

УДК 541.124.13

О ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЭНЕРГИИ  
В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА  
АЗОТИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

И. С. Заслонко, С. М. Козарко, Е. В. Мозжухин

(Москва)

Одно из основных допущений теории Райса — Рамспергера — Касселя — Маркуса (РРКМ) состоит в предположении, что состояния активной молекулы заполняются равновероятным образом [1, 2]. В реальной молекуле переходы, вообще говоря, не равновероятны, поэтому представляет интерес исследовать отклонения от модели РРКМ. Это необходимо в первую очередь для создания теорий, учитывающих в явном виде динамику перераспределения энергии в активной молекуле.

В настоящей работе исследован термический распад азотистоводородной кислоты в ударных волнах и показано, что в молекуле  $\text{HN}_3$  существует по крайней мере две группы состояний, обмен энергией между которыми может оказаться относительно медленной стадией и при определенных условиях лимитировать скорость диссоциации.

**Эксперимент.** Опыты проводились на ударной трубе [3, 4] в отраженных ударных волнах. По регистрации поглощения молекулами  $\text{HN}_3$  в УФ-области спектра получена информация об относительной заселенности отдельных групп колебательных уровней. Основные измерения проделаны в двух спектральных интервалах:  $\lambda_2 = 2400 + 10 \text{ \AA}$  и  $\lambda_3 = 2900 + 10 \text{ \AA}$ . В качестве разбавителей использовались аргон, гелий и азот, очищенные от возможных примесей пропусканием через колонки,

Номер опыта	Газ-разбавитель	$T_0$ , К	$p_0$ , атм	$K_{0,5} \cdot 10^{-5}$ , с <sup>-1</sup>	$K_k \cdot 10^{-5}$ , с <sup>-1</sup>	$\tau_p$ , мкс	$\tau_p \cdot K_{0,5}$
1	He	1160	2,9	2,21	1,35	4,25	0,94
2	He	1140	2,64	2,28	1,2	3,9	0,89
3	He	1070	2,62	2,36	0,59	5,5	1,3
4	He	1065	2,52	2,92	0,2	4,3	1,25
5	He	940	2,08	—	—	6,1	—
6	$\text{N}_2$	1107	2,59	0,625	0,88	6,46	0,625
7	$\text{N}_2$	1120	2,84	1,07	1,1	3,24	0,35
8	$\text{N}_2$	1070	2,47	0,835	1,0	6,65	0,55
9	$\text{N}_2$	1155	2,9	2,06	1,8	2,92	0,6
10	$\text{N}_2$	1130	2,78	1,56	1,6	2,95	0,46
11	Ar	1030	1,185	1,53	—	—	—

Примечание. Состав смесей: 5%  $\text{HN}_3$ +95% инертного газа.

наполненные молекулярными ситами и закисью меди. Состав смесей, температура и давление за ударной волной приведены в таблице. Проводились также вспомогательные измерения интенсивности ИК-излучения асимметричного колебания  $\text{HN}_3(\nu_2)$ .

Примеры осциллограмм, полученных в разных смесях, представлены на рис. 1. Обращает на себя внимание разница в характере кривых поглощения в областях  $\lambda_2=2400 \text{ \AA}$  (канал 2) и  $\lambda_3=2900 \text{ \AA}$  (канал 3) для смесей  $\text{HN}_3/\text{He}$  и  $\text{HN}_3/\text{N}_2$ . Поглощение в области спектра  $\lambda_3=2900 \text{ \AA}$  имеет «релаксационный характер» за фронтом падающей и отраженной ударной волны. Из профиля кривой ИК-свечения (канал 1) можно видеть, что время колебательной релаксации  $\text{HN}_3$  в  $\text{He}$  значительно меньше времени «релаксации поглощения»  $\text{HN}_3$ . На кривой, соответствующей  $\lambda_3=2900 \text{ \AA}$ , отчетливо видна начальная стадия медленного расходования  $\text{HN}_3$ , тогда как на канале  $\lambda_2=2400 \text{ \AA}$  поглощение постоянно или немного возрастает. Температурная зависимость времени релаксации поглощения  $\tau_p$  в  $\text{He}$  и  $\text{N}_2$  показана на рис. 2. Измеренное время  $\tau_p^{\text{Ar}}$  в смесях  $\text{HN}_3/\text{Ar}$  значительно меньше, чем в смесях с  $\text{He}$  и  $\text{N}_2$ .

Характер кривых поглощения в области  $\lambda=2600 \text{ \AA}$  подобен кривым поглощения  $\lambda_2=2400 \text{ \AA}$ , но с менее выраженным возрастанием оптической плотности в периоде индукции. Еще одно существенное отличие в характере поглощения на двух каналах состоит в наличии экспоненциальных «хвостов» поглощения на канале  $\lambda_3=2900 \text{ \AA}$ , которые отсутствуют на канале  $\lambda_2=2400 \text{ \AA}$ .

После окончания распада поглощение в области  $\lambda_3=2900 \text{ \AA}$  опускается ниже нулевой линии, т. е. уже перед волной имеется поглощение света молекулами  $\text{HN}_3$  (так называемое «холодное поглощение»). На канале  $\lambda_2=2400 \text{ \AA}$  «холодное поглощение» отсутствует.

**Обсуждение результатов.** Поглощение света молекулами  $\text{HN}_3$ , нагретыми в ударной волне, обусловлено главным образом заселением колебательных уровней выше основного, с которых и происходит поглощение. Именно поэтому столь мало, а для  $\lambda_2=2400 \text{ \AA}$  и вовсе отсутствует, «холодное поглощение».

Согласно закону Ламберта — Бэра, оптическая плотность  $D$  определяется соотношением

$$D = \epsilon(T_v) N l, \quad (1)$$

где  $\epsilon(T_v)$  — коэффициент поглощения, в общем случае зависящий от заселенности уровней, с которых происходит поглощение;  $N$  — полная концентрация поглощающих молекул;  $l$  — толщина оптического слоя.

По определению, константа скорости диссоциации  $K_d$  равна  $d \ln N / dt$ . Из уравнения (1) получаем выражение для определения наблюдаемой константы скорости диссоциации  $K_n$  из кривых поглощения

$$K_n = \frac{d \ln D}{dt} = \frac{d \ln \epsilon(T_v)}{dt} + \frac{d \ln N}{dt} = \frac{d \ln \epsilon(T_v)}{dT_v} \cdot \frac{dT_v}{dt} + \frac{d \ln N}{dt}, \quad (2)$$

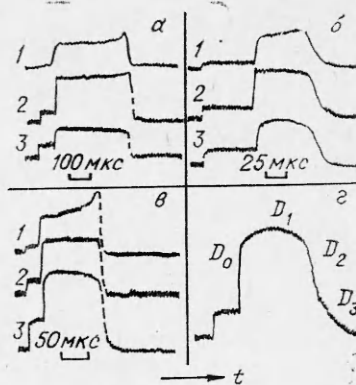


Рис. 1. Осциллограммы опытов: а) опыт 11; б) опыт 7; в) опыт 3 (условия в таблице); з) распределение оптической плотности.

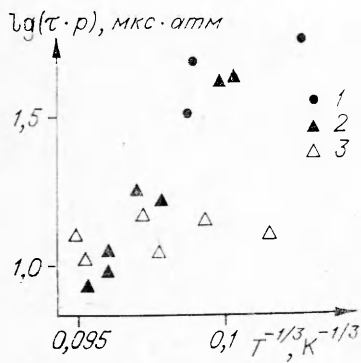


Рис. 2. Температурная зависимость времени релаксации  $\tau_p$ .  
1 —  $\text{HN}_3/\text{N}_2=1/33.5$ ; 2 —  $\text{HN}_3/\text{N}_2=1/19$ ; 3 —  $\text{HN}_3/\text{He}=1/19$ .

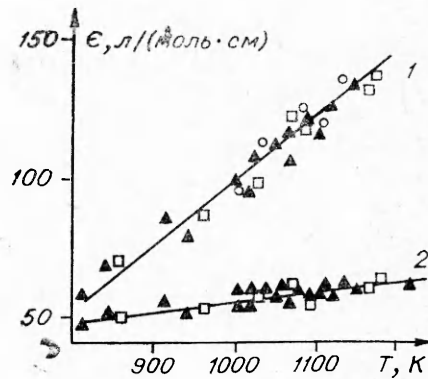


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициентов поглощения.  
1 —  $\lambda_2=2400 \text{ \AA}$ ; 2 —  $\lambda_3=2900 \text{ \AA}$ . Сплошные линии — обработка по методу наименьших квадратов. □ —  $\text{HN}_3/\text{He}=1/19$ ; ▲ —  $\text{HN}_3/\text{N}_2=1/19$ ; ● —  $\text{HN}_3/\text{N}_2=1/33.5$ .

которое совпадает с  $K_d$  только в том случае, если  $\epsilon$  не зависит от температуры. Для  $\lambda_3=2900 \text{ \AA}$  коэффициент поглощения слабо зависит от температуры (рис. 3). Следовательно,  $K_n$  по каналу  $\lambda_3=2900 \text{ \AA}$  близка к  $K_d$ . В области  $2400 \text{ \AA}$  коэффициент поглощения  $\text{HN}_3$  довольно сильно зависит от температуры, поэтому первым членом в (2) нельзя пренебречь, и именно это объясняет непостоянство или даже некоторый рост  $D_{2400 \text{ \AA}}$  в ходе медленной стадии распада. Далее, можно полагать, что колебательные уровни, ответственные за поглощение на длине волны  $\lambda_2=2400 \text{ \AA}$ , соответствуют асимметричным колебаниям  $\text{HN}_3$ , которые дополнительно резонансно накачиваются при столкновениях с колебательно-возбужденными молекулами  $\text{N}_2^v$  [5].

Температурная зависимость констант скорости распада  $\text{HN}_3$ , соответствующих первой медленной стадии, показана на рис. 4. Как видно, эти константы хорошо согласуются с расчетами по статистической теории Кекка [6], что указывает на чисто тепловой (равновесный) характер реакции на этой стадии. Константы скорости на половине превращения  $\text{HN}_3(K_{0.5})$  и на экспоненциальном спаде («хвосте»)  $K_k$  приведены в таблице. Там также дана величина произведения  $\tau_p \cdot K_{0.5}$  в разных опытах, которая для смесей  $\text{HN}_3/\text{He}$  близка к 1. Иными словами, скорость релаксации поглощения за отраженной ударной волной и максимальная скорость распада  $\text{HN}_3$  (она достигается в районе полупревращения) практически равны между собой. Такое равенство наводит на мысль, что в смесях  $\text{HN}_3/\text{He}$  и  $\text{HN}_3/\text{N}_2$  не выполняется основное допущение статистической теории РРКМ о равновероятном (случайном) заполнении всех состояний активной молекулы.

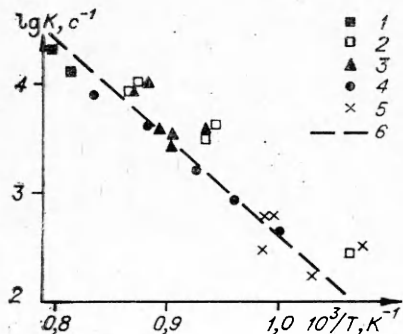


Рис. 4. Температурная зависимость константы скорости диссоциации  $\text{HN}_3$ , измеренная по начальному наклону сигнала поглощения  $\lambda_3=2900 \text{ \AA}$ .  
1, 5 —  $\text{HN}_3/\text{Ar}$ ; 2 —  $\text{HN}_3/\text{He}$ ; 3, 4 —  $\text{HN}_3/\text{N}_2$ ; 6 — расчет по статистической теории.

В настоящем примере переходы между двумя (или более) группами состояний менее вероятны, чем переходы, ведущие к образованию продуктов. Такая ситуация схематично на фазовой

плоскости состояний активной молекулы соответствует существованию некоего «узкого горла» между группами состояний.

Чтобы выяснить, какого рода переходы лимитируют скорость распада, необходимо подробнее рассмотреть характер поглощения молекулами  $\text{HN}_3$  на длине волны  $\lambda_3 = 2900 \text{ \AA}$ . На рис. 1, *г* показано распределение оптической плотности в процессе нагрева  $\text{HN}_3$  ударными волнами и последующего распада. Скачок оптической плотности за отраженной волной сначала достигает значения  $D_0$  за времена, не превышающие времени разрешения установки, примерно такие, как для  $\lambda_2 = 2400 \text{ \AA}$ . Иначе говоря, эта доля поглощения в области спектра  $\lambda_3$  также, как и все поглощение в диапазоне  $\lambda_2$ , обусловлена переходами с достаточно высоких уровней основного электронного состояния. Вторая доля (относительно небольшая) поглощения в области  $\lambda_3$  связана с переходами с нижнего колебательного уровня основного состояния, поскольку имеется «холодное поглощение». Наконец, третья доля, отвечающая росту от  $D_0$  до  $D_1$ , связана с некоторой группой состояний, ответственных за  $D_0$ . Абсолютные значения времен  $\tau_p$  значительно меньше времен колебательной релаксации  $\text{HN}_3$  в смеси с He или Ar, определяемых по ИК-излучению (см. рис. 1) или по теории SSH [7]. Исключением могут быть смеси  $\text{HN}_3/\text{N}_2$ , в которых из-за медленной релаксации  $\text{N}_2$  эффективное время релаксации  $\tau_{\text{см}}$  связанного ансамбля осцилляторов  $[\text{N}_2 + \text{HN}_3(v_2)]$  будет  $\tau_{\text{см}} \approx [\text{N}_2] / [\text{HN}_3] \cdot \tau_{\text{хол}}^{\text{HN}_3}$  [8], что в смесях с большим избытком  $\text{N}_2$  может привести к времени порядка десятков микросекунд. В пользу такого заключения говорит и «нормальная» температурная зависимость на рис. 2, для смеси  $\text{HN}_3/\text{N}_2$  в отличие от температурной зависимости в смесях  $\text{HN}_3/\text{He}$ .

Возникает вопрос, к какому типу внутренней энергии относятся состояния, возбуждение которых приводит к релаксации поглощения. Первая возможность объяснения появляется, если предположить, что существует достаточно низко лежащее электронное состояние. Поскольку детальная картина электронных термов  $\text{HN}_3$  неизвестна, можно схематично изобразить на диаграмме мыслимые возможности характера термов для качественного объяснения. Основной синглетный терм  $\text{HN}_3$  коррелирует с продуктами  $\text{NH}(^1\Delta) + \text{N}_2(^1\Sigma)$ , а отталкивательный триплетный терм коррелирует с продуктами  $\text{NH}(^3\Sigma^-) + \text{N}_2(^1\Sigma)$ . Гипотетически предполагаемый нами терм должен занимать положение, обозначенное на рис. 5 штриховой линией. Не исключено, что левая ветвь этого терма пересекается с левой ветвью основного терма.

При таких предположениях процесс релаксации следует представить состоящим из двух стадий: релаксация по колебательным уровням до границы, где происходит эффективный обмен между колебательными уровнями разных электронных термов, либо до района квазипересечения термов, где и осуществляется собственно электронный переход. Тогда становится понятной зависимость  $\tau_p$  от природы партнера. Эффективность передачи колебательной энергии ( $V-T$ -релаксации) увеличивается с уменьшением приведенной массы партнеров, т. е. максимальна для He. Эффективность передачи электронной энергии пропорциональна  $\sqrt{\alpha}$ , где  $\alpha$  — поляризуемость партнера, т. е. минимальна для He и максимальна для Ar. В итоге суммарный процесс релаксации в He лимитируется собственно электронным переходом и поэтому практически не зависит от температуры, а в  $\text{N}_2$  лимитируется колебательной релаксацией и обнаруживает «нормальную» температурную зависимость.

В смеси  $\text{HN}_3/\text{Ar}$  нет медленных стадий, и поэтому время релаксации значительно меньше, чем

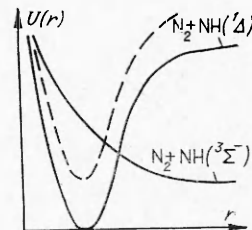


Рис. 5. Схема термов  $\text{HN}_3$ .

в смесях с He или N<sub>2</sub>. Следует отметить, что по литературным данным нет каких-либо прямых спектроскопических доказательств существования низколежащих электронных термов. Другая возможность объяснения состоит в предположении, что релаксация обусловлена возбуждением группы колебательных уровней в процессе колебательно-колебательной V—V-релаксации. Это, в частности, могут быть многоквантовые V—V-переходы с передачей энергии от быстро релаксирующих осцилляторов. Например, колебания атомов H, диссоциационный предел по которым выше остальных. В подобных почти резонансных переходах вероятности могут быть такими, чтобы обеспечить наблюдаемые времена релаксации. Кроме того, замена аргона на гелий для этих процессов должна уменьшить вероятность многоквантовых V—V-процессов.

Независимо от того, какой из двух механизмов релаксации справедлив, относительно медленное заселение группы состояний II не приводит к диссоциации, поскольку можно полагать, что энергетический барьер в обоих случаях выше минимального порога диссоциации (46 ккал/моль). В рассматриваемых опытах после окончания релаксации достигается квазиравновесие с первоначально медленным распадом HN<sub>3</sub>, который быстро ускоряется по мере развития неравновесности (после точки D<sub>2</sub> на рис. 1, 2). На этой стадии распад происходит из состояний, связанных с продуктами, и достигаются весьма большие скорости диссоциации. После опорожнения состояний I создается резко неравновесная ситуация между состояниями I и II и начинается обратный поток (точка D<sub>3</sub> на рис. 1, 2) из состояний II в состояния I. Ясно, что характерное время этого процесса должно быть близко к времени релаксации, что и подтверждается экспериментально (см. таблицу). Среднее по всем опытам отношение  $D_1 - D_0 / D_3 \approx 0,8$ . Это также говорит в пользу того, что экспоненциальный «хвост» связан с распадом состояний, возбуждаемых в процессе релаксации (D<sub>0</sub>, D<sub>1</sub>).

Таким образом, на определенной стадии превращения скорость распада HN<sub>3</sub> лимитируется скоростью внутримолекулярного обмена энергией. Эффективность обмена, а следовательно, и конечная скорость распада зависят от молекул газа-разбавителя. Например, в аргоне область, где обмен может стать лимитирующим, сдвинута в сторону больших скоростей и больших температур. Далее ясно, что при условиях, когда  $\tau_p$  сравнимо с характерным временем распада, состояния II вообще не будут заполняться, что должно проявляться, например, на зависимости константы скорости от температуры или давления.

*Поступила в редакцию  
2/IX 1974*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Е. Никитин. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М., «Химия», 1970.
2. Don L. Bunker, W. L. Hase. J. Chem. Phys. 1973, 59, 4621.
3. И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Е. В. Мозжухин. Кинетика и катализ, 1972, 13, 829.
4. И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Е. В. Мозжухин. Докл. АН СССР, 1973, 210, 133.
5. И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Е. В. Мозжухин. ФГВ, 1973, 9, 3, 339.
6. J. Kesk, A. Kalelkar. J. Chem. Phys., 1968, 49, 3211.
7. P. N. Schwarz, Z. J. Slawsky, K. F. Herzfeld. J. Chem. Phys., 1952, 20, 1591.
8. Возбужденные частицы в химической кинетике. М., «Мир», 1973.