

Разрешенная во времени ИК-хемилюминесценция в газофазной химической кинетике

Е.Н.Чесноков, В.Н.Панфилов

*Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3, факс (383)234 – 2350*

Рассмотрен метод разрешенной во времени ИК-хемилюминесценции, основанный на изучении люминесценции колебательно-возбужденных молекул, образующихся в химических реакциях. Систематизированы приемы, используемые при изучении этим методом элементарных реакций и сложных процессов. Проведено сравнение с другими методами изучения газофазной химической кинетики.

Библиография — 76 ссылок.

Оглавление

I. Введение	194
II. Процессы, формирующие ИК-хемилюминесценцию колебательно-возбужденных продуктов химических реакций	195
III. Предельная чувствительность метода ИК-хемилюминесценции	196
IV. Измерения констант скорости нецепных реакций	197
V. Модификация метода разрешенной во времени ИК-хемилюминесценции	198
VI. Изучение методом ИК-хемилюминесценции кинетики цепных реакций	199
VII. Разрешенная во времени фурье-спектроскопия ИК-хемилюминесценции	203
VIII. Заключение	204

I. Введение

В современной газофазной химической кинетике для изучения элементарных реакций применяют методы, позволяющие детектировать химически активные частицы в возбужденных состояниях в режиме реального времени. К ним относятся методы лазерно-индуцированной флуоресценции, внутривибрационной лазерной спектроскопии, лазерного магнитного резонанса, резонансно-усиленной многофотонной ионизации, а также метод ИК-хемилюминесценции (ИК-ХЛ), основанный на изучении люминесценции колебательно-возбужденных молекул, образующихся в реакциях.

Энергия, выделяющаяся в элементарном экзотермическом химическом процессе, чаще всего проявляется в форме колебательного возбуждения продуктов реакции.¹ Хорошо известно практическое применение таких реакций для накачки химических лазеров.^{2,3}

Работы, посвященные изучению ИК-ХЛ колебательно-возбужденных продуктов химических реакций, могут быть разделены на две группы. К первой относятся исследования, в которых экспериментально определяемой величиной явля-

ется стационарный спектр ИК-ХЛ с достаточно высоким спектральным разрешением. Этот спектр содержит информацию о распределении продуктов реакции по колебательным и вращательным состояниям. Таким образом были изучены многие реакции, приводящие к образованию колебательно-возбужденных молекул, например HF ,^{4–9} HCl ,¹⁰ HBr ,¹¹ CO ,¹² $\text{OH}^\bullet$,¹³ H_2O .¹⁴ Искажающее влияние быстрых процессов колебательной и вращательной релаксации осложняет исследование реакций. Чтобы уменьшить влияние релаксационных процессов, эксперименты проводят при низком давлении с использованием быстрой прокачки газа.

В другой группе работ используется кинетический подход. В эксперименте определяется зависимость интенсивности ИК-ХЛ от времени, прошедшего после импульсного инициирования химической реакции. Излучение регистрируется в сравнительно широкой спектральной полосе. По этой зависимости удается определять константы скорости реакций, приводящих к образованию возбужденных молекул, и других реакций, сопровождающих данный процесс, а также находить скорости колебательной релаксации. С методической точки зрения эти работы можно считать вкладом в развитие метода изучения колебательной релаксации молекул по их ИК-люминесценции, который оказался чрезвычайно плодотворным при исследовании релаксации многоатомных молекул.¹⁵

В обзоре проанализированы публикации, авторы которых использовали кинетический подход. Основное внимание уделено методическим вопросам, связанным с использованием кинетической ИК-ХЛ для изучения нецепных и цепных реакций. Рассмотрен метод измерения констант скорости реакций атомов и свободных радикалов, в котором цепная реакция, приводящая к образованию колебательно-возбужденных продуктов, выступает в качестве своеобразного «зонда», позволяющего проследить изменение во времени концентрации активных частиц.

Е.Н.Чесноков. Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории лазерной фотохимии ИХКГ СО РАН. E-mail: chesnok@ns.kinetiks.nsc.ru

В.Н.Панфилов. Доктор химических наук, профессор, заместитель директора того же института. Телефон: (383)233 – 2381, e-mail: panfilov@ns.kinetiks.nsc.ru

Область научных интересов авторов: химическая кинетика, процессы образования возбужденных молекул, передачи и релаксации колебательной энергии, влияние ИК-излучения на химические реакции, радиоспектроскопия.

Дата поступления 16 июня 1998 г.

II. Процессы, формирующие ИК-хемилюминесценцию колебательно-возбужденных продуктов химических реакций

Процессы образования колебательно-возбужденных молекул в экзотермических реакциях начали интенсивно изучать в связи с исследованиями по созданию химических лазеров и оптимизации их работы. К настоящему времени достаточно хорошо изучены процессы образования двухатомных колебательно-возбужденных молекул в реакциях отрыва атома. В качестве характерных примеров в табл. 1 приведены некоторые экзотермические реакции, протекающие с образованием колебательно-возбужденных молекул. На основе анализа опубликованных данных можно с большой степенью надежности утверждать, если энергия, выделяющаяся в реакции отрыва атома, превышает энергию кванта колебательной энергии образующейся молекулы, то в этой реакции должно происходить образование колебательно-возбужденных молекул. При этом доля колебательной энергии будет составлять десятки процентов от теплового эффекта реакции.

Изучение образования многоатомных колебательно-возбужденных молекул в химических реакциях только начинается. Однако имеющиеся в литературе данные соответствуют качественным представлениям о том, что и в этом случае заметная доля выделяющейся в реакции энергии переходит в колебательную энергию продукта, содержащего вновь образующуюся химическую связь.

Образовавшиеся в экзотермической реакции колебательно-возбужденные молекулы могут терять свою энергию либо в результате спонтанного испускания квантов ИК-излучения, либо в результате релаксации колебательной энергии при столкновениях. На рис. 1 схематично изображены эти процессы.

Характерные значения вероятностей спонтанных радиационных переходов в единицу времени (W) для колебательно-возбужденных молекул приведены в табл. 2. Наибольшую вероятность имеют переходы с изменением колебательного квантового числа ν на единицу. Значение W для разрешенного в ИК-спектре колебания в редких случаях превышает 100 с^{-1} .

Вероятность переходов с изменением ν на две единицы (обертонная люминесценция), как правило, на один-два порядка меньше. Соответственно и интенсивность обертонной люминесценции оказывается меньше. Вместе с тем надо отметить, что обертонные переходы в спектрах ИК-люминесценции играют большую роль, чем в ИК-спектроскопии поглощения. Одной из причин является то, что обертонная люминесценция происходит в области более коротких (по

Таблица 1. Средняя колебательная энергия ($\langle E_{\text{vib}} \rangle$) возбужденных продуктов и тепловой эффект ($-\Delta H_0$) некоторых экзотермических реакций.

Реакция	Возбужденные частицы	$-\Delta H_0$ ккал · моль $^{-1}$	$\langle E_{\text{vib}} \rangle$ ки	Ссылки
$\text{F}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF}^* + \text{H}^+$	$\text{HF}(\nu = 1, 2, 3)$	32	21.0	16
$\text{F}^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HF}^* + \text{CH}_3^+$	$\text{HF}(\nu = 1, 2, 3)$	33	19.0	17
$\text{F}^+ + \text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{HF}^* + \text{C}_6\text{H}_{11}^+$	$\text{HF}(\nu = 1, 2, 3)$	41	22.0	18
$\text{H}^+ + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl}^* + \text{Cl}^+$	$\text{HCl}(\nu = 1, \dots, 6)$	45	17.6	19
$\text{Cl}^+ + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HCl}^* + \text{HS}^+$	$\text{HCl}(\nu = 1)$	12	5.2	20
$\text{Cl}^+ + \text{GeH}_4 \rightarrow \text{HCl}^* + \text{GeH}_3^+$	$\text{HCl}(\nu = 1, 2, 3)$	24	5.6	21
$\text{O}^{++} + \text{CS} \rightarrow \text{CO}^* + \text{S}^{++}$	$\text{CO}(\nu = 5, \dots, 18)$	85	66.0	22
$\text{Cl}^+ + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{HCl}^* + \text{SiH}_3^+$	$\text{HCl}(\nu = 1)$	12	3.4	23
$\text{O}^{++} + \text{HI} \rightarrow \text{OH}^* + \text{I}^+$	$\text{OH}^*(\nu = 1, 2, 3)$	31	9.7	24
$\text{O}^{++} + \text{GeH}_4 \rightarrow \text{OH}^* + \text{GeH}_3^+$	$\text{OH}^*(\nu = 1, 2)$	33	12.5	13
$\text{OH}^+ + \text{HI} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^* + \text{I}^+$	H_2O	48	17.0	14
$\text{O}^{++}(\text{D}) + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2^+ + \text{H}_2$	CO_2	170	33.0	25

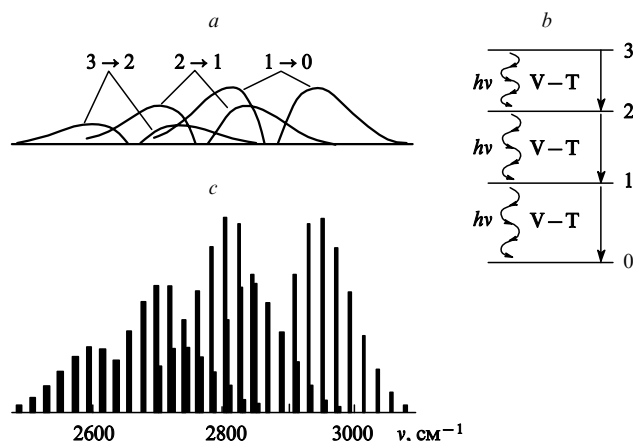


Рис. 1. Схема процессов, формирующих спектр ИК-люминесценции.

a — колебательные полосы соответствующих переходов с неразрешенной вращательной структурой; b — схема радиационных переходов и процессов колебательно-поступательной ($V-T$) релаксации; c — спектр ИК-люминесценции молекулы HCl с хорошо разрешенной вращательной структурой.

отношению к основной люминесценции) длин волн и для ее регистрации можно использовать более чувствительные приемники.

Рассмотрим потери энергии колебательно-возбужденными молекулами при столкновительной релаксации. Константы скорости колебательно-поступательной релаксации меняются в очень широких пределах для различных сталкивающихся партнеров. Например, вероятность колебательной релаксации возбужденных молекул HCl при столкновениях с атомами He равна 10^{-7} , при столкновениях с HCl — 10^{-4} , при столкновениях с CH_4 — 10^{-3} , при столкновениях с SiH_2Cl_2 — $2 \cdot 10^{-3}$. В смеси газов, приготовленной для изучения хемилюминесцентной реакции, колебательная

Таблица 2. Энергия и вероятность спонтанных радиационных переходов для колебательно-возбужденных молекул.

Молекула	Переход	E , см^{-1}	W , с^{-1}	Ссылки
HF	$(\nu = 1) \rightarrow (\nu = 0)$	3961	189.0	26
	$(\nu = 2) \rightarrow (\nu = 1)$	3788	320.0	
HCl	$(\nu = 1) \rightarrow (\nu = 0)$	2886	35.0	26
	$(\nu = 2) \rightarrow (\nu = 1)$	2782	59.0	
	$(\nu = 2) \rightarrow (\nu = 0)$	5668	3.5	
	$(\nu = 3) \rightarrow (\nu = 0)$	8347	0.037	
OH	$(\nu = 1) \rightarrow (\nu = 0)$	3568	20.0	27
	$(\nu = 2) \rightarrow (\nu = 1)$	3398	25.0	
	$(\nu = 2) \rightarrow (\nu = 0)$	6966	14.0	
	$(\nu = 3) \rightarrow (\nu = 0)$	10 194	0.9	
CO	$(\nu = 1) \rightarrow (\nu = 0)$	2170	30.0	28
	$(\nu = 2) \rightarrow (\nu = 1)$	2144	59	
CO_2	$(0^001) \rightarrow (0^000)^a$	2349	400.0	29
SiH_4	$(\nu_3 = 1) \rightarrow (\nu_3 = 0)^a$	2189	180.0	30

Примечание. В таблице представлены данные для молекул с частотой колебания $> 2000 \text{ см}^{-1}$ (молекулы с меньшей частотой колебания не представляют интереса из-за малой вероятности спонтанных переходов).

^a У линейной трехатомной молекулы CO_2 четыре колебательные степени свободы и три различные частоты. У пятиатомной молекулы SiH_4 частот еще больше. В обоих случаях приведены параметры лишь одного из возможных колебательных переходов.

релаксация будет происходить при столкновениях с молекулами исходных веществ. Значения вероятности колебательной релаксации при столкновениях с многоатомными молекулами обычно изменяются от 10^{-2} до 10^{-3} , что соответствует времени колебательной релаксации 10^{-4} – 10^{-3} с при давлении 1 Торр.

Приведенные оценки показывают, что радиационный канал в процессах потери энергии колебательно-возбужденными молекулами играет незначительную роль. Квантовый выход ИК-ХЛ при давлении в несколько Торр обычно не превышает 10^{-2} и уменьшается с повышением давления. Такая зависимость определяет верхнюю границу диапазона давлений, используемых в экспериментах по ИК-ХЛ, которая составляет ~ 30 Торр.

Необходимость использования низких давлений и относительная простота люминесцирующих молекул, имеющих ИК-спектры с хорошо разрешенной вращательной структурой, приводит к специфическому спектру ИК-ХЛ. При низких давлениях ширина отдельной вращательной линии определяется главным образом доплеровским эффектом и не превышает 10^{-2} см $^{-1}$. Расстояние между соседними вращательными линиями составляет несколько единиц или даже несколько десятков обратных сантиметров. Поэтому спектр ИК-ХЛ представляет собой набор очень узких и далеко отстоящих друг от друга линий.

Если в реакции образуются возбужденные молекулы в различных колебательных состояниях, то полосы в их спектрах сдвинуты друг относительно друга вследствие колебательного ангармонизма. Величина ангармонического сдвига обычно меньше ширины отдельной полосы, поэтому происходит перекрывание полос. На рис. 1 схематически изображен спектр люминесценции молекул HCl, возбужденных в состоянии $v = 1$, $v = 2$ и $v = 3$. Реального наложения линий в спектре не происходит, потому что ширина отдельной линии много меньше расстояния между соседними линиями. Однако, чтобы в таком спектре выделить люминесценцию, отвечающую определенному колебательному состоянию, требуется высокое спектральное разрешение. В кинетических экспериментах по исследованию ИК-ХЛ спектральное разрешение невелико, поэтому полезно использовать так называемый «холодный газовый фильтр». Он представляет собой кювету, заполненную тем газом, люминесценция которого исследуется. Поскольку молекулы в газовом фильтре находятся в основном колебательном состоянии, газовый фильтр позволяет блокировать излучение перехода $1 \rightarrow 0$, не затрагивая излучений других переходов.

III. Предельная чувствительность метода ИК-хемилюминесценции

Типичная экспериментальная установка для оценки чувствительности метода ИК-ХЛ включает импульсный лазер, излучение которого инициирует химическую реакцию, систему для приготовления и прокачки газовой смеси и систему для разрешенной во времени регистрации ИК-ХЛ.^{31–39} Инициирование реакции чаще всего происходит вследствие диссоциации молекул под действием излучения лазеров УФ-диапазона (эксимерные лазеры, неодимовый лазер с умножением частоты, вторая гармоника рубинового лазера, вторая гармоника лазера на красителе). Кроме того, используются импульсные CO $_2$ -лазеры, ИК-излучение которых вызывает диссоциацию вследствие многофотонного поглощения. Эксперименты проводятся при давлениях от долей единицы до нескольких десятков Торр. Частота повторения лазерных импульсов обычно составляет единицы, реже десятки герц.

На рис. 2 приведена схема типичной экспериментальной установки для регистрации люминесценции. Люминесценция регистрируется в направлении, перпендикулярном лучу лазера. Так как величина сигнала обычно недостаточна для использования монохроматора, применяют интерферен-

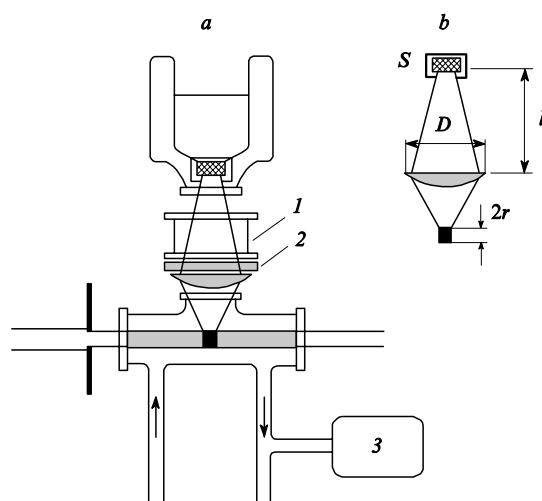


Рис. 2. Схема установки для наблюдения кинетики ИК-ХЛ (a) и деталь установки с указанием геометрических параметров, необходимых для оценки чувствительности (b).

1 — интерференционный фильтр, 2 — газовый фильтр, 3 — датчик давления.

ционные фильтры в комбинации с различными абсорбционными фильтрами. Часто используют газовый фильтр в виде газовой кюветы длиной несколько сантиметров, содержащей поглощающий газ под давлением десятки Торр. Датчиками ИК-излучения служат охлаждаемые до низких температур полупроводниковые фоторезисторы или фотодиоды. Для средней ИК-области (3–5 мкм) чаще всего используют фотоприемники на основе InSb. Эти приемники обладают высокой чувствительностью и удобны тем, что не требуют охлаждения ниже 77 К. Постоянная времени этих приемников немного меньше 1 мкс в случае фотодиодов и несколько микросекунд в случае фоторезисторов. Очень важным требованием к используемому приемнику является его большая площадь. Оно обусловлено тем, что источник ИК-ХЛ имеет значительные геометрические размеры и его излучение не может быть эффективно сфокусировано на малой площади приемника. В оптимальном варианте размер приемника должен соответствовать размеру области, в которой идет реакция (~ 1 см). Обычно используются приемники меньшего размера.

Оценить минимальную концентрацию колебательно-возбужденных молекул, регистрируемую этим методом, можно следующим образом. Величины шумов идеального приемника ИК-излучения определяются флуктуациями теплового фонового излучения, попадающего на этот приемник. Сигнал возбужденных молекул может быть зарегистрирован, если число фотонов ИК-люминесценции (I_{lum}), поступившее за разрешающее время системы регистрации на приемник излучения (τ_{reg}), превышает число фотонов флуктуации теплового излучения (I_{therm})

$$I_{lum}\tau_{reg} > \sqrt{I_{therm}\tau_{reg}}. \quad (1)$$

Для потока фотонов теплового излучения имеем³²

$$I_{therm} = \frac{2\pi c S \Delta\lambda}{\lambda^4 [\exp(hc/\lambda kT) - 1]} \left(\frac{D}{2l}\right)^2, \quad (2)$$

где c — скорость света, S — площадь фотоприемника, $\Delta\lambda$ — интервал длин волн, в котором регистрируется люминесценция, λ — длина волны излучения, D , l — геометрические параметры (см. рис. 2, b).

Поток фотонов люминесценции легко найти, зная геометрические размеры экспериментальной установки. С

помощью формулы (1) получено следующее выражение для минимально обнаруживаемой концентрации возбужденных молекул:

$$n_{\min} = 2\sqrt{2\pi} \left(\frac{2l}{D} \right) \frac{\tau_{\text{rad}}}{r\sqrt{S\tau_{\text{reg}}[\exp(hc/\lambda kT) - 1]}} \frac{\sqrt{c\Delta\lambda}}{\lambda^2}, \quad (3)$$

где τ_{rad} — радиационное время жизни колебательно-возбужденной молекулы.

Для оценки $n_{\min}$ возьмем параметры колебательно-возбужденной молекулы HCl: $\lambda = 3.6$ мкм, $\tau_{\text{rad}} = 3 \cdot 10^{-2}$ с.²⁶ Типичные значения геометрических параметров: $S = 10^{-2}$ см², $r = 0.5$ см, $2l/D = 5$; разрешающее время системы регистрации τ_{reg} примем равным 10^{-6} с, а $\Delta\lambda \approx \lambda$. После подстановки этих параметров в формулу (3) получим $n_{\min} = 10^{11}$ см⁻³.

Анализ формулы (3) показывает, что для повышения чувствительности следует использовать приемники излучения с большой площадью и фокусирующую линзу с большой светосилой (отношение D/l). К повышению чувствительности приводит и сужение с помощью спектральных фильтров интервала длин волн $\Delta\lambda$ излучения, поступающего на приемник, до величины, равной ширине спектра люминесценции. Однако все эти факторы могут изменить полученную оценку в лучшем случае на порядок. Поэтому величину $n_{\min} = 10^{11}$ см⁻³ следует рассматривать как предел чувствительности метода ИК-ХЛ.

Надо отметить, что эта оценка получена в предположении, что чувствительность ограничивается шумами, связанными с флуктуациями теплового излучения, поступающего на приемник. Это соответствует обычной постановке эксперимента, когда исследуемый газ помещен в кювету, стенки которой и окружающие предметы находятся при комнатной температуре, и невозможно избежать попадания теплового излучения на приемник. Для повышения чувствительности обычно используется накопление периодически повторяемого сигнала.

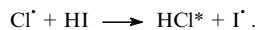
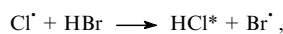
Сравнение метода ИК-ХЛ с другими кинетическими методами³² приводит к следующим выводам. По чувствительности ИК-ХЛ уступает методам лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ), резонансно-усиленной многофотонной ионизации (РУМФИ) и сравнима с чувствительностью методов разрешенного во времени лазерного магнитного резонанса (ЛМР) и внутривибрационной лазерной спектроскопии (ВРЛС). Быстродействие метода определяется интервалом значений от 10^{-7} до 10^{-6} с. Это меньше, чем быстродействие разрешенного во времени ЛМР и несколько больше, чем быстродействие ЛИФ, ВРЛС и РУМФИ. Важной характеристикой методов, используемых при изучении газозависимых реакций, является произведение чувствительности на быстродействие. Для ИК-ХЛ эта величина составляет $1/(n_{\min}\tau_{\text{reg}}) \approx 10^{-8}$ см³·с⁻¹, что намного превышает максимальное значение констант скорости бимолекулярных реакций. Значит с помощью данного метода можно исследовать самые быстрые газозависимые реакции.

Основным недостатком метода ИК-люминесценции является низкое спектральное разрешение. При наличии интерференционных фильтров оно не превышает 20–50 см⁻¹. Использование монохроматора приводит к уменьшению чувствительности. Низкое спектральное разрешение ограничивает область применения рассматриваемого метода. Его можно применять в тех случаях, когда в реакции образуется один тип возбужденных молекул или же спектры различных возбужденных молекул далеко разнесены.

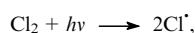
Таким образом, разрешенная во времени ИК-ХЛ является несложным в экспериментальном плане кинетическим методом с высокими чувствительностью и быстродействием. Область применения этого метода ограничена системами, в которых образуются колебательно-возбужденные молекулы, имеющие простые спектры.

IV. Измерения констант скорости нецепных реакций

Впервые для измерения констант скорости химических реакций метод ИК-ХЛ был использован авторами работы³³. Исследовались процессы



Реакции инициировались импульсом излучения второй гармоники рубинового лазера, поступающего в смесь Cl₂ с небольшим количеством HBr или HI, разбавленную инертным газом. Под действием лазерного импульса молекулы Cl₂ диссоциировали на два атома хлора. Регистрировалась ИК-люминесценция возбужденных молекул HCl, образующихся в изучаемых реакциях. Атомы Br^{*} и I^{*} обладают малой реакционной способностью, поэтому совокупность кинетических процессов можно представить следующей схемой



где X^{*} = Br^{*}, I^{*}; M = He, Cl₂.

Если под действием лазерного излучения диссоциирует небольшая часть молекул Cl₂ ($[\text{Cl}^*] \ll [\text{Cl}_2]$, $[\text{HX}]$), то для процессов (4) и (5) выполняется условие псевдопервого порядка, и решение соответствующих кинетических уравнений легко находится. Оно имеет вид

$$[\text{HCl}^*](t) = A[\exp(-k_2[\text{M}]t) - \exp(-k_1[\text{HX}]t)]. \quad (6)$$

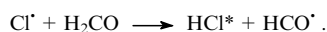
Экспериментально наблюдаемые временные зависимости интенсивности люминесценции хорошо описываются формулой (6). В условиях экспериментов, выполненных в работе³³, время колебательной релаксации было значительно больше времени реакции. Поэтому участок нарастания интенсивности сигнала определялся временем реакции, а после прохождения максимума интенсивность сигнала уменьшалась в соответствии с колебательной релаксацией. Анализ участка нарастания сигнала позволял определить произведение $k_1[\text{HX}]$ и тем самым константу реакции k_1 .

В работе³⁴ выполнены более точные измерения констант скорости реакций взаимодействия атомов хлора с бромидом и йодидом водорода и, кроме того, было изучено влияние изотопного замещения (H/D) на скорость реакции. Повышение точности достигалось за счет более тщательного определения концентрации реагента HBr или HI. Для рассмотренных реакций константы скорости при комнатной температуре составили $7.4 \cdot 10^{-12}$ и $1.64 \cdot 10^{-10}$ см³·с⁻¹, а изотопные эффекты ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$) — 1.50 и 1.84 соответственно. Измеренные температурные (в интервале от 220 до 400 К) зависимости констант скорости для этих же реакций оказались неаррениусовыми.³⁵

В работах^{37, 38} изучали реакции F^{*} с молекулами HCl, HBr и HI. Атомы фтора образовывались при диссоциации молекул F₂, обусловленной излучением четвертой гармоники Nd-лазера. Рассмотренные процессы сильно экзотермические; молекулы HF возбуждались до $v = 3$ (для реакции с HCl), $v = 4$ (для реакции с HBr) и $v = 6$ (для реакции с HI). Это позволило применить для детектирования возбужденных молекул HF люминесценцию на частоте второго обертона. Максимум полосы (3 → 0)-перехода в HF приходится на 879 нм, поэтому для детектирования излучения использовали фотоумножитель. Полосу, соответствующую этому переходу, можно было легко отделить от других полос люминесценции HF с помощью интерференционного фильтра на 880 нм с полосой пропускания 10 нм. Кроме констант скорости реакций атома фтора с HCl, HBr и HI,

которые составили $7.0 \cdot 10^{-12}$, $6.2 \cdot 10^{-11}$ и $5.6 \cdot 10^{-11}$ $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно были измерены константы скорости колебательной релаксации молекул HF в состоянии $v = 3$ при столкновениях с HCl, CO₂, N₂O, CO, N₂ и O₂.

В работах^{33–37} интерпретация различных стадий сигнала ИК-ХЛ была простой. Как правило, участок нарастания сигнала определял время реакции, а участок спада — время колебательной релаксации. Возможность столь простой интерпретации обуславливалась тем, что в реакции образовывались менее реакционноспособные атомы, чем вступающие в нее. Поэтому вторичные химические реакции не вносили вклада в наблюдаемую зависимость сигнала от времени. Если же в ходе изучаемой реакции образуются частицы с высокой реакционной способностью, то с учетом вторичных реакций простая интерпретация кинетических кривых ИК-ХЛ невозможна. В этом случае для уменьшения роли вторичных реакций в качестве фотохимического источника атомов следует использовать достаточно прочные молекулы, не вступающие в реакции со вновь образующимися радикалами. Такой подход был использован в работе³⁸. Рассматривалась реакция



Источником атомов хлора выступала молекула CCl₃F, диссоциировавшая под действием излучения импульсного CO₂-лазера. Было показано, что многофотонная диссоциация CCl₃F не приводит к образованию атомов фтора. Молекулы CCl₃F достаточно инертны и не реагируют с радикалом HCO. Константа скорости изучаемой реакции составила $7.4 \cdot 10^{-11}$ $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Удобным источником F* оказалась многофотонная диссоциация SF₆. Это объясняется большой вероятностью диссоциации SF₆ под действием излучения CO₂-лазера и относительной химической инертностью SF₆. Имеется серия работ, в которых методом разрешенной во времени ИК-ХЛ изучалось взаимодействие атомов фтора, образующихся при многофотонной диссоциации SF₆, с различными молекулами. Например, в работах^{39–41} измерены константы скорости реакций фтора с H₂ и D₂ при комнатной температуре. Чтобы уменьшить разогрев газа излучением импульсного CO₂-лазера, измерения проводили в смеси, сильно разбавленных инертным газом.

Для численного моделирования химических HF- и DF-лазеров необходимо знать температурные зависимости констант скорости реакций атомов фтора с H₂ и D₂. Наиболее надежные экспериментальные данные об этих зависимостях были получены в работах^{42, 43} методом разрешенной во времени ИК-ХЛ. Для температурного интервала 190–373 К найдено⁴³

$$k_{\text{H}_2} = 1 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{860}{RT}\right),$$

$$k_{\text{D}_2} = 9.1 \cdot 10^{-11} \exp\left(-\frac{1100}{RT}\right).$$

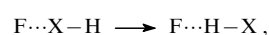
Для температурного интервала 290–765 К получено⁴³

$$k_{\text{H}_2} = 2.1 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{1180}{RT}\right),$$

$$k_{\text{D}_2} = 1.1 \cdot 10^{-11} \exp\left(-\frac{1200}{RT}\right).$$

В области перекрытия температурных интервалов результаты различаются не более чем на 30% для реакции с водородом и значительно меньше для реакции с дейтерием. Для широкого температурного диапазона отмечается отклонение экспериментальных данных от аррениусовой зависимости.

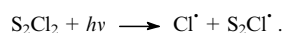
Реакции атома фтора с молекулами HCl, HBr, HI, DBr, DCl, DI при комнатной температуре изучались в работе⁵. Для первых четырех процессов в интервале 195–373 К были измерены температурные зависимости констант скорости.⁴⁴ Установлено, что эти зависимости при температуре ниже комнатной отклоняются от аррениусовой. Экспериментальную зависимость приблизительно можно описать суммой двух слагаемых, одно из которых не зависит от температуры, а другое имеет аррениусову зависимость с $E_a = 2–3$ ккал·моль^{–1}. Такая температурная зависимость объясняется протеканием реакции по двум каналам: первый — прямой отрыв при атаке атома фтора со стороны атома водорода в молекуле галогенводорода, и второй канал — образование комплекса при атаке молекулы галогенводорода со стороны атома галогена. Считают, что для протекания реакции по первому каналу не требуется энергии активации, а при протекании по второму каналу предполагается преодоление активационного барьера при реорганизации комплекса



которая предшествует его распаду.

Исследованию многофотонной диссоциации CF₃Cl методом разрешенной во времени ИК-ХЛ посвящена работа⁴⁵. В результате наблюдения кинетики ИК-ХЛ молекул HCl и HF, образующихся в реакциях с ловушкой атомов HBr, было установлено, что диссоциация протекает по двум каналам с образованием F* и Cl*. Когда HBr заменили на H₂, наблюдалось только образование возбужденных молекул HF. Были измерены константы скорости реакций атомов фтора с H₂ и HBr, а также атомов хлора с HBr.

Возможность использования метода разрешенной во времени ИК-ХЛ для изучения конкретной реакции в значительной степени определяется существованием подходящего импульсного источника атомов. Удобным фотохимическим источником атомов хлора, позволяющим избежать или уменьшить роль вторичных реакций, является фотолиз S₂Cl₂ (см.⁴⁶).



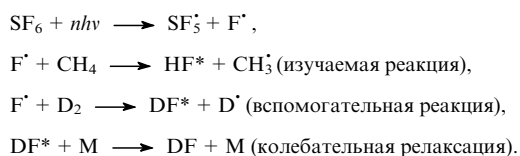
Для фотолиза S₂Cl₂ использовалось излучение второй гармоники лазера на красителе ($\lambda = 300$ нм)⁴⁶ и четвертой гармоники Nd-лазера. С применением в качестве источника атомов хлора S₂Cl₂ были измерены константы скорости реакций хлора с H₂S (см.⁴⁴), CH₃SH (см.⁴⁷) и SiH₄ (см.⁴⁸). Еще одним фотохимическим источником атомов хлора является фотолиз COCl₂ излучением эксимерного KrF-лазера. Этот источник использовали при изучении реакции хлора с SiH₄ и SiH₃ (см.⁴⁹).

V. Модификация метода разрешенной во времени ИК-хемилюминесценции

Во всех рассмотренных работах метод разрешенной во времени ИК-ХЛ использовался для изучения реакций атомов, приводящих к образованию колебательно-возбужденных молекул, ИК-люминесценцию которых можно регистрировать. В работе⁵⁰ был предложен подход, который расширяет круг реакций, изучаемых методом ИК-ХЛ. Подход состоит в том, что активные частицы параллельно с изучаемой «несветящейся» реакцией вступают во вспомогательную реакцию, приводящую к образованию колебательно-возбужденных люминесцирующих молекул. Изучая кинетические характеристики сигнала люминесценции вспомогательной реакции, можно получить информацию о константе скорости «несветящейся» реакции.

В работе⁵¹ этот метод проверен для реакции фтора с CH₄. Вспомогательной реакцией было взаимодействие фтора с D₂. Атомы фтора образовывались при ИК-многофотонной

диссоциации SF₆. Основные процессы можно представить следующей схемой:



Обозначим через k_1 , k_0 и k_2 соответственно константы скорости основной реакции, вспомогательной реакции и колебательной релаксации. Если концентрация атомов фтора намного меньше, чем любого из стабильных компонентов газовой смеси, то для бимолекулярных процессов выполняется условие псевдопервого порядка, и для интенсивности люминесценции колебательно-возбужденных молекул DF* справедливо выражение

$$I_{\text{DF}}(t) = \frac{Ck_0[\text{D}_2][\text{F}]_0}{w' - w''} [\exp(-w''t) - \exp(-w't)], \quad (7)$$

где C — коэффициент пропорциональности, $[\text{F}]_0$ — начальная концентрация атомов фтора, w' — обратное время роста сигнала

$$w' = k_0[\text{D}_2] + k_1[\text{CH}_4], \quad (7a)$$

$w'' = k_2[\text{M}]$ — обратное время спада сигнала.

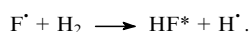
Обратное время роста сигнала люминесценции молекул DF* зависит как от константы скорости реакции $\text{F}^* + \text{D}_2$, так и от константы скорости параллельного процесса $\text{F}^* + \text{CH}_4$. График зависимости w' от концентрации CH₄ в соответствии с уравнением (7a) представляет собой прямую линию, наклон которой определяет искомую константу скорости k_1 , а отсечение на оси ординат — константу скорости k_0 . Таким образом, сигнал люминесценции продуктов «вспомогательной» реакции содержит ту же самую кинетическую информацию, которая получилась бы из наблюдения люминесценции изучаемой реакции.

Поскольку изучаемое взаимодействие $\text{F}^* + \text{CH}_4$ тоже приводит к образованию колебательно-возбужденных молекул HF*, то у авторов работы⁵⁰ имелась возможность проверить эквивалентность кинетической информации, получаемой с помощью вспомогательной реакции и путем наблюдения люминесценции продуктов реакции. Были проведены эксперименты, в которых в одинаковых условиях регистрировались сигналы люминесценции HF* и DF*. Оказалось, что время нарастания этих сигналов совпадает в пределах погрешности эксперимента, как это и должно быть в соответствии с рассмотренной кинетической схемой.

Такой же подход был применен⁵¹ к изучению реакции



Атомы фтора получались при многофотонной диссоциации SF₆. В качестве вспомогательной реакции, продуцирующей колебательно-возбужденные молекулы, использовался процесс



Была измерена зависимость константы скорости взаимодействия фтора с NO₂ от давления в интервале 1–200 Торр, с помощью которой определено соотношение структурных изомеров FNO₂ и FONO, образующихся в изучаемой реакции.

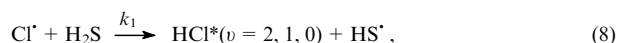
VI. Изучение методом ИК-хемилюминесценции кинетики цепных реакций

Метод разрешенной во времени ИК-ХЛ в сочетании с импульсным инициированием реакции лазерным излучением оказался очень удобным для изучения кинетики цепных реакций. Этот метод позволил наблюдать в режиме реаль-

ного времени ряд особенностей цепных реакций, например, начальный период реакции с очень медленным продолжением цепей.⁵² С помощью данных о люминесценции продуктов цепных реакций стало возможным развить новые кинетические подходы, позволяющие получать количественную информацию о константах скорости элементарных реакций.

Для неразветвленной цепной реакции (или для реакции с редкими разветвлениями) можно выделить несколько этапов, отличающихся временем после импульса, инициирующего реакцию. Первым является начальный период, в течение которого устанавливается квазистационарное равновесие между концентрациями различных активных центров. Продолжительность начального периода примерно равна времени протекания одного звена цепной реакции. Затем наступает этап квазистационарного протекания. Концентрация активных центров на этом этапе примерно постоянна. Происходит накопление продуктов цепной реакции. И третьим является этап обрыва цепной реакции, который наступает, когда концентрация активных центров существенно уменьшилась вследствие реакции обрыва. Рассмотрим, как каждый из этих этапов проявляется в ИК-люминесценции продуктов цепной реакции.

Начальный период. В работе⁵² начальный период цепной реакции изучали на процессах хлорирования H₂S. В смеси Cl₂ + H₂S после импульса УФ-излучения имеют место следующие процессы:



В этом случае возбужденные молекулы образуются на первой стадии цепной реакции. Обозначим через $[\text{Cl}^*]_0$ начальную концентрацию атомов хлора, образовавшихся вследствие фотолиза Cl₂. Диссоциировала лишь небольшая часть молекул Cl₂, поэтому $[\text{Cl}^*]_0 \ll [\text{Cl}_2]$ и $[\text{Cl}^*]_0 \ll [\text{H}_2\text{S}]$. На начальном этапе можно не учитывать обрыв цепей и пренебречь колебательной релаксацией молекул HCl, поэтому для концентрации атомов хлора можно записать следующее выражение:

$$[\text{Cl}^*](t) = [\text{Cl}^*]_0[\theta_2 + \theta_1 \exp(-\varphi t)], \quad (10)$$

где t — время, $\theta_1 = k_1[\text{H}_2\text{S}]/\varphi$, $\theta_2 = k_2[\text{Cl}_2]/\varphi$, $\varphi = k_1[\text{H}_2\text{S}] + k_2[\text{Cl}_2]$. Для концентрации колебательно-возбужденных молекул HCl получается следующее выражение:

$$[\text{HCl}^*](t) = \alpha k_1[\text{Cl}^*]_0[\text{H}_2\text{S}] \left[\theta_2 t + \theta_1 \frac{1 - \exp(-\varphi t)}{\varphi} \right], \quad (11)$$

где α — вероятность образования колебательно-возбужденных молекул в реакции (8). В течение начального периода концентрация атомов хлора уменьшается от начальной величины $[\text{Cl}^*]_0$ до $\theta_2[\text{Cl}^*]_0$. В соответствии с формулой (11) за этот период скорость образования молекул HCl тоже должна уменьшиться.

Таким образом, в приведенном примере начальный период цепной реакции должен проявиться в сигнале люминесценции HCl в виде участка «изгиба». В течение времени, соответствующему начальному участку, скорость образования возбужденных молекул уменьшается от начальной до величины, соответствующей квазистационарному протеканию процесса.

На рис. 3,а приведен сигнал люминесценции HCl, наблюдаемый после облучения смеси Cl₂ + H₂S импульсом УФ-лазера. На начальном участке сигнала скорость образования продукта в процессе установления квазистационарного равновесия между активными центрами уменьшается. После установления равновесия продолжается рост концентрации колебательно-возбужденных молекул HCl. Отклонение

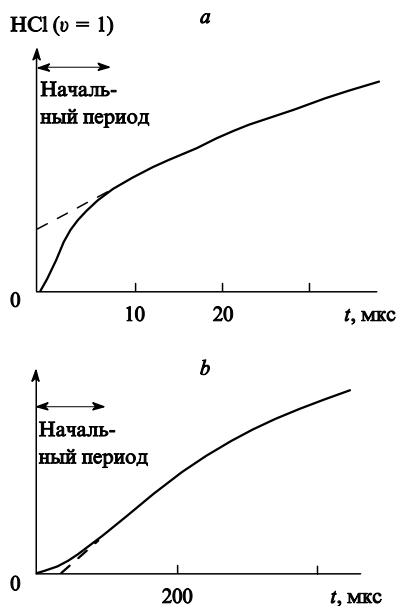


Рис. 3. Начальные участки сигналов люминесценции молекул HCl^* , образующихся в цепных реакциях хлорирования H_2S (a) и H_2 (b). Парциальное давление, Торр: a — 0.183 (H_2S), 2.20 (Cl_2), 8.48 (Ar); b — 9.59 (H_2), 0.026 (Cl_2).

этого роста от линейной зависимости связано с колебательно-релаксацией молекул HCl .

Если колебательно-возбужденные молекулы образуются на второй стадии цепного процесса, то начальный период цепной реакции проявляется в сигналах люминесценции иначе. Примером такого процесса является реакция хлорирования водорода¹⁹



В этом случае формула, описывающая нарастание концентрации колебательно-возбужденных молекул HCl после лазерного импульса, имеет вид

$$[\text{HCl}^*](t) = \alpha k_1 [\text{Cl}^*]_0 [\text{H}_2] \left[\theta_1 t - \theta_2 \frac{1 - \exp(-\varphi t)}{\varphi} \right], \quad (14)$$

где $\theta_1 = k_1[\text{H}_2]/\varphi$, $\theta_2 = k_2[\text{Cl}_2]/\varphi$, $\varphi = k_1[\text{H}_2] + k_2[\text{Cl}_2]$. Эта формула показывает возрастание на начальном участке скорости образования колебательно-возбужденного продукта от нуля до некоторой постоянной величины.

На рис. 3, b приведен пример сигнала ИК-ХЛ, наблюдаемого в смеси $\text{Cl}_2 + \text{H}_2$ (см.⁵²). Видно, что на начальном участке скорость образования возбужденных молекул HCl возрастает (кривая вогнута в отличие от кривой на рис. 3, a).

Начальный участок содержит полную информацию о константах скорости обеих стадий продолжения цепи. Используя формулы (11) или (14), можно извлечь эту информацию из экспериментального сигнала. Для аппроксимации экспериментальной кривой, например формулой (11), необходимо найти всего лишь три независимых параметра — амплитуду сигнала, константу скорости реакции k_1 и одну из величин θ_1 или θ_2 , связанных соотношением $\theta_1 + \theta_2 = 1$. Этих параметров достаточно для нахождения констант скорости. Однако такого анализа формы начального участка сигнала люминесценции в работе⁵² не проводилось.

Квазистационарное протекание цепной реакции. После окончания начального периода цепной реакции между концентрациями активных центров устанавливается квазиста-

ционарное равновесие. Концентрация колебательно-возбужденных продуктов на этом этапе нарастает со скоростью, зависящей от некоторой комбинации констант скорости элементарных стадий продолжения цепи. Удобно рассмотреть это на примере той же реакции хлорирования H_2S . Скорость реакции определяется (с учетом формулы (11)) производной

$$w = \frac{d[\text{HCl}^*](t)}{dt} = \alpha \frac{k_1 k_2 [\text{Cl}^*]_0 [\text{H}_2\text{S}][\text{Cl}_2]}{k_1 [\text{H}_2\text{S}] + k_2 [\text{Cl}_2]}. \quad (15)$$

Найти величину w из сигнала люминесценции трудно, так как требуется точная калибровка абсолютной чувствительности приемника излучения. Поэтому формула (15) не может быть использована для получения кинетической информации. Однако измерения w даже в относительных единицах могут дать такую кинетическую информацию. Учитывая, что начальная концентрация атомов хлора $[\text{Cl}^*]_0$ пропорциональна энергии импульса лазера E и концентрации молекулярного хлора, формулу (15) можно переписать в виде

$$\frac{[\text{Cl}^*]_0 [\text{H}_2\text{S}]}{w} = \frac{1}{\alpha k_1} \left(1 + k_1 \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{k_2 [\text{Cl}_2]} \right). \quad (16)$$

Смысл выражения (16) состоит в том, что скорость квазистационарной стадии цепной реакции, нормированная на энергию импульса, и произведение концентраций исходных веществ зависит лишь от соотношения скоростей стадий продолжения цепи. Из этой формулы следует, что должна наблюдаться линейная зависимость величины $E[\text{Cl}_2][\text{H}_2\text{S}]/w$ от отношения концентраций $[\text{H}_2\text{S}]/[\text{Cl}_2]$. На рис. 4 приведен график этой зависимости. Анализ формулы (16) показывает, что для определения отношения констант скоростей элементарных стадий продолжения цепи можно использовать простой графический метод. Необходимо определить наклон прямой и отрезок, отсекаемый на оси ординат этой прямой. Отношение этих величин равно k_1/k_2 .

Следует отметить, что учет колебательной релаксации усложняет определение w из экспериментального сигнала люминесценции. Формулы, содержащие необходимые поправки, приведены в работе⁵².

С использованием описанной выше методики в работе⁵² определено отношение констант скорости стадий продолжения цепи при хлорировании H_2S (реакции (8) и (9)): $k_1/k_2 = 16$. В работе⁵³ таким способом изучалась цепная реакция хлорирования SiH_4 . Отношение констант скорости реакций

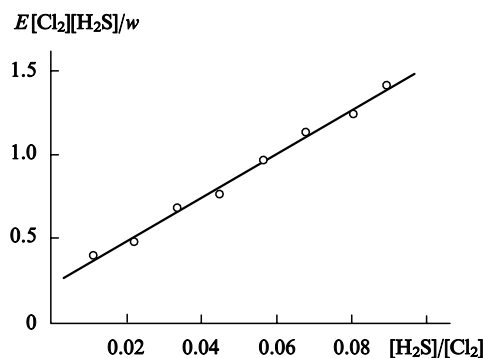
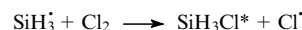
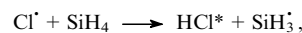
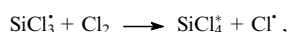
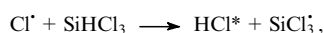


Рис. 4. Зависимость обратной величины нормированной скорости цепной реакции от отношения концентраций реагентов.⁵²

составило 4.6. В работе⁵⁴ изучалась цепная реакция хлорирования SiHCl_3 . Было определено отношение констант скорости реакций



которое составило 1.3. Такая же методика применена при изучении цепного хлорирования бутана и этана.

Рассмотренная процедура, конечно, не относится к прямым методам определения констант скорости. Но она дает достаточно надежную информацию, которую трудно получить другим способом. Преимущество использования методики разрешенной во времени люминесценции состоит в том, что удастся избежать осложняющего влияния реакций обрыва.

Метод измерения констант скорости, основанный на изучении стадий обрыва цепной реакции. Сигнал ИК-ХЛ продуктов цепной реакции на достаточно больших временах после ее инициирования содержит информацию о скорости гибели активных центров в реакциях обрыва цепей. Если элементарная реакция, константу скорости которой требуется определить, может играть роль стадии обрыва цепной реакции, то появляется возможность измерить ее скорость. При таком подходе цепная реакция, приводящая к образованию колебательно-возбужденных молекул, играет роль зонда, с помощью которого можно проследить временную зависимость концентрации атомов или радикалов. Это позволяет изучать с помощью методики ИК-ХЛ реакции, не приводящие к образованию колебательно-возбужденных молекул. Аналогичный подход для нецепных реакций развит в работах^{50,51}. Использование цепной реакции дает два дополнительных преимущества. Во-первых, увеличивается чувствительность метода, так как полное количество колебательно-возбужденных молекул, образовавшихся в цепной реакции, может во много раз превышать первоначальное количество активных центров. Во-вторых, расширяется круг активных частиц, реакции которых можно изучать данным методом.

Подробный анализ кинетики ИК-ХЛ продуктов цепной реакции при различных концентрациях ингибитора проведен в работе⁵⁵. Точное решение этой задачи довольно громоздко, однако результаты для реакций с большой длиной цепи оказываются достаточно простыми и имеют простое качественное толкование.

Цепная реакция в смеси веществ $\text{A} + \text{B}$ с активными центрами X^* и Y^* содержит следующие элементарные стадии:



Импульс излучения лазера создает в начальный момент времени некоторую концентрацию активных центров X^* , равную x_0 . Активные центры Y^* в начальный момент отсутствуют $[\text{Y}^*] = 0$. Затем в течение начального периода цепной реакции устанавливается квазистационарное равновесие между концентрациями X^* и Y^* , при этом концентрация X^* уменьшается, а концентрация Y^* растет (рис. 5, а). Суммарная концентрация активных центров $[\text{X}^*] + [\text{Y}^*]$ остается примерно равной x_0 .

После установления квазиравновесия общая концентрация активных центров уменьшается вследствие их гибели в реакциях обрыва цепи. При этом доли X^* и Y^* в общей концентрации активных центров остаются постоянными. Доля X^* в общей концентрации активных центров составляет

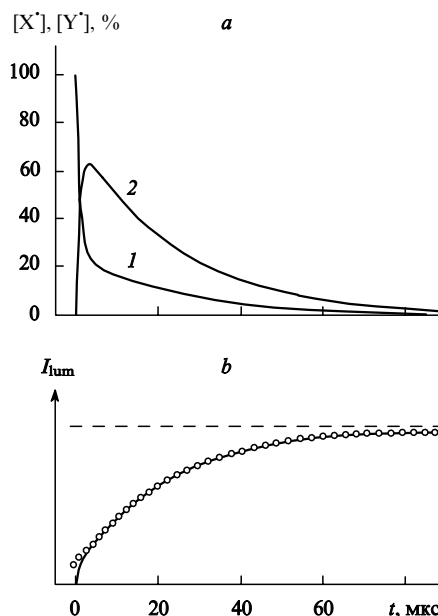


Рис. 5. Теоретический сигнал люминесценции продуктов цепной реакции.

а — установление квазистационарного равновесия между концентрациями X^* (1) и Y^* (2); б — интенсивность люминесценции при квазистационарном равновесии X^* и Y^* .

$$\theta_2 = \frac{k_2[\text{B}]}{k_1[\text{A}] + k_2[\text{B}]}, \quad (20)$$

а доля активных центров Y^*

$$\theta_1 = \frac{k_1[\text{A}]}{k_1[\text{A}] + k_2[\text{B}]}. \quad (21)$$

Гибель активных центров происходит со средневзвешенной константой скорости

$$\kappa = \theta_1 k_4 + \theta_2 k_3. \quad (22)$$

Если активные центры X^* исчезают в реакции с веществом С, добавленным в реагирующую смесь:



то скорость гибели активных центров увеличивается:

$$\kappa = \theta_1 k_4 + \theta_2 (k_3 + k[\text{C}]), \quad (24)$$

где k — константа скорости реакции (23).

Формула (24) лежит в основе обсуждаемого метода определения констант скорости. Если измерять время жизни активных центров цепной реакции τ при различных концентрациях реагента С, то обратная величина этого времени $\kappa = \tau^{-1}$ должна линейно зависеть от концентрации реагента. Коэффициенты θ_1 и θ_2 зависят от соотношения начальных концентраций исходных веществ А и В. Выбрав концентрацию В достаточно большой, можно достичь условий, при которых $\theta_2 \approx 1$, $\theta_1 \approx 0$. Если же требуется измерять константу скорости реакции активного центра Y^* , то необходимо, наоборот, выбрать условия, при которых $\theta_2 \approx 0$, $\theta_1 \approx 1$.

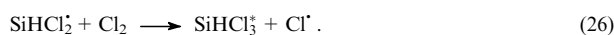
Процедура определения времени жизни активных центров из сигнала люминесценции продуктов реакции остается прежней. Кривая $I(t)$ описывается уравнением, представляющим сумму экспоненциальных слагаемых, одно из которых позволяет определить время колебательной релаксации, а другое — время жизни активных центров. Требуется лишь исключить из рассмотрения начальный период реакции,

когда квазиравновесие между концентрациями активных центров еще не установилось (см. рис. 5).

В работе⁵⁵ этот метод был применен для измерения констант скорости ряда реакций. Рассмотрим измерение с помощью этого метода констант скорости реакций $\text{Cl}^* + \text{NOCl}$.

Сначала необходимо выбрать цепную реакцию. Известно много цепных реакций с участием атома хлора, сопровождающихся образованием колебательно-возбужденных продуктов. Очень удобными являются реакции хлорирования SiH_4 и его галогенпроизводных. В этих реакциях образуются колебательно-возбужденные молекулы хлористого водорода.^{23, 54} Стадии продолжения таких реакций быстрые,⁵⁶ поэтому длина цепи может быть большой даже при низких давлениях. Неудобство реакции хлорирования SiH_4 — самовоспламенение его смесей с Cl_2 в отсутствие ингибитора. Этого недостатка нет у реакций хлорирования SiH_2Cl_2 и SiHCl_3 . Выбираем более быструю реакцию хлорирования SiH_2Cl_2 .

Стадии продолжения цепи для реакции хлорирования SiH_2Cl_2 следующие:



Константа скорости реакции (25) по данным⁵⁶ составляет $1 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Константа скорости реакции (26) была определена в работе²³ и составила $2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. В реакции (25) образуются молекулы HCl^* в состояниях $v = 0$ и $v = 1$ с вероятностями 0.67 и 0.33 соответственно.²³

На рис. 6 приведены примеры сигналов ИК-ХЛ возбужденной молекулы хлористого водорода, наблюдаемых после инициирования реакции в смеси $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$ с добавками NOCl . При увеличении концентрации NOCl амплитуда сигнала люминесценции уменьшается. Такая зависимость указывает на то, что в условиях экспериментов время колебательной релаксации превышает время жизни активных центров цепной реакции. На рис. 7 приведена зависимость времен роста и спада экспериментальных кривых от концентрации NOCl . Видно, что одно из характерных времен не зависит от концентрации реагента NOCl , другое меняется в широких пределах. Первое совпадает со временем колебательной релаксации и не меняется при изменении концентрации NOCl , так как концентрации других компонентов смеси намного больше. Второе же является временем жизни активных центров цепной реакции. При концентрациях $[\text{NOCl}] > 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ время жизни активных центров меньше, чем время колебательной релаксации; при концентрациях $[\text{NOCl}] < 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ время жизни активных центров становится больше времени колебательной релаксации. Обратная величина времени жизни активных центров

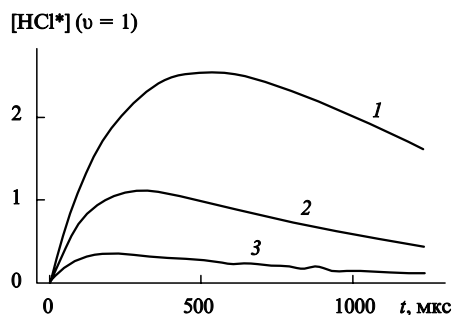


Рис. 6. Примеры кинетических кривых люминесценции молекул HCl^* , образующихся при хлорировании SiH_2Cl_2 . Концентрация $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 = 8 \cdot 10^{14}$, $\text{Cl}_2 = 2 \cdot 10^{16}$, $\text{He} = 1.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; концентрация NOCl , см^{-3} : 1 — $2.2 \cdot 10^{13}$, 2 — $5.9 \cdot 10^{13}$, 3 — $15 \cdot 10^{13}$.

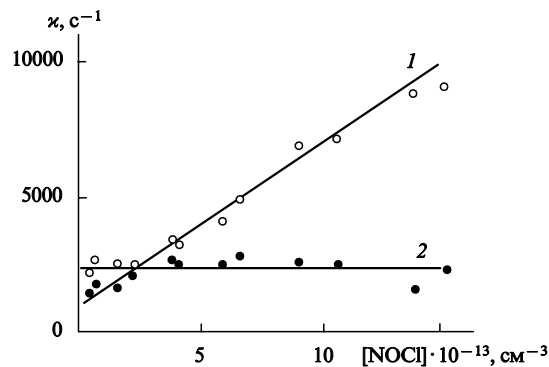


Рис. 7. Зависимости обратных времен роста и спада сигнала от концентрации NOCl .

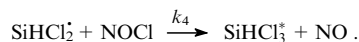
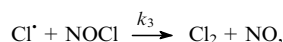
1 — время жизни активных центров, 2 — время колебательной релаксации.

линейно зависит от концентрации NOCl . Отношение величин, соответствующих проекциям любого отрезка данной линейной зависимости на координатные оси, равно $(6.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

С учетом приведенных выше значений констант скорости стадий продолжения цепной реакции в условиях эксперимента получаем $\theta_2 = 0.85 - 0.9$; $\theta_1 = 0.1 - 0.15$. Параметр θ_1 нельзя считать пренебрежимо малым, поэтому необходимо учитывать реакции обоих типов активных центров

$$\kappa_2 = (\theta_2 k_3 + \theta_1 k_4)[\text{NOCl}] + \text{const}, \quad (27)$$

где k_3 и k_4 — константы скорости реакций



Таким образом, учитывая наклон прямой линии на рис. 7, получаем

$$\theta_2 k_3 + \theta_1 k_4 = (6.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}. \quad (28)$$

Для оценки вклада слагаемого $\theta_1 k_4$ была исследована смесь с большой долей SiH_2Cl_2 , для которой $\theta_1 = 0.3 - 0.4$. Оказалось, что вклад второго слагаемого в формуле (28) не превышает 10–15%. Окончательно для константы скорости k_3 получается значение $(6.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

В работах^{57, 58} таким методом были измерены константы скорости ряда реакций атома хлора и кремнийсодержащих радикалов. Результаты этих работ, а также имеющиеся литературные данные, полученные другими методами, приведены в табл. 3. Перспективы данного метода для измерения констант скорости какой-либо активной частицы определяются возможностью подбора для нее быстрой цепной реакции, сопровождающейся образованием колебательно-возбужденных молекул. Анализ, проведенный в работе⁵⁵, показывает, что можно рассчитывать на выигрыш в чувствительности только в том случае, если скорости стадий продолжения цепной реакции превышают скорость колебательной релаксации. Это условие аналогично тому, которое предъявляется к цепной реакции для химического лазера.²

Отметим, что идея увеличения чувствительности в результате использования цепной реакции в качестве «зонда» была предложена и реализована авторами статьи⁶⁴ для термометрического детектирования атомов. С помощью ИК-ХЛ эту же идею оказалось возможным реализовать в разрешенном во времени варианте.

Таблица 3. Константы скорости некоторых изученных реакций атома хлора и кремнийсодержащих радикалов.

Изученная реакция	Вспомогательная цепная реакция	$k \cdot 10^{11}$, $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	Ссылки
$\text{Cl}^\bullet + \text{NOCl} \rightarrow \text{Cl}_2\text{NO}^\bullet$	$\text{Cl}_2 + \text{SiH}_2\text{Cl}_2$, $\text{Cl}_2 + \text{H}_2$	6.5 ± 0.5 7.5 ± 1.0 8.0	55 55 59
$\text{Cl}^\bullet + \text{ICl} \rightarrow \text{Cl}_2^\bullet + \text{I}^\bullet$	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2$	1.2 ± 0.2 0.8 1.0 ± 0.3	55 60, 61 62
$\text{Cl}^\bullet + \text{Br}_2 \rightarrow \text{BrCl}^\bullet + \text{Br}^\bullet$	$\text{Cl}_2 + \text{SiH}_2\text{Cl}_2$	$(1.1 \pm 0.2) \cdot 10$ $1.2 \cdot 10$	55 50, 61
$\text{SiH}_3^\bullet + \text{NOCl} \rightarrow$ $\rightarrow \text{SiH}_3\text{Cl}^\bullet + \text{NO}^\bullet$	$\text{Cl}_2 + \text{SiH}_4$	$(6.0 \pm 2.0) \cdot 10^{-1}$ 1.3 ± 0.3	55 63
$\text{SiH}_3^\bullet + \text{Br}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{SiH}_3\text{Br}^\bullet + \text{Br}^\bullet$	$\text{Cl}_2 + \text{SiH}_4$	6.5 ± 1.4	57
$\text{SiCl}_3^\bullet + \text{Br}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{SiCl}_3\text{Br}^\bullet + \text{Br}^\bullet$	$\text{Cl}_2 + \text{SiHCl}_3$	10.5 ± 1.7	57
$\text{SiHCl}_2^\bullet + \text{Br}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{SiHCl}_2\text{Br}^\bullet + \text{Br}^\bullet$	$\text{Cl}_2 + \text{SiH}_2\text{Cl}_2$	6.0 ± 0.9	57
$\text{Cl}^\bullet + \text{I}_2 \rightarrow \text{ICl}^\bullet + \text{I}^\bullet$	$\text{Cl}_2 + \text{SiHCl}_3$	$(2.5 \pm 0.7) \cdot 10$	58
$\text{SiCl}_3^\bullet + \text{I}_2 \rightarrow \text{SiCl}_3\text{I}^\bullet + \text{I}^\bullet$	$\text{Cl}_2 + \text{SiHCl}_3$	$(5.8 \pm 1.8) \cdot 10$	58

VII. Разрешенная во времени фурье-спектроскопия ИК-хемилюминесценции

В последнее десятилетие для изучения ИК-люминесценции продуктов газофазных реакций все чаще используется метод разрешенной во времени спектроскопии с преобразованием Фурье. Этот метод позволяет получить интенсивность люминесценции как функцию и частоты, и времени после инициирования реакции. С помощью обычных методов в исключительных случаях тоже удалось получить спектры ИК-ХЛ с разрешением во времени.⁶⁵

Впервые разрешенный во времени вариант метода ИК-фурье-спектроскопии был применен для исследования хемилюминесценции в газовой фазе авторами работы⁶⁶, в которой изучалось начальное распределение по колебательным состояниям радикала $\text{OH}^\bullet$, образующегося в реакции



Использовали обычный фурье-спектрометр. Разрешение во времени в этих измерениях было достигнуто за счет синхронизации импульсного лазера, иницирующего изучаемую реакцию, с моментами времени, когда спектрометр производит измерения значений интерферограммы ИК-излучения.

Рисунок 8 иллюстрирует принцип работы ИК-фурье-спектрометра в режиме, разрешенном во времени. Непосредственно измеряемой характеристикой является интерферограмма — зависимость интенсивности ИК-излучения на выходе интерферометра от разности хода лучей в двух плечах интерферометра. Спектр получается в результате фурье-преобразования интерферограммы компьютером, входящим в состав прибора. Для определения положения движущегося зеркала интерферометра используется гелий-неоновый лазер, излучение которого проходит через вспомогательный интерферометр спектрометра, совмещенный с основным. Анализируя интенсивность луча гелий-неонового лазера, прошедшего вспомогательный интерферометр, управляющий компьютер подает команды для измерения значения интерферограммы. Подвижное зеркало интерферометра движется с постоянной скоростью S , и моменты времени

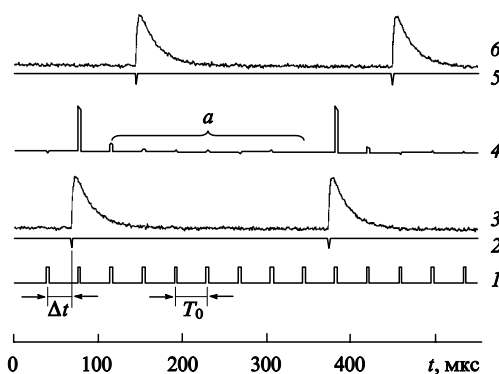


Рис. 8. Диаграмма, поясняющая действие ИК-фурье-спектрометра, работающего в режиме, разрешенном во времени. 1 — последовательность моментов времени измерения интерферограммы; 2, 5 — импульсы лазера; 3 — ИК-излучение на выходе интерферометра; 4 — интерферограмма с отбрасываемым участком *a*; 6 — ИК-излучение в последующем цикле работы спектрометра.

подачи команд оказываются разделенными одинаковыми промежутками времени T_0 (рис. 8, кривая 1)

$$T_0 = \frac{\lambda}{2S}, \quad (30)$$

где $\lambda = 0.6328 \cdot 10^{-4}$ см — длина волны гелий-неонового лазера. С целью синхронизации импульсного лазера команду компьютера на проведение измерений используют для запуска генератора импульсов, который через время Δt запускает импульсный лазер (рис. 8, кривая 2). Если задержка Δt равна или немного меньше продолжительности периода повторения измерений T_0 , то импульсный лазер будет срабатывать непосредственно перед моментом измерения интерферограммы. Уменьшив задержку, можно получить спектр свечения для некоторого фиксированного момента времени после импульса лазера.

Трудность при реализации такой схемы возникает из-за того, что при обычной работе фурье-спектрометра частота повторения измерений интерферограммы составляет несколько единиц или десятков килогерц. Используемые для инициирования реакции лазеры не могут работать с такой частотой повторения импульсов. Это означает, что только часть измерений интерферограммы будет содержать сигнал, а большая часть, не содержащая сигнала, не должна учитываться (см. участок *a* на кривой 4). Недостающие точки на интерферограмме могут быть получены при следующих циклах сканирования зеркала, однако необходимо принять специальные меры, чтобы интерферограмма была получена без пропусков. В соответствии с такой схемой проведены измерения в работах^{66, 67}. Избежать пропусков при измерениях интерферограммы можно при высокой частоте повторения импульсов лазера или при очень малой скорости движения зеркала спектрометра. Авторами статей^{68–70} был использован эксимерный лазер с частотой повторения 316 Гц, а зеркало интерферометра двигалось очень медленно ($0.01 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$). При такой скорости движения зеркала промежутки времени между измерениями интерферограммы (формула (30)) равен периоду повторения лазерных импульсов, и необходимость отбрасывания части измерений отпадает.

В упомянутых работах^{66–70} ИК-фурье-спектрометр использовался без модернизации системы измерения интенсивности ИК-излучения. В более поздних исследованиях^{71, 72} применяли усовершенствованную аппаратуру, позволяющую после каждого лазерного импульса производить изме-

рения интерферограммы для многих времен задержки после импульса, а не для одного, как это было ранее. Для этого пришлось отказаться от стандартной измерительной части спектрометра, которая была заменена на цифровой регистратор сигналов, соединенный с компьютером с достаточно большим объемом памяти, способным одновременно накапливать интерферограммы для всех моментов времени. Такая модернизация во много раз увеличивает скорость получения спектров.

При работе в режиме, разрешенном во времени, появляются дополнительные специфические шумы, одним из источников которых может быть нестабильность энергии импульсного лазера. В работе ⁷³ для уменьшения этого шума предлагается нормировать результаты измерений в каждом импульсе на энергию импульса.

Рассмотрим несколько примеров исследований, выполненных с помощью метода разрешенной во времени ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье.

В работе ⁶⁶ была изучена реакция электронно-возбужденного атома $O^{*}(^1D)$ с молекулой водорода. Найдено распределение по колебательным уровням радикала $OH^{\bullet}$, образующегося в реакции (29). Оно оказалось следующим, $P(v = 1:2:3:4) = 0.29:0.32:0.25:0.13$. С использованием метода разрешенной во времени ИК-фурье-спектроскопии удалось исследовать распределение, неискаженное релаксационными процессами. Полученное распределение относится к промежуточному типу между тем, который характерен для реакций, протекающих с образованием промежуточного комплекса, и тем, который характерен для реакций прямого отрыва. Это дало основание авторам предположить, что динамика реакции включает стадию очень сильного возбуждения молекулы воды, которая распадается через время, соответствующее нескольким периодам колебаний.

В работе ⁷² изучали реакция радикала $CHF^{\bullet}$ с молекулой NO . Радикал получался в результате ИК-многофотонной диссоциации CH_2FCl или CH_2F_2 . Регистрировалась люминесценция колебательно-возбужденных молекул HF , образующихся в реакции. Добавление в реакционную смесь D_2 привело к возбуждению молекул DF , что позволило определить для изучаемой реакции отношение каналов с образованием HF и $F^{\bullet}$, которое составило $0.6:0.4$.

Работа ⁷⁴ посвящена изучению колебательной релаксации молекул NO , возбужденных на высокие колебательные уровни. При фотолизе N_2O (излучение с длиной волны 193 нм) появляется $O^{*}(^1D)$, который реагирует с N_2O и дает очень возбужденную молекулу NO . Получено 20 интерферограмм ИК-люминесценции, соответствующих различным моментам времени (шаг 30 мкс). По интерферограммам были восстановлены спектры в диапазоне $2500-1500\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} . С помощью построения рассчитанных спектров была получена временная зависимость заселенностей колебательных уровней от $v = 1$ до $v = 11$. Для интерпретации результатов использовалась система одиннадцати кинетических уравнений, описывающих колебательную релаксацию. Были определены константы скорости колебательной релаксации отдельных колебательных уровней. Константа релаксации для уровня $v = 11$ в 40 раз больше чем для уровня $v = 1$.

Имеется несколько работ, в которых с помощью разрешенной во времени ИК-фурье-спектроскопии изучалось начальное распределение по колебательным уровням продуктов фотодиссоциации различных молекул. Так, статья ⁶⁹ посвящена исследованию процессов возбуждения молекул HF , образующихся при фотодиссоциации CH_2CClF (излучение с длиной волны 193 нм), а статья ⁶⁷ — изучению распределения по колебательным уровням радикала $NH_2^{\bullet}$, образующегося при фотодиссоциации NH_3 (излучение с длиной волны 193 нм).

Исследования, в которых используется разрешенная во времени фурье-спектроскопия ИК-хемиллюминесценции, уже нельзя отнести к чисто кинетическим или к исследованиям, изучающим только энергетические распределения в продуктах реакции. Основной целью этих работ является установление распределения продуктов по колебательным состояниям. Однако при этом можно получить и количественную информацию о скоростях процессов колебательной релаксации и химических реакций.

VIII. Заключение

Метод разрешенной во времени ИК-ХЛ используется в газофазной химической кинетике для получения количественной информации о скоростях элементарных реакций. Особенно плодотворным оказалось применение этого метода для изучения цепных процессов.

Однако следует отметить, что данный метод ограничен узким кругом молекул, люминесценцию которых можно наблюдать. Фактически во всех работах использовалась люминесценция либо HCl , либо HF . Предпринимались попытки преодолеть это ограничение. Были найдены реакции, в которых образуются многоатомные колебательно-возбужденные молекулы, дающие интенсивную люминесценцию. Так, в исследовании ⁷⁵ наблюдалась люминесценция SiH_3Cl , а в работе ⁷⁶ — люминесценция продуктов хлорирования бутана и этана. Авторами статьи ⁷⁵ подробно изучена кинетика люминесценции SiH_3Cl , которая определяется главным образом процессами передачи колебательной энергии и колебательной релаксации. Для получения информации о скоростях химических реакций она оказалась малоприменимой. Трудности обусловлены в основном быстрой колебательной релаксацией высоковозбужденных многоатомных молекул.

Дальнейшие перспективы использования метода ИК-ХЛ связаны с применением разрешенной во времени фурье-спектроскопии.

Литература

1. R.D.Levine, R.B.Bernstein. *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*. Oxford University Press, New York, 1974
2. А.С.Башкин, В.И.Игошин, А.Н.Ораевский, В.А.Щеглов. *Химические лазеры*. Наука, Москва, 1982. 400 с.
3. *Химические лазеры*. (Ред. Р.Гросс, Дж.Ботт). Мир, Москва, 1980
4. K.Tamagake, D.W.Setser, J.P.Sung. *J. Chem. Phys.*, **73**, 2203 (1980)
5. E.Wurzburg, A.J.Grimley, P.L.Houston. *Chem. Phys. Lett.*, **57**, 373 (1978)
6. D.J.Smith, D.W.Setser, K.C.Kim, D.J.Bogan. *J. Phys. Chem.*, **81**, 898 (1977)
7. N.Jonathan, C.M.Melliar-Smith, S.Okuda, D.H.Slater, D.Timlin. *Mol. Phys.*, **22**, 561 (1971)
8. M.Maneshkarimi, H.Yedtmann. *Chem. Phys. Lett.*, **234**, 182 (1995)
9. K.Dehe. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **100**, 1226 (1996)
10. S.J.Wategaonkar, D.W.Setser. *J. Chem. Phys.*, **90**, 251 (1989)
11. R.J.Malins, D.W.Setser. *J. Chem. Phys.*, **73**, 5666 (1980)
12. D.J.Donaldson, J.J.Sloan. *J. Chem. Phys.*, **82**, 1873 (1985)
13. B.S.Agrawalla, A.S.Manocha, D.W.Setser. *J. Phys. Chem.*, **85**, 2873 (1981)
14. N.I.Butkovskaya, D.W.Setser. *J. Chem. Phys.*, **106**, 5028 (1997)
15. G.W.Flynn. In *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*. Vol. 1. (Ed. C.B.Moore). Academic Press, New York, 1974. P. 163
16. M.J.Berry. *J. Chem. Phys.*, **59**, 6229 (1973)
17. Г.К.Васильев, В.Б.Иванов, Е.Ф.Макаров, А.Г.Рябенко, В.Л.Тальрозе. *Докл. АН СССР*, **215**, 120 (1974)
18. W.H.Duewer, D.W.Setser. *J. Chem. Phys.*, **58**, 2310 (1973)
19. K.G.Anlauf, P.J.Kuntz, D.H.Maylotte, P.D.Pacey, J.C.Polanyi. *Disc. Faraday Soc.*, (44), 183 (1967)
20. B.S.Agrawalla, D.W.Setser. *J. Chem. Phys.*, **90**, 2450 (1986)
21. M.A.Wickramaarachchi, D.W.Setser. *J. Phys. Chem.*, **87**, 64 (1983)

22. G.Hancock, C.Morley, I.W.M.Smith. *Chem. Phys. Lett.*, **12**, 93, (1971)
23. Е.Н.Чесноков. *Хим. физика*, **11**, 1202 (1992)
24. B.S.Agrawalla, D.W.Setser. *J. Chem. Phys.*, **86**, 5421 (1987)
25. С.Р.Горелик, Е.Н.Чесноков. *Хим. физика*, **16** (1), 25 (1997)
26. J.M.Herbelin, G.Emanuel. *J. Chem. Phys.*, **60**, 689 (1974)
27. F.H.Mies. *J. Mol. Spectr.*, **53**, 15 (1974)
28. J.W.Rich. *J. Appl. Phys.*, **42**, 2719 (1971)
29. J.C.Stephenson, C.B.Moore. *J. Chem. Phys.*, **56**, 1295 (1972)
30. Е.Н.Чесноков, Л.А.Замараева. *Хим. физика*, **8**, 723 (1989)
31. Н.В.Карлов. *Лекции по квантовой электронике*. Наука, Москва, 1983
32. О.М.Саркисов, С.Г.Ческис. *Успехи химии*, **54**, 396 (1985)
33. F.J.Wodarczyk, C.B.Moore. *Chem. Phys. Lett.*, **26**, 484 (1974)
34. K.Bergman, C.B.Moore. *J. Chem. Phys.*, **63**, 643 (1975)
35. C.C.Mei, C.B.Moore. *J. Chem. Phys.*, **67**, 3936 (1977)
36. I.W.M.Smith, D.J.Wrigley. *Chem. Phys. Lett.*, **70**, 481 (1980)
37. I.W.M.Smith, D.J.Wrigley. *Chem. Phys.*, **63**, 321 (1981)
38. D.M.Fasano, N.S.Nogar. *Int. J. Chem. Kinet.*, **13**, 325 (1981)
39. C.R.Quick Jr., C.Wittig. *Chem. Phys. Lett.*, **48**, 420 (1977)
40. J.M.Preses, R.E.Weston Jr., G.W.Flynn. *Chem. Phys. Lett.*, **48**, 425 (1977)
41. R.F.Heidner III, J.F.Bott, C.E.Gardner, J.E.Melzer. *J. Chem. Phys.*, **70**, 4509 (1979)
42. E.Wurzberg, P.L.Houston. *J. Chem. Phys.*, **72**, 4811 (1980)
43. R.F.Heidner III, J.F.Bott, C.E.Gardner, J.E.Melzer. *J. Chem. Phys.*, **72**, 4815 (1980)
44. E.Würzberg, P.L.Houston. *J. Chem. Phys.*, **72**, 5915 (1980)
45. A.B.Horwitz, J.M.Preses, R.E.Weston Jr. *J. Chem. Phys.*, **74**, 5008 (1981)
46. M.Braithwaite, S.R.Leone. *J. Chem. Phys.*, **69**, 839 (1978)
47. D.J.Nesbitt, S.R.Leone. *J. Chem. Phys.*, **75**, 4949 (1981)
48. Е.Н.Чесноков, В.Н.Панфилов. *Хим. физика*, **1**, 1349 (1982)
49. А.В.Бакланов, Е.Н.Чесноков, А.И.Чичинин. *Хим. физика*, **15** (12), 28 (1996)
50. D.M.Fasano, N.S.Nogar. *Chem. Phys. Lett.*, **92**, 411 (1982)
51. D.M.Fasano, N.S.Nogar. *J. Chem. Phys.*, **78**, 6688 (1983)
52. D.J.Nesbitt, S.R.Leone. *J. Chem. Phys.*, **72**, 1722 (1980)
53. Е.Н.Чесноков, В.Н.Панфилов. *Хим. физика*, **3**, 62 (1984)
54. Е.Н.Чесноков, В.Н.Панфилов. *Хим. физика*, **3**, 1555 (1984)
55. Е.Н.Чесноков. *Хим. физика*, **10**, 204 (1991)
56. Н.К.Сердюк, В.П.Струнин, Е.Н.Чесноков, В.Н.Панфилов. *Хим. физика*, **2**, 1527 (1983)
57. Е.Н.Чесноков. *Хим. физика*, **10**, 200 (1991)
58. A.V.Baklanov, E.N.Chesnokov, A.I.Chichinin. *Int. J. Chem. Kinet.*, **29**, 25 (1997)
59. S.A.Chasovnikov, L.N.Krasnoperov. *Chem. Phys.*, **116**, 95 (1987)
60. M.A.A.Clyne, H.W.Cryse. *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 2*, **68**, 1281 (1972)
61. M.A.A.Clyne, H.W.Cryse. *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 2*, **68**, 1377 (1972)
62. А.И.Чичинин, С.А.Часовников, Л.Н.Красноперов. *Хим. физика*, **6**, 281 (1987)
63. С.А.Часовников, Л.Н.Красноперов. *Хим. физика*, **6**, 956 (1987)
64. В.Л.Оркин, А.М.Чайкин. *Кинетика и катализ*, **23**, 529 (1982)
65. L.R.Copeland, F.Mohammad, M.Zahedi, D.H.Volman, W.M.Jackson. *J. Chem. Phys.*, **96**, 5817 (1992)
66. P.M.Aker, J.J.Sloan. *J. Chem. Phys.*, **85**, 1412 (1986)
67. E.L.Woodbridge, M.N.R.Ashfold, S.R.Leone. *J. Chem. Phys.*, **94**, 4195 (1991)
68. T.R.Fletcher, S.R.Leone. *J. Chem. Phys.*, **88**, 4720 (1988)
69. T.R.Fletcher, S.R.Leone. *J. Chem. Phys.*, **90**, 871 (1989)
70. E.L.Woodbridge, T.R.Fletcher, S.R.Leone. *J. Phys. Chem.*, **92**, 5387 (1988)
71. G.V.Hartland, D.Qin, H.L.Dai. *J. Chem. Phys.*, **100**, 7832 (1994)
72. R.A.Brownsword, G.Hancock, K.W.Oum. *J. Chem. Phys.*, **100**, 4840 (1996)
73. J.Lindner, J.K.Lundberg, S.R.Leone. *Rev. Sci. Instr.*, **66**, 2812 (1995)
74. X.Wang, H.Li, Q.Lu, Q.Zhu, F.Kong. *Chem. Phys. Lett.*, **208**, 290 (1993)
75. E.N.Chesnokov, V.N.Panfilov. *Chem. Phys.*, **92**, 471 (1985)
76. D.J.Nesbitt, S.R.Leone. *J. Phys. Chem.*, **86**, 4962 (1981)

TIME-RESOLVED IR LUMINESCENCE IN THE GAS-PHASE CHEMICAL KINETICS

E.N.Chesnokov, V.N.Panfilov

*Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
3, Ul. Institutskaya, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)234-2350*

The time-resolved IR chemiluminescence method, based on the study of luminescence of vibrationally excited molecules formed in chemical reactions, is considered. The expedients used to study elementary reactions and complex processes are described systematically. The method is compared with other methods used to study gas-phase chemical kinetics.

Bibliography — 76 references.

Received 16th June 1998