

В. И. ГРИЦАН, Л. Н. КРАСНОПЕРОВ, В. Н. ПАНФИЛОВ

**ВЛИЯНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ СО₂-ЛАЗЕРА НА КИНЕТИКУ РАСПАДА
ГАЗООБРАЗНОЙ ДВУОКИСИ ХЛОРА**

(Представлено академиком А. М. Прохоровым 30 V 1973)

В последние годы в связи с интенсивным развитием лазерной техники проявляется большой интерес к возможности использования лазерных излучений для управления химическими процессами (1-3). Применение для этих целей лазеров, работающих в инфракрасном диапазоне и способных возбуждать колебания молекул, может оказаться перспективным для управления процессами, в которых существенную роль играют реакции атомов или свободных радикалов с молекулами, энергии активации которых сравнимы с энергией поглощаемого молекулой кванта. Так как колебательно-возбужденные молекулы отдают свою энергию в поступательную (т. е. в тепло) при столкновениях, для увеличения эффективности их использования в реакции необходимо проводить процесс при достаточно низких давлениях. Удобным объектом для такого исследования является газообразная двуокись хлора, которая поглощает излучение СО₂-лазера (10,6 μ) и распадается на хлор и кислород при давлениях в несколько мм рт. ст. и температурах в десятки градусов Цельсия, согласно (4) по цепному механизму с вырожденными разветвлениями.

Основными процессами, определяющими автокатализический характер протекания реакции в этих условиях, согласно (4), являются



Выражение для периода индукции распада двуокиси хлора, данное в этой работе, имеет вид

$$\tau = \frac{k_1 [\text{ClO}_2]}{k_2 w_0} \left[(\alpha - 1) \ln \frac{\alpha - 1}{\alpha} + \right] 1, \quad (8)$$

где

$$\alpha = \frac{(3k_5 - k_6) [\text{ClO}_2] - k_7}{(k_5 + k_6) [\text{ClO}_2] + k_7}. \quad (9)$$

При воздействии на реагирующую систему лазерного излучения, поглощаемого молекулой ClO₂, схему реакций (0-7) следует дополнить процессами образования возбужденной молекулы



дезактивации возбужденной молекулы при столкновениях



и реакциями ее с радикалом ClO и атомом хлора



коэффициентов для невозбужденной молекулы. Полученное с учетом этих коэффициентов которых k^* могут быть больше соответствующих кон-

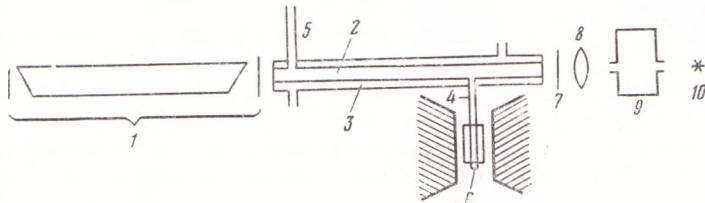


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 — лазер, 2 — реакционная трубка, 3 — термостат, 4 — измерительный конец, 5 — ввод газов, 6 — резонатор э.п.р.-спектрометра, 7 — заслонка, 8 — линза, 9 — монохроматор, 10 — источник у.-ф. света

процессов при условии стационарности концентрации возбужденных молекул ClO_2^* выражение для периода индукции отличается от выражения (8) лишь заменой k_1 на $k_1 \left(1 + \frac{k_1^*}{k_1} \frac{I_0}{k_4 [\text{ClO}_2]^2} \right)$, k_5 на $k_5 \left(1 + \frac{k_5^*}{k_5} \frac{I_0}{k_4 [\text{ClO}_2]^2} \right)$ и k_6 на $k_6 \left(1 + \frac{k_6^*}{k_6} \frac{I_0}{k_4 [\text{ClO}_2]^2} \right)$.

Таким образом, присутствие в реагирующей системе колебательно-возбужденных молекул ClO_2 , генерируемых лазерным излучением, приводит к эффективному увеличению констант скоростей элементарных реакций ClO_2 (1), (5), (6). Из уравнений (8) и (9) следует, что увеличение константы k_5 должно привести к сокращению периода индукции, т. е. к ускорению реакции, а увеличение констант k_1 и k_6 — к его удлинению, т. е. к торможению реакции. Если $\frac{k^*}{k} \frac{I_0}{k_4 [\text{ClO}_2]^2} < 1$ (нетрудно убедиться, что в

описанных ниже экспериментах это условие выполняется), можно получить приближенное выражение для относительного изменения периода индукции распада ClO_2 при воздействии на него лазерного излучения (τ) по сравнению с контрольным безлазерным экспериментом (τ_0):

$$\frac{\tau_0 - \tau}{\tau} = \frac{I_0}{k_4 [\text{ClO}_2]^2} \left\{ -\frac{k_1^*}{k_1} + \left[\frac{k_5^*}{k_5} (3-\alpha) - \frac{k_5^*}{k_5} (1+\alpha) \right] \frac{\alpha \ln \frac{\alpha-1}{\alpha} + 1}{(1-\alpha) \ln \frac{\alpha-1}{\alpha} - 1} \right\} \quad (11)$$

Из этого выражения видно, что абсолютная величина относительного изменения периода индукции обратно пропорциональна квадрату концентрации ClO_2 (в условиях слабого поглощения, когда $I_0 \sim [\text{ClO}_2]$, обратно пропорциональна первой степени), таким образом больших эффектов можно ожидать лишь при весьма низких давлениях. Кроме того, знак эффекта может быть различным, в зависимости от того, какое из трех слагаемых в фигурных скобках выражения (11) преобладает.

Двуокись хлора получалась действием разбавленной щавелевой кислоты на KClO_3 при нагревании, очищалась разгонкой от двуокиси углерода и хлора. Чистота ее проверялась по и.-к. спектрам и зависимости давления от температуры.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Реакция проводилась в кварцевой трубке

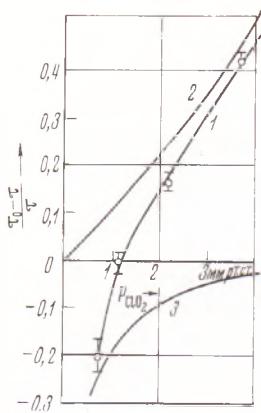


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость относительного изменения периода индукции под действием лазерного излучения от давления при 91°

Рис. 3. Зависимость относительного изменения периода индукции под действием лазерного излучения от абсолютного значения периода индукции в контрольном эксперименте при 91° и $0,7$ мм рт. ст.

(2) длиной 70 см и внутренним диаметром 1 см. Торцы трубки были закрыты окнами из NaCl , прозрачными для и.-к. излучения. Трубка термостатировалась водой с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Отросток (4) центральной части реакционной трубки помещался в резонатор э.л.р.-спектрометра для регистрации образующегося в ходе реакции молекулярного кислорода. Для уменьшения периода индукции и улучшения воспроизводимости результатов инициирование реакции производилось у.-ф. светом лампы ДРШ-250, из спектра которой с помощью монохроматора выделялась линия 3563\AA . (При термическом разложении двуокиси хлора при низких давлениях основным источником плохой воспроизводимости результатов, согласно ⁽⁴⁾, являются неконтролируемые изменения состояния поверхности реакционного сосуда, на которой протекают процессы инициирования.) Источником и.-к. излучения служил CO_2 -лазер непрерывного действия с длиной волны $10,6\text{ }\mu$ мощностью 10 вт. Реакция исследовалась при давлениях $0,7$ — $3,7$ мм рт. ст. и температурах 61 — 91° .

Кинетические кривые накопления молекулярного кислорода представляли собой типичные автокаталитические кривые с периодами индукции порядка минут и десятков минут и временами превращения менее 1 мин.

На рис. 2 представлена зависимость относительного изменения периода разложения двуокиси хлора при температуре 91° при воздействии на него лазерного излучения по сравнению с контрольным экспериментом (без лазера). Из этого рисунка видно, что при давлении $0,7$ мм рт. ст. излучение увеличивает период индукции, т. е. тормозит реакцию, а при давлениях, больших 1 мм, — уменьшает период индукции, т. е. ускоряет реакцию. К сожалению, ухудшение воспроизводимости величины периода индукции не позволило продвинуться в область более низких давлений, где можно было бы ожидать увеличения эффекта. Увеличение скорости инициирования (ее можно было регулировать, меняя интенсивность у.-ф. света), которое улучшает воспроизводимость, приводит к уменьшению величины эффекта, как видно из рис. 3, где представлена зависимость $(\tau - \tau_0)/\tau$ для давления $0,7$ мм рт. ст. и температуры 91° от τ_0 (пропорциональной скорости инициирования).

Ускорение реакции при давлениях, больших 1 мм рт. ст., может быть связано с разогревом, вызванным поглощением излучения лазера. Зная

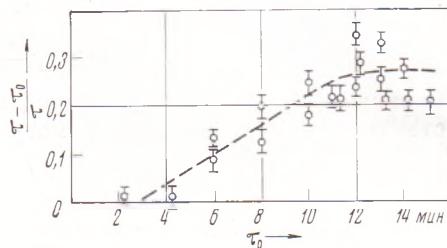


Рис. 3

мощность лазера (10 вт), коэффициент поглощения двуокиси хлора на длине волны $10,6 \mu$, равный $7,2 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$, и коэффициент теплопроводности двуокиси хлора $\lambda = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ кал/град}\cdot\text{см}\cdot\text{сек}$. ⁽⁵⁾, нетрудно оценить разогрев в условиях наших экспериментов $\Delta T = 3^\circ\text{C}/\text{мм рт. ст.} \cdot P_{\text{CO}_2} \text{ мм}$. Температурная зависимость периода индукции в отсутствие излучения лазера была специально исследована. Установлено, что $\tau_0 = A e^{E/RT}$, где $E = 10 \text{ ккал/моль}$. Относительное уменьшение периода индукции из-за разогрева, вызываемого поглощением лазерного излучения, имеет вид

$$\frac{\tau_0 - \tau}{\tau} = e^{E\Delta T/RT^2} - 1. \quad (12)$$

Если считать, что при максимальном из исследованных давлений (3,7 мм рт. ст.) ускорение в основном обусловлено разогревом, из уравнения (12) можно оценить величину разогрева $\Delta T = 1,9^\circ\text{C}/\text{мм рт. ст.}$, хорошо согласующуюся с предыдущей оценкой. Кривая 2 на рис. 2 построена по этому уравнению при $\Delta T = 2^\circ\text{C}/\text{мм рт. ст.}$; кривая 3 представляет собой разность экспериментальной зависимости 1 и кривой 2, т. е. характеризует эффект влияния излучения в изотермических условиях. Видно, что этот эффект уменьшается по абсолютной величине с ростом давления в соответствии с уравнением (11). Полученные результаты не позволяют сделать однозначного выбора элементарной стадии (1) или (6), приводящей к торможению реакции. По всей вероятности, реакция (6) протекает без активационного барьера, т. е. $k_6^* \approx k_6$, и замедление реакции связано с различием констант k_1^* и k_1 .

Численная оценка величины эффекта торможения реакции по формуле (11) показывает, что согласие ее с экспериментальным значением будет при $k_1^*/k_1 = e^{hv/kT}$, где hv — энергия кванта излучения CO_2 -лазера, и при $k_4 = 10^{-14} \text{ см}^3/\text{сек.}$, т. е. при эффективности дезактивации колебательно-возбужденной молекулы двуокиси хлора порядка 10^{-4} .

Таким образом, экспериментально показана возможность торможения лазерным излучением реакции, которая ускоряется при повышении температуры. Количественная информация, которая может быть получена в таких экспериментах, кроме ее значения для решения вопросов управления химическими процессами с помощью лазеров, может быть полезной и для решения принципиальных вопросов химической кинетики и реакционной способности, а именно: о константах скоростей реакций колебательно-возбужденных молекул, об участии того или иного типа колебаний частицы в реакциях, о связи энергии возбуждения частицы с высотой активационного барьера реакции. Для получения такой количественной информации необходимо увеличить эффект, чтобы можно было детально исследовать его зависимость от условий эксперимента. Простое увеличение мощности лазера непрерывного действия вряд ли может существенно увеличить эффект, так как одновременно будет возрастать и разогрев. Вероятно, эффект может быть значительно увеличен, если использовать импульсный лазер со средней мощностью такой же, как и в этих экспериментах (а еще лучше меньшей, для уменьшения разогрева), в сочетании с синхронизированным с ним у.-ф. источником инициирования. Тогда эффект можно уменьшать, смешая по времени эти импульсы друг относительно друга, что должно позволить определить время жизни колебательно-возбужденных молекул и радикалов, реагирующих с ними.

Институт химической кинетики и горения
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
25 V 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Карлов, Ю. Н. Петров и др., Письма ЖЭТФ, 11, 4, 220 (1970).
- ² Н. В. Карлов, Н. А. Карпов и др., Письма ЖЭТФ, 14, 4, 214 (1971). ³ Н. Г. Басов, Э. М. Беленов и др., ЖЭТФ, 64, 2, 485 (1973). ⁴ Е. Т. МакНоли, Г. фон Эльбе, J. Phys. Chem., 72, 6, 1849 (1968). ⁵ Р. Грей, J. K. Ирп, Combustion and Flame, 18, 361 (1972).