

Член-корреспондент АН СССР В. Л. ТАЛБРОЗЕ, Е. Б. ГОРДОН, Б. И. ИВАНОВ,
А. П. ПЕРМИНОВ, А. Н. ПОНОМАРЕВ

**ИЗМЕРЕНИЕ СВЕРХТОНКОГО СОСТОЯНИЯ АТОМА ВОДОРОДА
ПРИ ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ
С МОЛЕКУЛАМИ CO, SO₂, CO₂ и N₂O**

Ранее проведенные исследования изменения сверхтонкого состояния атомов водорода при их взаимодействии с молекулами непредельных углеводородов показали, что измеренные константы скорости изменения сверхтонкого состояния атома водорода близки к соответствующим константам скорости реакций присоединения атома по неспаренным связям углеводородов ⁽¹⁾. Этот факт связывался нами с большими (по сравнению с временем сверхтонкой процессии $\sim 10^{-9}$ сек.) временами жизни возбужденных выше энергии диссоциации свободных радикалов, образующихся при присоединении атомов водорода: для этилена $\sim 10^{-8}$ сек., для остальных существенно выше ⁽²⁾. Действительно, для промежуточных комплексов, живущих много дольше периода сверхтонкой процессии, независимо от того, по какому пути распадается этот комплекс (на исходные продукты или на другой радикал и молекулярный остаток), вероятность изменения спинового состояния атома H, участвующего в реакции, должна быть близка к единице.

В то же время из правила Вигнера следует, что для химических реакций атомов H с диамагнитными молекулами, идущих через короткоживущие промежуточные комплексы ($\tau \ll 10^{-9}$ сек.), напротив, при развале последних на исходные продукты, сверхтонкое состояние атома H не должно изменяться сколь-нибудь заметно *. Так, полученные нами экспериментальные результаты для реакции $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ хорошо согласуются с предположением о том, что изменение сверхтонкого состояния атома H происходит лишь в результате химической реакции, т. е. при распаде комплекса на «чужой» атом и молекулу ⁽⁴⁾.

Однако наиболее убедительным доказательством приведенного выше утверждения были бы результаты экспериментов по изучению элементарных химических процессов атома водорода с такими диамагнитными (когда не имеет места процесс спинового электронного обмена) молекулами, для которых времена жизни промежуточных комплексов много меньше периода сверхтонкой частоты и их распад происходит исключительно на исходные продукты.

Выбор объектов исследования, удовлетворяющих этим требованиям, весьма ограничен, особенно если учесть, что химическая реакция присоединения должна быть достаточно быстрой и константа ее скорости должна быть известна для сравнения с ней констант скорости изменения спинового состояния атома H. Практически лишь молекула CO в достаточной мере удовлетворяет всем этим требованиям. Химическая реакция молекулы SO₂ с атомом водорода изучена значительно хуже; кроме того,

* Для парамагнитных молекул из-за спинового обмена изменение сверхтонкого состояния атома может происходить и при образовании короткоживущего комплекса. Однако, как было показано экспериментально на примерах молекул O₂, NO и NO₂ ⁽³⁾, фаза излучения атомов, оказавшихся после спин-обмена в исходном состоянии, сохраняется, т. е. такой процесс является когерентным.

наличие у SO_2 низколежащих электронных уровней ⁽⁵⁾ делает возможным протекание реакции по неадиабатическому каналу (при этом возможны существенные изменения электронного спина атома и за короткие времена).

В настоящей работе исследованы процессы изменения спинового состояния атома водорода при его столкновениях с молекулами CO и SO_2 . Для доказательства того, что в отсутствие химического взаимодействия никакие другие факторы (в том числе наличие ядерного спина) не приводят со сколь-нибудь заметной вероятностью к изменению сверхтонкого состояния атома изучены также системы $\text{H}+\text{CO}_2$ и $\text{H}+\text{N}_2\text{O}$ (молекулы N_2O обладает ядерным спином). Методика измерения констант скорости изменения разницы населенностей рабочих уровней атома водорода ($F=1, m_F=0$) и ($F=0, m_F=0$) — k_1 и осциллирующей магнитной поляризации атомов — k_2 с помощью ВКГ описана в ^(1, 4). В работе использовались газы высокой чистоты, контроль чистоты осуществлялся масс-спектрометрическим методом. Особое внимание было уделено очистке газа от примесей кислорода, константа скорости спинового обмена которого с атомами водорода ($\sim 3 \cdot 10^{-10}$ см³/молек·сек ⁽³⁾) более чем на четыре порядка превышает измеряемые константы скорости.

Примеси кислорода в N_2O , CO_2 и SO_2 удалялись путем многократного перемораживания при температуре жидкого азота с откачкой высоковакуумным насосом. Примеси кислорода в CO удалялись путем пропускания газа через нагретую до 200° С колонку, набитую медной стружкой.

Полученные при комнатной температуре оценки величин k_1 и k_2 для CO_2 , N_2O и CO^* , а также аналитическая зависимость k_2 от температуры для SO_2 приведены ниже. Отношение констант k_1/k_2 для процесса $\text{H}+\text{SO}_2$ во всем исследованном температурном диапазоне равно $k_1/k_2=1,3 \pm 0,3$.

Газ	CO	CO ₂	N ₂ O	SO ₂
k_2 , см ³ /молек·сек	$\leq 7 \cdot 10^{-15}$	$\leq 5 \cdot 10^{-15}$	$\leq 7,5 \cdot 10^{-15}$	$(2,89 \pm 0,10) \cdot 10^{-12} \times$ $\times \exp \left\{ - \frac{(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^3}{RT} \right\}$

Обсуждение результатов. Оценки констант скорости изменения спинового состояния атома водорода при его взаимодействии с практически инертными по отношению к нему молекулами CO_2 и N_2O показывают, что вероятность изменения спинового состояния атома при его столкновении с диамагнитной молекулой, не сопровождающемся химической реакцией, мала (по крайней мере, не более 10^{-5} на соударение), даже в том случае, когда молекула имеет отличный от нуля ядерный спин.

Бимолекулярная константа скорости реакции присоединения атома H к молекуле CO : $\text{H}+\text{CO} \xrightarrow{k_6} \text{HCO}^*$ неизвестна, однако оценка ее величины может быть сделана на основании известной константы скорости тримолекулярной реакции $\text{H}+\text{CO}+\text{M} \xrightarrow{k_3} \text{HCO}+\text{M}$ и ее зависимости от давления. Эта реакция изучалась в ^(6, 7).

При комнатной температуре $k_3=0,80 \cdot 10^{-34}$ см⁶/молек²·сек для $\text{M}=\text{H}_2$ и $0,69 \cdot 10^{-34}$ для $\text{M}=\text{Ar}$ в диапазоне давления до 600 тор ⁽⁶⁾; в ⁽⁷⁾ были получены близкие значения: $k_3=(1,1 \pm 0,17) \cdot 10^{-34}$ для $\text{M}=\text{H}_2$ и $(0,72 \pm 0,10) \cdot 10^{-34}$ для $\text{M}=\text{Ar}$ в диапазоне давлений до 1400 тор. Эти данные могут быть использованы для получения нижней оценки бимолекулярной константы скорости реакции присоединения атома к молекуле — k_6 . Действительно, схема реакции присоединения может быть представлена в виде:



* В экспериментах не было обнаружено влияния столкновений с этими молекулами на релаксацию сверхтонких уровней атома водорода и приведенные оценки определяются чувствительностью метода.

Применение к этой схеме метода квазистационарных концентраций приводит к следующему выражению для эффективной тримолекулярной константы скорости k_3 :

$$k_3 = \frac{k_6 k_{\text{CT}} \tau}{1 + k_{\text{CT}} \tau [M]}.$$

τ — время жизни НСО^* относительно обратного распада, k_{CT} — константа скорости стабилизации НСО^* .

В работе (7) в пределах точности эксперимента (10%) вплоть до давлений 1400 тор не обнаруживалась зависимость k_3 от $[M]$, т. е. $k_{\text{CT}} \tau [M] \leq 0,1$. Это позволяет оценить произведение $k_{\text{CT}} \tau \leq 2 \cdot 10^{21}$ см³/молек·сек и $k_6 = k_3 / k_{\text{CT}} \tau \geq 5 \cdot 10^{-14}$ см³/молек·сек. Одновременно может быть получена оценка времени жизни промежуточного состояния τ , исходя из значения $k_{\text{CT}} = 5,8 \cdot 10^{-10}$ см³/молек·сек (6):

$$\tau \leq \frac{2 \cdot 10^{-21}}{5,8 \cdot 10^{-10}} = 4 \cdot 10^{-12} \text{ сек};$$

величина τ действительно оказывается много меньше периода сверхтонкой прецессии в атоме Н.

Вычисленная нижняя оценка k_6 на порядок превышает измеренную в настоящей работе верхнюю границу константы скорости изменения спинового состояния. Этот факт является подтверждением вывода, что при малых временах взаимодействия ($\tau \leq 10^{-9}$ сек) с диамагнитной молекулой участие атома в химической реакции (образование промежуточного комплекса и его распад) лишь с малой вероятностью может приводить к изменению его спинового состояния. Константа скорости изменения спинового состояния атома Н при его столкновении с молекулой SO_2 существенно выше, чем для процесса $\text{Н} + \text{СО}$ и поэтому ее можно было не только оценить, но и измерить. Полученная зависимость константы скорости изменения спинового состояния атома от температуры приведена на рисунке. К сожалению, в этом случае трудно сопоставить измеренную величину с константой скорости соответствующей химической реакции и сделать какие-либо определенные выводы о величине вероятности изменения сверхтонкого состояния атома Н при его химическом взаимодействии с SO_2 , поскольку кинетика тримолекулярной реакции $\text{Н} + \text{SO}_2 + \text{М} \rightarrow \text{HSO}_2 + \text{М}$ изучена слабо. Тримолекулярная константа скорости измерена из изучения смещения предела самовоспламенения смеси $\text{Н}_2 + \text{O}_2$ при добавлении в нее SO_2 только при давлениях 25–70 тор для температуры 784° К $k_3 = 3,3 \cdot 10^{-32}$ см⁶/молек²·сек (8).

Если бы методами химической кинетики была исследована реакция $\text{Н} + \text{SO}_2 + \text{М} \rightarrow \text{HSO}_2 + \text{М}$ в широком диапазоне давлений и температур, сравнение таких данных с полученными в настоящей работе результатами позволило бы ответить на вопрос о том, из-за чего происходит изменение спинового состояния атома Н при его столкновении с SO_2 : из-за сравнимого с периодом сверхтонкой частоты времени жизни промежуточного комплекса или благодаря вкладу неадиабатического канала реакции.

Таким образом, в настоящей работе на примере реакции $\text{Н} + \text{СО}$ экспериментально доказано, что кратковременное ($\tau \leq 10^{-9}$ сек.) химическое взаимодействие атома водорода с диамагнитной молекулой не приводит к изменению его сверхтонкого состояния. Это свидетельствует

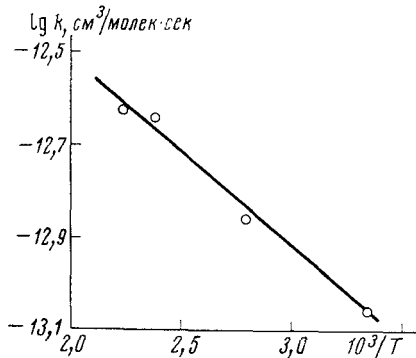


Рис. 1. Зависимость константы скорости изменения спинового состояния атома водорода при его взаимодействии с молекулами SO_2 от температуры

о выполнимости правила Вигнера и служит дополнительным подтверждением того, что в случае $\tau \gg 10^{-9}$ сек. изменение спинового состояния атомов происходит исключительно вследствие химической реакции.

О протекании химической реакции присоединения с образованием короткоживущего комплекса можно судить лишь по изменению фазы излучения атома Н, приводящему к сдвигу частоты сверхтонкого перехода. Такие исследования ведутся нами в настоящее время ⁽⁹⁾.

Отделение Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
22 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ *Е. Б. Гордон, А. П. Перминов и др.*, ЖЭТФ, т. 63, 401 (1972). ² *B. S. Rabinovitch, D. W. Setser*, Adv. Photochem., v. 3, 1 (1964). ³ *Е. Б. Гордон, Б. И. Иванов и др.*, Письма ЖЭТФ, т. 17, 548 (1973). ⁴ *Е. Б. Гордон, Б. И. Иванов и др.*, Chem. Phys., v. 8, 147 (1975). ⁵ *Г. Герцберг*, Электронные спектры и строение многоатомных молекул, М., «Мир», 1969. ⁶ *J. J. Ahumada, J. V. Michael, D. T. Osborne*, J. Chem. Phys., v. 57, № 9, 3736 (1972). ⁷ *T. Nikida, J. A. Eyre, L. M. Dorfman*, J. Chem. Phys., v. 54, 3422 (1971). ⁸ *P. Webster, A. D. Walsh*, X Symp. on Combustion, 1964, the Combustion Institute Pittsburg, 1965, p. 463. ⁹ *Е. Б. Гордон, Б. И. Иванов и др.*, Письма ЖЭТФ, т. 21, 653 (1975).