

УДК 621.375.826 : 541.127.546

# ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЛАЗЕРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ АТОМОВ С МОЛЕКУЛАМИ И КОНСТАНТ СКОРОСТИ РЕЛАКСАЦИИ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ

*Пухальская Г. В., Пшежецкий С. Я.*

Изложены результаты применения химических лазеров для определения констант скорости реакций и релаксации колебательно возбужденных. Рассмотрены метод измерения времени задержки генерации относительно начала инициирующего реакцию импульса, метод измерения времени затухания генерации, использование конкурирующих реакций для определения констант скорости «не лазерных» реакций, а также методы определения относительных констант скорости заселения различных уровней продукта реакции: метод «температуры равного усиления», метод «температуры нулевого усиления», метод «селекции решеткой».

Библиография — 71 ссылка.

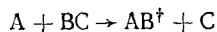
## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	537
II. Определение констант по измерению времени задержки генерации	539
III. Определение кинетических констант по измерению времени затухания генерации	546
IV. Метод конкурирующих реакций определения констант скорости реакций в химическом лазере	550
V. Методы измерения относительных констант скорости заселения различных уровней продукта реакции	552

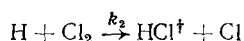
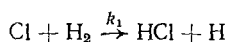
## I. ВВЕДЕНИЕ

Существует ряд методов определения констант скорости реакций атомов и радикалов с молекулами в газовой фазе: спектроскопический, масс-спектрометрический, ЭПР и др. Как известно, значения констант скорости, определенные различными методами, часто различаются между собой, что затрудняет выбор значений, используемых при кинетических исследованиях. Особенно велики различия в константах скорости быстрых реакций атомов и радикалов с молекулами. Кроме того, применимость этих методов часто ограничена. Поэтому создание новых экспериментальных методов измерения констант скорости реакций атомов и радикалов с молекулами представляет большой интерес. Существенный интерес имеет также новый метод определения констант скорости релаксации возбужденных молекул.

С появлением химических лазеров возникла возможность использования генерации излучения для определения констант скорости реакций «накачки», происходящих в химических лазерах. К таким реакциям принадлежат, в частности, реакции типа



где А — атом, ВС — молекула, АВ<sup>†</sup> — молекула, образовавшаяся в колебательно-возбужденном состоянии. Если реакция «накачки» цепная, то генерация зависит не от одной константы скорости, а от нескольких. Например:



Наличие нескольких констант затрудняет их определение. Кроме того, параллельно происходит релаксация колебательно-возбужденных молекул, что также осложняет определение кинетических констант  $k_1$  и  $k_2$ . Тем не менее, как показали исследования, эти трудности могут быть преодолены, и в определенных условиях кинетические константы реакций атомов с молекулами сравнительно легко находятся из измерений параметров генерации, причем с точностью не меньшей, чем другими, традиционными методами.

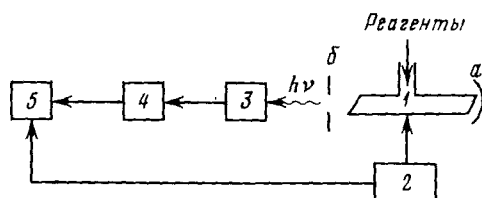


Рис. 1. Принципиальная схема химического лазера: 1 — лазерная трубка, 2 — система инициирования, 3 — монохроматор, 4 — ИК-детектор, 5 — осциллограф

Основные принципы определения кинетических и релаксационных констант с помощью химических лазеров могут быть кратко пояснены следующим образом. Как известно, излучение химического лазера возникает вследствие химической реакции, в результате которой образуются возбужденные молекулы с инверсией населенностей различных

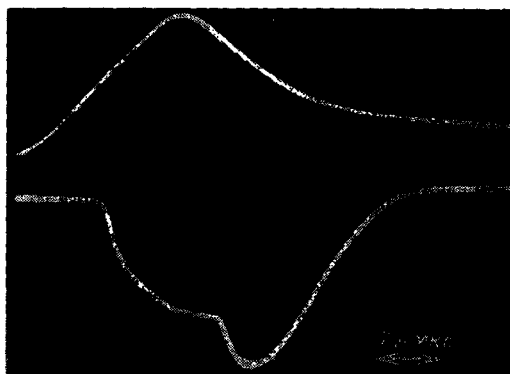


Рис. 2. Осциллограмма импульсов инициирования (вверху) и генерации (внизу)

колебательно-вращательных уровней. Принципиальная схема химического лазера приведена на рис. 1. Химическая реакция происходит в кювете с газовой смесью, находящейся в оптическом резонаторе. Оптический резонатор образуется с помощью зеркал а и б, из которых второе полупрозрачно. Реакция в химическом лазере иницируется атомами, образующимися при диссоциации молекул под действием света импульсной лампы или импульсного электрического разряда. Продолжительность инициирования зависит от параметров иницирующего устройства. Между началом инициирования и началом генерации лазера существует разрыв во времени, связанный с необходимостью достижения порогового значения концентрации инверсно-возбужденных молекул, которое зависит от потерь излучения в резонаторе. Время этой задержки можно измерить по осциллограммам импульсов генерации и инициирования, как это показано на рис. 2.

## II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ПО ИЗМЕРЕНИЮ ВРЕМЕНИ ЗАДЕРЖКИ ГЕНЕРАЦИИ

### 1. Принцип метода

Измеряя время задержки генерации  $t_s$  и приравнивая концентрацию инверсно-населенных молекул в момент  $t_s$  пороговому ее значению, необходимому для выполнения условия самовозбуждения, можно получить уравнение, в которое входит определяемая константа. При этом необходимо учитывать потери излучения в резонаторе. Экспериментальные условия (иницирование, давления реагентов, количество инертного разбавителя) выбираются таким образом, чтобы расходом реагентов и повышением температуры рабочей смеси в период задержки можно было пренебречь.

Возможность определения констант скорости методом измерения времени задержки генерации впервые показана в работе [1]. Авторы работы [2] определили зависимость времени задержки начала генерации относительно начала инициирующего светового импульса от константы скорости «накачивающей» реакции, интенсивности инициирующего реакцию светового потока, потерь излучения в резонаторе, состава и давления газовой смеси и релаксационных процессов. Рассматривался химический лазер, работающий на смеси  $RF + H_2 + B$  ( $B$  — инертный газ). Атомарный фтор, образующийся при фотолизе  $RF$ , вступает в реакцию «накачки»:



образуя инверсно-населенные молекулы  $HF^{\dagger}$ .

Основные кинетические уравнения следующие:

$$d[RF]/dt = -s(t)[RF] \quad (2)$$

$$d[F]/dt = qs(t)[RF] - k_{H_2}[F][H_2] \quad (3)$$

$$d[H_2]/dt = -k_{H_2}[F][H_2] \quad (4)$$

$$d[HF]/dt = -d[H_2]/dt \quad (5)$$

где  $s(t) = \Phi \int \sigma(\lambda) I(\lambda, t) d\lambda$ ,  $\Phi$  — выход фотодиссоциации  $RF$ ,  $\sigma(\lambda)$  — коэффициент молекулярного поглощения  $RF$ ,  $I(\lambda, t)$ , — локальная интенсивность светового потока на длине волны  $\lambda$ ,  $q$  — число атомов  $F$ , образующихся при диссоциации молекулы  $RF$ .

В работе [2] показано, что подъем температуры за счет поглощения световой энергии и реакции (1) за время  $t_s$  пренебрежимо мал и может быть снижен добавлением инертного газа в реагирующую смесь. Частоты инициирующего света выбираются так, чтобы водород и инертный газ его не поглощали. Показано [2], что реакциями  $H$ ,  $H_2$  и  $HF$  с  $R$  и  $RF$  за время  $t_s$  можно пренебречь, так же как и рекомбинацией атомов в объеме и на стенках. Процесс можно рассматривать как квазинизотермический.

Для упрощения решения системы уравнений (2) — (5) необходимо условия эксперимента подобрать так, чтобы можно было представить функции  $I$  и  $s$  следующим образом:

$$I(\lambda, t) = I_0(\lambda) t^m$$

$$s(t) = \Phi \int \sigma(\lambda) I_0(\lambda) d\lambda t^m = s_0 t^m, \quad m > 0$$

Начальные условия:  $[F]_0 = [HF]_0 = 0$ .

Система уравнений (2) — (5) может быть преобразована к виду:

$$d[H_2]/dt = -k_{H_2} \left\{ [H_2]_t - [H_2]_0 + \right. \\ \left. + q[RF]_0 \left( 1 - \exp \left( \frac{-s_0 t^{m+1}}{m+1} \right) \right) \right\} [H_2]_t \quad (6)$$

Решив уравнение (6), можно найти величину  $[HF]_t$ :

$$[HF]_t = [H_2]_0 - [H_2]_t$$

Пусть  $\Delta n(t)$  есть разность концентраций молекул  $HF^\dagger$ , находящихся на колебательно-вращательных уровнях  $(v+1)$ ,  $J-1$  и  $v$ ,  $J$ , которые соответствуют излучению лазерной линии с максимальным усилением:

$$\Delta n(t) = [HF_{v+1, J-1}]_t - [HF_{v, J}]_t$$

Тогда  $d[\Delta n(t)]/dt = f_{H_2} d[HF]/dt - k'[M]_t \Delta n(t)$ , где  $f_{H_2}$  — разность вероятностей образования в реакции (1) молекул  $HF$  на верхнем  $(v+1)$  и на нижнем  $v$  уровнях;  $k'$  — константа скорости релаксации на молекулах  $M$ .

Уравнение (6) можно проинтегрировать численно, однако достаточно разложить решение по степеням  $t$ , оставив только члены низшего порядка. Так как рассматриваемый временной интервал мал, дезактивация происходит главным образом при столкновениях с исходными молекулами  $H_2$ ,  $RF$  и разбавителя, и можно принять, что  $[M]_t = [M]_0$ . Тогда

$$\Delta n(t) \simeq \frac{f_{H_2} q k_{H_2} [RF]_0 [H_2]_0 s_0 t^{m+2}}{(m+1)(m+2)} \times \\ \times \left\{ 1 - \frac{k_{H_2} [H_2]_0 t}{m+3} - \frac{k' [M]_0 t}{m+3} + \dots \right\} \quad (7)$$

Генерация начинается через время  $t_3$  после начала иницирующего импульса, когда  $\Delta n(t)$  достигает некоторой критической величины  $\Delta n_{пор}$ , зависящей от потерь излучения в резонаторе:

$$\Delta n(t_3) = \Delta n_{пор} \quad (8)$$

Ограничиваясь членом низшего порядка, т. е. пренебрегая релаксацией возбужденных молекул  $HF^\dagger$ , из (7) и (8) можно получить для времени задержки генерации следующее уравнение, в которое входит искомая константа  $k_{H_2}$ :

$$t_3 = \left\{ \frac{(m+1)(m+2) \Delta n_{пор}}{f_{H_2} q k_{H_2} [RF]_0 [H_2]_0 s_0} \right\}^{1/(m+2)} \quad (9)$$

Если  $m=1$ , то

$$t_3 \sim (g_0 / \alpha \alpha' s_0)^{1/3} p_{сум}^{-2/3}$$

где  $p_{сум}$  — суммарное давление смеси,  $\alpha$  и  $\alpha'$  — мольные доли  $H_2$  и  $RF$ ,  $g_0$  — пороговое усиление лазера, т. е. усиление в момент, когда возникает генерация.

Пороговое усиление лазера связано с потерями излучения в резонаторе следующим образом:

$$(1-l) \exp(2g_0 L) = 1 \quad (10)$$

где  $l$  — потери излучения в резонаторе при одном прохождении луча, которые определяются точностью юстировки, коэффициентами отражения зеркал, пропусканием окошек лазерной трубки и т. д.  $L$  — путь, проходимый светом в активной среде.

Таким образом, измерение времени задержки генерации в принципе позволяет определить константу скорости реакции «накачки».

## 2. Константы скорости реакций атомов и радикалов с молекулами

### а) Реакции атомов $F$ с $CH_4$ , $HCl$ и $HBr$

Используя лазер на  $HF^\dagger$ , по формуле (9) можно определить величины констант скорости реакций атомов  $F$  с другими водородсодержащими молекулами  $RH$ , если эти реакции являются реакциями «накачки». Уравнение реакции «накачки», содержащее искомую константу  $k_{RH}$ ,

следующее:



Так как формула (9) получена в пренебрежении релаксацией колебательно-возбужденных молекул  $HF^{\dagger}$ , необходимо проверить, правильно ли подобраны экспериментальные условия, т. е. выполняется ли соотношение  $t_s \sim p_{\text{сум}}^{-2/3}$  при линейной зависимости величины светового потока от времени. Если это соотношение имеет место, то следует найти отношение времен задержки генерации в смесях  $H_2 + RF + B$  и  $RH + RF + B$  при условии равенства парциальных давлений  $RF$  и доноров водорода. Если  $m=1$ , то из выражения (9) следует:

$$k_{RH}f_{RH}/k_{H_2}f_{H_2} = (t_3^{H_2}/t_3^{RH})^3$$

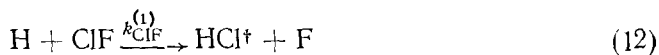
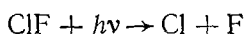
так как экспериментальные условия подбираются таким образом, что  $\Delta n_{\text{пор}}$ ,  $q$ ,  $[RF]_0$ ,  $s_0$  одинаковы в обоих опытах и  $[H_2]_0 = [RH]_0$ ; а  $f_{RH}$  — величина, аналогичная  $f_{H_2}$ , и соответствует реакции (11).

Таким методом в работах [3, 4] определены отношения  $k_{\text{сн}_4}/k_{H_2} = 2 \pm 0,2$ ,  $k_{\text{HCl}}/k_{H_2} = 0,25$  и  $k_{\text{HBr}}/k_{H_2} = 1,3 \pm 0,2$ . При этом выбраны значения  $f_{\text{сн}_4} = 0,44$ ,  $f_{H_2} = 0,37$  и  $f_{\text{HCl}} = 0,33$  — средние величины по литературным данным,  $f_{\text{HBr}} = 0,12$  получено в работе [5].

#### б) Реакция $H + ClF$

Метод измерения времени задержки генерации использован для определения констант скорости реакций также других атомов, участвующих в реакциях «накачки». Так, была определена константа скорости реакции  $H + ClF \rightarrow HCl^{\dagger} + F$  [6]. Для этого измерялись времена задержки генерации на молекулах  $HF^{\dagger}$  и  $HCl^{\dagger}$  химического лазера, работающего на смеси  $ClF + H_2$ . Образование атомов  $F$  и  $Cl$  происходило при фотодиссоциации  $ClF$ .

Основные пороговые процессы следующие:



Реакция  $Cl + H_2$  протекает значительно медленнее реакции  $F + H_2$ , и в пороговом процессе ею можно пренебречь. На основании теоретических оценок [7, 8] предполагалось, что  $k_{ClF}^{(1)} < k_{H_2}$ ,  $k_{ClF}^{(2)} < k_{H_2}$  и  $k_{ClF}^{(1)} > k_{ClF}^{(2)}$ . Это подтвердилось: кинетическими измерениями в работе [9] получено  $k_{ClF}^{(1)}/k_{ClF}^{(2)} = 6,1$ , а по измерению ИК-хемилуминесценции [10]  $k_{ClF}^{(1)}/k_{ClF}^{(2)} = 6,7 \pm 0,8$ . Поэтому в пороговом периоде действительно можно пренебречь образованием  $HF^{\dagger}$  по реакции (13) по сравнению с реакцией (1), а также считать, что атомы водорода незначительно расходуются до возникновения генерации на  $HCl^{\dagger}$ .

Решив уравнение для изменения концентрации атомарного фтора при условии линейной зависимости величины светового потока от времени и интегрируя уравнение для изменения концентрации  $HF$ , можно найти пороговую концентрацию инверсно-возбужденных молекул  $HF^{\dagger}$ :

$$\Delta n_{\text{пор}}^{HF^{\dagger}} = f_{H_2} \int_0^{t_{31}} k_{H_2} [H_2]_0 [F]_t dt \quad (14)$$

где  $t_{31}$  — время задержки генерации на переходе  $P_2$  (3) молекул  $HF$ , который происходит первым.

Аналогично этому определяется пороговая концентрация инверсно-возбужденных молекул  $\text{HCl}^\dagger$ :

$$\Delta n_{\text{пор}}^{\text{HCl}^\dagger} = f_{\text{ClF}} \int_0^{t_{32}} k_{\text{ClF}}^{(1)} [\text{ClF}]_0 [\text{H}]_t dt \quad (15)$$

где  $f_{\text{ClF}}$  — коэффициент, аналогичный  $f_{\text{H}_2}$ , соответствует реакции (12) и  $t_{32}$  — время задержки генерации на переходе  $P_2$  (5) молекул  $\text{HCl}$ .

$$\Delta n_{\text{пор}}^{\text{HF}} / \Delta n_{\text{пор}}^{\text{HCl}} = \sigma_{v,J \rightarrow v',J'}^{\text{HCl}} / \sigma_{v',J \rightarrow v,J'}^{\text{HF}}$$

Здесь  $\sigma_{v,J \rightarrow v',J'}$  — сечения индуцированного излучения для определенного колебательно-вращательного перехода молекул  $\text{HF}$  и  $\text{HCl}$ :

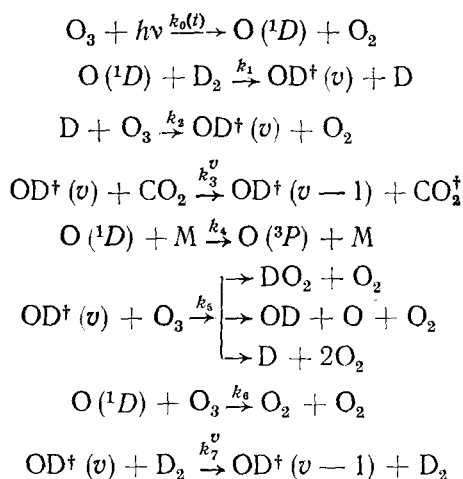
$$\sigma_{v,J \rightarrow v',J'} \sim A_{v',J \rightarrow v,J'} M^{1/2} / \nu^3$$

где  $A_{v',J \rightarrow v,J'}$  — коэффициент Эйнштейна для данного перехода,  $\nu$  — частота перехода,  $M$  — молекулярная масса.

Из отношения уравнений (14) и (15) можно получить выражение для определения  $k_{\text{ClF}}^{(1)}$ . При расчете константы  $k_{\text{ClF}}^{(1)}$  использовались величины коэффициентов Эйнштейна, взятые из [11, 12];  $k_{\text{H}_2}$  принималась равной  $2,5 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с. Значения  $f_{\text{H}_2} = 0,36$  и  $f_{\text{ClF}} = 0,31$ , представляющие собой разности вероятностей заселения уровней  $v=2$  и  $v=1$  для молекул  $\text{HF}$  и  $\text{HCl}$ , взяты как средние из работ [13—15] для  $\text{HF}$  и [16, 17] для  $\text{HCl}$  (для реакции  $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl}^\dagger + \text{Cl}$ ). Так, впервые было получено значение  $k_{\text{ClF}}^{(1)} = (3,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с при 300 К. Методом ИК-хемилюминесценции было определено лишь отношение этой константы к константе скорости реакции  $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl}^\dagger + \text{Cl}$ , равное 1,99 [18].

### в) Реакция $\text{OD}^\dagger + \text{O}_3$ .

Методом измерения времени задержки генерации на молекулах  $\text{CO}_2^\dagger$  химического лазера, работающего на смеси  $\text{O}_3 + \text{D}_2 + \text{CO}_2$ , определена константа скорости реакции радикала  $\text{OD}$  с  $\text{O}_3$  [19]. Основные реакции, происходящие в этой смеси, следующие:



где  $\text{CO}_2^\dagger$  — молекула  $\text{CO}_2$  в состоянии  $(00^0 1)$ ;  $k_3^v$  и  $k_7^v$  — константы скорости реакций радикала  $\text{OD}$ , находящегося на уровне  $v$ ;  $k_0(t)$  — константа скорости образования атомов  $\text{O}(^1D)$  из озона под действием света.

### 3. Константы скорости релаксации колебательного возбуждения

Определение констант скорости релаксации колебательного возбуждения имеет большое значение для химической кинетики в целом, так как колебательное возбуждение играет существенную роль в преодо-

лении активационного барьера реакции. Измерение констант скорости релаксации особенно важно для теории химических лазеров в связи с тем, что релаксационные процессы в большой степени определяют интенсивность и длительность генерации.

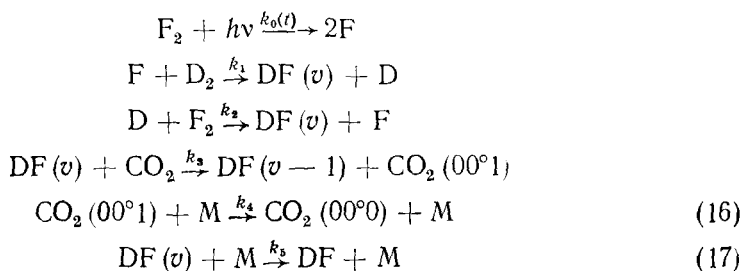
В настоящее время существует ограниченное число методов определения констант скорости релаксации колебательного возбуждения молекул: метод измерения интенсивности возбуждаемой лазером флуоресценции при комнатной температуре и при нагревании газовой смеси в ударной трубке, метод измерения ИК-хемиллюминесценции. Как будет показано, лазерный метод измерения времени задержки генерации может быть применен для определения скорости релаксации и передачи колебательного возбуждения при соответствующем подборе условий — состава лазерной смеси и других факторов, от которых зависят процессы релаксации.

#### а) Процессы $OD^{\dagger} + CO_2$ , $OD^{\dagger} + D_2$

Методом измерения времени задержки генерации получено [19], что при 300 К константа скорости дезактивации радикалов  $OD$  ( $v=1$ ) при соударениях с молекулами  $D_2$  равна  $k_7^{\dagger} = (3,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-14}$  см<sup>3</sup> и константа скорости передачи колебательной энергии от радикала  $OD$  ( $v=1$ ) к  $CO_2$  —  $k_3^{\dagger} = (1,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с. Последнее значение заметно превышает величину  $k_3^{\dagger} = (0,5 \pm 0,25) \cdot 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с, полученную в работе [20] аналогичным методом, но без учета потерь излучения в резонаторе. Таким образом, пренебрежение потерями излучения в резонаторе может приводить к занижению величины определяемой константы скорости.

#### б) Реакция $DF^{\dagger} + CO_2$

Метод измерения времени задержки генерации в работе [1] применен для определения константы скорости передачи колебательной энергии от молекулы  $DF^{\dagger}$  молекуле  $CO_2$ . Измерялось время задержки генерации на переходе  $(00^{\circ}1 \rightarrow 10^{\circ}0)$  молекулы  $CO_2$  химического лазера с рабочей смесью  $F_2 + D_2 + CO_2$ . Основные элементарные процессы в такой смеси следующие:



где  $M$  — любая молекула в смеси.

В начальной стадии химической реакции, продолжающейся  $\sim 10^{-5}$  с после инициирования, можно пренебречь процессами (16) и (17), так как времена жизни колебательно-возбужденных состояний молекул  $DF$  и  $CO_2$  достаточно велики. Если пренебречь временем ( $\sim 10^{-8}$  с), необходимым для установления квазистационарной концентрации  $D$ -атомов, определяемой равенством  $k_1[F][D_2] = k_2[D][F_2]$ , то образование колебательно-возбужденных молекул  $DF$  и  $CO_2$  будет характеризоваться следующими уравнениями:

$$(d/dt)[DF(v)] = W(t) - k_3[DF(v)][CO_2] \quad (18)$$

$$(d/dt)[CO_2(00^{\circ}1)] = k_3[DF(v)][CO_2] \quad (19)$$

Здесь  $W(t)$  — скорость реакции, равная:

$$W(t) = 2k_1[F_2][D_2]\{1 + k_1[D_2]/k_2[F_2]\}^{-1} \int_0^t k_0(t') dt' \quad (20)$$

Интегрируя уравнения (18) — (19), получаем

$$[\text{CO}_2(00^01)]_t = k_1 [\text{CO}_2] \int_0^t \left\{ \exp(-k_3 [\text{CO}_2] t') \int_0^{t'} \exp(k_3 \times \right. \\ \left. \times [\text{CO}_2] t'') W(t'') dt'' \right\} dt' \quad (21)$$

Генерация начинается через время  $t_3$  после начала светового импульса. В это время населенность верхнего лазерного уровня молекулы  $\text{CO}_2$  достигает порогового значения. Если это пороговое значение и скорость реакции  $W(t)$  известны, то уравнение (21) позволяет определить константу скорости передачи колебательной энергии  $k_3$ .

Считается, что форма инициирующего импульса может быть охарактеризована зависимостью:

$$k_0(t) = \gamma_1 t \exp(-\gamma_2 t) \quad (22)$$

где коэффициенты  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  характеризуют амплитуду и длительность импульса. Из уравнений (20) — (22) после решения интегралов получаем соотношение:

$$[\text{CO}_2(00^01)](t_3) = W' f(\alpha, \gamma_2, t_3)$$

где  $\alpha = k_3 [\text{CO}_2]$ , а  $W'$  определяется выражением:

$$W' = 2k_1 [F_2] [D_2] \{1 + k_1 [D_2]/k_2 [F_2]\}^{-1} \gamma_1/\gamma_2^2$$

Здесь  $W'$  — скорость реакции после окончания импульса инициирования, т. е. при  $t \rightarrow \infty$ ;  $W'$  можно найти из соотношения  $P = \hbar \omega_L V W'$ , где  $P$  — мощность генерации,  $\hbar \omega_L$  — энергия лазерного фотона,  $V$  — объем лазерной трубки.

Если пренебречь потерями излучения в резонаторе, то

$$W' f(\alpha, \gamma_2, t_3) = [\text{CO}_2] \exp(-\hbar \omega (10^00)/kT).$$

Подставляя в это уравнение величины  $t_3$ ,  $W'$ ,  $\gamma_2$  и  $[\text{CO}_2]$ , найденные из эксперимента, и решая его относительно  $\alpha$ , можно найти величину константы скорости переноса колебательной энергии от  $[1] \text{DF}$  к  $\text{CO}_2$ ; она оказалась равной  $(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$  при 300 К. Эта величина меньше значений, определенных другими методами. Так, измерения этой константы при исследовании индуцированной лазером флуоресценции молекул  $\text{DF}$  [21] и хемилюминесценции молекул  $[\text{DF}]$  [22] дают значения соответственно  $6,4 \cdot 10^{-12}$  и  $5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$  при 350 и 300 К.

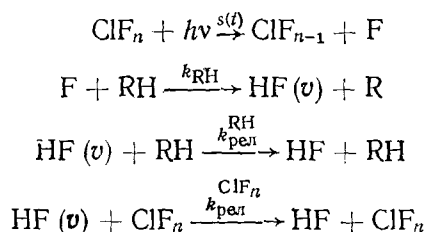
Константа скорости переноса колебательного возбуждения от  $\text{DF}$  на  $\text{CO}_2$  определена в работе [23] с учетом потерь излучения в оптическом резонаторе. В выражение для пороговой плотности населенности верхнего лазерного уровня  $\text{CO}_2$  был включен член, учитывающий эти потери. Учитывалось также, что установление квазистационарных концентраций атомов  $\text{F}$  и  $\text{D}$  (по мере образования атомов фтора в рабочей смеси под действием света импульсной лампы) происходит не мгновенно. Для описания формы импульса излучения лампы было принято выражение  $k_0(t) = \gamma_1 t^2 \exp(-\gamma_2 t)$ , более точно описывающее временную зависимость излучения, чем выражение  $k_0(t) = \gamma_1 t \exp(-\gamma_2 t)$ . Скорость химической реакции в момент окончания светового импульса определялась из сравнения характеристик лазера при работе в различных условиях, а не оценкой на основании известного значения мощности лазерного излучения. С учетом этих уточнений для константы скорости передачи энергии с первого колебательного уровня молекулы  $\text{DF}$  на молекулу  $\text{CO}_2$  была получена величина  $(8,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ , что близко к значениям, определенным другими методами.

в) Релаксация  $\text{HF}^\dagger$  на фторидах хлора.

Методом измерения времени задержки генерации определены константы скорости релаксации колебательно-возбужденных молекул  $\text{HF}^\dagger$ , знание этих констант необходимо для оценки роли релаксации генерирующих излучение молекул  $\text{HF}^\dagger$  на частицах исходных веществ.

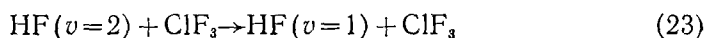


используемых в химических лазерах. По генерации лазера на смесях  $\text{ClF}_n + \text{H}_2(\text{CH}_4)$  были определены константы скорости релаксации молекул  $\text{HF}^\dagger$  на различных фторидах хлора [24]. Основные допороговые процессы в таких лазерах следующие:



где  $k_{\text{рел}}^{\text{RH}}$  и  $k_{\text{рел}}^{\text{ClF}_n}$  — соответственно константы скорости релаксации молекулы  $\text{HF}(v)$  на молекулах  $\text{RH}$  и  $\text{ClF}_n$ . Релаксацию  $\text{HF}(v)$  на  $\text{HF}$  при этом можно не учитывать, так как оценки по методике [2] показали, что к моменту достижения порога генерации концентрация  $\text{HF}$  на три порядка меньше концентраций исходных веществ.

Исследование спектрального состава излучения показало, что для систем  $\text{ClF}_3 + \text{H}_2(\text{CH}_4)$  и  $\text{ClF} + \text{H}_2(\text{CH}_4)$  значение  $v=2$ , т. е. первым происходит переход  $P_2$  (3). Для системы  $\text{ClF}_3 + \text{H}_2(\text{CH}_4)$  значение  $v=1$ , т. е. первым осуществляется переход  $P_1$  (6). Это показывает, что в последней системе быстро происходит релаксация



Кинетические уравнения для концентрации атомарного фтора и плотности  $\Delta n$  инверсно-населенных молекул  $\text{HF}^\dagger$  имеют вид:

$$d[\text{F}]/dt = s(t)[\text{ClF}_n]_0 - k_{\text{RH}}[\text{F}][\text{RH}]_0 \quad (24)$$

$$d(\Delta n)/dt = f_{\text{RH}}k_{\text{RH}}[\text{F}][\text{RH}]_0 - k\Delta n \quad (25)$$

где  $s(t) = s_0 t \exp(-t/t_{\text{макс}})$ ;  $t_{\text{макс}}$  — время, при котором  $s(t)$  принимает максимальное значение;

$$k = k_{\text{рел}}^{\text{RH}}[\text{RH}]_0 + k_{\text{рел}}^{\text{ClF}_n}[\text{ClF}_n]_0.$$

Для определения констант скорости релаксации необходимо выбрать такие условия, когда давление фторида хлора велико по сравнению с давлением  $\text{RH}$ , так как константы  $k_{\text{RH}}$  и  $k_{\text{рел}}^{\text{RH}}$  довольно значительны (по данным [25],  $k_{\text{рел}}^{\text{H}_2} = 0,7 \cdot 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с для  $\text{HF}(v=1)$ ). Решение системы уравнений (24), (25) при выполнении условий:

$$(k_{\text{RH}} + k_{\text{рел}}^{\text{RH}})[\text{RH}]_0 \ll k_{\text{рел}}^{\text{ClF}_n}[\text{ClF}_n]_0; 1/t_{\text{макс}} \ll k_{\text{рел}}^{\text{ClF}_n}[\text{ClF}_n]_0$$

дает:

$$\Delta n(t) = s_0 \frac{f_{\text{RH}}k_{\text{RH}}}{2k^3} [(kt)^2 - 2kt + 2 - 2e^{-kt}] \quad (26)$$

Были измерены времена задержки генерации относительно начала инициирующего импульса  $t_3'$  и  $t_3''$  для выходных зеркал из  $\text{Ge}$  и  $\text{CaF}_2$  соответственно. Учитывая, что  $g_0 \sim \Delta n$  и используя экспериментальные времена задержки  $t_3'$  и  $t_3''$ , измеренные для двух разных зеркал при одинаковом составе реагентов, из выражения (10) можно получить:

$$g_0'/g_0'' = \Delta n(t_3')/\Delta n(t_3'') = \lg(1 - l'')/\lg(1 - l') = C \quad (27)$$

где  $l'$  и  $l''$  характеризуют потери излучения в резонаторе с выходными зеркалами из  $\text{Ge}$  и  $\text{CaF}_2$  соответственно. Подставляя (26) в (27), получаем уравнение для определения  $k$ . Константа  $C$ , согласно [2], определялась из условия  $C = (t_3''/t_3')^3 \sim 3$  при малых давлениях. При исследовании релаксации на молекулах  $\text{ClF}_3$  к системе уравнений (24), (25)

ТАБЛИЦА 1

Константы скорости релаксации ( $10^{12} k_{\text{рел}}, \text{см}^3/\text{с}$ ) колебательного возбуждения при 300 К, полученные методом измерения времени задержки генерации (I) и методом измерения затухания люминесценции (II)

Процесс	I	II
$\text{OD}(v=1) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{OD}(v=0) + \text{CO}_2$	$1,9 \pm 0,7$ [19]	—
$\text{OD}(v=1) + \text{D}_2 \rightarrow \text{OD}(v=0) + \text{D}_2$	$0,031 \pm 0,007$ [19]	—
$\text{DF}(v=1) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{DF}(v=0) + \text{CO}_2$	$8,2 \pm 0,5$ [23]	$6,4^*$ [21]; 5 [22]
$\text{HF}(v=2) + \text{ClF}_5 \rightarrow \text{HF}(v=1) + \text{ClF}_5$ }	$5,1 \pm 1,7$ [24]	—
$\text{HF}(v=1) + \text{ClF}_5 \rightarrow \text{HF}(v=0) + \text{ClF}_5$ }		
$\text{HF}(v=2) + \text{ClF} \rightarrow \text{HF}(v=1) + \text{ClF}$ }	$0,16 \pm 0,03$ [24]	$0,02^{**}$ [26]
$\text{HF}(v=1) + \text{ClF} \rightarrow \text{HF}(v=0) + \text{ClF}$ }		
$\text{HF}(v=1) + \text{ClF}_3 \rightarrow \text{HF}(v=0) + \text{ClF}_3$	$5,6 \pm 1,7$ [24]	3,4 [27]

\* При 350 К.

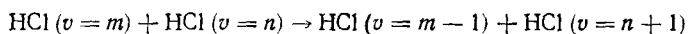
\*\* Для второго процесса.

необходимо добавить уравнение, описывающее заселение первого уровня за счет релаксации второго уровня при протекании процесса (23).

Значения констант скорости релаксации приведены в табл. 1. Величины  $k_{\text{рел}}$  представляют собой суммарные константы релаксации второго и первого уровней для  $\text{ClF}_5$  и  $\text{ClF}$  и первого уровня — для  $\text{ClF}_3$ . Сопоставление полученных значений с величинами констант скорости релаксации, определенными по затуханию люминесценции [26, 27], показывает, что по порядку величины они соответствуют друг другу.

### г) Релаксация $\text{HCl}^\dagger + \text{HCl}$

В работе [28] произведена оценка константы скорости обмена



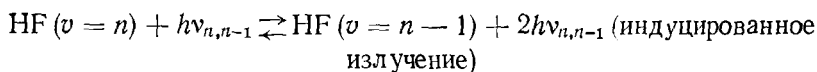
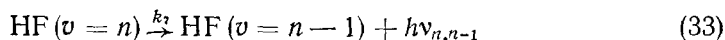
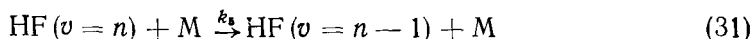
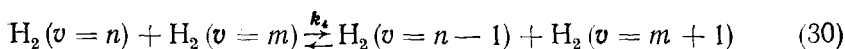
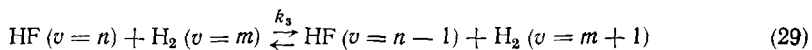
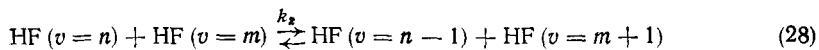
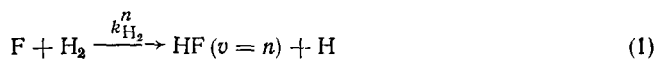
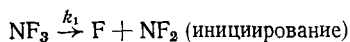
путем сравнения вычисленных и измеренных зависимостей усиления генерации  $\text{HCl}$ -химического лазера от времени. Экспериментальное устройство состояло из двух иницируемых флеш-фотолизом химических лазеров на смеси  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$  с общей оптической осью, один из них работал в режиме генерации, другой — как усилитель. Иницирование реакции в генераторе и образование лазерного импульса производилось через фиксированный временной интервал после начала фотолиза в усилителе. Определялось усиление генерации в серии опытов с увеличивающимся временным интервалом между началом импульсов в усилителе и генераторе. Программа компьютера, соответствующая принятой модели  $(\text{H}_2 + \text{Cl}_2)$ -лазера, позволяла вычислять временную зависимость инверсии населенностей и усиления для отдельного колебательно-вращательного перехода  $\text{HCl}$ . Сравнение результатов эксперимента и проведенного вычислительного параметрического исследования дало вероятные пределы для величины константы скорости релаксации  $\text{HCl}^\dagger$  путем  $v-v$ -обмена.

### III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ПО ИЗМЕРЕНИЮ ВРЕМЕНИ ЗАТУХАНИЯ ГЕНЕРАЦИИ

Метод измерения константы скорости «накачивающей» реакции по временной форме импульса генерации основан на том, что в определенных условиях эксперимента (низкое давление, короткое и слабое иницирование реакции) можно пренебречь релаксацией генерирующих молекул и рядом других процессов. В этом случае затухание сигнала генерации описывается экспонентой, показатель которой зависит только от времени, константы скорости реакции «накачки» и начальной концентрации молекул, участвующих в реакции «накачки».

## 1. Принцип метода

Впервые метод измерения константы скорости «накачивающей» химической реакции по временной форме импульса генерации был применен в работе [29] для определения констант скорости реакций атомов фтора с молекулами водорода, метана и хлористого водорода. Наиболее подробно метод описан в работе [30], в которой с помощью химического лазера на смесях  $\text{NF}_3 + \text{H}_2(\text{D}_2)$  были определены константы скорости реакций атомов фтора с молекулами водорода и дейтерия. Основные процессы в рабочей смеси такого лазера следующие:



Здесь (1) — «накачивающая» реакция; (28), (29), (30) — колебательно-колебательный обмен энергией (учитывалось семь уровней HF и три уровня  $\text{H}_2$ ); (31), (32) — колебательно-поступательный обмен энергией и (33) — спонтанное излучение  $\text{HF}^\dagger$ .

Трудность данного метода обусловлена тем, что на скорость возбуждения колебательных уровней молекул HF, определяющую мощность генерации, влияет совокупность элементарных процессов. Если скорости этих процессов сравнимы по величине, то из временной зависимости мощности генерации трудно получить информацию о каком-либо определенном элементарном акте. Поэтому для обеспечения возможности определения констант методом «затухания генерации» необходимо подобрать параметры системы так, чтобы в совокупности всех элементарных процессов доминирующую роль играл изучаемый элементарный акт.

Для системы  $\text{NF}_3 + \text{H}_2$  были проведены численные расчеты [30], показавшие, что такой режим реакций можно осуществить при достаточно низком давлении смеси  $\text{NF}_3 + \text{H}_2$  ( $\leq 10$  мм рт. ст. и слабом иницировании реакции ( $[\text{F}]_0 \leq 10^{14}$  см $^{-3}$ ). В расчетах учитывались процессы (1), (28)–(33). Из оценочных расчетов был сделан вывод, что в определенных условиях основной вклад в возбуждение колебательных уровней HF вносит реакция  $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} (v = n) + \text{H}$ . Вклад остальных процессов по крайней мере на два порядка меньше (рис. 3).

Анализируя уравнения материального баланса для плотности фотонов в резонаторе и населенности колебательных уровней HF, можно показать, что в квазистационарном приближении мощность лазерного излучения в отсутствие релаксационных процессов пропорциональна скорости «накачивающей» реакции  $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF}^\dagger + \text{H}$ . Уравнения баланса, учитывающие химическую накачку и индуцированное излучение, имеют вид:

$$dn_v/dt = \alpha_v W(t) - B_{v,v-1} \Delta_{v,v-1} \rho_{v,v-1} + B_{v+1,v} \Delta_{v+1,v} \rho_{v+1,v}$$

$$d\rho_{v,v-1}/dt = B_{v,v-1} \Delta_{v,v-1} \rho_{v,v-1} - \rho_{v,v-1}/\tau_\phi$$

где  $n_v$  — плотность населенности колебательного уровня  $v$ ,  $\rho_{v,v-1}$  — плотность фотонов резонатора,  $\alpha_v$  — вероятность образования молекулы на уровне  $v$  в элементарном акте реакции,  $B_{v,v-1}$  — коэффициент Эйнштейна для индуцированного излучения при переходе  $v \rightarrow v-1$ ,  $\tau_\phi$  — время жизни фотона в резонаторе,  $\Delta_{v,v-1}$  — разность плотностей населенности уровней с номерами  $v$  и  $v-1$ ,  $W(t)$  — скорость реакции:

$$W(t) = k_{H_2}[F][H_2] \quad (34)$$

Предположение о том, что генерация происходит на одном колебательно-вращательном переходе в каждой полосе  $v \rightarrow v-1$ , не меняет существа выводов [30].

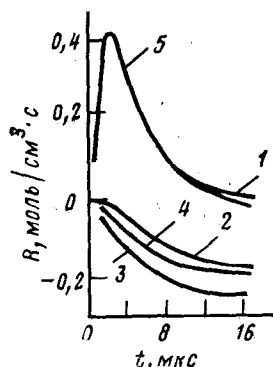


Рис. 3. Скорость возбуждения  $R_i$  колебательных уровней HF в  $i$ -тых процессах в зависимости от времени  $t$ : 1 —  $10^5 R_1$ , 2 —  $10^8 R_{28}$ , 3 —  $10^7 R_{29}$ , 4 —  $10^8 R_{31}$ , 5 —  $10^5 d[HF(v=2)]/dt$

Плотность мощности излучения, отводимой из резонатора, равна:

$$P = \sum_v \frac{\rho_{v,v-1}}{\tau_\phi} \hbar \omega_{v,v-1}$$

Для схемы четырех эквидистантных уровней в квазистационарном приближении ( $d\rho_{v,v-1}/dt = d\Delta_{v,v-1}/dt = 0$ ) можно получить:

$$P = \frac{1}{2} \hbar \omega_L W(t) (3\alpha_3 + \alpha_2 - \alpha_1 - \alpha_0) \quad (35)$$

где  $\hbar \omega_L$  — энергия лазерного фотона.

Так как концентрация атомов фтора  $[F]_0$ , создаваемая импульсом иницирования, мала по сравнению с начальной концентрацией молекул водорода  $[H_2]_0$ , можно полагать  $[H_2]_t = [H_2]_0$ . Тогда

$$[F]_t = [F]_0 \exp(-k_{H_2}[H_2]_0 t) \quad (36)$$

При выводе уравнения (36) предполагалось, что длительность импульса иницирования меньше характерного времени химической реакции. Это предположение выполнялось в условиях опытов. Из (34) — (36) следует, что

$$\ln P(t) \sim k_{H_2}[H_2]_0 t$$

Таким образом, определив  $\tau$  — постоянную времени затухания импульса генерации — и зная  $[H_2]_0$ , можно найти константу скорости:

$$k_{H_2} = 1/\tau[H_2]_0$$

Можно показать, что нагревание газа в результате упругих столкновений электронов и тяжелых частиц незначительно [31]. Численный расчет показывает, что разогрев смеси за счет химической реакции не превышает 1 град. Нагревание за счет релаксации энергии колебаний молекул, возбуждаемых разрядом, при низких давлениях смеси проявляется на более поздних стадиях процесса, когда химическая реакция уже завершилась. Поэтому можно считать, что реакция протекает в изотермических условиях при температуре стенок реакционного сосуда.

В работе [30] измерены константы  $k_{H_2}$  и  $k_{D_2}$  при 195 и 295 К. Величина  $k_{H_2}$  при 295 К близка к рекомендованному в обзоре [32] значению  $k_{H_2}=2,5 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с. Величина  $k_{H_2}=6,3 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с, полученная в [29] при комнатной температуре, завышена. Причина этого может заключаться в том, что в реакции  $F+H_2$  участвуют атомы фтора, которые обладают повышенной энергией, полученной при фотоиницировании. В условиях работы [29] время термализации «горячих» атомов фтора могло быть сравнимо со временем химической реакции.

Методом измерения затухания генерации при инициировании реакции электрическим разрядом определены константы скорости реакций атомов фтора с рядом органических и неорганических молекул [33]. Однако экспериментальные условия в ряде случаев не были оптимальными для измерения констант скорости, что могло привести к ошибкам в их определении в 1,5—3 раза.

## 2. Сравнение величин констант скорости реакций атомов фтора, определенных различными методами

Сравнение значений констант скорости, определенных с помощью измерений времен задержки и затухания генерации, показывает их удовлетворительное соответствие [3]. Методом измерения времени затухания генерации при инициировании электрическим разрядом определены константы скорости реакций атомов фтора с молекулами водорода, метана и хлористого водорода. Методом измерения времени задержки генерации при световом инициировании определены отношения  $k_{CH_4}/k_{H_2}$  и  $k_{HCl}/k_{H_2}$ . Результаты представлены в табл. 2, из которой следует, что, несмотря на различия в методах инициирования, полученные значения хорошо согласуются между собой.

ТАБЛИЦА 2

Сравнение констант скорости реакций  $F+X$ , определенных различными методами при 300 К

X	$10^{11} k_X$ , см <sup>3</sup> /с	$k_X/k_{H_2}$	Метод
H <sub>2</sub>	2,5	—	I [32]
H <sub>2</sub>	$2,4 \pm 0,1$	—	II [30]
H <sub>2</sub>	$2,2 \pm 0,4$	—	II [3]
D <sub>2</sub>	$2,12 \pm 0,10$	0,86	II [30]
D <sub>2</sub>	—	0,56	III [15]
D <sub>2</sub>	—	0,62	IV [35]
D <sub>2</sub>	—	0,61	V [36]
D <sub>2</sub>	—	0,52	VI [37]
D <sub>2</sub>	2,14	0,59	VII [38]
CH <sub>4</sub>	8	—	I [32]
CH <sub>4</sub>	$7,2 \pm 1,2$	—	I [34]
CH <sub>4</sub>	$4,6 \pm 0,7$	2,1	II [3]
CH <sub>4</sub>	—	$2 \pm 0,2$	VIII [3]
HCl	$1,3 \pm 0,3$	—	I [34]
HCl	$0,7 \pm 0,2$	0,3	II [3]
HCl	—	0,25	VIII [3]
HBr	—	0,65*	VIII** [4]
HBr	—	$0,87 \pm 0,14^*$	IX [5]
HBr	—	0,68*	IX [39]
Cl <sub>2</sub>	$12,5 \pm 1,2$	—	VIII [3]
Cl <sub>2</sub>	$11 \pm 3$	—	VI [40]
Cl <sub>2</sub>	$16 \pm 5$	—	VI [41]
Br <sub>2</sub>	$16 \pm 3$	—	VIII [4]
Br <sub>2</sub>	$31 \pm 9$	—	VI [41]

Примечания. Значения  $k_X$  для  $X=O_2+O_2$  и  $X=O_2+N_2$ , определенные по измерению времени задержки [4] и методом ЭПР [42] соответственно, равны  $(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-32}$  и  $(1,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-32}$  см<sup>3</sup>/с. Методы: I — рекомендованное значение, II — измерение времени затухания, III — химический лазер, IV — конкурирующие реакции, V — расчет, VI — масс-спектрометрия, VII — ЭПР, VIII — измерение времени задержки, IX — ИК-хемилуминесценция.

\* Значение  $k_{HBr}/k_{CH_4}$ .

\*\* С учетом  $k_{CH_4}/k_{H_2} = 2$  [3].

Для сравнения в табл. 2 приведены значения констант скорости, определенных также другими методами. Для констант  $k_{H_2}$ ,  $k_{CH_4}$  и  $k_{HCl}$ , значения которых к настоящему времени определялись много раз, приведены величины, рекомендованные в обзоре [32] и работе [34]. Из табл. 2 видно, что константы скорости реакций, определенные лазерными методами, согласуются со значениями, полученными другими методами.

Таким образом, несмотря на то, что лазерные методы определения кинетических констант основаны на ряде допущений (пренебрежение релаксацией инверсно-возбужденных молекул, расходом исходных веществ, а также неучет более медленных реакций), они позволяют измерять константы скорости реакций с не меньшей точностью, чем другими методами.

#### IV. МЕТОД КОНКУРИРУЮЩИХ РЕАКЦИЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ В ХИМИЧЕСКОМ ЛАЗЕРЕ

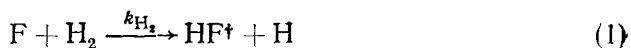
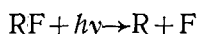
Недостатком описанных в предыдущих разделах лазерных методов определения кинетических констант реакций атомов с молекулами является ограниченность их применения — только для реакций «накачки». Значительное расширение возможностей лазерный метод получил в разработанном авторами [43] варианте, который основан на использовании применяемого в химической кинетике метода конкурирующих реакций. В активную среду химического лазера вводится вещество, с молекулами которого могут реагировать атомы, осуществляющие реакцию «накачки». Таким образом, в химическом лазере имеют место две параллельные реакции атомов: 1) реакция «накачки», дающая генерацию, и 2) конкурирующая с ней реакция, уменьшающая скорость реакции «накачки» вследствие уменьшения концентрации участвующих в ней атомов. Это приводит к увеличению времени задержки генерации и уменьшению времени затухания генерации. Измеряя эти времена при наличии или в отсутствие конкурирующей реакции, можно определить неизвестную константу ее скорости.

Осуществление в химических лазерах метода конкурирующих реакций существенно расширяет круг реакций, константы скорости которых можно определить лазерными методами. С использованием конкурирующих реакций появляется возможность измерения констант скорости большого числа реакций, не вызывающих лазерной генерации. Этот комбинированный метод был применен к ряду реакций атомов фтора с различными молекулами.

##### 1. Применение метода при измерении времени задержки генерации

Впервые метод конкурирующих реакций при измерении времени задержки генерации был применен для определения константы скорости реакции  $F + Cl_2$  [3]. Измеряли времена задержки генерации в смесях  $H_2 + RF + He$  и  $H_2 + RF + Cl_2 + He$ .

Основные процессы в смеси  $H_2 + RF + Cl_2 + He$  следующие:



Реакцией  $Cl + H_2$  можно пренебречь, так как ее скорость много меньше, чем реакции (1) и (37).

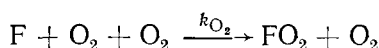
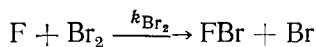
Решив уравнение для изменения концентрации атомарного фтора при условии линейной зависимости инициирующего светового потока от времени и постоянства концентраций исходных веществ, можно най-

ти пороговую концентрацию инверсно-возбужденных молекул  $\text{HF}^\dagger$ :

$$\Delta n_{\text{пор}} = f_{\text{H}_2} \int_0^{t_3} k_{\text{H}_2} [\text{H}_2]_0 [\text{F}]_t dt$$

Измерены времена задержки генерации на переходе  $P_2(3)$  молекулы  $\text{HF}^\dagger$  ( $t_{31}$  и  $t_{32}$ ) в смесях:  $\text{H}_2 + \text{RF} + \text{Cl}_2 + \text{He}$  и  $\text{H}_2 + \text{RF} + \text{He}$ . При этом  $\Delta n_{\text{пор } 1} = \Delta n_{\text{пор } 2}$ . Отсюда можно получить трансцендентное уравнение для определения  $k_{\text{Cl}_2}$ .

Аналогичным образом определены константы скорости реакций [4]:



## 2. Применение метода при измерении времени затухания генерации

### а) Принцип метода

Измеряется время затухания генерации на молекулах  $\text{HF}^\dagger$  химического лазера на смеси  $\text{RF} + \text{H}_2 + \text{X} + \text{He}$ , где X — молекула, для которой определяется константа скорости реакции с атомом фтора  $k_X$  [43]. В таком лазере реакция (1) — есть реакция «накачки». При наличии в лазерной смеси молекул X, реагирующих с атомами фтора, с реакцией (1) конкурирует реакция:



Реакция (38) уменьшает скорость реакции (1) и уменьшает время затухания генерации. Так как, согласно [30], при низком давлении и достаточно коротком и слабом инициировании мощность генерации пропорциональна скорости реакции (1) и, следовательно, концентрации атомарного фтора, то можно показать, что в этом случае затухание сигнала описывается экспонентой с показателем:

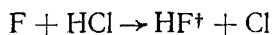
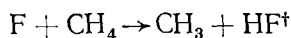
$$-(k_{\text{H}_2} [\text{H}_2]_0 + k_X [\text{X}]_0) t$$

где  $[\text{H}_2]_0$  и  $[\text{X}]_0$  — начальные концентрации молекул водорода и добавки соответственно. Измеряя постоянную времени затухания сигнала генерации  $\tau$  и зная  $[\text{H}_2]_0$  и  $[\text{X}]_0$ , можно найти  $k_X$ :

$$k_X = 1/\tau [X]_0 - k_{\text{H}_2} [\text{H}_2]_0 / [X]_0$$

Константа скорости реперной реакции  $k_{\text{H}_2}$  известна достаточно хорошо. При необходимости в качестве реперной реакции можно использовать и другие реакции «накачки» химического лазера.

Впервые этот метод был применен для определения константы скорости реакции  $\text{F} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{k_{\text{Cl}_2}} \text{FCl} + \text{Cl}$  [3]. В качестве реакции «накачки» использовались реакции



Была получена константа  $k_{\text{Cl}_2} = (6,2 \pm 3,1) \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с при 300 К.

### б) Применение метода для определения констант скорости реакций атомов фтора с органическими молекулами, содержащими кратные связи

При определении этих констант возникают сложности, связанные с тем, что происходят две реакции: отрыв атома F с образованием  $\text{HF}^\dagger$  и присоединение атома F по кратной связи. Реакция присоединения не приводит к образованию инверсно-населенных молекул  $\text{HF}^\dagger$ . Реакция

ТАБЛИЦА 3

Константы скорости реакций  $F+M$  ( $M$  — молекула, содержащая кратные связи) при 300 К

M	$10^{10} k_{\text{сум}}, \text{ см}^3/\text{с}$	$k_{\text{отр}}/k_{\text{пр}}$	$10^{10} k_{\text{отр}}, \text{ см}^3/\text{с}$	$10^{10} k_{\text{пр}}, \text{ см}^3/\text{с}$	Ме- тод ***
$\text{C}_2\text{H}_4$	$1,4 \pm 0,4$ [43]	0,43 [46]	$0,4^*$ [45]	$1,0^*$ [45]	I
$\text{C}_2\text{H}_4$	—	—	$0,4$ [39]	$1,5^{**}$ [49,50]	—
$\text{C}_3\text{H}_6$	$1,9 \pm 0,4$ [45]	$1,0$ [47]	$1,0^*$ [45]	$1,0^*$ [45]	II
<i>изо</i> - $\text{C}_4\text{H}_8$	$2,7 \pm 0,5$ [45]	$1,2$ [47]	$1,5^*$ [45]	$1,2^*$ [45]	II
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	$3,2 \pm 0,8$ [44]	—	$1,3$ [39]	$1,9$ [44]	I
$\text{CH}_3\text{CN}$	$0,52 \pm 0,13$ [44]	—	$0,15$ [39]	$0,37$ [44]	I
$\text{C}_6\text{H}_6$	$1,3 \pm 0,4$ [43]	—	$0,8$ [39]	$0,5$ [43]	I
$\text{C}_6\text{H}_6$	$2,7 \pm 0,9^{**}$ [48]	—	—	—	III

\* Определена с использованием значения отношения  $k_{\text{отр}}/k_{\text{пр}}$  из работ [46, 47].

\*\* При 283 К

Методы, использованные для определения суммарной константы взаимодействия  $k_{\text{сум}}$ : I — измерение времени затухания генерации с использованием конкурирующих реакций, II — измерение времени затухания генерации, III — радиогазохроматографический.

отрыва может или приводить к образованию таких молекул (например,  $F+\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $F+\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $F+\text{изо-C}_4\text{H}_8$ ,  $F+(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ), или не давать инверсии населенности уровней продукта HF — в случае реакций  $F+\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $F+\text{CH}_3\text{CN}$ .

Однако даже если генерация на молекулах HF и возникает, она может быть настолько слабой, что константу скорости соответствующей реакции без использования конкурирующей реакции определить невозможно. Такая ситуация имеет место, например, для реакций  $F+\text{C}_2\text{H}_4$  и  $F+(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , поэтому константы скорости этих реакций определялись указанным методом как константы скорости конкурирующих реакций по отношению к реакции «накачки»  $F+\text{H}_2$ . Так же определялись константы скорости реакций  $F+\text{C}_6\text{H}_6$  и  $F+\text{CH}_3\text{CN}$ , так как в этих случаях генерация на HF отсутствует. Константы скорости реакций  $F+\text{C}_3\text{H}_6$  и  $F+\text{изо-C}_4\text{H}_8$  определялись обычным образом по формуле  $k_{\text{RH}} = 1/\tau[\text{RH}]_0$ , где  $\text{RH}=\text{C}_3\text{H}_6$  или *изо*- $\text{C}_4\text{H}_8$ , так как в этих случаях наблюдалась достаточная генерация на молекулах HF [45]. Измеренные константы скорости приведены в табл. 3.

Недостаток применения этого метода измерения констант скорости к молекулам с кратными связями — это невозможность определения относительного вклада реакций отрыва и присоединения, вследствие того, что измеряется сумма констант скорости указанных реакций. Однако, используя имеющиеся данные для отношений этих констант [46, 47] и константы скорости реакций отрыва, определенные по измерениям ИК-хемилюминесценции [39], можно найти отдельно величины констант скорости реакций отрыва  $k_{\text{отр}}$  и присоединения  $k_{\text{пр}}$  для этих молекул (табл. 3). Из табл. 3 видно, что значения констант, определенные лазерным методом [45], люминесцентным методом [39] и радиогазохроматографическим методом [48—50], хорошо согласуются между собой.

Естественно, что при применении метода к молекулам, у которых исключаются реакции присоединения, не возникает описанных затруднений, и определение величин констант может производиться непосредственно. Метод может быть применен к молекулам других классов. Лазерный метод в варианте метода конкурирующих реакций может быть применен для других атомов, способных осуществлять реакции, в которых образуются инверсно-населенные возбужденные молекулы.

#### V. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ КОНСТАНТ СКОРОСТИ ЗАСЕЛЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ МОЛЕКУЛЫ

Для химической кинетики и ее различных приложений представляет интерес определение населенности различных колебательных уровней молекул продуктов реакции. Применение химических лазеров может



дать количественную информацию о населенности  $N_v$  колебательных уровней продукта реакции и об относительных константах скорости  $k_v$  образования продукта в различных колебательных состояниях.

## 1. Метод «температуры равного усиления»

Метод «температуры равного усиления» позволяет прямо измерять отношение констант скорости  $k_v/k_{v-1}$  для перехода  $v \rightarrow v-1$ , обладающего максимальным усилением. Впервые этот метод был обоснован в работе [51] на примере реакций  $F+H_2$  и  $F+CH_4$ . Путем тщательного контроля температуры в химических лазерах на смесях  $UF_6+H_2(D_2)$  и  $UF_6+CH_4(CD_4)$  с применением фотоиницирования были созданы условия, в которых два колебательно-вращательных перехода возникают одновременно и с одинаковым усилением. Определялось  $N_v/N_{v-1}$  отношение населенностей состояний, которые участвуют в первом переходе, достигающем порога генерации. Это отношение равно отношению  $k_v/k_{v-1}$ , если можно пренебречь колебательной дезактивацией. Добавление определенного количества инертного разбавителя достаточно для быстрого установления вращательного равновесия [52]. При этом вращательная температура системы близка к начальной температуре лазерной смеси, которая определяется внешним нагревом термостатированной трубки лазера. Нагрев среды за счет лазерной реакции пренебрежимо мал.

Было найдено, что время задержки между началом переходов  $P_2(4)$  и  $P_2(3)$  молекулы  $HF$  в системе  $UF_6+H_2$  уменьшалось при повышении температуры лазерной трубки, причем интенсивность перехода  $P_2(3)$  уменьшалась, а интенсивность перехода  $P_2(4)$  увеличивалась. Находили такую температуру, при которой времена задержки генерации на переходах  $P_2(3)$  и  $P_2(4)$  и их усиления были одинаковы. Эта температура была названа «температурой равного усиления» переходов  $P_2(3)$  и  $P_2(4)$ .

Согласно [53], относительное усиление  $\alpha_v(J)$  перехода  $(v \rightarrow v-1, J-1 \rightarrow J)$  равно:

$$\alpha_v(J) = \text{const} \frac{J N_{v-1}}{k T_n^{1/2} T_{вр}} \left[ \frac{N_v}{N_{v-1}} B_v \exp \left( \frac{-B_v J (J-1)}{k T_{вр}} \right) - B_{v-1} \exp \left( \frac{-B_{v-1} J (J+1)}{k T_{вр}} \right) \right] \quad (39)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $B_v$  — вращательная постоянная колебательного уровня  $v$ ,  $T_n$  — поступательная температура,  $T_{вр}$  — вращательная температура, причем в данном случае  $T_n = T_{вр}$ .

Когда два перехода  $P_v(J)$  и  $P_v(J+1)$  имеют равное усиление:  $\alpha_v(J) = \alpha_v(J+1)$ , из предыдущего выражения можно определить величину отношения  $N_v/N_{v-1}$ :

$$\frac{N_v}{N_{v-1}} = \frac{B_{v-1}}{B_v} \times \frac{J \exp [-B_{v-1} J (J+1)/(k T_{вр})] - (J+1) \exp [-B_{v-1} (J+1) (J+2)/(k T_{вр})]}{J \exp [-B_v J (J-1)/(k T_{вр})] - (J+1) \exp [-B_v J (J+1)/(k T_{вр})]} \quad (40)$$

где  $T_{вр}$  есть температура равного усиления. Как указывалось выше,  $N_v/N_{v-1} = k_v/k_{v-1}$ .

Этим методом были получены величины  $k_2/k_1$  для реакции  $F+H_2$  [51],  $k_3/k_2$  для реакции  $F+D_2$  [51],  $k_3/k_2$  для реакции  $F+CCl_3D$  [54],  $k_4/k_3$  для реакции  $F+HI$  [55].

В работе [56] выражение (40) изменено с целью учета колебательно-вращательного взаимодействия, которым ранее пренебрегали. Рассмотрено также влияние давления на форму (ширину) линии и на усиление. При обработке экспериментальных данных проводилась экстраполяция к низким давлениям. При температуре равного усиления были

измерены следующие отношения констант скорости заселения уровней молекул HCl в реакции фотоотщепления HCl от дихлорэтилена:  $k_3/k_2$  для 1,1-изомера и  $k_2/k_1$  для *цис*- и *транс*-1,2-изомеров.

Метод «температуры равного усиления» дает только одно отношение  $k_v/k_{v-1}$ , а для других отношений — только верхние пределы, так как после достижения порога генерации на эти переходы влияет предыдущая лазерная эмиссия. В работе [57] этот метод был усовершенствован применением тандем-химического лазера с двумя лазерными трубками в одном резонаторе при одновременном инициировании флеш-фотолизом. В данном случае оказалось возможным измерить отношение констант скорости и для переходов, не обладающих максимальным усилением. Для реакции фотоотщепления дихлорэтилена были получены для молекул HCl отношения  $k_3/k_2$  и  $k_2/k_1$  для 1,1-изомера и для *цис*-1,2-изомера.

В работе [58] описано другое усовершенствование метода «температуры равного усиления» — посредством включения дифракционной решетки в оптический резонатор. Это приводит к предварительной селекции колебательно-вращательных переходов с целью определения различных отношений  $k_v/k_{v-1}$ , не только соответствующих переходам с максимальным усилением. Данным методом было измерено отношение  $k_1/k_0$  для реакции фотоотщепления HCl от 1,1-дихлорэтилена. Сравнение других отношений констант скорости для этой реакции, полученных описанными выше методами, показало их хорошее соответствие [58].

Недостаток использования дифракционной решетки в методе «температуры равного усиления» состоит в том, что могут быть измерены только отношения констант скорости для переходов со сравнительно высоким усилением, так как потери излучения в резонаторе в этом случае велики. Указанный недостаток можно преодолеть, комбинируя тандем-схему и дифракционную решетку, как это сделано в методе «температуры нулевого усиления» в работе [58].

## 2. Метод «температуры нулевого усиления»

Этот метод [58] основан на том, что относительное усиление линий *P*- и *R*-ветви различным образом зависит от *I* и *T*. Если  $N_v/N_{v-1} < 1$ , то отдельный переход *P*-ветви имеет при некоторых температурах положительное усиление; если же температуру повысить, усиление становится отрицательным. Наоборот, если  $N_v/N_{v-1} > 1$ , то переход *R*-ветви при некоторых температурах может иметь положительное усиление; если же температуру понизить, усиление становится отрицательным. Для почти любого отношения населенностей, не слишком близкого к 1, имеются переходы *P*- или *R*-ветви, имеющие нулевое усиление при доступной температуре. Температуру, при которой усиление перехода делается из положительного отрицательным, называют «температурой нулевого усиления».

Экспериментальное устройство включает две лазерных трубки в одном резонаторе (тандем-схема). Резонатор состоит из зеркала и дифракционной решетки в конфигурации Литтрова, что обеспечивает работу лазера только на одном выбранном переходе. «Ведущая» реакция в одной трубке должна обеспечить достаточное усиление, чтобы вызвать излучение этого перехода без «дополнительной» реакции во второй трубке, для которой нужно измерить отношение констант скорости. Если «дополнительная» реакция дает положительное усиление для изучаемого перехода, время его задержки уменьшается по сравнению со временем в отсутствие «дополнительной» реакции. Наоборот, если «дополнительная» реакция дает отрицательное усиление, время задержки увеличивается. Изменяя температуру, при которой происходит «дополнительная» реакция, можно установить ее «температуру нулевого усиления». Тогда отношение населенностей находится из уравнения «нулевого усиления», полученного приравниванием нулю выражения

для усиления (39):

$$\frac{N_v}{N_{v-1}} = \frac{B_{v-1}}{B_v} \exp \left\{ \frac{hc}{kT_{\text{нул}}} [B_v J(J \mp 1) - B_{v-1} J(J \pm 1)] \right\}$$

где верхние знаки относятся к переходу  $P_{v \rightarrow v-1}[(J-1) \rightarrow J]$ , а нижние — к переходу  $R_{v \rightarrow v-1}[J \rightarrow (J-1)]$ ;  $T_{\text{нул}}$  — температура нулевого усиления.

Метод «температуры нулевого усиления» дополняет метод «температуры равного усиления». Каждый метод имеет определенные преимущества в зависимости от характера реакции. Метод «температуры нулевого усиления» требует подходящей «ведущей» реакции, обеспечивающей воспроизводимую генерацию нужных переходов с достаточным усилением, чтобы перекрыть относительно большие потери излучения в резонаторе. Когда это доступно, результаты интерпретируются более легко, чем полученные методом «температуры равного усиления». В частности, не нужно вносить поправки на колебательно-вращательное взаимодействие и на зависимость формы линии от давления.

### 3. Определение температурной зависимости отношений констант

Хотя методы хемилюминесценции и молекулярных пучков дают качественные температурные зависимости исследуемых реакций, однако их количественная интерпретация трудна. Химические лазеры представляют собой значительно более совершенный метод изучения температурной зависимости распределения продукта реакции по колебательным состояниям. В лазерных экспериментах температура — первичная экспериментальная переменная, и условия подбираются так, чтобы гарантировать достаточно точно определенную вращательную и поступательную температуру.

Для получения температурных зависимостей может быть использован как метод «температуры равного усиления», так и метод «температуры нулевого усиления». Метод «температуры равного усиления» может быть использован потому, что с температурой меняются переходы с максимальным усилением. Например, показано [59], что в случае реакции отрыва  $F + D_2$  для полосы  $v=3 \rightarrow 2$  продукта  $DF$  для переходов  $P_3(4) - P_3(5)$  «температура равного усиления» составляет 301 К, для переходов  $P_3(5) - P_3(6)$  она равна 567 К, а для переходов  $P_3(3) - P_3(4)$  она меньше 153 К. Отсюда можно получить температурную зависимость для отношения  $k_3/k_2$ .

Метод «температуры нулевого усиления» для получения температурных зависимостей может быть использован потому, что «температуры нулевого усиления» для переходов с различными  $J$  — разные. Подбираются такие переходы, чтобы «температуры нулевого усиления» были доступны. В работе [59] этот метод использован для получения температурных зависимостей отношений констант  $k_v/k_{v-1}$  для реакции отрыва  $F + H_2$ . Для полосы  $v=3 \rightarrow 2$  измерения проводились для переходов  $P$ -ветви, так как в этом случае  $k_3/k_2 < 1$ . В качестве «ведущей» реакции использовалась реакция  $F + HBr \rightarrow HF + Br$ . Для полосы  $v=2 \rightarrow v=1$  измерения велись для переходов  $R$ -ветви, так как в этом случае  $k_2/k_1 > 1$ . В качестве «ведущей» реакции использовалась реакция  $F + CH_4 \rightarrow HF + CH_3$ . При использовании комбинации методов «температуры равного усиления» и «температуры нулевого усиления» получены температурные зависимости для отношений констант  $k_3/k_2$  и  $k_2/k_1$  [59]. В работе [60] указанными методами изучалось влияние вращения на распределение колебательной энергии в реакции  $F + H_2$  при различных температурах путем использования вместо обычного водорода обогащенного пара-модификацией водорода.

В работе [61] получены температурные зависимости отношений констант для другого класса реакций: внедрения — отщепления между  $NH$  и фторметанами. Хотя при флеш-фотолизе  $HN_3$  в присутствии фторированных метанов и аргона лазерная генерация не наблюдалась, мето-

дом «температуры нулевого усиления» с использованием тандем-схемы оказалось возможным измерить отношения  $k_v/k_{v-1}$  как функции температуры для  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{H}$ ,  $\text{CF}_2\text{H}_2$ .

#### 4. Метод «селекции дифракционной решеткой»

В этом методе используется частотно-селективный резонатор, состоящий из зеркала и дифракционной решетки в конфигурации Литт-рова. Как указывалось выше, такой резонатор позволяет осуществить работу лазера на одном выбранном колебательно-вращательном переходе. Измерение относительных времен задержки различных переходов дает информацию об инверсии колебательной населенности через рассмотрение оптических коэффициентов усиления [15]. Согласно [62],

$$\alpha_{v,J \rightarrow v',J'} = (\text{const}) v \Delta v_D^{-1} |R_{v,J \rightarrow v',J'}|^2 \left( \frac{N_{v,J}}{g_J} - \frac{N_{v',J'}}{g_{J'}} \right) H_{v,J \rightarrow v',J'}^P \quad (41)$$

где  $v$  — частота перехода и  $\Delta v_D$  — его доплеровская ширина;

$$|R_{v,J \rightarrow v',J'}|^2 = |M_{v \rightarrow v'}|^2 S_{J'} F_{v,J \rightarrow v',J'}$$

где  $M_{v \rightarrow v'}$  — матричный элемент перехода,  $S_{J'} \equiv J'$  для переходов  $P$ -ветви и  $S_{J'} \equiv J' + 1$  для переходов  $R$ -ветви,  $F_{v,J \rightarrow v',J'}$  — фактор колебательно-вращательного взаимодействия,  $H_{v,J \rightarrow v',J'}^P$  — поправочный фактор для ширины линии, зависящий от давления, который включает влияние доплеровского и столкновительного уширения. Для вращательно-термолизированных образцов:

$$N_{v,J} = N_v g_J \exp[-\Delta E_{\text{вр}}^v(J)/kT]/Q_{\text{вр}}^v$$

где  $\Delta E_{\text{вр}}^v(J)$  — вращательная энергия состояния  $(v, J)$ ,  $Q_{\text{вр}}^v$  — функция вращательного распределения.

Для вычисления коэффициентов усиления использовались литературные данные по частотам переходов, вращательным энергиям, колебательным матричным элементам, факторам колебательно-вращательного взаимодействия и столкновительным ширинам линий. Чтобы данный переход имел положительное усиление, инверсия населенностей  $(N_{v,J}/g_J - N_{v',J'}/g_{J'})$  в уравнении (41) должна быть положительной. Это требование приводит к условиям: для перехода  $R$ -ветви

$$\frac{N_v}{N_{v-1}} \geq \frac{Q_{\text{вр}}^v}{Q_{\text{вр}}^{v-1}} \exp\left(\frac{\Delta E_{\text{вр}}^v(J+1) - \Delta E_{\text{вр}}^{v-1}(J)}{kT}\right)$$

для перехода  $P$ -ветви

$$\frac{N_v}{N_{v-1}} \geq \frac{Q_{\text{вр}}^v}{Q_{\text{вр}}^{v-1}} \exp\left(\frac{\Delta E_{\text{вр}}^v(J-1) - \Delta E_{\text{вр}}^{v-1}(J)}{kT}\right)$$

Таким образом, можно получить нижние пределы для  $N_v/N_{v-1} = k_v/k_{v-1}$  при соответствующих экспериментальных условиях (отсутствие релаксации, вращательное равновесие, отсутствие подъема температуры во время генерации). Более точно эти величины можно получить, сравнивая экспериментально измеренные времена задержки с вычисленными из эмпирического соотношения  $\alpha = \exp(-at_3)$ , где  $a$  — подбираемая эмпирически константа.

Путем варьирования величин  $N_v/N_{v-1}$  в выражении (41) добиваются наилучшего совпадения экспериментально измеренных и вычисленных значений  $t_3$ . На рис. 4 это показано для переходов полосы  $v=2 \rightarrow v=1$  молекулы  $\text{HF}$ , образующейся в реакции  $\text{F} + \text{H}_2$ . Таким образом были определены отношения  $k_v/k_{v-1}$  для реакций  $\text{F} + \text{H}_2$ ,  $\text{F} + \text{D}_2$ ,  $\text{F} + \text{HD}$ ,  $\text{F} + \text{DH}$  [15]. Данные приведены в табл. 4. Для сравнения там же приведены данные, полученные методом ИК-хемилюминесценции, некоторые значения  $k_v/k_{v-1}$ , исправленные на  $v$ ,  $v$ - и  $v$ ,  $R$ ,  $T$ -перенос энергии, которым ранее пренебрегали. В работе [63] учитывали  $v-v$ -обмен

$\text{HF} \rightarrow \text{HF}$  и  $\text{HF} \rightarrow \text{H}_2$  и  $v \rightarrow R$ ,  $T$ -обмен с  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{CF}_3\text{I}$  и  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Было найдено, что для реакции  $\text{F} + \text{H}_2$  начальные отношения  $N_2/N_1$  (равные  $k_2/k_1$ ) должны превышать измеренные в момент  $t_3$ . Отношение  $N_3/N_2$  почти не чувствительно к процессам обмена энергии; наоборот,  $N_1/N_0$  очень чувствительно, и его наиболее трудно определить.

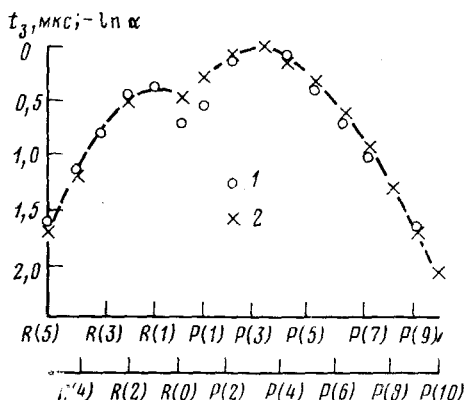


Рис. 4

Рис. 4. Сравнение экспериментально определенных времен задержки  $t_3$  (1) с вычисленными значениями  $-\ln \alpha$  (2) для  $(v=2 \rightarrow v=1)$ -переходов  $\text{HF}$ . Коэффициенты усиления вычислялись из уравнения (41) при  $N_2/N_1=3,35$  (без учета фактора  $H_{v,J \rightarrow v',J'}$ ). Величины  $-\ln \alpha$  для переходов  $P_2(3)$  и  $P_2(8)$  подгонялись под измеренные значения времен задержки согласно уравнению  $\alpha = \exp(-at_3)$ . (Введение в уравнение (41) поправки на давление дает лучшее соответствие при  $N_2/N_1=3,45$  и улучшает соответствие для переходов  $R_2(0)$  и  $P_2(1)$ , имеющих аномально большие столкновительные ширины линий по сравнению с другими переходами)

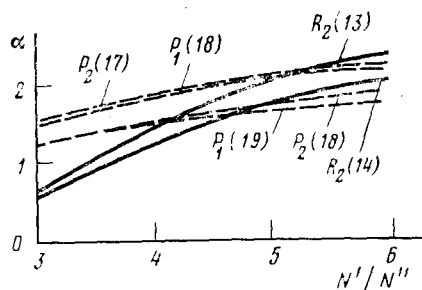


Рис. 5

Рис. 5. Относительные коэффициенты усиления  $\alpha$  в зависимости от инверсии населенностей  $N'/N''$  для нескольких вращательных переходов полосы  $A \rightarrow X(0,0)$  радикала  $\text{CN}$ . (При вычислении относительных коэффициентов усиления предполагалось вращательное и спин-орбитальное равновесие радикала  $\text{CN}^*(A^2\Pi_j)$  при 300 К)

Метод «селекции дифракционной решеткой» позволяет изучать некоторые изотопные эффекты [15]. Очевидно, что

$$\alpha_{v,J \rightarrow v',J'} = N_{\text{сум}}, \alpha'_{v,J \rightarrow v',J'}$$

где  $N_{\text{сум}}$  — полное число молекул  $\text{HF}$  и  $\alpha'$  — коэффициент усиления на молекулу.

Если подобрать концентрации реагентов в системах  $\text{F} + \text{H}_2$  и  $\text{F} + \text{HD}$  так, что коэффициенты усиления одинаковых переходов будут одинаковы (что следует из равенства их времен задержки), то

$$k_{\text{F}+\text{H}_2} [\text{H}_2]_0 \alpha'_{\text{F}+\text{H}_2} = k_{\text{F}+\text{HD}}^{\text{HF}} [\text{HD}]_0 \alpha'_{\text{F}+\text{HD}}$$

при условии, что концентрации атомарного фтора одинаковы в обоих опытах и  $[\text{F}] \ll [\text{H}_2]_0, [\text{HD}]_0$ ;  $k_{\text{F}+\text{HD}}^{\text{HF}}$  — константа скорости реакции  $\text{F} + \text{HD} \rightarrow \text{HF} + \text{D}$ . Таким образом было получено значение  $k_{\text{F}+\text{HD}}^{\text{HF}}/k_{\text{F}+\text{H}_2} = 0,38 \pm 0,03$  при 300 К и аналогично  $k_{\text{F}+\text{DH}}^{\text{DF}}/k_{\text{F}+\text{D}_2} = 0,50 \pm 0,03$ , где  $k_{\text{F}+\text{DH}}^{\text{DF}}$  — константа скорости реакции  $\text{F} + \text{DH} \rightarrow \text{DF} + \text{H}$ .

Если скомбинировать эти данные с величиной кинетического изотопного эффекта  $k_{\text{F}+\text{H}_2}/k_{\text{F}+\text{D}_2} = 1,79 \pm 0,10$  при 300 К, полученного из измерений полной интенсивности эмиссии в режиме свободной генерации, можно оценить внутримолекулярный изотопный кинетический эффект:  $k_{\text{F}+\text{HD}}^{\text{HF}}/k_{\text{F}+\text{DH}}^{\text{DF}} = 1,4 \pm 0,1$  при 300 К.

Методом «селекции решеткой» изучено распределение колебательной энергии молекулы  $\text{HCl}$ , образующейся при флеш-фотолизе различных хлорэтиленов [65]. Так как в условиях этих экспериментов можно

ТАБЛИЦА 4

Отношения  $k_v/k_{v-1}$  для молекул HF(DF), образующихся в реакциях отрыва, при 300 К

Реакция	$k_4/k_3$	$k_3/k_2$	$k_2/k_1$	$k_1/k_0$	Ссылка
$F+H_2 \rightarrow HF+H$	—	$0,63 \pm 0,04$ (0,62) *	$3,40 \pm 0,10$ (3,8) *	$5,2 \pm 0,4$ ( $>10$ ) *	[15]
»	—	$0,48 \pm 0,01$ (0,45) *	3,3	—	[59]
»	—	$0,58 \pm 0,12^{**}$	$3,6 \pm 0,2^{**}$	—	[5]
»	—	$0,53 \pm 0,1^{**}$	$3,4 \pm 0,7^{**}$	—	[12]
»	—	$0,56 \pm 0,06^{**}$	$3,4 \pm 0,3^{**}$	—	[64]
$F+D_2 \rightarrow DF+D$	$0,4 \pm 0,2^{**}$	$1,80 \pm 0,10$	$2,35 \pm 0,10$	$2,3 \pm 0,2$	[15]
»	—	1,6	—	—	[51]
»	—	$1,5 \pm 0,1$	—	—	[59]
»	$0,66 \pm 0,13^{**}$	$1,5 \pm 0,3^{**}$	$2,3^{**}$	—	[12]
$F+HD \rightarrow HF+D$	—	$0,15 \pm 0,05^{***}$	$3,1 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,4$	[15]
$F+DH \rightarrow DF+H$	$0,3 \pm 0,2^{***}$	$1,60 \pm 0,10$	$2,25 \pm 0,10$	$2,2 \pm 0,2$	[15]

\* С учетом поправки на обмен энергии [63].

\*\* Определено методом ИК-хемилюминесценции; в остальных случаях — методом химического лазера.

\*\*\* Оценка на основании измерения интенсивностей лазерных полос в режиме свободной генерации.

ТАБЛИЦА 5

Отношения  $k_v/k_{v-1}$  для молекулы HCl, образующейся в реакциях фотоотщепления от молекул М при 300 К

М	$k_4/k_3$	$k_3/k_2$	$k_2/k_1$	$k_1/k_0$	Метод
$CH_2=CHCl$	$0,78 \pm 0,01$	$0,91 \pm 0,01$	$0,90 \pm 0,02$	$0,86 \pm 0,03$	I
$CH_2=CClCl$	0,86	1,05	0,91	0,81	I
$CH_2=CCl_2$	$0,83 \pm 0,02$	$1,02 \pm 0,03$	$0,97 \pm 0,01$	$0,75 \pm 0,03$	I
$CH_2=CCl_2$	—	$0,87 \pm 0,02$	—	—	II
$CH_2=CCl_2$	—	—	$1,08 \pm 0,03$	—	III
$CH_2=CCl_2$	—	1,06	1,07	0,78	IV
<i>Цис</i> - $CHCl=CHCl$	—	0,72	0,83	0,79	I
—	—	—	$0,81 \pm 0,02$	—	II
—	—	$0,71 \pm 0,03$	$0,76 \pm 0,02$	—	III
<i>Транс</i> - $CHCl=CHCl$	—	0,62	0,65	0,69	I
—	—	—	$0,70 \pm 0,02$	—	II
$CHCl=CCl_2$	—	0,72	0,74	0,69	I

Примечание. Методы: I — селекция дифракционной решеткой [65], II — температура равного усиления [56], III и IV — температура равного усиления с тандем-схемой [57] и дифракционной решеткой [58].

пренебречь колебательной релаксацией, то  $N_v/N_{v-1} = k_v/k_{v-1}$ . Полученные данные приведены в табл. 5. Для сравнения приведены значения  $k_v/k_{v-1}$ , полученные методом «температуры равного усиления» в различных вариантах.

В работе [66] частотно-селективный резонатор использован для определения отношения населенностей верхнего и нижнего уровней лазера, работавшего на электронном переходе радикала CN, образованного при флеш-фотолизе метилизоцианида. Относительные оптические коэффициенты усиления для лазерных переходов в этом случае вычислялись из выражения:

$$\alpha = \text{const} \cdot S_J \cdot \left( \frac{N'}{N''} \frac{\exp(-E'_{\text{вр}}/kT)}{Q'_{\text{вр}}} - \frac{\exp(-E''_{\text{вр}}/kT)}{Q''_{\text{вр}}} \right) \left( \frac{N'}{N''} + 1 \right)^{-1} \quad (42)$$

где  $S_J$  — интенсивность вращательной линии, символы ' и '' относятся соответственно к верхнему ( $A^2\Pi_i$ ,  $v'=0$ ) и нижнему ( $X^2\Sigma^+$ ,  $v''=0$ ) лазерным уровням. На рис. 5 показаны относительные коэффициенты усиления в зависимости от инверсии населенностей для нескольких переходов полосы  $A \rightarrow X$  (0, 0) радикала CN. Пересечения этих кривых коэффициентов усиления дают нижние пределы для  $N'/N''$ . Например, переход  $R_2$  (13) излучает раньше (и, следовательно, имеет большее

ТАБЛИЦА 6

Оценки отношений населенностей  $N_v/N_{v-1} = k_v/k_{v-1}$   
по переходам с максимальным усилением для реакций  
внедрения — отщепления  $O(^1D) + M$

М	Излучающая молекула	$v$	$k_v/k_{v-1}$
CHF <sub>3</sub>	HF	2	0,8 [68]
CH <sub>3</sub> F	HF	1	0,35 [68]
CHCl <sub>3</sub>	HCl	1	0,50 [69]
CH <sub>3</sub> Cl	HCl	1	0,61 [69]
CHCl <sub>2</sub> F	HF	2	0,8 [70]
CHCl <sub>2</sub> F	HCl	1	0,5 [70]
CHClF <sub>2</sub>	HF	2	0,8 [70]

усиление), чем переход  $P_1$  (18). Это дает  $N'/N'' > 5,1$ . Из сравнения кривых для различных переходов было получено, что  $N'/N'' \cong k'/k'' > 5,3$ , где  $k'$  и  $k''$  — константы скорости заселения верхнего и нижнего уровней соответственно. Аналогичные оценки отношения населенностей верхнего и нижнего уровней могут быть сделаны и при отсутствии селективного резонатора для лазера, работающего в режиме свободной генерации, но в этом случае используется выражение (42) только для перехода, обладающего максимальным усилением. Таким образом найдены отношения  $N'/N'' \cong k'/k''$  для заселения верхнего ( $A^2\Pi_{1/2}$ ,  $v'=0$ ) и нижнего ( $X^2\Sigma^+$ ,  $v''=0$ ) уровней радикала CN, образующегося при флеш-фотолизе  $CH_3NC$ ,  $CF_3CN$ ,  $HNCN$ ,  $C_2F_5CN$ ,  $(CN)_2$ ,  $BrCN$  [67].

Этим же методом были определены отношения населенностей верхнего и нижнего уровней молекул HF и HCl, образующихся в реакциях внедрения — отщепления:  $O(^1D) +$  фторированные и хлорированные метаны [68—70]. Результаты приведены в табл. 6.

В работе [71] методом «селекции решеткой» определялись отношения населенностей уровней молекулы HF, образующейся в реакциях внедрения — отщепления:  $O(^3P) +$  фторированные этаны. Было получено:  $N_1/N_0 \cong k_1/k_0 = 0,52 \pm 0,02$  для  $C_2H_5F$  и  $N_1/N_0 \cong k_1/k_0 = 0,61 \pm 0,04$  для *цис*- и *транс*-1,2- $C_2H_4F_2$  и  $C_2HF_3$ .

Таким образом, лазерная генерация, возникающая в результате химической реакции в резонаторе, дает важную информацию о скоростях элементарных процессов в реагирующей среде. Лазерными методами могут быть измерены константы скорости реакций атомов и радикалов с молекулами, скорости переноса и релаксации колебательного возбуждения, константы скорости образования продукта реакции в различных энергетических состояниях. Использование конкурирующих реакций расширяет возможности лазерных методов, позволяя определять константы скорости процессов, не являющихся собственно «лазерными» реакциями. Это делает методы достаточно универсальными. Можно отметить, что, несмотря на приближения, допускаемые в методах измерения времени задержки генерации и ее затухания, константы скорости определяются с точностью, не меньшей, чем другими методами. Для определения же состояния колебательного возбуждения продуктов реакции лазерные методы являются уникальными.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Basov N. G., Galochkin V. T., Igoshin V. I., Kulakov L. U., Markin E. R., Nikitin A. I., Oraevsky A. N. Appl. Opt., 1971, v. 10, p. 1814.
2. Chester A. N., Hess L. D. IEEE J. Quant. Electr., 1972, v. QE-8, № 1, p. 1.
3. Чеботарев Н. Ф., Пухальская Г. В., Пшежецкий С. Я. Квант. электр., 1977, № 4, с. 872.
4. Чеботарев Н. Ф. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 1381.
5. Jonathan N., Melliar-Smith C. M., Okuda S., Hater D. H., Timlin D. Mol. Phys., 1971, v. 22, p. 561.
6. Чеботарев Н. Ф., Трахтенберг Л. И., Пшежецкий С. Я. Квант. электр., 1976, т. 3, с. 2552.
7. Кондратьев В. Н., Константы скорости газозфазных реакций. Справочник. М.: Наука, 1970, с. 14.

8. Cordon A. Pyrokinetics, 1966, v. 4, p. 371.
9. Жигнева Г. П., Пшежецкий С. Я. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 296.
10. Brandt D., Polanyi J. C. Chem. Phys., 1978, v. 35, p. 23.
11. Cashion J. K., Polanyi J. C. Proc. Roy. Soc., 1960, v. A258, p. 529.
12. Polanyi J. C., Woodall K. B. J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 1574.
13. Anlauf K. G., Charters P. E., Horne D. S., Macdonald R. G., Maylotte D. H., Polanyi J. C., Sherlac W. J., Tardy D. C., Woodall K. B. Ibid., 1970, v. 53, p. 4091.
14. Васильев Г. К., Иванов В. Б., Макаров Е. Ф., Рябченко А. Г., Тальрозе В. Н. Докл. АН СССР, 1974, т. 215, № 1, с. 120.
15. Berry M. J. J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 6229.
16. Anlauf K. G., Kuntz P. J., Maylotte D. H., Pacey P. D., Polanyi J. C. Disc. Faraday Soc., 1967, v. 44, p. 183.
17. Anlauf K. G., Maylotte D. H., Pacey P. D., Polanyi J. C. Phys. Letters, 1967, v. 24A, p. 208.
18. Sung J. P., Malins R. J., Setser D. W. J. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 1007.
19. Башкин А. С., Ораевский А. Н., Породинков О. Е., Юрышев Н. Н. Химия высоких энергий, 1974, т. 8, с. 513.
20. Басов Н. Г., Башкин А. С., Игошин В. Н., Ораевский А. Н., Юрышев Н. Н. Письма в ЖЭТФ, 1972, т. 16, с. 551.
21. Stephens R. R., Cool T. A. J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 5863.
22. Airey J. R., Smith I. W. T. Ibid., 1972, v. 57, p. 1669.
23. Кулаков Л. В., Никитин А. И., Ораевский А. Н. Квант. электр., 1974, т. 1, с. 1760.
24. Чеботарев Н. Ф., Трахтенберг Л. И., Пшежецкий С. Я. Там же, 1976, т. 3, с. 1331.
25. Hancock J. K., Green W. H. J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 4515.
26. Bott J. F., Cohen N. Ibid., 1974, v. 61, p. 681.
27. Hancock J. K., Green W. H. Ibid., 1973, v. 59, p. 6350.
28. Gorshkov V. I., Gromov V. V., Igoshin V. I., Koshelev E. L., Markin E. P., Oraevsky A. N. Appl. Opt., 1971, v. 10, № 8, p. 1781.
29. Kompa K. L., Wanner J. Chem. Phys. Letters, 1972, v. 12, p. 560.
30. Игошин В. Н., Кулаков Л. В., Никитин А. И. Квант. электр., 1973, № 4 (16), с. 50.
31. Peeters J. L., Rundle H. M., Deckers J. M. Canad. J. Chem., 1966, v. 44, p. 2981.
32. Foon R., Kaufman M. Progr. React. Kinetics, 1975, v. 8, № 2, p. 81.
33. Pearson R. K., Cowles J. O., Hermann G. L., Gregg D. W., Creighton J. R. IEEE J. Quant. Electr., 1973, v. 9, p. 879.
34. Clyne M. A. A., Nip W. S. Int. J. Chem. Kinetics, 1978, v. 10, p. 367.
35. Капралова Г. А., Марголин А. Л., Чайкин А. М. Кинетика и катализ, 1970, т. 11, с. 811.
36. Jaffe R. L., Anderson J. B. J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 682.
37. Persky A. Ibid., 1973, v. 59, p. 3612.
38. Булатов В. П., Балахни В. П. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1977, с. 1734.
39. Smith D. J., Setser D. W., Kim K. C., Bogan D. J. J. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 898.
40. Clyne M. A., McKenney D. J., Walker R. F. Canad. J. Chem., 1973, v. 51, p. 3596.
41. Appelman E. H., Clyne M. A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1975, v. 71, p. 2072.
42. Арутюнов В. С., Попов Л. С., Чайкин А. М. Кинетика и катализ, 1976, т. 17, с. 286.
43. Пухальская Г. В., Чеботарев Н. Ф., Коловский В. Б., Пшежецкий С. Я., Там же, 1980, т. 21, с. 1063.
44. Пухальская Г. В., Пшежецкий С. Я. Там же, 1980, т. 21, с. 1589.
45. Пухальская Г. В., Пшежецкий С. Я., Там же, 1980, т. 21, с. 1066.
46. Williams R. L., Rowland F. S. J. Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 3509.
47. Bumgardner C. L., Lawton E. L., McDaniel K. G., Carmichael H. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 1311.
48. Cramer J. A., Rowland F. S. Ibid., 1974, v. 96, p. 6579.
49. Milstein R., Williams R. L., Rowland F. S. J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 857.
50. Williams R. L., Rowland F. S. Ibid., 1973, v. 77, p. 301.
51. Parker J. H., Pimentel G. C. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 91.
52. Kompa K. L., Parker J. H., Pimentel G. C. Ibid., 1968, v. 49, p. 4257.
53. Patel C. K. N. Phys. Rev., 1964, v. 136, p. A1187.
54. Parker J. H., Pimentel G. C. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 857.
55. Coombe R. D., Pimentel G. C. IEEE J. Quant. Electr., 1973, v. QE-9, p. 192.
56. Berry M. J., Pimentel G. C. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 3453.
57. Molina M. J., Pimentel G. C. Ibid., 1972, v. 56, p. 3988.
58. Molina M. J., Pimentel G. C. IEEE J. Quant. Electr., 1973, v. QE-9, p. 64.
59. Coombe R. D., Pimentel G. C. J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 251.
60. Coombe R. D., Pimentel G. C. Ibid., 1973, v. 59, p. 1535.
61. Poole P. R., Pimentel G. C. Ibid., 1975, v. 63, p. 1950.
62. Patel C. K. N. Phys. Rev. Letters, 1964, v. 12, p. 588.
63. Krough O. D., Stone D. K., Pimentel G. C. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 368.
64. Chang H. W., Setser D. W. Ibid., 1973, v. 58, p. 2298.
65. Berry M. J. Ibid., 1974, v. 61, p. 3114.
66. Knudson I. T., Berry M. J. Ibid., 1978, v. 68, p. 4419.
67. West G. A., Berry M. J. Ibid., 1974, v. 61, p. 4700.
68. Lin M. C. J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 3642.
69. Lin M. C. Ibid., 1972, v. 76, p. 811.
70. Lin M. C. Ibid., 1972, v. 76, p. 1425.
71. Umstead M. E., Woods F. J., Lin M. C. Ibid., 1979, p. 1289.

Научно-исследовательский физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова, Москва