

**ИЗМЕРЕНИЕ СЕЧЕНИЙ СПИНОВОГО ОБМЕНА АТОМОВ Н
($F = 1, m_F = 0$)**

**НА ПАРАМАГНИТНЫХ МОЛЕКУЛАХ O_2 , NO И NO_2
В ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ 310 + 390°K**

*Е. Б. Гордон, Б. И. Иванов, А. П. Перминов,
А. Н. Пономарев, В. Л. Тальрозе, С. Г. Хидиров*

С помощью водородного квантового генератора, работающего в импульсном режиме, измерены сечения спинового обмена атомов Н в сверхтонком состоянии ($F = 1, m_F = 0$) на парамагнитных молекулах O_2 , NO и NO_2 . Сечения равны $0,85 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, $1,02 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ и $0,88 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, соответственно.

При столкновении атомов водорода с парамагнитными молекулами с большим сечением идет процесс спинового обмена, приводящий к изменению сверхтонкого состояния атома водорода. С другой стороны, известно, что в этих случаях с большой вероятностью протекает химическая реакция присоединения с последующим распадом или столкновительной стабилизацией комплекса. Настоящая работа посвящена измерению сечений спин-обмена атомов водорода с парамагнитными молекулами O_2 , NO, NO_2 , зависимости сечений от температуры и сопоставлению сечений спин-обмена и химической реакции атомов водорода с этими молекулами.

Расчеты показывают [1 – 3], что процесс спин-обмена является когерентным, т. е. фазовая информация, связанная с осциллирующим магнитным моментом системы атомов водорода, сохраняется в течение взаимодействия. Поэтому отношение времен релаксации разницы населенностей сверхтонких уровней T_1 и осциллирующей магнитной поляризации T_2 при взаимодействии атома Н с парамагнитной частицей равно $3/4$. Экспериментальные значения средних сечений изме-

нения сверхтонкого состояния при спин-обмене для 300°K составляют $\sigma_{\text{H-O}_2} = (1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, $\sigma_{\text{H-NO}} = (1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, $\sigma_{\text{H-NO}_2} \approx 2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$.

В настоящей работе измерены константы скорости спинового обмена $K_1^{c_0}$ и $K_2^{c_0}$ атома водорода в состоянии ($F = 1, m_F = 0$) при его столкновении в газовой фазе с молекулами O_2 , NO , NO_2 в температурном интервале 310 ÷ 390°K.

Метод исследований [5,6] состоял в измерении сечений релаксации сверхтонких уровней основного состояния атома водорода при их столкновении с молекулами исследуемого газа с помощью водородного мазера, работающего в импульсном режиме. Инверсная заселенность уровней ($F = 1, m_F = 0$) и ($F = 0, m_F = 0$) атомов H в колбе-накопителе мазера, помещенной в СВЧ резонатор, достигалась фокусировкой пучка атомов в неоднородном магнитном поле. Исследуемые газы также напускались в колбу-накопитель, их концентрация изменялась в интервале $(0,5 \div 3,5) \cdot 10^{10} \text{ молекул/см}^3$, концентрация атомов H составляла около 10^8 атомов/см^3 . Осциллирующая магнитная поляризация системы атомов возбуждалась коротким по сравнению с T_1 и T_2 90°-ым импульсом на частоте перехода. Поскольку в условиях экспериментов величина инверсной заселенности не превышала одной десятой от пороговой для возникновения генерации, сигнал когерентного излучения системы атомов ("звон") изменялся во времени по закону $\exp(-t/T_2)$. Абсолютное значение времени получалось по закону спадания начальной амплитуды "звона" от времени между моментом прекращения потока сфокусированных атомов в колбу и началом 90°-го импульса. Константы скорости спинового обмена определялись из соотношения $T_{1,2} = (K_{1,2}^{c_0} n_B)^{-1}$, n_B — концентрация исследуемых молекул (O_2 , NO или NO_2) в колбе-накопителе.

Результаты измерений приведены в таблице ¹⁾.

Константы скорости изменения сверхтонкого состояния атома H $K_1^{c_0}$ и средние сечения спин-обмена $\sigma = (n_B v T_2)^{-1} (n_B$ — концентрация свободных радикалов, v — относительная скорость сталкивающихся частиц) при столкновениях с молекулой B

B	T,°K	T_1/T_2	$K_1^{c_0} \cdot 10^{10}, \text{см}^3/\text{сек}$	$\sigma \cdot 10^{15}, \text{см}^2$
O_2	310	$0,72 \pm 0,07$	$3,04 \pm 0,20$	$0,880 \pm 0,07$
	315		$3,40 \pm 0,25$	$0,975 \pm 0,10$
	350		$3,03 \pm 0,20$	$0,830 \pm 0,07$
	388		$3,09 \pm 0,20$	$0,80 \pm 0,07$
NO	310	$0,73 \pm 0,07$	$3,67 \pm 0,25$	$1,06 \pm 0,09$
	373		$3,79 \pm 0,25$	$0,99 \pm 0,09$
NO_2	315	$0,75 \pm 0,07$	$3,06 \pm 0,50$	$0,88 \pm 0,20$

¹⁾ В случае NO_2 производилась экстраполяция полученных значений сечения к моменту напуска газа для исключения влияния его адсорбции на стенках колбы.

Для всех партнеров в пределах точности экспериментов отношение $T_1/T_2 = 3/4$, отсутствует температурная зависимость сечений, а их величины приблизительно вдвое меньше измеренных Бергом при температуре 300°K с помощью аналогичного метода [4]. Расхождение, по-видимому, объясняется малой точностью измерения давления исследуемого газа и учетом влияния индуцированного излучения в работе Берга.

Может быть поставлен вопрос о том, не является ли состояние пары частиц во время процесса обмена спинами той промежуточной компаунд-частицей, которая при стабилизации столкновениями приводит к химической реакции присоединения атома Н к свободному радикалу (или, другими словами, в этой реакции нет промежуточного состояния, как такового). Экспериментальные результаты, полученные нами для O_2 и $\text{NO}^{1)}$, не противоречат этому предположению. Действительно, константа скорости тримолекулярной реакции $K^{(3)}$ может быть выражена через константу скорости бимолекулярного процесса присоединения K^1 , время жизни образовавшейся компаунд-частицы τ и константы скорости ее дезактивации $K^{(2)}$ при столкновениях следующим образом $K^{(3)} = K^{(1)}K^{(2)}\tau$ [7]. Если принять τ равным времени пролета частиц друг вблизи друга, т.е. $4/3(r/\bar{v})$, где r — газокинетический радиус молекулы [7], $K^{(2)}$ — константа скорости столкновения НВ с Аг в приближении твердых сфер и $K^{(1)} = 2K_1^{c_0}$ (спин-обмен приводит к изменению спинов с вероятностью $1/2$), то получающиеся значения $K_{(\text{H} + \text{O}_2 + \text{Aг})}^3 = 2,4 \cdot 10^{-32} \text{ см}^6/\text{сек}$; $K_{(\text{H} + \text{NO} + \text{Aг})}^3 = 3,0 \cdot 10^{-32} \text{ см}^6/\text{сек}$ близки к экспериментально измеренным величинам [8 — 10] $K_{(\text{H} + \text{O}_2 + \text{Aг})}^{(3)} = (1,6 \div 1,9) \cdot 10^{-32} \text{ см}^6/\text{сек}$; $K_{(\text{H} + \text{NO} + \text{Aг})}^{(3)} = (2 \div 3) \cdot 10^{-32} \text{ см}^6/\text{сек}$.

Альтернативным является предположение о том, что лишь часть траекторий, приводящих к спиновому обмену между частицами, приводит к их химической реакции. В этом случае время жизни компаунд-частицы должно превышать время пролета, и можно действительно говорить о промежуточном состоянии. С другой стороны, время существования этого промежуточного состояния должно быть заметно меньше характерных времен, соответствующих сверхтонкой частоте атома водорода ($\omega^{-1} = 10^{-10} \text{ сек}$)²⁾. Поэтому вполне возможно, что взаимодействующий атом водорода может сохранять фазовую информацию, связанную с осциллирующей магнитной поляризацией. Тогда для "химического" канала $(T_1/T_2)_{\text{хим}} = 3/4$ и на основании экспериментов по спин-обмену принципиально нельзя сделать вывод о том, каков вклад этого канала в общее сечение.

¹⁾ О тримолекулярном процессе присоединения $\text{H} + \text{NO}_2$ в литературе нет сведений, по-видимому, из-за его маскировки очень быстрым бимолекулярным процессом с образованием NO и OH .

²⁾ Оценка $\tau \lesssim 10^{-11} \text{ сек}$ для O_2 и NO следует из того, что вплоть до давлений 2 атм экспериментально не было обнаружено отклонений от тримолекулярного характера соответствующих реакций присоединения атома Н [8 — 10].

Если же химическая реакция все-таки протекает некогерентным (по отношению к атому Н) путем и поэтому $(T_1/T_2)_{\text{хим}} \approx 1$, то поскольку в экспериментах вклад этого канала не был обнаружен, можно заключить, что $K_{(\text{H} + \text{O}_2)}^{(1)} \lesssim 8 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{сек}$, $K_{(\text{H} + \text{NO})}^{(1)} \lesssim 1 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{сек}$ и, следовательно, $\tau_{\text{H} \dots \text{O}_2} \gtrsim 3,3 \cdot 10^{-13} \text{ сек}$, $\tau_{\text{H} \dots \text{NO}} \gtrsim 1 \cdot 10^{-13} \text{ сек}$.

Ответ на вопрос о том, приводит ли в действительности протекающий за времена меньше 10^{-10} сек акт химической реакции к потере атомов Н когерентности, могут дать эксперименты с простыми (двух- и трехатомными) диамагнитными молекулами, способными химически реагировать с атомом водорода.

Отметим, что полученная нами $K_1^{\text{с}^\circ}$ для $\text{H} + \text{NO}_2$ на порядок превышает константу скорости известного для этих партнеров химического акта $\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$ (I) [11]. Однако не исключено, что наряду с процессом (I) с большими константами скорости идет образование более короткоживущей комплексообразующей частицы, распадающейся по обратному каналу на H и NO_2 . В этом плане были бы весьма интересны эксперименты по обнаружению любым методом тримолекулярного процесса $\text{H} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{M}$.

Таким образом, на базе сравнения характеристик процессов спин-обмена и химической реакции между атомом Н и парамагнитной молекулой в работе поставлен ряд вопросов, экспериментальный ответ на которые данным методом и средствами химической кинетики позволит сделать выбор механизма элементарных химических процессов присоединения атома водорода к свободному радикалу.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
3 апреля 1973 г.

Литература

- [1] J.P.Wittke, R.H.Dicke. Phys. Rev., 103, 620, 1956.
- [2] P.L.Bender. Phys. Rev., 132, 2154, 1963.
- [3] L.C.Balling, R.J.Hanson, F.M.Pipkin. Phys. Rev., 133, A607, 1964.
- [4] H.C.Berg. Phys. Rev., 137A, 1621, 1965.
- [5] Е.Б.Гордон, А.Н.Пономарев, В.Л.Тальрозе. ХВЭ, 2, 512, 1968.
- [6] Е.Б.Гордон, А.П.Перминов, Б.И.Иванов, В.И.Матюшенко, А.Н.Пономарев, В.Л.Тальрозе. ЖЭТФ, 63, 401, 1972.
- [7] В.Н.Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций, М., 1958.
- [8] J.J.Ahumada, J.V.Michael, D.R.Osborne. J. Chem Phys., 57, 3736, 1972.
- [9] W.P.Bishop, L.M.Dorfman. J.Chem. Phys., 52, 3210, 1970.
- [10] T.Nikida, J.A.Eyre, L.M.Dorfman. J. Chem. Phys., 54, 3422, 1971.
- [11] L.F.Phillips, H.J.Schift. J.Chem. Phys., 37, 1233, 1962.