

Նույն, քան ոչ ակտիվ շրածնի միջոցով: WC-ի դեպքում պրոցեսը ընթանում է միայն ոչ ակտիվ շրածնով:
Ակտիվացված $ZrNiH_2$ -հիդրիդի վրա էՊՌ մեթոդով հայտնաբերված է առիկալներին առկայություն:

CARBON MONOXIDE HYDROGENATION BY HYDROGEN SPILLOVER METHOD

E. A. POLADIAN and P. S. GHUKASSIAN

The process of carbon monoxide hydrogenation by activated and non-activated hydrogen on Co/zeolite Y and tungsten carbide (WC) has been studied.

It has been shown that CO hydrogenation on Co/zeolite Y with activated hydrogen proceeds with higher rate than the reaction with non-activated one. When WC is used the process proceeds only in the presence of activated hydrogen. The radicals were discovered by means of ESR spectroscopy on $ZrNiH_2$ activated hydride.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. — Химия каталитического гидрирования СО. М., Мир, 1987, с. 245.
2. Липидус А. Л. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1984, № 1.
3. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1984, т. 274, № 6, с. 1417.
4. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 4, с. 268.
5. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 18, с. 507.
6. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 18, с. 510.
7. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 4, с. 246.
8. Pajoje P., Ameriglo H. — React. Kinet. Catal. Lett., 1976, v. 4, № 14, p. 459.
9. Ameriglo A., Ameriglo H. — Catal., 1981, v. 68, № 1, p. 86.

Армянский химический журнал, т. 44, № 7—8, стр. 400—405 (1991 г.)

УДК 54.148+541.15

НЕЛИНЕЙНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВЫСОКОИНТЕНСИВНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С АЗОБИСИЗОБУТИРОНИТРИЛОМ

Г. Э. САФАРЯН, Р. О. ЧАЛТЫКЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН, В. А. ОГАНЕСЯН,
К. А. САРКИСЯН и А. Г. АРУТЮНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 15 XI 1990

Изучен процесс взаимодействия лазерного излучения высокой интенсивности с азобисизобутиронитрилом. Показано, что в сильных световых полях происходят

поглощение второго фотона и переход молекулы в более высоколежащие уровни, что и приводит к уменьшению эффективности его разложения.

Рис. 3, библиографические ссылки 5.

Одним из наиболее распространенных инициаторов процесса полимеризации является азобисизобутиронитрил (АИБН) благодаря ряду преимуществ: сравнительно низкой энергии активации гомолиза, слабой зависимости скорости распада от среды, малому значению коэффициента передачи цепи и т. д. В работе [1] показано, что эффективность фоторазложения АИБН уменьшается с увеличением как концентрации фотохрома, так и интенсивности лазерного излучения. Причины этого могут быть связаны не только с рекомбинацией и гибелью первичных радикалов, но и с наличием нелинейных явлений взаимодействия света с молекулами АИБН [2].

Настоящее сообщение посвящено исследованию указанного вопроса.

Разложение четырехкратно перекристаллизованного из раствора абсолютного метанола АИБН исследовалось в хлорбензольном (ХБ) и винилацетатном (ВА) растворах.

Обработка экспериментальных данных осуществлялась автоматизированной вычислительной системой типа «ДВК-2». В качестве источника излучения использовался наносекундный лазер со следующими характеристиками: $\lambda_{\text{ли}} = 267 \text{ нм}$, $E = 3,0 \text{ мДж}$, $\tau_{\text{имп}} = 15 \text{ нс}$, частота следования импульсов — $\nu = 5,0 \text{ Гц}$.

Так как в литературе существуют противоречивые мнения о способности молекул АИБН к тушению энергии возбужденных частиц [3, 4], мы в первую очередь количественно исследовали этот вопрос. Концентрационное тушение исследовалось флуориметрически с использованием прибора «Perkin—Elmer—Hitachi—MPF 43 В».

Обработка экспериментальных данных показывает, что имеет место концентрационное тушение возбужденных молекул невозбужденными молекулами АИБН и удовлетворяется уравнение Штерна-Фольмера [5]:

$$\frac{\alpha_c}{\alpha_0} = 1 + K^T \cdot [C], \quad (1)$$

где K^T — коэффициент концентрационного тушения флуоресценции, α и α_0 — квантовые выходы флуоресценции при концентрациях $C = [C]$ и $C = 0$. При соответствующих расчетах коэффициенты тушения получают следующие значения:

$$K_{\text{ХБ}}^T = (0,26 \pm 0,02) \cdot 10^3 \text{ М}^{-1}, \quad K_{\text{ВА}}^T = (0,22 \pm 0,03) \cdot 10^3 \text{ М}^{-1} \quad (2)$$

Таким образом происходит эффективное тушение синглетно-возбужденных молекул АИБН невозбужденными, что приводит к уменьшению эффективности разложения при увеличении его концентрации.

Исследовались также флуоресценция и нелинейное поглощение АИБН в поле интенсивного лазерного излучения. На рис. 1 приведена зависимость флуоресценции от плотности потока фотонов возбуждающего излучения при $[АИБН] = 0,042 \text{ М}$.

Уменьшение уровня флуоресценции при больших плотностях потока фотонов свидетельствует об эффективном обеднении флуоресцентного уровня вследствие $S_1 \rightarrow S_N$ переходов с последующей дезактивацией возбужденных молекул через верхние синглетные состояния.

Уравнения, описывающие указанные процессы, можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= N_0 I \sigma_{12} - N_1 (I \sigma_{23} \varphi_1 + K_1) \\ \frac{dN_T}{dt} &= N_1 K_{ST} - N_T K_2 \\ \frac{dR}{dt} &= N_1 I \sigma_{23} \varphi_1 + N_T \varphi_2 + N_1 \varphi_1 \\ N &= N_0 + N_1 + N_T + R \end{aligned} \quad (3)$$

где N , N_0 , N_1 , N_T — начальная плотность молекул АИБН и заселенности состояний S_0 , S_1 , T_1 , соответственно. R — концентрация разложившихся молекул, K_1 и K_2 — скорости дезактивации соответственно S_1 и T_1 уровней, K_{ST} — скорость интеркомбинационной конверсии, φ_1 , φ_2 — квантовые выходы фотореакции через состояния S_1 и T_1 , соответственно, σ_{12} , σ_{23} — сечения поглощения с S_0 и S_1 уровней, I — интенсивность излучения.

Интегрирование (3) дает следующее выражение для заселенности состояния N_1 :

$$N_1 = \frac{N_0}{\lambda_1 - \lambda_2} (e^{\lambda_1 t} - e^{\lambda_2 t}), \quad (4)$$

где $\lambda_{1,2} = -A \pm \sqrt{A^2 - 4B}$, $A = I \sigma_{12}$, $B = I \varphi_1 \cdot \sigma_{23} + K_1$. Для интенсивности флуоресценции получим:

$$P_{\text{Фл}} \sim \int_0^{t_n} N_1 dt = \frac{N_0}{\lambda_1 - \lambda_2} \left(\frac{e^{\lambda_1 t_n}}{\lambda_1} - \frac{e^{\lambda_2 t_n}}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} \right). \quad (5)$$

где t_n — длительность наносекундного импульса.

Из сопоставления (5) с экспериментально полученной зависимостью (рис. 1) были определены сечение фоторазложения $\sigma_{23} \cdot \varphi_1$ с промежуточного состояния S_1 и время жизни состояния S_1 при концентрации АИБН, равной $4,2 \cdot 10^{-2}$ М:

$$\sigma_{23} \cdot \varphi_1 = 10^{-17} \text{ см}^2; \quad \tau_1 = 1/K_1 = 4 \cdot 10^{-9} \text{ с} \quad (6)$$

Значение σ_{12} взято из [4]:

$$\sigma_{12} = 4,6 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2, \quad (7)$$

т. е. получается $\sigma_{23} \cdot \varphi_1 / \sigma_{12} = 220$, откуда следует, что поглощение должно существенно меняться по мере заселения состояния S_1 .

Обеднение состояния S_1 вследствие двухквантовой фотореакции наглядно видно из рис 2, на котором приведена зависимость обратной величины квантового выхода флуоресценции $\alpha, \sim \frac{P_{\Phi_1}}{I \cdot t_{11}}$ от интенсивности падающего излучения (α_0 —квантовый выход флуоресценции при $I \rightarrow 0$). Видно, что при интенсивностях $I \sim 30 \text{ МВт/см}^2$ происходит трехкратное уменьшение квантового выхода флуоресценции. Такая дезактивация состояния S_1 подобно концентрационному тушению, приводит к уменьшению эффективности одноквантовых фотопроцессов, протекающих в первом возбужденном синглетном состоянии. В экспериментальных условиях, когда $\tau_1 < t_{11}$ и $I \cdot \sigma_{12} \cdot t_{11} \ll 1$, можно рассматривать стационарный процесс заселения уровней и из (4) получим следующие выражения:

$$N_1 = \frac{I \sigma_{12} N}{K_1 + I \sigma_{12} + I \sigma_{21} \cdot \varphi_1} \quad (8)$$

и

$$\frac{\alpha}{\alpha_0} = 1 + I \frac{\sigma_{12} + \sigma_{21} \cdot \varphi_1}{K_1} \quad (9)$$

Уравнение (9) аналогично уравнению (1) и описывает тушение флуоресценции молекул в поле высокоинтенсивного лазерного излучения.

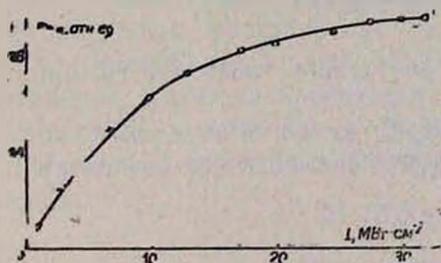


Рис. 1. Зависимость интенсивности флуоресценции АИБН от интенсивности возбуждающего излучения. $\lambda = 360 \text{ нм}$.

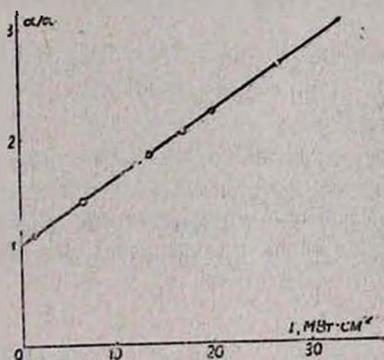


Рис 2. Зависимость обратной величины квантового выхода флуоресценции АИБН в хлорбензоле от интенсивности падающего излучения. $\lambda = 360 \text{ нм}$.

Нами были проведены также исследования пропускания раствора АИБН интенсивных импульсов света наносекундной длительности. На рис 3 приведены экспериментальные данные в виде зависимости коэффициента пропускания (T) от интенсивности излучения (I). Подставляя стационарное значение для заселенности состояния S_1 в выражение для коэффициента поглощения, получим:

$$\beta = \beta_0 \left[\frac{N_0}{N} + \frac{N_1}{N} \cdot \frac{\sigma_{23}}{\sigma_{12}} \right], \quad (10)$$

где $\beta_0 = N \cdot \sigma_{12}$ — коэффициент поглощения раствора, при $I \rightarrow 0$ получим:

$$\beta(I) = \beta_0 [1 + I(\sigma_{23} - \sigma_{13})(K_1 + I\sigma_{23} \cdot \varphi_1)] \quad (11)$$

Задача нелинейного поглощения оптически плотного слоя решается интегрированием выражения для дифференциального закона поглощения:

$$dI/dx = -\beta(I) \cdot I \quad (12)$$



Рис. 3. Зависимость коэффициента пропускания раствора АИБН в ХБ от интенсивности лазерного излучения. $\lambda = 360$ н.м.

Подставляя выражения (11) и (12) и выполняя интегрирование, получим:

$$\frac{T_0}{T} = \left| \frac{1 + I \cdot \delta \cdot (1 + \varphi_1)}{1 + I \cdot T \cdot \delta (1 + \varphi_1)} \right|^{\frac{1-\gamma}{1-\varphi_1}}, \quad (13)$$

где $\gamma = \frac{\sigma_{12}}{\sigma_{23}}$, $\delta = \frac{\sigma_{23}}{K_1}$, $T_0 = e^{-\beta_0 L}$, L — толщина кюветы с раствором.

Численное решение уравнения (13) и сравнение с экспериментальными проводились на ЭВМ. Получены следующие значения:

$$\begin{aligned} \tau_1 &= 1/K_1 = (4,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-9} \text{ с}, \\ \sigma_{23} &= (1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-17} \text{ см}^2, \\ \varphi_1 &= 0,7 \pm 0,15. \end{aligned} \quad (14)$$

откуда

$$\sigma_{23} \cdot \varphi_1 = 10^{-17} \text{ см}^2.$$

Видно, что в пределах ошибки эксперимента методы нелинейной флуориметрии и нелинейной абсорбционной спектроскопии дают близкие значения для молекулярных параметров, что свидетельствует об адекватном выборе экспериментального подхода и соответствии математической модели предложенного механизма реальной ситуации.

Из всего вышесказанного можно заключить, что при фоторазложении АИБН имеет место концентрационная дезактивация возбужденных электронных состояний. В интенсивных световых полях происходит двухступенчатое поглощение второго фотона с состояния S_1 ,

сечение которого более чем в 300 раз превышает сечение поглощения с основного уровня, что также существенно влияет на эффективность фоторазложения АИБН. Данные обстоятельства следует учитывать при исследовании лазерноиндуцированных радикально-цепных реакций с участием азонициатров.

ՈՉ ԳՕԱՅԻՆ ԵՐԵՎՈՒՅԹՆԵՐ ԲԱՐՁՐ ԻՆՏԵՆՍԻՎՈՒԹՅԱՆ ՃԱՌԱԳԱՑԹՆԵՐԻ ԱՁՈՐԻՍԻՁՈՐՈՒՏԻՐՈՆԻՏՐԻԼԻ ՀԵՏ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Գ. Է. ՍԱՅԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՏԼԵՐՅԱՆ, Վ. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ,
Կ. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ա. Գ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է բարձր ինտենսիվությամբ լազերային ճառագայթման ազդեցությունը ազոբիսիզոբուտիրոնիտրիլի (ԱԻԲՆ) վրա: Յուլյց է տրված, որ ինտենսիվ լույսի դաշտում տեղի է ունենում երկրորդ ֆոտոնի կլանումը ԱԻԲՆ-ի կողմից և անցում ավելի բարձր էներգետիկ մակարդակների, որը և բերում է նրա քայքայման էֆեկտիվության փոքրացման:

NONLINEAR PHENOMENA AT INTERACTION OF HIGH-INTENSITY IRRADIATION WITH AZOBISISOBUTIRONITRILE

G. E. SAFARIAN, R. H. CHALTIKIAN, N. M. BEYLERIAN,
V. A. HOVHANISSIAN, K. A. SARKISSIAN and A. G. HARUTYUNIAN

The primary photoprocess of high-intensity UV laser stimulated AIBN decomposition has been studied. It has been shown that the second photon absorption has the important influence on the population of the intermediate S_1 state, which has been established comparing the analogous results of fluorescence and absorption behaviour of solution and quantum yields of one-photon reactions. Spectroscopic parameters characterizing the nonlinear photodecomposition of AIBN have been found.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Чалтыкян Р. О., Сафарян Г. Э., Бейлерян Н. М.—Уч. зап. ЕГУ, 1985, № 2, с. 152.
2. Арутюнян А. Г., Оганесян В. А.—Изв. АН СССР, сер. физ., 1985, т. 49, № 3, с. 588.
3. Шляпинтох В. Я., Карпухин О. Н., Постников Л. М., Зафаров И. В., Вичутинский А. А., Цепалов В. Ф.—Хемолюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М., Наука, 1966.
4. Пономарева В. А., Леплянин Г. В.—ЖПС, 1984, т. 40, № 6, с. 1023.
5. Экспериментальные методы химической кинетики/под ред. Эмануэля Н. М., Кузьмина М. Г., МГУ, 1985.