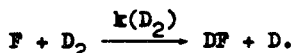
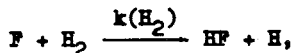


ИЗМЕРЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ АТОМАРНОГО ФТОРА
С ВОДОРОДОМ И ДЕЙТЕРИЕМ ЛАЗЕРНЫМ МЕТОДОМ

В. И. Игошин, Л. В. Кузнецов, А. И. Никитин

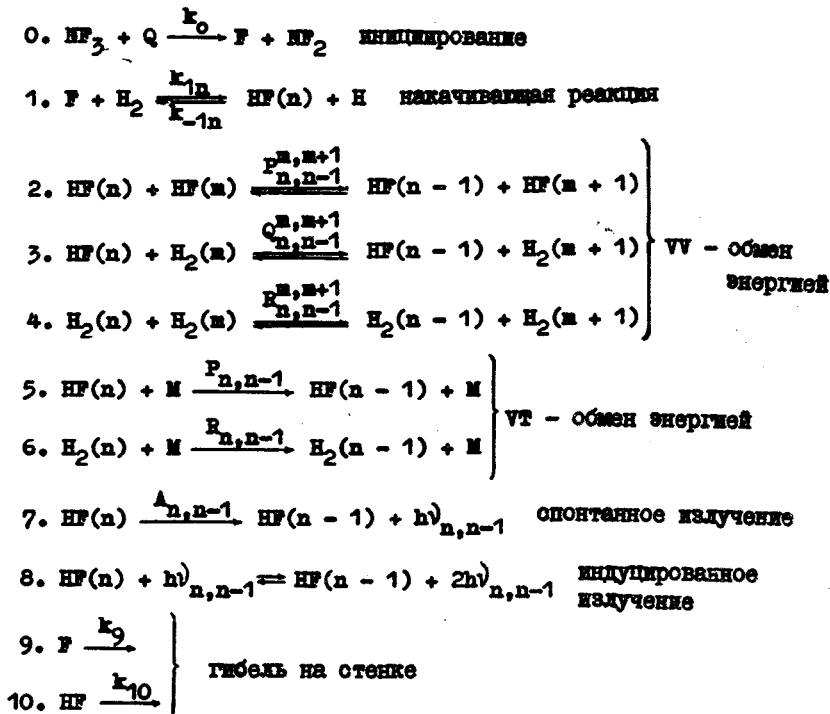
1. Исследование характеристик химических лазеров /I-6/ показало, что индуцированное излучение молекул, возникающих в ходе химической реакции, может дать важную информацию как об энергораспределении в элементарном химическом акте, так и о скоростях кинетических процессов в реагирующей среде. Настоящая работа является продолжением исследований характеристик химических лазеров в этом аспекте, начатых в работах /4,5/. Описанный в работе метод измерения константы скорости химической реакции по временной форме импульса генерации химического лазера применен к элементарным реакциям



2. Измерение констант скоростей этих реакций было проведено с помощью химического лазера на смесях HF_3 с H_2 или D_2 . Химическая реакция проходила в кварцевой трубке длиной 80 см и диаметром 1,7 см, торцы которой были закрыты окнами из CaF_2 , установленными под углом Брюстера к оси трубки. Индуцирование реакции осуществлялось электрическими импульсами напряжением ~ 60 кВ и длительностью ~ 1 мксек, энергию которых можно было изменять от 0,02 до 1 Дж. Оптический резонатор был образован двумя зеркалами с золотым покрытием: плоским и сферическим (с радиусом кривизны $R = 3$ м). Излучение из резонатора выводилось через отверстие диаметром 2 мм в центре сферического зеркала. Контроль

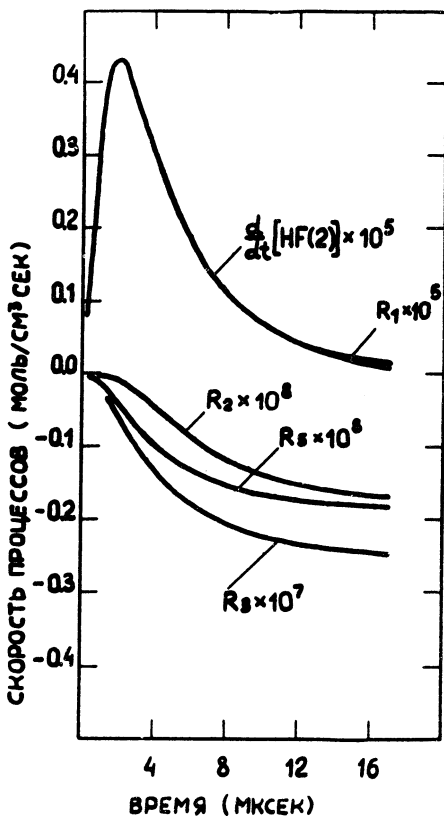
излучения осуществлялся с помощью фотосопротивления из германия, легированного золотом, работающего при температуре жидкого азота. Степень чистоты NF_3 составляла 99%, D_2 - 99,5% и H_2 - 99%. Более подробное описание экспериментальной установки можно найти в работе /7/.

3. Основные процессы в рабочей смеси лазера могут быть представлены следующей схемой:



где Q - энергия, необходимая для диссоциации NF_3 . Для упрощения интерпретации эксперимента желательно подобрать параметры системы так, чтобы в суммарной кинетике реакции доминирующую роль играл изучаемый элементарный акт $\text{F} + \text{H}_2(\text{D}_2)$. Нами были проведены численные кинетические расчеты (рис. I), которые показали, что такой режим реакции можно осуществить при достаточно низком давлении смеси $\text{NF}_3 + \text{H}_2$ (≤ 10 тор) и слабом иницировании

реакции ($[F] < 10^{14}$ см $^{-3}$). Несмотря на оценочный характер расчетов, можно сделать вывод, что в рассмотренных условиях основной вклад в скорость возбуждения колебательных уровней HF внесет реакция $F + H_2 \rightarrow HF(v) + H$.



Р и с. I. Результаты численного расчета динамики уровня $v = 2$ молекулы HF для химического лазера на смеси $HF_2 : H_2 = 0,875 : 0,125$. Общая концентрация смеси принята равной $0,86 \cdot 10^{-7}$ моль см $^{-3}$. Константа скорости инициирования реакции задана в виде $k_0(t) = 0,24 \cdot 10^{10} \exp(-0,2 \cdot 10^7 t)$ сек $^{-1}$, R_1 - вклад 1-го процесса (см. текст) в скорость образования HF ($v = 2$).

В квазистационарном приближении мощность лазерного излучения P_L в отсутствие релаксационных процессов можно считать пропорциональной скорости накачивающей реакции w .

При иницировании реакции разрядом энергетически возможно образование значительного количества возбужденных молекул $H_2(D_2^*)$, участвующих в реакции. С учетом этого процесса временная зависимость $w(t)$ будет иметь вид

$$w(t) = k_1^* [H_2]_0 \exp(-k_1^* [H_2]_0 t), \quad (1)$$

$$k_1^* = k_1 + (k_2^* - k_1) [H_2^*] / [H_2]_0, \quad (2)$$

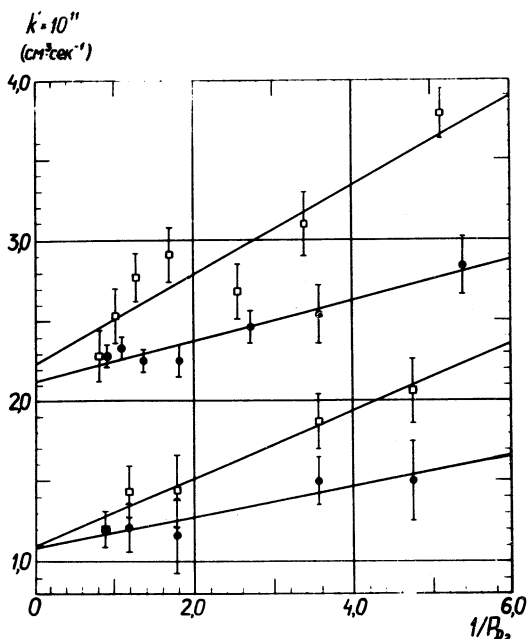
где $[H_2^*]$ - концентрация возбужденного водорода, $[H_2]_0$ - исходная концентрация водорода, k_1 - константа скорости реакции $F + H_2$.

Из (1) следует, что $\ln P_L \sim -k_1^* [H_2]_0 t$. Определив постоянную времени затухания импульса генерации τ' и зная $[H_2]_0$, можно найти величину k_1^* по формуле $k_1^* = 1/(\tau' [H_2]_0)$. Таким образом, величина k_1^* будет учитывать вклад в реакцию как невозбужденных, так и возбужденных молекул водорода и в общем случае должна проявлять зависимость от давления газовой смеси и энергии иницирования. Из формулы (2) видно, что при фиксированной энергии разряда и, следовательно, ограниченной величине $[H_2^*]$ функция $k_1^*([H_2]_0)$ с ростом давления водорода стремится к k_1 . Это обстоятельство позволяет определить искомую величину k_1 экстраполяцией значений k_1^* , измеренных в интервале давлений, где релаксационные процессы еще незначительны, на область высоких давлений. Оценки показывают, что в условиях опыта разряд смеси не превышает $1^{\circ}K$. Поэтому можно считать, что реакция протекает изотермически при температуре стенок реакционного сосуда.

4. Как показывает опыт, спадающая часть импульса генерации, несмотря на сложную временную структуру спектра излучения /7/, описывается с достаточно большой точностью затухающей экспонентой, что находится в согласии с выводами, основанными на уравнениях баланса.

На рис. 2 приведены экспериментальные данные по определению зависимости k_1^* от обратного значения давления дейтерия (тор-I), приведенного к температуре $273^{\circ}K$. Было найдено, что k_1^* растет

с увеличением энергии иницирования и уменьшается с ростом давления водорода (дейтерия). Это качественно согласуется с предсказаниями, основанными на соотношении (2). Экспериментальные



Р и с. 2. Зависимость k_1 от обратного значения давления дейтерия (тор^{-1}), приведенного к $T = 273^\circ\text{K}$. Верхняя пара прямых соответствует начальной температуре смеси, равной 256°K , нижняя - 195°K . \bullet - энергия иницирования $E = 0,07$ Дж; \square - $E = 0,2$ Дж.

значения величины k_1 , отвечающие определенным температуре смеси и энергии иницирующего импульса, обработаны уравнением прямой по методу наименьших квадратов и экстраполированы на область высоких давлений D_2 . Экстраполированное значение k_1 равно $(1,08 \pm 0,1) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$ при 195°K и $(2,12 \pm 0,1) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$ при 295°K . Если полученные данные обработать уравнением Аррениуса, то для температурной зависимости константы скорости реак-

ции $k(D_2)$ в интервале температур 195–295°K получим

$$k(D_2) = 0,82 \cdot 10^{-10} \exp [-(790 \pm 180)/RT] \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}.$$

Для реакции $F + H_2 \rightarrow HF + H$ температурную зависимость константы скорости реакции можно представить в виде

$$k_{H_2} = 1,54 \cdot 10^{-10} \exp [-(1080 \pm 170)/RT] \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}.$$

Найденное нами значение $k(H_2)$, равное при 296°K (2,45±0,1) · 10⁻¹¹ см³сек⁻¹, находится в хорошем соответствии со значениями $k(H_2)$ для комнатной температуры, найденными другими авторами /8–10/, за исключением авторов работы /6/, получивших методом, аналогичным использованному нами, значение $k(H_2)$ при 300°K, равное 6,3 · 10⁻¹¹ см³сек⁻¹.

Методика измерения констант скоростей химической реакции по индуцированному излучению молекул – продуктов реакции может быть распространена на другие реакции, в процессе которых возникает инверсия населенностей колебательных уровней образовавшихся молекул.

Авторы выражают благодарность А. Н. Ораевскому за внимание к работе и полезное обсуждение.

Поступила в редакцию
7 сентября 1972 г.

Л и т е р а т у р а

1. P. H. Cornell, G. C. Pimentel. *J. Chem. Phys.*, 49, 1379 (1968).
2. K. L. Komra, J. H. Parker, G. C. Pimentel. *J. Chem. Phys.*, 49, 4257 (1968).
3. J. H. Parker, G. C. Pimentel. *J. Chem. Phys.*, 51, 51 (1969).
4. В. И. Горшков, В. В. Громов, В. И. Игошин, Е. Л. Кошелев, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский. *Appl. Optics*, 10, 1781 (1971).
5. Н. Г. Басов, В. Т. Галочкин, В. И. Игошин, Л. В. Кулаков, Е. П. Маркин, А. И. Никитин, А. Н. Ораевский. *Appl. Optics*, 10, 1814 (1971).

6. К. Л. Комра, J. Wanner. Chem. Phys. Letts., 12, 560 (1972).
7. В. И. Игошин, Л. В. Кулаков, А. И. Никитин. Квантовая электроника (в печати) 1973 г.
8. А. Ф. Додонов, Г. К. Лавровская, И. И. Макаров, В. И. Талызов. ДАН, 198, 622 (1971).
9. К. Н. Homann, W. C. Solomon, J. Warnatz, H. Wagner, G. Zetsch. Ber. Bunsenges. J. Phys. Chem., 74, 585 (1970).
10. Г. А. Капралова, А. Л. Марголин, А. М. Чайкин. Кинетика и катализ, II, 811 (1970).