

УДК 541.182.024+539.194

СВЕЧЕНИЕ АТОМОВ Mg И Ca ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ИХ С АТОМАМИ H

© 2024 г. В. И. Петин, В. М. Тимин, К. В. Боженко*, А. Н. Утеньшев

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, 142432, Черноголовка, Россия

*E-mail: bogenko@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 18.05.2023

После доработки 24.07.2023

Принята к публикации 21.08.2023

При испарении магния и кальция в частично диссоциированном H_2 обнаружено свечение с длинами волн $\lambda = 4571.15$ и $\lambda = 6572.78$ Å, соответствующее переходам $^3P_1^0 \rightarrow ^1S_0$ у возбужденных атомов Mg^* и Ca^* . Предполагается, что это явление связано с хемилюминесценцией этих атомов при взаимодействии их с атомами H.

Ключевые слова: щелочноземельные металлы, атомы H, хемилюминесценция, квантовохимические расчеты.

DOI: 10.31857/S0207401X24040015 EDN: VFLBSM

При получении наночастиц магния и кальция способом Гена–Миллера [1, 2], в котором поток инертного газа был заменен частично диссоциированным водородом, неожиданно в области испарения этих металлов возникло интенсивное свечение. Было предположено, что наблюдаемое свечение обусловлено электронным возбуждением атомов Mg и Ca в результате химического взаи-

модействия этих металлов с атомами H, т.е. с явлением хемилюминесценции.

Для проверки этих предположений была использована вакуумная установка, схема которой показана на рис. 1. Основой ее является кварцевая колба 4 радиусом $R \sim 10$ см, размещенная внутри прозрачного сосуда Дьюара 1, частично заполненного (до уровня дна колбы) жидким азотом.

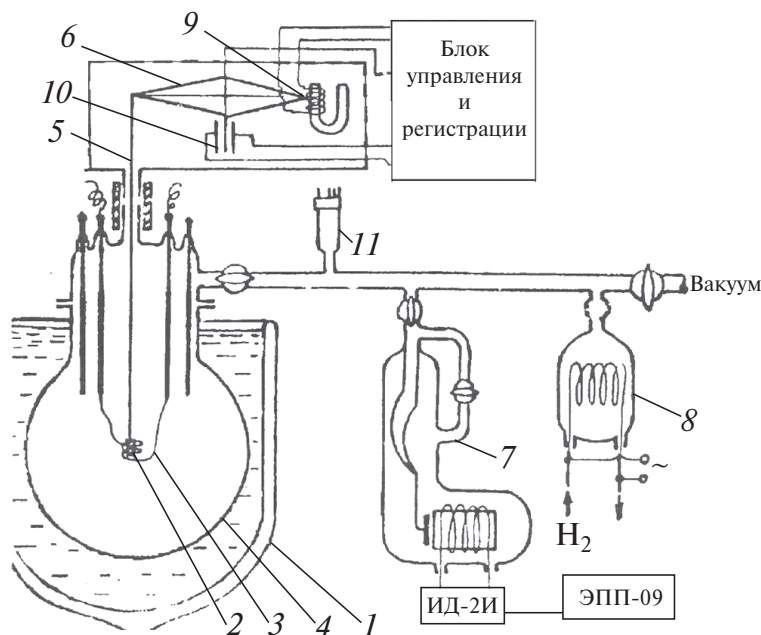


Рис. 1. Схема установки для исследования природы свечения возбужденных атомов Mg^* и Ca^* при взаимодействии их с частично диссоциированным водородом (описание см. в тексте).

Это позволяло при нагреве металла растворенный в нем кислород быстро превращать в среде частично диссоциированного водорода в воде, которая затем мгновенно вымораживалась на дне охлаждаемой части колбы.

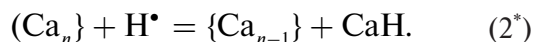
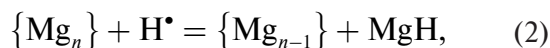
Навеска металла 2 (рис. 1) подвешивалась на кварцевой нити 5 внутри атомизатора водорода 3, который, в свою очередь, располагался в центре колбы. Другой конец нити крепился непосредственно к коромыслу электронных весов 6, способных измерять скорость испарения навески металла с точностью до 0.5 мг/с. Давление H_2 регистрировалось мембранным манометром 7. На рис. 1: 8 – никелевый натекатель водорода; 9 – катушка электромагнитного компенсатора веса; 10 – дифференциальная емкость, регистрирующая поворот коромысла весов; 11 – термомонометрическая лампа. Атомизатором служили два витка вольфрамовой проволоки диаметром 0.1 мм, способные разогреваться до 2500 К. Известно [3, 4], что молекулы H_2 каталитически распадаются на атомы Н при столкновении молекул H_2 с разогретой до высокой температуры поверхностью вольфрама. Количество атомов Н, производимое в секунду при столкновении молекул H_2 с поверхностью вольфрама можно грубо оценить, используя формулу [4]:

$$N_H \sim 2 \cdot 10^{25} p^{1/2} \cdot \exp(-D/2RT)S, \quad (1)$$

где p – давление H_2 (Торр), D – энергия диссоциации молекул H_2 (103.5 ккал/моль); S (см²) – часть поверхности вольфрама, разогретой до высокой температуры.

После вакуумирования установку многократно промывали чистым водородом. Предварительно водород очищали от примесей за счет селективной диффузии H_2 сквозь стенку никелевого капилляра 8 (рис. 1), нагреваемого электрическим током при одновременном протоке технического водорода внутри капилляра. Было установлено, что при испарении каждого из металлов проявляется практически линейная зависимость между скоростями испарения металлов и скоростью $N_H/p^{1/2}$ атомизации H_2 при постоянной T .

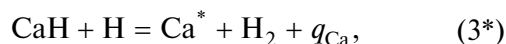
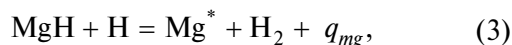
На основании этого, предполагается, что испарение навесок Mg и Ca осуществляется в основном за счет сублимации молекул MgH и CaH при бомбардировке их твердой поверхности металлов атомами Н, согласно реакциям:



Здесь $\{Mg_n\}$ и $\{Ca_n\}$, а также $\{Mg_{n-1}\}$ и $\{Ca_{n-1}\}$ условно отражают массу навески до бомбардировки ее атомом Н и после испарения с ее поверхности молекул MgH и CaH. Присутствие MgH и CaH в высокой концентрации молекулярных радикалов в частично диссоциированном водороде, как и атомов Mg и Ca, подтверждено спектральными данными.

Отметим, что образование молекул MgH и CaH в газовой фазе при давлении водорода в области 1–40 Торр маловероятно из-за небольшого числа необходимых тройных столкновений Н, H_2 и атома металла в указанной области давлений.

Обнаружено влияние давления водорода на размер r области свечения атомов Mg^* и Ca^* , возбужденных в результате двух последовательных химических реакций, включая одну гетерогенную (2) и (2^{*}) и вторую, в газовой фазе (3) и (3^{*}):



где q_{mg} и q_{Ca} – теплоты, приобретенные соответственно в реакциях (3) и (3^{*}) молекулами H_2 .

Испаренные с твердой поверхности радикалы MgH и CaH сразу попадают в среду частично диссоциированного водорода и диффундируют в ней к стенке колбы вдоль градиента температуры. Естественно, они сталкиваются как с молекулами H_2 , так и с атомами водорода, концентрацию которого при низком давлении (~1 Торр) удалось оценивать на уровне 5–7%. В первом случае радикалы иногда без затрат энергии способны совершать обмен протонами с молекулами H_2 . Во втором случае они погибают при столкновении с атомами Н, выделяя в реакциях (3) и (3^{*}) энергию, достаточную как для электронного перехода в триплетное состояние атомов Mg и Ca, так и для увеличения тепловой энергии молекул H_2 .

На рис. 2 представлена для примера экспериментальная зависимость радиуса r области свечения возбужденных химической реакцией атомов Mg от давления p частично диссоциированного водорода. Линейный характер, приведенной на рис. 2 зависимости r от p сложно объяснить без

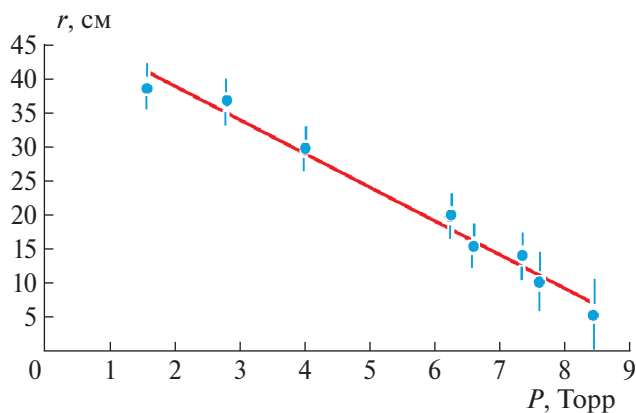
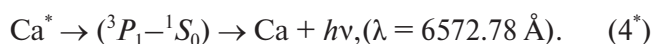
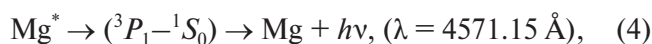


Рис. 2. Зависимость размера области свечения возбужденного атома от давления водорода.

знания реального распределения температуры внутри реактора, а также особенности термодиффузии активных частиц в нем. И все это усложнено конвекционными процессами в газовой среде реактора.

Природа возникновения сравнительно четкой границы свечения атомов Mg^* и Ca^* пока осталась не выясненной. Возможно, что зависимость r от давления p возникает из-за резкого падения скорости термодиффузии радикалов MgH и CaH .

Возбужденные атомы Mg^* и Ca^* спонтанно переходят в основное состояние, излучая квант света при триплет-синглетном переходе, [5] по схеме



Визуально установлено, что давление водорода p влияет не только на размер областей свечения атомов Mg^* , и Ca^* , но также и на интенсивность свечения этих областей. Оказалось, что в наших экспериментальных условиях наиболее интенсивные области хемилюминесцентного свечения атомов Mg^* в частично диссоциированном H_2 и аналогично атомов Ca^* реализуются при оптимальных давлениях вблизи ~ 9 Торр для атома Mg^* и ~ 6 Торр для атомов Ca^* . При этом интенсивности голубого свечения Mg^* почти на порядок превышают интенсивности свечения паров этих металлов в дуговом разряде [5].

Представляет интерес рассмотреть в качестве примера энергетический баланс реакций (3) и (3^{*}) с тем, чтобы на основе этого оценить характер распределения энергии на электронное возбуждение атомов Mg^* и Ca^* , а также на тепловую энер-

гию в основном молекул H_2 . Наиболее простое физическое решение появляется, когда суммарная энергия химической реакции, ϵ , заметно больше величины триплет-синглетного расщепления (Δ_T) в атомах Mg^* и Ca^* , т.е. когда $\epsilon > \Delta_T$, где ϵ — суммарная энергия, выделившаяся в результате химических реакций (3) и (3^{*}).

Для выяснения энергетического баланса реакций (3) и (3^{*}) были определены их тепловые эффекты q_{Mg} и q_{Ca} посредством квантовохимических расчетов. При выборе приближения для квантовохимических расчетов в качестве основного критерия была использована соответствующая схемам (4) и (4^{*}) энергия триплет-синглетного перехода, найденная экспериментально. Расчеты выполнены по программе GAUSSIAN-09 [6]. Как показали расчеты в нескольких приближениях, для реакции (3) с атомом Mg таким приближением является CASSCF(2,4)/UGBS [7], а для аналогичной реакции (3^{*}) с Ca — приближение MP4(SDQ)/Def2tzvp [8]. Оба метода и базиса включены в программу GAUSSIAN-09. Все расчеты были выполнены с оптимизацией межъядерных расстояний в молекулах MgH , CaH и H_2 .

Радикалы MeH , H и молекулы H_2 были рассчитаны в основном энергетическом состоянии, то есть их спиновые мультиплетности соответствовали $2S + 1 = 2$ для радикалов MeH и H , и $2S + 1 = 1$ для молекулы H_2 . Атомы Me^* рассчитаны в возбужденном состоянии, и их спиновые мультиплетности $2S + 1$ у обоих возбужденных атомов Me^* равны трем. Отметим, что S — полный спиновый магнитный момент частицы. Таким образом, полный спин в процессе каждой реакции сохраняется. Результаты расчетов энергий триплет-синглетных переходов (${}^3P_1 - {}^1S_0$) реакций (3) и (3^{*}) в сравнении с их экспериментальными значениями приведены в табл. 1.

Таблица 1. Рассчитанные и экспериментальные значения энергий (ΔE , эВ) переходов (${}^3P_1 - {}^1S_0$) для Mg и Ca

Атом	ΔE , эВ	
	расчет	эксперимент
Mg	2.70	2.71
Ca	1.89	1.89

Расчеты подтверждают, что реакции (3) и (3^{*}) являются экзотермическими с тепловыми эффектами, равными соответственно $q_{Mg} = 1.26$ и $q_{Ca} = 1.21$ эВ, которые рассчитаны по разности полных энергий продуктов и реагентов. То есть обе реак-

ции идут с выделением тепла и энергетически выгодны.

Работа выполнена в рамках госзаданий, темы № 124013100858-3 и № 124013000692-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ген М.Я., Миллер А.В. // Поверхность. 1983. № 2. С. 150.
2. Петин В.И. // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 7. С. 1032.
3. Гордон Е.Б., Пономарев А.Н., Тальрозе В.Л. // Кинетика и катализ. 1966. Т. 7. № 4. С. 577.
4. Fletcher G, Branani I. // Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1959. V. 250. P. 389.
5. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия М.: Эдиториал УРСС, 2001.
6. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J., Gaussian 09. Rev. D. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2016.
7. De Castro E.V.R., Jorge F.E. // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. P. 5225. <https://doi.org/10.1063/1.478392>
8. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3297. <https://doi.org/10.1039/b508541a>

THE GLOW OF Mg AND Ca ATOMS WHEN THEY INTERACT WITH H ATOMS

V. I. Petinov, V. M. Timin, K. V. Bozhenko*, A. N. Utenyshev

*Federal Research Center of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Russia***E-mail: bogenko@icp.ac.ru*

During the evaporation of magnesium and calcium in partially dissociated H₂, a glow with $\lambda = 4571.15 \text{ \AA}$ and $\lambda = 6572.78 \text{ \AA}$ was detected, corresponding to the transitions $^3P_1^0 \rightarrow ^1S_0$ in excited Mg* and Ca* atoms. It is assumed that this phenomenon is associated with the chemiluminescence of these atoms when they interact with H atoms.

Keywords: alkaline earth metals, H atoms, chemiluminescence, quantum chemical calculations.

REFERENCES

1. M. Ya. Gen, A.V. Miller, Russ. J. Poverxnost **2**, 150 (1983).
2. V. I. Petinov, Russ. J. Phys. Chem. A **90** (7) 1413 (2016).
<https://doi.org/10.7868/S0044453716070232>
3. E. D. Gordon, A. N. Ponomarev, V. L. Talroze, Russ. J. Kinetika I Kataliz **7**, 577 (1966).
4. G. Fletcher, I. Branan, Proc. Roy. Soc. **A250**, 389 (1959).
5. Elyashevich. Atomnaya I Molekulyarnaya spektroskopiya. M.: Aditorial, URSS (2001).
6. Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
7. E. V. R. de Castro and F. E. Jorge, J. Chem. Phys. **108**, 5225 (1998).
<https://doi.org/10.1063/1.478392>
8. F. Weigend and R. Ahlrichs, Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 3297 (2005).
<https://doi.org/10.1039/b508541a>