

УДК 539.196

ДЕЗАКТИВАЦИЯ СПИН-ОРБИТАЛЬНОВОЗБУЖДЕННЫХ
АТОМОВ $\text{Cl}(^2P_{1/2})$

© 2000 г. А. И. Чичинин

Институт химической кинетики и горения
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск

Поступила в редакцию 09.06.1999

Метод лазерного магнитного резонанса (ЛМР) был использован для регистрации спин-орбитально возбужденных атомов хлора Cl^* ($\equiv \text{Cl}(^2P_{1/2})$) при комнатной температуре. Измерены константы скорости дезактивации атомов Cl^* молекулами H_2 , HF , DF , DCl , HBr , DBr , NO , SO_2 , N_2O , NF_3 , CH_4 , CD_4 , CF_4 , SiF_4 и SF_6 .

Методика измерений аналогична описанной раньше [1]. Зоной регистрации ЛМР-спектрометра была тефлоновая кювета, через которую прокачивалась газовая смесь. Кювета была помещена в резонатор CO_2 -лазера и между полюсами электромагнита. Длина зоны регистрации, в которой присутствовали лазерное излучение, переменное и постоянное магнитные поля, ограничивалась длиной катушек для создания переменного магнитного поля и составляла 12 см. Регистрация атомов хлора проводилась по поглощению на переходе тонкой структуры на $11P(36)$ -линии $^{13}\text{CO}_2$ -лазера (882.287 см^{-1}) [2] в поляризации $E \perp B$, $B = 3.5 \text{ кГс}$. Излучение эксимерного лазера ELI-94 (30 мДж/импульс, 10 Гц) вводилось в кювету под малым углом к лучу CO_2 -лазера через кварцевое окошко. Излучение CO_2 -лазера выводилось из резонатора при помощи дифракционной решетки и поступало на фоторезистор Ge-Hg (53 К). Сигнал фоторезистора синхронно детектировался на частоте модуляции магнитного поля и обрабатывался при помощи компьютера.

Поток ICl вычислялся по давлению насыщенного пара, когда через ловушку с ICl проходил поток аргона при атмосферном давлении и комнатной температуре. Измерения констант скорости дезактивации атомов Cl^* проводились при $P_{\text{Ar}} = 2\text{--}10 \text{ Торр}$, $[\text{ICl}] = (1\div 10) \cdot 10^{15}$, $[\text{O}_2] = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Вещества DF , DCl и DBr были приготовлены соответственно в реакциях $\text{CaF}_2 + \text{D}_2\text{SO}_4$, $\text{PCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$ и $\text{P} + \text{Br}_2 + \text{D}_2\text{O}$. Чистота всех веществ контролировалась с помощью масс-спектрометра.

Будем обозначать возбужденное и основное состояния атомов хлора соответственно как Cl^* и Cl . Методика измерения константы скорости дезактивации k_M атомов Cl^* молекулами M состоит в следующем:

1) регистрируются кинетики сигнала ЛМР при различных $[M]$, но при постоянных $[\text{ICl}]$, $[\text{O}_2]$ и $[\text{Ar}]$;

2) эти кинетики разлагаются на сумму двух экспонент, в результате чего находятся две константы скорости псевдопервого порядка, k и λ ;

3) наклон зависимости k от $[M]$ дает константу скорости реакции $\text{Cl} + M$;

4) наклон зависимости λ от $[M]$ равен константе скорости процесса дезактивации $\text{Cl}^* + M$. Полученные в данной работе результаты представлены в таблице.

Для описания E - V -обмена энергией обычно используют либо модель Ландау-Зинера, в которой предполагается неадиабатический переход между электронно-колебательными термами, либо модель Эвинга [6], в которой предполагается резонансный обмен энергией за счет дальнедействующего мультипольного взаимодействия. Согласно обеим этим моделям, константа скорости процесса дезактивации $\text{Cl}^* + M$ может быть записана в виде

$$k_{qM} = \sum_i \frac{AI_i}{v_i} \exp(-|\Delta E_i|/B); \quad (1)$$

здесь суммирование проводится по колебательным модам молекулы M , I_i и v_i — это интенсивность и частота i -го колебания молекулы M , $\Delta E_i \equiv hv_i - E_{\text{Cl}^*}$ — это дефект резонанса для E - V -обмена энергией, A и B — параметры. В данной работе эта формула была применена для расчета констант скорости k_M , где $M = \text{ICl}$, CO_2 , NOCl , N_2O , NF_3 , SO_2 , COCl_2 , PCl_3 , CD_4 , CCl_4 , CF_4 , CCl_3F , CF_3I , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CF_2Cl_2 , SiF_4 и SF_6 . Если формула (1) предсказывала $k_{qM} > k_{\text{max}}$, где k_{max} — газокинетическая константа скорости, то в этом случае считалось $k_{qM} = k_{\text{max}}$. Были получены оптимальные значения $A = 145 \text{ см}^{-1}$ и $B = 77 \text{ см}^{-1}$, константы скорости вычислялись с точностью до множителя 2, т.е. среднеквадратичное отклонение величины $\ln(k_{\text{exp}}/k_{\text{calc}})$ равно 0.6. Формула (1) не работает только для случая $\text{Cl}^* + \text{CH}_4$, для которого полу-

Константы скорости тушения атомов Cl*

M	$k_M, \text{см}^3/\text{с}$	Ссылка	M	$k_M, \text{см}^3/\text{с}$	Ссылка
H ₂	(5.0 ± 1.2) (-11)* (8.0 ± 2.0) (-11) (5.5 ± 1.6) (-11)	[2] [1] **	H ₂ O	(7.8 ± 2.3) (-11)	[4]
D ₂	(1.1 ± 0.3) (-11) (1.7 ± 0.4) (-11)	[2] [1]	SO ₂	(1.8 ± 0.2) (-11) (1.9 ± 0.5) (-11)	[5] **
HF	(1.4 ± 0.4) (-11)	**	N ₂ O	(6.3 ± 2.0) (-12)	**
DF	(0.7 ± 0.2) (-11)	**	NF ₃	(2.2 ± 0.6) (-10)	**
HCl	(1.2 ± 0.2) (-11) (1.2 ± 0.3) (-11)	[3] [1]	CH ₄	(1.9 ± 0.6) (-11)	**
DCI	(0.7 ± 0.2) (-11)	**	CD ₄	(1.3 ± 0.4) (-10)	**
HBr	(1.2 ± 0.36) (-11)	**	CF ₄	(2.7 ± 0.8) (-11) (2.4 ± 0.7) (-11)	[1] **
DBr	(1.4 ± 0.4) (-11)	**	SiF ₄	(1.4 ± 0.4) (-10)	**
NO	(0.66 ± 0.2) (-11)	**	SF ₆	(1.5 ± 0.5) (-10) (1.8 ± 0.5) (-10)	[2] **

* $a(-b) \equiv a \cdot 10^{-b}$.

** Данная работа.

чено отношение $k_{exp}/k_{calc} = 25$. По-видимому, это означает, что главный вклад в процесс дезактивации $\text{Cl}^* + \text{CH}_4$ вносит $E-R$, T -передача энергии, но не $E-V$ -обмен.

Тушение атомов Cl^* молекулами H_2 , D_2 , HF , DF , HCl , DCI и H_2O (и, скорее всего, CH_4) происходит за счет $E-R$, T -обмена энергией, поскольку все $E-V$ -каналы эндотермичны. В работе [7] выполнены оценки в рамках модели Ландау-Зинера. В ней предполагается $E-R$ -обмен энергией вследствие неадиабатических переходов между электронно-вращательными термами и в результате предсказаны значения $k_{\text{H}_2} = 5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ и $k_{\text{D}_2} = 7 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$, что на два порядка меньше экспериментальных значений.

В работе [8] приведены оценки для поверхностей $\text{Cl}(^2P_J) + \text{HCl}$. Представляется очень вероятным, что расчеты констант скорости k_{HCl} и k_{DCI} с помощью этих поверхностей тоже дадут сильно заниженные константы скорости, потому что придется привлекать многоквантовые ($\Delta N > 6$)

переходы в молекуле HCl . Причина столь значительных расхождений теории с экспериментом непонятна.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 97-03-33649а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чичинин А.И. // Хим. физика. 1996. Т. 15. С. 49.
2. Сотниченко С.А., Бокун В.Ч., Надхин А.И. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 153. P. 560.
3. Tiemann E., Kanamori H., Hirota E. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 2457.
4. Чичинин А.И., Красноперов Л.Н. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 160. P. 448.
5. Dolson D.A., West D.S. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 216. P. 258.
6. Ewing J. // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 29. P. 50.
7. Резников А.И., Уманский С.Я. // Хим. физика. 1992. Т. 11. С. 861.
8. Dubernet M.-L., Hutson J.M. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 5844.

Сдано в набор 05.01.2000 г.

Подписано к печати 24.02.2000 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 16.0

Усл. кр.-отт. 3.7 тыс.

Уч.-изд. л. 16.4

Бум. л. 8.0

Тираж 222 экз.

Зак. 3431

Свидетельство о регистрации № 0110275 от 8.02.93 в Министерстве печати и информации Российской Федерации
Учредители: Российская академия наук, Отделение общей и технической химии РАН, Институт химической физики РАН

Адрес издателя: 117864, Москва, Профсоюзная ул., 90
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6