

Ю. М. ГЕРШЕНЗОН, С. А. КОВАЛЕВСКИЙ, В. Б. РОЗЕНШТЕЙН, Б. Р. ШУБ

РЕЛАКСАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ АЗОТА НА ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРА И ТЕФЛОНА

(Представлено академиком В. И. Кондратьевым 17 IX 1974)

Процессы, идущие с участием колебательно-возбужденных молекул, интенсивно исследуются в настоящее время, однако в основном изучается поведение таких молекул в газовой фазе. В литературе имеется ряд работ (¹⁻¹³), касающихся гетерогенной релаксации. Причем, они, как правило, относятся к поверхностям различного рода стекол, традиционного материала для изготовления реакционных сосудов.

Целью нашего исследования было изучение релаксации колебательно-возбужденных молекул азота на поверхности металла (серебра), в связи с тем, что металлы обычно являются хорошими катализаторами и на поверхности тефлона, который, как известно, обладает очень низкой адсорбционной способностью. Измерения проводились на струевой вакуумной установке, которая детально описана в (^{11, 12}). Она состоит из следующих основных частей: микроволнового разрядника, реактора, измерительной кюветы и системы откачки. Азот прокачивался со скоростью порядка 10 м/сек. Колебательно-возбужденные молекулы азота, образующиеся в разряде, проходили через реактор, который позволял получить разное время контакта этих частиц с поверхностью, и попадали в измерительную кювету. В кювету добавляли титрующий газ CO₂. При V-V-обмене молекул N₂ и CO₂ происходило резонансное возбуждение титрующего газа и его высвечивание. Анализ процессов, идущих в кювете (¹²), показал, что интенсивность свечения при постоянном давлении азота и титрующего газа есть функция только концентрации возбужденных частиц на входе в кювету. Регистрация излучения проводилась с помощью схемы синхронного детектирования (^{11, 12}). Таким образом, зная относительную концентрацию возбужденных частиц после прохождения реактора, т. е. зависимость концентрации от времени контакта с поверхностью, можно определить порядок реакции, эффективную константу гибели и связанный с ней коэффициент аккомодации (^{11, 12}). В работах (^{10, 13}) показано, что атомы и метастабильные электронно-возбужденные молекулы азота, образующиеся в разрядке, и неконтролируемые газовые примеси не оказывают существенного влияния на эффективную константу гибели.

Изучение колебательной релаксации азота на серебре проводилось с помощью многоходового реактора, аналогично описанному в (¹¹). Внутренний диаметр трубок реактора 1,4 см. Серебро наносилось на стенки реактора с помощью реакции «серебряного зеркала». При многочасовой обработке активным азотом поверхности наблюдалось испарение серебряного покрытия. Значительное разрушение поверхности происходило за время порядка нескольких часов. В связи с этим опыты проводились при кратковременной (не более 5 мин.) подаче активного азота в каждую из трубок реактора.

Зависимость относительной интенсивности свечения от времени контакта колебательно-возбужденных молекул с поверхностью серебра сни-

мались при давлении азота 3,8 мм рт. ст. и температуре 22°С (рис. 1). Эффективная константа релаксации определялась по формуле

$$k_{эфф} = -\frac{v}{l_i - l_j} \ln \frac{I_i}{I_j}, \quad (1)$$

где v — средняя по сечению скорость потока, l_i — длина i -го канала реактора, I — интенсивность люминесценции при прохождении возбужденного азота через i, j канал.

Обработка результатов методом наименьших квадратов дает следующее значение $k_{эфф} = (160 \pm 20)$ сек⁻¹. Эта константа первого порядка близка к константе диффузионной гибели ($K_{диф} = (14,63D/4R^2 \approx 230$ сек⁻¹ ⁽¹⁴⁾), поэтому для вычисления коэффициента аккомодации колебательной энергии необходимо учитывать диффузию.

Учет продольной и поперечной диффузии, а также пуазейлева профиля скорости был проведен для гибели активных частиц на стенке в работе ⁽¹⁵⁾. Обработка эксперимента согласно ⁽¹⁵⁾, дала значение коэффициента аккомодации $\epsilon = (1,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$. Если не проводить учет пуазейлева профиля скорости, то получится заниженное вдвое значение (см. ⁽¹⁵⁾, рис. 1, 2). В случае пренебрежения диффузией коэффициент аккомодации имеет значение ($\epsilon = k_{эфф}d/c = 4,6 \cdot 10^{-3}$ ⁽¹⁵⁾, где c — тепловая скорость молекул, d — диаметр реактора. Полученные результаты указывают на то, что в рассмотренном случае пренебрежение диффузией неправомерно.

Оценки показывают, что при максимально возможной в условиях данного эксперимента концентрации Ag в газовой фазе, связанной с разрушением покрытия, релаксация N_2^* на этих атомах может существенно повлиять на значение $k_{эфф}$ только в случае, когда дезактивация колебательно-возбужденных молекул азота на Ag происходит примерно за 10 соударений, что маловероятно.

Изучение гетерогенной релаксации колебательно-возбужденных молекул азота на тефлоне проводилось методом сравнения интенсивностей люминесценции при прохождении активного азота через две трубки одинакового диаметра (0,9 см) и одинаковой длины (20 см), но с разной поверхностью: стеклянной и покрытой тефлоном. Тефлон наносился на стекло полимеризацией суспензии Ф-4Д.

Эксперименты на тефлоне проводились при комнатной температуре и давлении азота 1–3 тор. Коэффициент аккомодации на тефлоне вычислялся по формуле

$$\epsilon_{\tau} = \epsilon_{ст} - \frac{dv}{cl} \ln I_{\tau}/I_{ст}, \quad (2)$$

где $\epsilon_{ст} = 2 \cdot 10^{-3}$ ⁽¹¹⁾ — коэффициент аккомодации N_2^* на стекле, $l = 20$ см — длина трубок, $I_{\tau}, I_{ст}$ — интенсивность люминесценции.

В ходе экспериментов обнаружилась значительная невоспроизводимость сигнала люминесценции, что, вероятно, является результатом обработки пленки тефлона активным азотом. Тем не менее во всех опытах $I_{\tau} > I_{ст}$, а стало быть $\epsilon_{\tau} < \epsilon_{ст}$. Наибольшее значение вероятности аккомодации на тефлоне, полученное в серии из 7 опытов, равно $4,5 \cdot 10^{-4}$. Таким образом, $\epsilon_{\tau} < 4,5 \cdot 10^{-4}$.

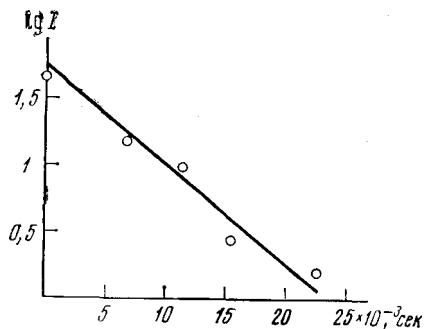


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности от времени контакта колебательно-возбужденных молекул с поверхностью серебра

Более низкий коэффициент аккомодации колебательной энергии азота на тефлоне по сравнению с серебром, очевидно, связан с его меньшей адсорбционной способностью.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
31 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. E. Morgan, H. J. Schiff, *Canad. J. Chem.*, v. 41, 903 (1963). ² R. Abouaf, F. Legay, *J. Chem. Phys.*, v. 63, 1393 (1966). ³ J. Villermaux, *J. Chim. Phys.*, v. 61, 1032 (1964). ⁴ Н. Г. Федотов, В. И. Веденев, О. М. Саркисов, *Матер. III Всесоюзн. симпозиума по горению и взрыву*, Л., 1971, стр. 654. ⁵ Г. К. Васильев, Е. Ф. Макаров и др., *ДАН*, т. 191, 1077 (1970). ⁶ T. F. Hunter, *J. Chem. Phys.*, v. 51, 2641 (1969). ⁷ M. Margottin — Maclou, L. Doyenetfe, L. Henry, *Appl. Opt.*, v. 10, 1768 (1971). ⁸ M. Kovacs, A. Javan, *J. Chem. Phys.*, v. 48, 3339 (1968). ⁹ A. E. Potter, Jr. R. M. Coltharp, S. P. Worley, *J. Chem. Phys.*, v. 54, 992 (1971). ¹⁰ V. J. Egorov, Yu. M. Gershenson et al., *Chem. Phys. Lett.*, v. 20, 77 (1973). ¹¹ Ю. М. Гершензон, В. И. Егоров, В. Б. Розенштейн, *Хим. высоких энергий*, т. 7, 533 (1973). ¹² В. Б. Розенштейн, Ю. М. Гершензон, *Препринт докл. на межinst. семинаре по обобщенной химической кинетике*, М., 1974. ¹³ G. Black, H. Wise et al., *J. Chem. Phys.*, v. 60, № 9, 3526 (1974). ¹⁴ Ю. М. Гершензон, В. Б. Розенштейн и др., *ДАН*, т. 205, 624 (1972). ¹⁵ Ю. М. Гершензон, В. Б. Розенштейн и др., *ДАН*, т. 205, 871 (1972).