

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ РАДИКАЛА NH_2
МЕТОДОМ ВНУТРИРЕЗОНАТОРНОЙ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

С. А. Муленко, В. Н. Смирнов

УДК 541.124.13

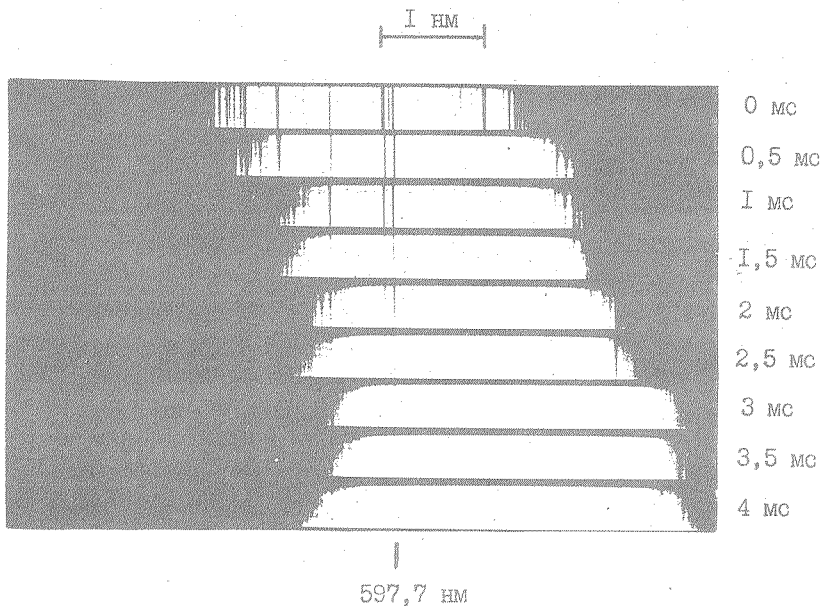
Методом внутриврезонаторной лазерной спектроскопии по измеренным константам рекомбинации радикалов NH_2 получены данные по передаче энергии газу-разбавителю образовавшейся возбужденной молекулой N_2H_4^* .

Исследование элементарных процессов диссоциации и рекомбинации в термических условиях является одним из основных источников информации об энергообмене высоковозбужденных молекул. В области низких температур термическая диссоциация не протекает, и исследования в основном связаны с изучением процессов рекомбинации. Как известно, константа рекомбинации атомов и радикалов зависит от давления. В области малых давлений она линейно возрастает с увеличением общего давления, затем наступает переходная область и далее область давлений, где константа не зависит от общего давления смеси. Получение данных по константе рекомбинации атомов и радикалов в области низких давлений дает возможность судить о передаваемой энергии в результате рекомбинации возбужденных молекул, образующихся в процессах столкновения.

В настоящей работе методом внутриврезонаторной лазерной спектроскопии (ВРЛС) изучен процесс рекомбинации радикалов NH_2 в пределе низких давлений. Радикал NH_2 получался при разложении аммиака NH_3 импульсным УФ фотолизом. Получение констант скоростей рекомбинации радикала NH_2 и сведений о величине передаваемой энергии при столкновениях образовавшихся возбужденных молекул N_2H_4^* с молекулами газа-разбавителя весьма важно, так как

этот радикал образуется при горении, а также в лазерохимических реакциях.

Детальное описание экспериментальной установки приводится в /1/. Для регистрации радикала NH_2 по его спектру поглощения применялся лазер на растворе родамина 6Ж в этаноле. Длительность импульса генерации по полувысоте составляла 20 мкс. При этом могли регистрироваться линии с коэффициентом поглощения $\sim 10^{-5} \text{ см}^{-1}$. Регистрация спектра генерации жидкостного лазера с линиями поглощения радикала NH_2 осуществлялась после окончания импульса фотолиза с помощью спектрографа с обратной линейной дисперсией 2 \AA/мм . На рис. 1 представлены интегральные спектры поглощения радикала NH_2 , полученные в различные моменты времени после окончания импульса, инициирующего реакцию разложения



Р и с. 1. Спектры поглощения радикала NH_2 в области $590 \pm 600 \text{ нм}$, полученные методом ВРЛС в различные моменты времени после окончания импульса фотолиза (справа указаны времена задержки). $P_{\text{NH}_3} = 1 \text{ тор}$, $P_{\text{Ar}} = 3 \text{ тор}$

NH_3 . Обработка спектрограмм проводилась по методике, описанной в /1/. Значения обобщенного коэффициента поглощения $\alpha = \sigma(\omega)NcL/L_0$ (N — концентрация радикала NH_2) определялись для вращательного перехода $3_{-2} \rightarrow 3_{-3}$, колебательной полосы $(0,0,0) \rightarrow (0,9,0)$, перехода ${}^2_2V_1 \rightarrow {}^2_4A_1$ (597,7 нм). Значение сечения поглощения для этого перехода $\sigma = 3,9 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$, необходимое для определения концентраций радикала NH_2 , взялось из работы /2/. Область изменения концентраций радикала NH_2 составляла $1,6 \cdot 10^{13} \pm 2,6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Процесс рекомбинации радикалов NH_2 можно выразить следующим уравнением:

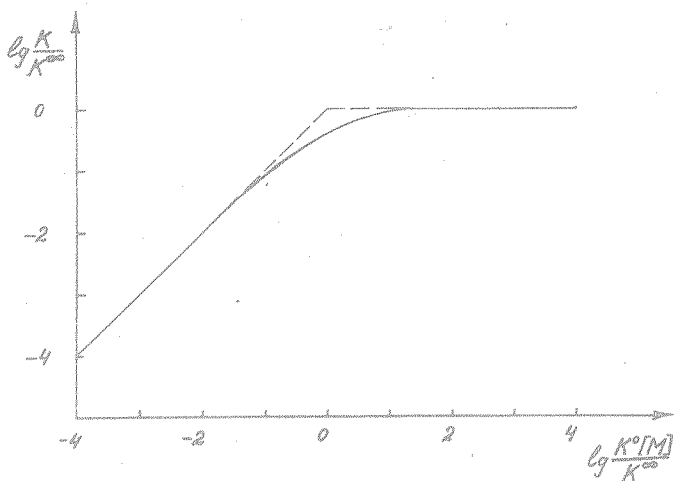
$$-d[\text{NH}_2]/dt = 2k_1[\text{NH}_2]^2 + k_2[\text{NH}_2][\text{H}]. \quad (1)$$

Раньше /3-5/ и во время проведения настоящей работы в литературе /6/ появились сообщения, посвященные изучению рекомбинации радикала NH_2 . Однако, как показал анализ, в этих работах элементарный процесс $\text{NH}_2 + \text{NH}_2$ протекает вместе с $\text{NH}_2 + \text{H}$ и разделить их, особенно при высоких давлениях, не представляется возможным. В настоящей работе измерение константы k_1 проводилось в области давлений меньше 10 тор, где вклад второго канала в убыль концентрации радикала NH_2 незначителен по сравнению с первым: $2k_1 \gg k_2$. В табл. I представлены данные по гомогенной константе рекомбинации радикала NH_2 в процессе $\text{NH}_2 + \text{NH}_2$.

Таблица I

№	Давление NH_3 , тор	Давление Ar, тор	$2k_1 \cdot 10^{11} \text{ см}^3/\text{с}$
1	2	0	$2,1 \pm 0,5$
2	1	3	$2,2 \pm 0,5$
3	2	6	$3,7 \pm 0,5$

Из таблицы видно, что в исследованном диапазоне давлений значения $2k_1$ лежат в переходной области по давлению. Для оценки значения константы скорости рекомбинации в пределе низких давлений k_1^0 воспользуемся методом, предложенным в /7/. В этом методе для построения переходной области используется интеграл Касселя с эффективными значениями числа активных степеней свободы S_k и безразмерной энергией активации $V_k = E_k/RT$. Необхо-



Р и с. 2. Безразмерная переходная кривая для рекомбинации $2\text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4$ при $T = 300 \text{ K}$, $S_k \approx 2$, $V_k \approx 12$

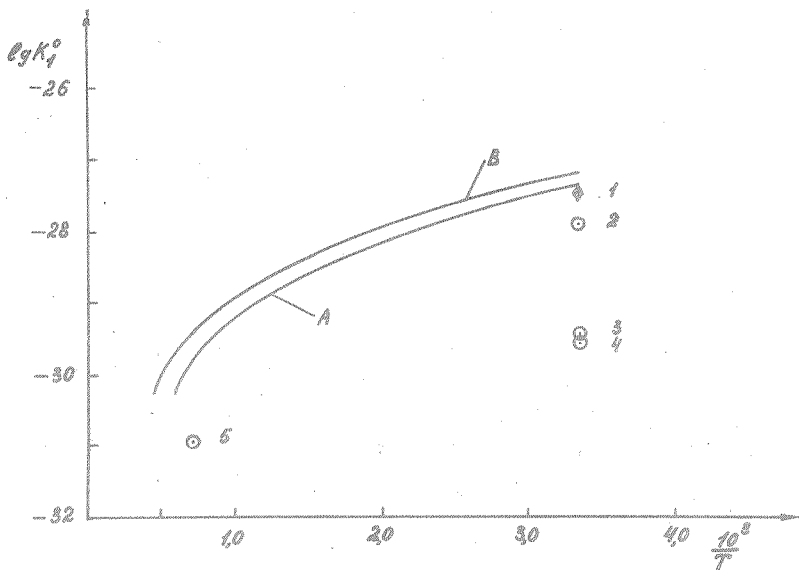
димые для расчета термодинамические данные молекулы N_2H_4 взяты из /8/. В наших условиях $S_k \approx 2$, $V_k \approx 12$. На рис. 2 приводится вид переходной кривой для молекулы N_2H_4 , образовавшейся в результате рекомбинации радикалов NH_2 при 300 К. Для определения константы рекомбинации в области низких давлений K_1^0 по этому методу необходимо иметь измерения в широком диапазоне давлений, либо пользоваться заранее известным значением константы рекомбинации K_1^∞ которое не зависит от давления. Поскольку при высоких

давлениях процессы $\text{NH}_2 + \text{NH}_2$ и $\text{NH}_2 + \text{H}$ протекают с соизмеримыми скоростями, то первый способ оказывается неприемлемым. Для получения константы скорости рекомбинации в пределе высоких давлений K_1^∞ при температуре 300 К мы воспользовались значением K_1^∞ , полученным при температуре 1400 К из данных по распаду гидразина N_2H_4 /9/. Затем с помощью одной из модификаций метода переходного состояния /10/ (принцип максимума свободной энергии) значение K_1^∞ было экстраполировано к температуре 300 К ($K_1^\infty = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$). При известной K_1^∞ процедура нахождения K_1^0 сводится к следующему. Определяется отношение K_1/K_1^∞ при некотором давлении, затем с помощью безразмерной переходной

кривой (рис. 2) находится отношение $k_1^0 [M] / k_1^{\infty}$, из которого и определяется k_1^0 , поскольку k_1^{∞} и $[M]$ известны:

$$k_1^0(\text{NH}_3) = (3,85 \pm 2,0) 10^{-28} \text{ см}^6/\text{с}$$

$$k_1^0(\text{Ar}) = (1,30 \pm 0,7) 10^{-28} \text{ см}^6/\text{с}.$$



Р и с. 3. Сопоставление данных по константе скорости рекомбинации $\text{NH}_2 + \text{NH}_2$ в пределе низких давлений (k_1^0). А - расчет для сильных столкновений, когда третье тело аргон ($M - \text{Ar}$), В - расчет для сильных столкновений, когда третье тело аммиак ($M - \text{NH}_3$). I - экспериментальные значения настоящей работы $M - \text{NH}_3$, 2 - $M - \text{Ar}$; 3 - данные /6/; 4 - /5/; 5 - /9/

На рис. 3 приводится сопоставление полученных значений k_1^0 с имеющимися в литературе и теоретическим расчетом в пределе сильных столкновений. Сильные столкновения предусматривают полное девозбуждение образовавшейся молекулы при каждом столкновении с молекулой или атомом газа-разбавителя. Расчет для k_1^0 в пределе сильных столкновений проводился по формуле

$$K_1^{\text{osc}} = \frac{K_D^{\text{c}}}{K_{\text{eq}}^{\text{c}}} = Z\gamma \int_0^{\infty} (2J+1)e^{-E_r/RT} dJ \int_{E_J}^{\infty} \rho(E)e^{-E/RT} dE / Q_{\text{rot}}^{\text{c}} Q_{\text{int}}^{\text{c}}, \quad (2)$$

где Z - газокинетическое число столкновений, γ - параметр ангармонизма, E_r - вращательная энергия молекулы, E_J - высота энергетического барьера молекулы с полным вращательным квантовым числом J , $Q_{\text{rot}}^{\text{c}}$ - статсумма для вращательных степеней свободы молекул N_2H_4 , $Q_{\text{int}}^{\text{c}}$ - статсумма для внутреннего вращения молекулы и колебательных степеней свободы N_2H_4 , $\rho(E)$ - плотность энергетического спектра молекулы.

Для плотности энергетического спектра молекулы использовалось приближение Виттена-Рабиновича. Интегрирование проводилось численно на ЭВМ "Мир-1".

$$K_1^{\text{osc}}(\text{NH}_3) = 6,86 \cdot 10^{-28} \text{ см}^6/\text{с}$$

$$K_1^{\text{osc}}(\text{Ar}) = 4,64 \cdot 10^{-28} \text{ см}^6/\text{с}.$$

Как видно из рис. 3, расчет воспроизводит экспериментальную зависимость (высокотемпературные значения получены в /10/). Однако расчетные значения лежат выше экспериментальных точек, так как расчет проводился в приближении сильных столкновений. Из сравнения экспериментальных данных $K_1^{\text{c}}(\text{NH}_3)$ и $K_1^{\text{c}}(\text{Ar})$ с теоретическими значениями K_1^{osc} получаются величины поправок на слабые столкновения $\beta = K_1^{\text{c}}/K_1^{\text{osc}}$:

$$\beta(\text{NH}_3) = (0,56 \pm 0,30),$$

$$\beta(\text{Ar}) = (0,28 \pm 0,15).$$

Эти значения являются типичными и хорошо согласуются с данными для других молекул. Результаты, полученные в /5-6/, дают anomalно низкие значения β , что, вероятно, связано с влиянием реакции $\text{NH}_2 + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{M}$ (рис. 3). Значение $\beta(\text{Ar}) = 0,0625$ для температуры 1500 К также хорошо совпадает с типичными значениями в этой области температур. Величины β для аргона демонстрируют отрицательную температурную зависимость, которая уже наблюдалась на ряде других молекул. С величиной β связана средняя передаваемая энергия на одно соударение

$$\langle \Delta E \rangle = RT\beta / (1 - \sqrt{\beta}). \quad (3)$$

Тогда для аргона при различных температурах получаем значения: $\langle \Delta E \rangle_{300}^{(Ar)} = 0,36$ ккал/моль, $\langle \Delta E \rangle_{1500}^{(Ar)} = 0,25$ ккал/моль, а для аммиака $\langle \Delta E \rangle_{300}^{(NH_3)} = 1,30$ ккал/моль. Как видно из приведенных результатов, средняя энергия, передаваемая образовавшейся в результате рекомбинации радикалов NH_2 возбужденной молекулой $N_2H_4^*$ на одно столкновение, практически не зависит от температуры, а зависит лишь от партнера по столкновениям. Как и следовало ожидать, партнер, содержащий несколько внутренних степеней свободы, в данном случае NH_3 , оказывается более эффективным при передаче энергии по сравнению с одноатомным газом. Полученные значения $\langle \Delta E \rangle$ и их зависимость от партнера находятся в согласии с данными, имеющимися в литературе для подобного класса молекул.

Применение метода ВРПС позволило получить информацию по энергопередаче образовавшихся возбужденных молекул $N_2H_4^*$ при температуре 300 К. Сопоставление с данными при высоких температурах позволяет сделать вывод о правильности предсказаний статистической теории.

Поступила в редакцию
21 июля 1980 г.

Л и т е р а т у р а

1. С. А. Муленко, Препринт ФИАН № II9, 1979 г.
2. T. H. Nanes, E. J. Bair, J. Chem. Phys., 38, 672 (1963).
3. S. Gordon, W. Mulac, P. Nangia, J. Phys. Chem., 75, 2087 (1971).
4. R. A. Back, T. Yokota, Intern. J. Chem. Kinet., 5, 1039 (1973).
5. Pham Van Khe, J. C. Soullignac, and Lesclaux, J. Phys. Chem., 81, 210 (1977).

6. В. А. Лозовский, В. А. Надточенко, О. М. Саркисов, С. Г. Чес-
кис, Кинетика и катализ, 20, IIII8 (1979).
7. J. Troe, Berichte d. Bunsenges, Phys. Chem., 5, 478 (1974).
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, под.
ред. В. П. Глушко, т. I, М., "Наука", 1978 г.
9. J. Troe, H. C. Wagner, 12th Symp. on Comb., 345, 1972.
10. J. Troe, M. Quack, Berichte d. Bunsenges, Phys. Chem., 81,
329 (1976).