

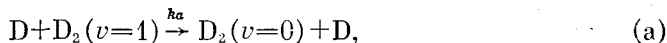
Ю. М. ГЕРШЕНЗОН, В. Б. РОЗЕНШТЕЙН

**ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ
КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛ ДЕЙТЕРИЯ
В РЕАКЦИИ $D + D_2(v=1) \rightarrow D_2(v=0) + D$**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 20 XI 1974)

Настоящая работа посвящена измерению константы скорости релаксации колебательно-возбужденных молекул дейтерия на атомах дейтерия в интервале температур 300–520° К. Методом регистрации $D_2(v=1)$ была обменолоуминесценция. Под обменолоуминесценцией мы понимаем и.-к. излучение, которому предшествует обмен колебательной энергией неизлучающей молекулы с излучающей. В работе ⁽¹⁾ показано, что константа скорости передачи колебательного кванта молекулы дейтерия на антисимметрично растягивающее колебание молекулы CO_2 $k_a \approx 10^4$ сек⁻¹ тор⁻¹. Нами было обнаружено, что сильное и.-к. излучение возникает при смешении дейтерия, прошедшего через высокочастотный разряд, с углекислым газом или закисью азота. Оценка, проведенная на основании сравнения сигналов обменолоуминесценции систем D_2-CO_2 и N_2-CO_2 , показывает, что почти вся колебательная энергия молекул дейтерия в зоне, удаленной по времени на 20 мсек. от зоны разряда, сосредоточена на первом колебательном уровне. Поэтому в дальнейшем будем считать, что интенсивность люминесценции пропорциональна концентрации $D_2(v=1)$ в месте смешения с CO_2 .

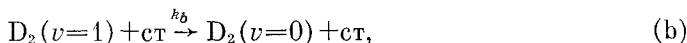
Эксперимент и результаты. Эксперименты проводились с помощью струевой вакуумной установки, обеспечивающей производительность откачки 20 л/сек. Для получения константы скорости процесса



кроме измерения относительной концентрации $D_2(v=1)$, необходимы измерения абсолютной концентрации атомов дейтерия, которые проводились методом химического титрования с помощью NO_2 , разработанным в ^(2, 3). Экспериментальная процедура состояла из двух последовательных этапов. Вначале определялась константа скорости реакции (а) при температуре 300° К. На втором этапе определялась зависимость k_a от температуры.

а) Измерение константы скорости k_a при $T=300^\circ$ К. Реакционный сосуд представлял собой кварцевую трубку с внутренним диаметром 1,7 см. Вдоль этой трубки были сделаны несколько отртостков с внутренним диаметром 1 см. Микроволновой разрядник переставлялся с одного отртостка на другой, и таким образом осуществлялось изменение времени пролета «активного» дейтерия до места смешения с CO_2 либо NO_2 . Первый отртосток находился в непосредственной близости от «душа», осуществляющего смешение. Сразу же за «душем» находилось окно из LiF , через которое наблюдалось излучение колебательно-возбужденного CO_2 или электропно-возбужденного DNO . Излучение CO_2 принималось охлаждаемым фото-сопротивлением $GeAu$, а излучение DNO — фотоэлектронным умножителем. Система усиления сигнала была описана нами ранее ⁽⁴⁾. Эксперименты проводились как в трубке из кварца, промытого плавиковой кислотой, так и в той же реакционной трубке, покрытой тефлоном (но при этом отртостки не были покрыты тефлоном).

В реакционной трубке, кроме процесса (а), идут следующие процессы:



Тримолекулярная рекомбинация в наших экспериментах слишком медленная, чтобы влиять на результаты измерений.

Интегрирование кинетических уравнений, написанных для схемы (а)–(с) дает

$$\ln I = \ln I_0 - k_b t - \frac{k_a [D]_0}{k_c} [1 - \exp(-k_c t)], \quad (1)$$

где I – сигнал обменолуминесценции, пропорциональный концентрации $D_2(v=1)$ в месте смешения с CO_2 ; I_0 – величина, пропорциональная концентрации $D_2(v=1)$ на выходе из разряда и постоянная для любого t ; t – время пролета газа от места впуска в основную реакционную трубу до места смешения; $[D]_0$ – концентрация атомов D на входе в реактор.

Пусть i и j – номера двух любых отрезков, тогда

$$-\ln I_i/I_j = k_b \Delta t_{ij} + \frac{k_a}{k_c} [D]_j [1 - \exp(-k_c \Delta t_{ij})], \quad (2)$$

где $\Delta t_{ij} = t_i - t_j$, $[D]_j = [D]_0 \exp(-k_c t_j)$ – измеряемая на эксперименте концентрация атомов, долетевших до места смешения с NO_2 . Обозначим

$$z = -\frac{\ln I_i/I_j}{k_c \Delta t_{ij}}, \quad x = \frac{[D]_j [1 - \exp(-k_c \Delta t_{ij})]}{k_c \Delta t_{ij}},$$

тогда в этих координатах уравнение (2) примет вид

$$z = k_b/k_c + k_a/k_c x. \quad (3)$$

С помощью NO_2 -титрования была определена k_c для кварца ($k_c = (70 \pm 20) \text{ сек}^{-1}$), что соответствует вероятности рекомбинации за один удар с поверхностью $\gamma = (6,7 \pm 1,9) \cdot 10^{-4}$.

В случае реактора, покрытого тефлоном, наши измерения показали, что концентрация атомов D постоянна вдоль трубы, т. е. $k_c = 0$. В связи с этим уравнение (2) упрощается:

$$-\ln I_i/I_j = \{k_b + k_a [D]_0\} \Delta t_{ij} = k_{эф} \cdot \Delta t_{ij}. \quad (4)$$

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости $\lg I$ от времени пролета t при давлении 1,5 тора. На рис. 2 кинетическая кривая 1 рис. 1 для кварцевого реактора представлена в спрямляющих координатах x и z для $k_c = 70 \text{ сек}^{-1}$. Обработка прямой на рис. 2 дает $k_a = (1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{част} \cdot \text{сек}$, $k_b = (7 \pm 5) \text{ сек}^{-1}$, что соответствует вероятности дезактивации за один удар с кварцевой поверхностью $\varepsilon = (9,5 \pm 6,7) \cdot 10^{-5}$. Обработка кривой 2 рис. 1 (тефлон дает $k_{эф} = (90 \pm 20 \text{ сек}^{-1})$. Вероятность дезактивации $D_2(v=1)$ на тефлоне должна быть гораздо меньше вероятности дезактивации на кварце. Такое заключение можно сделать, исходя из механизма гетерогенной релаксации колебательно-возбужденных молекул⁽⁵⁾. Вышесказанное подтверждается недавно выполненными работами по гетерогенной релаксации колебательно-возбужденных

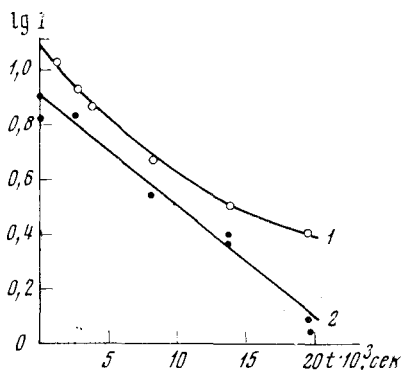


Рис. 1. Зависимость логарифма интенсивности обменолуминесценции от времени полета «активного» дейтерия. 1 – для кварцевого реактора, 2 – для реактора, покрытого тефлоном

молекул азота (⁶) и водорода (¹⁴) на тефлоне. Таким образом, измеренную $k_{эф}$ будем отождествлять с $k_a[D]_0$. Так как $[D]_0 = (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, то $k_a = (9 \pm 2) \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{сек} \cdot \text{част.}^*$

Эксперименты проводились при постоянном по длине реактора давлении, а влияние продольной и поперечной диффузии и паузейлева профиля скорости не существенно в условиях наших опытов, так как течение по трубе имеет «пistonный» характер из-за быстрой диффузии D_2 (⁷).

Усредненное по экспериментам с разными реакторами значение k_a при $T = 300^\circ \text{K}$: $k_a = (1,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{сек} \cdot \text{част.}$

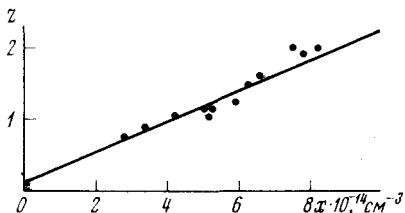


Рис. 2. Кинетическая кривая (кварцевый реактор) в спрямляющих координатах

б) Температурная зависимость k_a . Зависимость k_a от температуры снималась в кварцевом реакторе диаметром 1,35 см, покрытом тефлоном, при давлении 2,15 тор. Длина нагреваемой с помощью электрической печи зоны $L = 33 \text{ см}$. Как показали измерения, концентрация атомов D остается постоянной в диапазоне температур $300\text{--}520^\circ \text{K}$ и равной $(2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Обменолоуминесцентные измерения показали, что в 8% доверительном интервале сигнал излучения не изменяется при непрерывном изменении температуры от 300 до 520°K .

При учете процессов (а) и (б), а также того факта, что $k_c = 0$, так как $[D] = \text{const}$, для отношения двух сигналов при реперной температуре T_0 , равной 300°K , и произвольной температуре T можно записать

$$\ln I_{T_0}/I_T = -(k_a^{T_0} t^{T_0} - k_a^T t^T) [D]_0 - (k_b^{T_0} t^{T_0} - k_b^T t^T), \quad (5)$$

где $k_a^{T_0}$ и k_a^T — константы реакции (а) при температурах T_0 и T ; $k_b^{T_0}$ и k_b^T — константы стеночной релаксации (в) при T_0 и T ; t^{T_0} и t^T — времена пролета нагреваемой зоны при T_0 и T .

При нагревании стенок, согласно (⁵), k_b может только уменьшиться, поэтому считаем, что $k_b^T \approx k_b^{T_0} = 0$. Тогда из неизменности I_T получаем $k_a^{T_0} t^{T_0} = k_a^T t^T$, т. е.

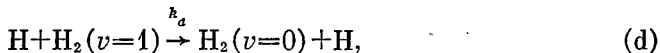
$$k_a^T = k_a^{T_0} \frac{t^{T_0}}{t^T} = k_a^{T_0} \frac{T}{T_0} = (4,0 \pm 1,7) T \cdot 10^{-16} \text{ см}^3/\text{сек} \cdot \text{част.} \quad (6)$$

Выражение (6) в интервале температур $300\text{--}520^\circ \text{K}$ очень хорошо аппроксимируется формулой

$$k_a^T = 10^{-(12,2 \pm 0,2)} \exp\left(-\frac{800 \pm 200}{RT}\right) \text{ см}^3/\text{сек} \cdot \text{част.} \quad (7)$$

Обсуждение. Процесс (а) в общем случае включает в себя два канала увода колебательной энергии дейтерия: 1) реакционный (ему соответствует константа скорости k_p); 2) нереакционный (релаксационный) с константой k_n . Экспериментально эти два канала разделить в наших опытах нельзя. Оценка k_n по теории SSH (⁸) показывает, что в условиях эксперимента $k_n \ll k_a$.

К сожалению, отсутствуют квантовомеханические расчеты по динамике реакции (а). Однако в литературе имеются сведения по расчету динамики реакции



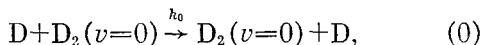
во многом подобной реакции (а).

* Совпадение двух значений k_a также подтверждает предположение о медленной гетерогенной релаксации $D_2(v=1)$ на тефлоне.

Одномерные квантовомеханические вычисления k_a были проделаны Трулером и Кушнерманом ⁽⁹⁾. В этом приближении $k_n = k_p$. Однако Карплус и Ванг ⁽¹⁰⁾, которые провели трехмерные расчеты, пришли к выводу, что $k_n \ll k_p$. Хайднер и Каспер, экспериментально определившие при комнатной температуре k_a ⁽¹⁴⁾, полагают, что релаксация колебательно-возбужденных молекул H_2 ($v=1$) на атомах H протекает только благодаря обменной реакции (d). Полученное ими значение $k_a = (3 \pm 1,5) \cdot 10^{-13}$ см³/част·сек наиболее близко согласуется с расчетами Карплуса и Ванга.

Исходя из подобия реакций (a) и (d), мы, так же как и в ^(14, 10) будем считать, что $k_a = k_p$.

Для сравнения приведем константу скорости реакции



$$k_0 = 10^{-10,7} \exp(-7630/RT) \text{ см}^3/\text{част} \cdot \text{сек} \quad (11).$$

При $T=300^\circ \text{K}$ $k_a/k_0 = 2,1 \cdot 10^3$, при $T=1000^\circ \text{K}$ $k_a = k_0$. Качественное объяснение различия энергии активации и предэкспонентов k_a и k_0 можно дать в рамках колебательно-адиабатической теории ⁽¹²⁾.

На рис. 3 приведены колебательно-адиабатические барьеры вдоль координаты реакции, построенные по результатам работы ⁽¹³⁾ для реакции (a). Изученный нами процесс (a) в рамках этой модели можно считать неадиабатическим (неадиабатический канал на рис. 3 условно обозначен стрелкой). Тогда очевидно, что энергия активации процесса (a) не может превосходить энергию активации процесса $D + D_2(v=1) \rightarrow D_2(v=1) + D$, равную 1,83 ккал/моль, а вероятность неадиабатического перехода значительно меньше единицы, в отличие от адиабатического процесса (0).

Авторы выражают благодарность С. Я. Уманскому за полезные консультации.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
1 XI 1974

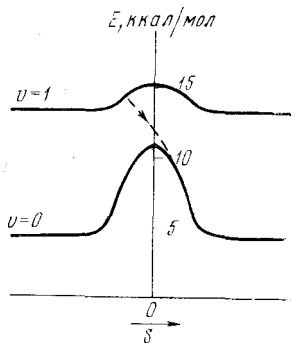


Рис. 3. Колебательно-адиабатические барьеры вдоль координаты реакции для реакции $D + D_2(v=n) \rightarrow D_2(v=n) + D$. Стрелкой указан неадиабатический переход

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. B. Moore, *Fluorescence*, N. Y., 1967, p. 133. ² M. A. A. Clyne, B. A. Trush, *Trans. Farad. Soc.*, v. 57, 2176 (1961). ³ M. A. A. Clyne, IX Symp. on Combustion, 1963, p. 211. ⁴ Ю. М. Гершензон, В. И. Егоров, В. Б. Розенштейн, *Хим. высоких энергий*, т. 7, 542 (1973). ⁵ Ю. М. Гершензон, В. Б. Розенштейн и др., *Chem. Phys. Lett.*, v. 20, 77 (1973). ⁶ Ю. М. Гершензон, С. А. Ковалевский и др., *ДАН*, т. 219, 128 (1974). ⁷ Ю. М. Гершензон, В. Б. Розенштейн и др., *ДАН*, т. 205, 624 (1972). ⁸ R. N. Schwartz, Z. I. Slawsky, K. F. Herzfeld, *J. Chem. Phys.*, v. 20, 1591 (1952); I. T. Vanderslice, S. Weissmann, *J. Chem. Phys.*, v. 37, 2247 (1972). ⁹ D. G. Truhlar, A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.*, v. 56, 2232 (1972). ¹⁰ Ссылка (24) в работе (14). ¹¹ D. J. Le Roy, B. A. Ridley, K. A. Quickert, *Disc. Farad. Soc.*, v. 44, 92 (1967). ¹² R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, v. 46, 959 (1967); v. 49, 2617 (1969); v. 53, 2041 (1970). ¹³ A. Tweedale, K. J. Laidler, *J. Chem. Phys.*, v. 53, 2045 (1970). ¹⁴ R. F. Heidner, J. V. V. Kasper, *Chem. Phys. Lett.*, v. 9, 457 (1971).