

УДК 541.15+537.56

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. КУЛАЖЕНКОВА, И. К. ЛАРИН,
член-корреспондент АН СССР В. Л. ТАЛБРОЗЕ

РАДИОЛИТИЧЕСКИЙ ДЕЙТЕРО-ВОДОРОДНЫЙ ОБМЕН — САМЫЙ БЫСТРЫЙ ИОННЫЙ ЦЕПНОЙ ПРОЦЕСС

Цепной ионный характер газозафазного дейтеро-водородного обмена в условиях радиолиза был впервые установлен в работах Шеффера и Томсона (¹, ²), которые предположили, что обмен обусловлен реакциями трехатомных ионов типа H_3^+ :



Полученный выход составлял $1,4 \cdot 10^4$ молекул HD на пару ионов при давлении эквимольной смеси 100 тор и температуре 300°K . Было также установлено, что небольшие добавки Kr и Xe резко уменьшают скорость обмена. Вольпи с сотрудниками (³) измерили константу скорости реакции $\text{H}_3^+ + \text{Xe} \rightarrow \text{XeH}^+ + \text{H}_2$ и, используя данные (¹, ²) по ингибированию обмена добавками Xe, нашли, что $k_p = 8 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{сек}$. Даусон и Тикнер (⁴), изучая дейтеро-водородный обмен в условиях тлеющего разряда, получили для k_p значение $3,5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{сек}$.

Авторы настоящей работы, исследуя влияние постоянного электрического поля на скорость обмена, иницируемого быстрыми электронами, нашли, что $k_p = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{сек}$ (⁵) (правда, с точностью, не превышающей коэффициента 1,5–2).

Таким образом, хотя принципиальный механизм радиолитического дейтеро-водородного обмена был установлен, реального представления о скорости процесса не было, так как величины констант, полученных в разных работах, отличались на три порядка.

В связи с этим нами были поставлены новые эксперименты по исследованию этого процесса методом электрического поля, позволившие более тщательно определить величину k_p . Влияние электрического поля на скорость ионного цепного процесса связано с тем, что при определенных условиях время жизни ионов определяется временем дрейфа ионов к электродам τ_E . В этом случае длина цепи (или, что то же, выход молекулы HD на пару ионов) в поле

$$(M/N)_E = \tau_E / \tau_i, \quad (2)$$

где $\tau_i = 1 / (k_p ([\text{H}_2] + [\text{D}_2]))$ — характеристическое время элементарного акта продолжения цепи, в результате которого образуется одна молекула HD. Ранее (⁵) нами было показано, что величина k_p определяется из выражения

$$k_p = \frac{(M/N)_0}{([\text{H}_2] + [\text{D}_2]) \tau_E (\eta - 1)}, \quad (3)$$

где $(M/N)_0$ — выход молекул HD на пару ионов в отсутствие поля, $\eta = \frac{(M/N)_0}{(M/N)_E}$ — величина, характеризующая влияние электрического поля на скорость обмена; τ_E в случае цилиндрической камеры

$$\tau_E = \frac{(r_2^2 - r_1^2) \ln(r_2/r_1)}{4\mu V}, \quad (4)$$

где r_2 , r_1 — внешний и внутренний радиусы камеры; V — напряжение на камере; μ — подвижность ионов, ведущих цепь. Таким образом, измерение выхода без поля $(M/N)_0$ и эффекта поля η позволяли определить величину k_p , если известна подвижность ионов μ .

Радиолиз осуществлялся в цилиндрической ионизационной камере. Очистка газов осуществлялась путем двукратного пропускания газов

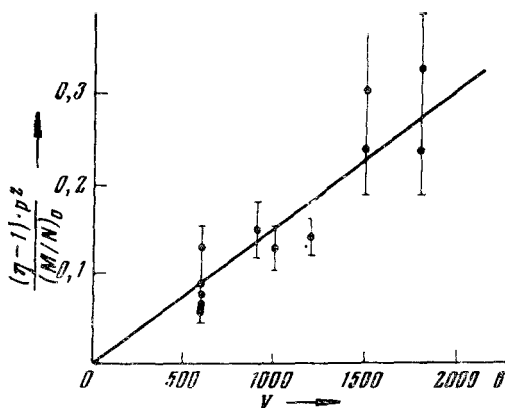


Рис. 1. Влияние электрического поля на скорость дейтеро-водородного обмена (объяснение в тексте)

через ловушку с активированным углем при температуре 77°K . Остаточный вакуум в камере был $2 \cdot 10^{-6}$ тор. Облучение проводилось на источнике Co^{60} . Мощность дозы определялась по току насыщения. Анализ продуктов проводился на масс-спектрометре типа MX-1302.

Эксперименты проводились при давлении 190–240 тор, комнатной температуре, эквимольном составе смеси и заключались в последовательном облучении одной и той же смеси в электрическом поле и без поля с отбором небольшого количества газа для анализа после каждого облучения. Мощность дозы составляла $(2-3) \cdot$

10^{19} эв/см³·сек, продолжительность облучения — от 5 до 60 мин. Суммарное количество образовавшегося HD не превышало 15%, что с точностью до ошибки эксперимента соответствовало линейному участку кривой накопления HD с дозой и позволяло определить правильное значение выхода. Полученные результаты представлены в табл. 1. Как следует из этих данных, при $(M/N)_0 = 1,5 \cdot 10^7$ поле уменьшало скорость обмена в

Таблица 1

Результаты радиолиза эквимольных дейтеро-водородных смесей в электрическом поле

V , в	$(M/N)_{E=0}$	$(M/N)_{E \neq 0}$	$\eta_{\text{эксп}}$
1000	$(3,5 \pm 0,3) \cdot 10^6$	$(3,8 \pm 0,6) \cdot 10^5$	$9,2 \pm 2,2$
600	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^6$	$(4,1 \pm 0,7) \cdot 10^5$	$2,9 \pm 2,2$
1200	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(2,8 \pm 0,4) \cdot 10^5$	$6,5 \pm 1,3$
600	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^6$	$(3,0 \pm 0,4) \cdot 10^5$	$6,0 \pm 1,4$
1300	$(2,6 \pm 0,2) \cdot 10^6$	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^5$	$13,7 \pm 3,4$
900	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(2,6 \pm 0,4) \cdot 10^5$	$5,0 \pm 1,1$
1800	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^6$	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^5$	$13,6 \pm 3,3$
600	$(6,8 \pm 0,6) \cdot 10^5$	$(2,9 \pm 0,4) \cdot 10^5$	$2,3 \pm 0,5$
1500	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^5$	100 ± 30
600	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(8,1 \pm 1,1) \cdot 10^5$	$19,4 \pm 4$
600	$(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^6$	$(6,2 \pm 1,4) \cdot 10^5$	$4,2 \pm 1,2$
600	$(2,8 \pm 0,3) \cdot 10^6$	$(5,9 \pm 1,2) \cdot 10^5$	$4,7 \pm 1,4$
1500	$(2,8 \pm 0,3) \cdot 10^5$	$(1,9 \pm 0,4) \cdot 10^5$	$15 \pm 4,5$

Примечание. V — напряжение на камере, $(M/N)_{E=0}$ — выход в числе молекул HD на пару ионов, наблюдаемый без наложения электрического поля, $(M/N)_{E \neq 0}$ — выход при наложении электрического поля, $\eta = (M/N)_{E=0} / (M/N)_{E \neq 0}$

100 раз. Видно также, что эффект поля зависит как от приложенного напряжения, так и от величины выхода без поля $(M/N)_0$ и уменьшается с ростом этих величин в точном соответствии с уравнением (3). На рис. 1

приводятся данные табл. 1, представленные в координатах $[(\eta - 1)p^2 / (M/N)_0](V)$, откуда, как это следует из (3), по тангенсу наклона прямой можно найти k_p , если известна подвижность ионов-носителей цепи μ (p^2 в (3) появляется в связи с тем, что $\mu(p, T) = \mu_0 \frac{T \cdot 760 \text{ тор}}{p \cdot 273^\circ \text{ К}}$, где μ_0 — подвижность при 0° С и 1 атм.).

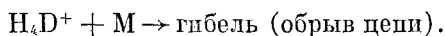
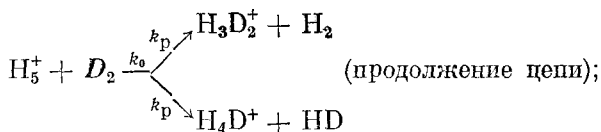
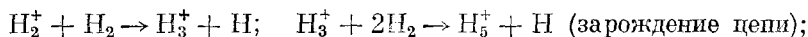
Приняв $\mu_0 = 8,4 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ (^{6, 7}), мы получили для k_p значение $1,4 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{сек}$, что подтвердило полученную нами ранее большую величину константы скорости ионно-молекулярного акта продолжения цепи.

Помимо описанных измерений были сняты зависимости выхода HD от мощности дозы и давления, которые показали, что при изменении мощности дозы от $2,8 \cdot 10^9$ до $1,4 \cdot 10^{10}$ эв/см³ и давления от 150 до 400 тор выход остается постоянным. Были также выполнены эксперименты с разным составом смеси, в которых не было обнаружено заметного изотопного эффекта.

Полученные результаты, а также сильная зависимость выхода от степени очистки газов указывали на примесный характер обрыва цепи. Это означает, что в реакторе использованных размеров при снижении концентрации примеси до уровня, когда обрыв цепи будет определяться диффузией ионов к стенкам, будет иметь место выход $(M/N)_0 = 4 \cdot 10^{10}$ молекул HD на пару ионов ($p = 760 \text{ тор}$).

Измеренная нами величина k_p и известные в настоящее время литературные данные об ионах водорода позволили в значительной мере разобраться и в механизме продолжения цепи. Так, из данных Запорошенко (⁶) следовало, что в условиях наших экспериментов доля пятиатомных ионов типа H_5^+ составляет более 98%. Отсюда был сделан вывод, что в наших условиях обмен обусловлен реакциями пятиатомных ионов, так как в противном случае (обмен через ионы типа H_3^+) константа должна была бы иметь величину более $10^{-7} \text{ см}^3/\text{сек}$, что не может быть физически оправдано.

Предлагаемая принципиальная схема обмена имеет вид:



Рассмотрение полной схемы обмена, включающей 38 процессов, позволило уточнить численный коэффициент в формуле (2) и определить истинное значение $k_p = (3,0 \pm 3,1) \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{сек}$. Поскольку фактически элементарный акт протекает по двум каналам, один из которых приводит к образованию HD, а другой — нет, то для суммарной константы скорости k_0 , равной $2k_p$, в предположении отсутствия изотопных эффектов, получим значение $(6,0 \pm 2,2) \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{сек}$.

Сказанное выше, а также многочисленные экспериментальные (⁸⁻¹⁰) и теоретические (¹¹⁻¹³) работы по исследованию пятиатомных ионов водорода убеждают нас, что при $T \approx 300^\circ \text{ К}$ пятиатомная модель обмена является наиболее приемлемой, тогда как при более низких температурах возможно образование более тяжелых кластеров.

В заключение укажем на недавнюю работу Бека и Терао (¹⁴), которые также использовали метод электрического поля для измерения величины k_p , но получили величину на порядок меньше измеренной нами. В настоящее время трудно указать причину этого расхождения, однако представляется существенным использование названными авторами мягкого рентгеновского излучения (20—60 кэв), в отличие от γ -излучения Co^{60} , применявшегося нами. По оценкам, использование квантов с $E = 20 \text{ кэв}$ может

привести к негомогенной пространственной ионизации, в результате чего величина τ_E могла быть несколько меньше, чем принимавшаяся Беком и Терао, что адекватно уменьшает вычисляемую константу скорости по сравнению с истинной. Вопрос этот требует дополнительного рассмотрения.

Наконец, следует отметить, что полученное значение k_0 с теоретической точки зрения является поразительно большим. В связи с этим нами были вычислены максимальные значения по механизму Ланжевена (¹⁵), а также учтено возможное влияние факторов, не учитываемых в теории Ланжевена, — взаимодействие иона с квадруполем и влияние поляризации иона, обусловленной неравномерным распределением плотности электронов в кластере (¹³). В любом случае оказалось, что полученная величина примерно в 4 раза больше максимальной, предсказываемой полным сечением ион-дипольного взаимодействия.

Поскольку погрешность нашего экспериментального определения k_0 на порядок меньше найденного расхождения с теорией, то можно утверждать, что мы сталкиваемся здесь с принципиально новым и непонятным пока механизмом ионно-молекулярного элементарного акта.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
29 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. O. Thomson, O. A. Schaeffer, J. Am. Chem. Soc., **80**, 553 (1956). ² O. A. Schaeffer, S. O. Thomson, Radiation Res., **10**, 671 (1959). ³ V. Aquilenty, A. Gally et al, J. Chem. Phys., **43**, 1969 (1965). ⁴ P. H. Dawson, A. W. Tickner, J. Chem. Phys., **45**, 4330 (1966). ⁵ И. К. Ларин, В. Л. Гальрозе, Н. А. Рудаженкова, Хим. высоких энергий, **3**, 14 (1969). ⁶ M. Sapozhenko, Phys. Rev., **139**, A349 (1965). ⁷ D. J. Rose, J. Appl. Phys., **31**, 643 (1960). ⁸ M. Sapozhenko, J. Chem. Phys., **42**, 2760 (1965). ⁹ P. H. Dawson, A. W. Tickner, J. Chem. Phys., **37**, 672 (1962). ¹⁰ С. В. Стародубцев, В. М. Кнопов и др., ДАН, **163**, 155 (1965). ¹¹ И. Г. Каплан, О. Б. Родимова, Теоретич. и эксп. хим., **6**, в. 4, 455 (1970). ¹² И. Г. Каплан, О. Б. Родимова, там же, **6**, в. 4, 442 (1970). ¹³ R. D. Poshusta, F. A. Matson, J. Chem. Phys., **47**, 4795 (1967). ¹⁴ R. A. Back, T. Terao, J. Chem. Phys., **73**, 3885 (1969). ¹⁵ P. Langevin, Ann. Chim. et Phys., **5**, 245 (1905).