cl \rightarrow HCl$, уменьшается количество рекомбинирующих на них атомов и, следовательно, в объеме увеличивается их количество с одновременным падением концентрации $H_2(v)$.

Альтернативный механизм образования $H_2(v)$ на поверхности тефлоновой пленки, покрытой атомами Cl в ВЧ разряде в смеси $H_2 + He$. При подаче молекул Cl_2 в зону ВЧ разряда в смеси 1% $H_2 + 99\%$ He, помимо молекул Cl_2 , в зоне разряда образуются также Cl и молекулы HCl из-за диссоциации молекул хлора $Cl_2 \rightarrow 2Cl$ и реакции $H+Cl_2 \rightarrow HCl+Cl$, и поверхность разрядной трубки, которая помещена в дьюар с жидким азотом, покрывается частицами Cl_2 , Cl, HCl.

Все эти адсорбированные частицы содержат атом хлора, который, как известно, обладает большим сродством к электрону ($A_{eCl} = 3,62 \text{ эВ}$), чем атом водорода ($A_{eH} = 0,7542 \text{ эВ}$). Электрон электронно-возбужденного атома водорода из разряда $H(n)$ (где n – главное квантовое число) с внутренней энергией $E = 12,088 \text{ эВ}$ при приближении к активному центру (атом хлора или хлорсодержащая частица) будет испытывать со стороны атома хлора силу притяжения, пропорциональную величине сродства к электрону атома хлора, равной $2,8658 \text{ эВ}$.

Так как энергия возбуждения электрона атома водорода в сумме с энергией его притяжения со стороны атома хлора $12,088 + 2,8658 = 14,95 \text{ эВ}$, что превышает потенциал ионизации атома водорода $I_H = 13,595 \text{ эВ}$, происходит ионизация атома водорода и образуется комплекс H^+Cl^- на электронейтральной поверхности тефлоновой пленки $H^*(n) + Cl_{ads} \rightarrow H^+Cl^-_{ads}$.

В случае, когда атом хлора входит в состав какого-то вещества типа HCl, Cl_2 и т. д., этот процесс можно представить как $H^*(n) + ClM_{ads} \rightarrow H^+Cl^-M_{ads}$.

Вторая стадия процесса является присоединением к этому комплексу атома H из объема $H + H^+Cl^-_{ads} \rightarrow (H_2^+Cl^-_{ads})^* \rightarrow H_2^* + Cl_{ads} \rightarrow H_2(v) + Cl_{ads} + h\nu$. Происходит образование возбужденного комплекса $(H_2^+Cl^-_{ads})^*$ с последующей рекомбинацией ионов H_2^+ и Cl^- [19] с выходом в объем колебательно-возбужденной молекулы $H_2(v)$, что и наблюдается экспериментально.

Из приведенных данных можно с уверенностью сделать заключение, что поверхностно-активные центры, а именно, ионы и частицы с большим дипольным моментом могут являться источниками генерации в объеме колебательно- и электронно-возбужденных частиц.

**ՋԴԱՇՆԻ ԱՏՈՄՆԵՐԻ ՌԵԿՈՄԲԻՆԱՑԻԱՆ ՌԵԱԿՏՈՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆԵՅՏՐԱԼ
ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ՎԴԱ ՏԵՂԱԿԱՅՎԱԾ ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ
ՀԵՌԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ՕԺՏՎԱԾ ՄԱՍՆԻՎՆԵՐԻ ԴԱՇՏՈՒՄ
Գ. Ն. ՍԱՐԳՍՅԱՆ**

Կատարված է էլեկտրոնային մակերևույթի վրա տեղակայված մեծ դիպոլային մոմենտ ունեցող մասնիկների և իոնների դերի հետազոտումը որպես բարձր տատանողական գրգռված ջրածնի մոլեկուլների առաջացման աղբյուրներ: Մաթեմատիկորեն հաշվարկված է գրգռված ջրածնի մոլեկուլների առաջացման հնարավորությունը էլեկտրոնային պատի վրա տեղակայված իոնի դաշտում ջրածնի ատոմների ռեկոմբինացիայի արդյունքում: Բերված են փորձնական տվյալներ ջրածին + հելիում խառնուրդում բարձր հաճախականության պարպման ժամանակ բարձր տատանողական գրգռված ջրածնի մոլեկուլների առաջացումը հաստատող արդյունքների մասին: Այդ մոլեկուլները առաջանում են պարպման խողովակի պատերին քլոր + ջրածին ռեակցիայի արգասիքներով պատելու հետևանքով: Քննարկվում է բարձր տատանողական գրգռված ջրածնի մոլեկուլների առաջացման հնարավորությունը մակերևութային իոնիզացիայի և այնուհետև իոնների ռեկոմբինացիայի արդյունքում:

FORMATION OF EXCITED MOLECULES OF HYDROGEN AT THE RECOMBINATION OF ATOMS OF HYDROGEN IN LONG-ACTING ELECTRIC FIELDS OF THE PARTICLES LOCATED ON THE ELECTRO NEUTRAL SURFACE OF REACTOR

G. N. SARGSYAN

The role of particles with the great dipole moment and ions situated on an electro neutral surface, as source of high vibrational excited molecules of hydrogen, a corollary of a recombination of atoms of hydrogen in their long-range electric fields is considered.

At chemical reactions with the chain mechanism, frequently products or the active intermediate particles are adsorbed on a surface of a reaction vessel. Great magnitudes of the dipole moment have the majority of these products or owing to the composite rearrangements with other particles can, will undergo a surface ionization.

Such particles create around of themselves a long-range electric field and can be centers of condensation atoms and radicals. These particles gradually lose the kinetic energy and, eventually, they are stabilized at the bottom of an energy barrier.

For avoiding unnecessary mathematical complexities in the given operation, the problem about a recombination of atoms of hydrogen in a long-acting field of an ion is considered.

Results show, that if two atoms of hydrogen initially captured by a field of an ion and are inside a barrier after a recombination appears outside of an energy barrier in a free state, carrying away majority of an energy of a recombination with them.

The new mechanism of formation high vibrational excited molecules of hydrogen in a high-frequency discharge, owing to a surface ionization of excited atoms of hydrogen and is reduced by subsequent recombination $H_2^+ Cl^-$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Штерн В.Я.* Окисление углеводородов в газовой фазе. М., Изд. АН СССР, 1961.
- [2] *Льюис Б., Эльбе Г.* Горение, взрыв и пламя в газах. М., Химия, 1986.
- [3] *Азатян В.В., Шварц Л.А., Гуссак Б.Л., Интезарова Е.Н.* // ДАН СССР, 1975, т. 224, №4, с. 841.

- [4] *Гарибян Е.Г., Варданын И.А.* // Кинетика и катализ, 1983, т. 24, №2, с. 496.
- [5] *Налбандян А.Б., Варданын И.А.* Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. Ереван, Изд. АН Арм. ССР, 1986.
- [6] *Саргсян Г.Н.* // ДАН Арм. ССР, 1986, т. 95, №3, с. 162.
- [7] *Sargsyan G.N., Yessayan R.S., Vardanyan I.A.* // 26th International Symposium on Combustion, Napoly, Italy, 1995, Abstracts of Work-in-Progress Posters, p.56.
- [8] *Sargsyan G.N., Yessayan R.S., Vardanyan I.A.* // Applied Catalysis A; General, 2000, v. 203, p.285.
- [9] *Sargsyan G.N. Vardanyan I.A.* // Modeling of Cool Flame Combustion of Gas Mixtures In flow Conditions, 9th Intern.l Symposium on Flow Visualization, Edinburgh, Scotland, UK, Proceedings, 2000, p.2661.
- [10] *Крылов О.В.* // В сб. «Проблемы химической кинетики». М., Наука, 1979.
- [11] *Кислюк А.Б., Третьяков Н.Н., Корчак В.Н.* // Кинетика и катализ, 1976, т. 17, №4, с. 963.
- [12] *Wood B.J., Meels J.S., Wise H.* // J. Phys. Chem., 1963, v. 7, №11, p. 1462.
- [13] *Remond P.P., Claine M.A.* // J. Chem. Faraday Translation, 1977, v. 73, p. 394.
- [14] *Додонов А.Ф., Кудров Б.В., Зеленов В.В., Разников В.В., Тальрозе В.Л.* Кинетическая масс-спектрометрия. М., Наука, 1979.
- [15] *Саргсян Г.Н., Зеленов В.В., Малхасян Р.Т., Додонов А.Ф., Хачикян Г.А.* // Арм. хим. ж., 1985, т.38, №1, с. 675.
- [16] *Ольховский И.И.* Курс теоретической механики. М., Наука, 1970.
- [17] *Фано У., Фано Л.* Физика атомов и молекул. М., Наука, 1980.
- [18] *Соколов А.А., Тернов И.М., Жуковский В.Ч.* Квантовая механика. М., Наука, 1979.
- [19] Sir Harrie Massey NEGATIVE IONS, Cambridge University Press, Cambridge- London-New York-Melbourne, 1976.