شکستن ملکولهای پروپان حساس شده بکمک هگزافلور ورگوگرد بوسیله اشعه لیزر

نوشته :

(پازندمدانشیار دانشکده فنی)

و

J. Tardieu de Maleissye, F, L'Empereur and. C. Marsal

چکیده :

درسالهای اخیر کارهای نظری وعملی زیادی در فتو شمی مادون قرمز انجام شده است نتایج فوق امکان این مطالعه را بدست میدهد که آیا بابکار بردن اشعه‌لیزر باشدت زیاد در ناحیه مادون قرمز تحت شرایط انتخابی[1] میتوان‌ملکولهای اجسام را بحسب‌دلخواه بعناصر سبکتر تجزیه کرد؟ بهرحال بخاطر جلوگیری از - افزایش درجه حرارت که الزاماً پس‌از جذب اشعه باشدت زیاد تولید میشود قسمت اعظم این مطالعات بوسیله فتولیز ضربانی[2] انجام شده است بعلاوه بکمک این روش میتوان دانسیته فوتونی زیاد درشرایط بدون برخورد[3] را ایجاد کرد. بهرحال در تکنیک تجزیه فوتونی ضربانی بعضی از جنبه های فتوفیزیکی وفتوشیمیائی که‌مربوط به کوپله شدن[4] یک ملکول چنداتمی بامیدان امواج پیوسته مادون‌قرمز میباشد نادیده‌گرفته میشود. براین اساس ماشکستن ملکول‌های پروپان در مقابل تشعشعات‌صادره از یک لیزر C.W. گازکربنیک‌را در طول موج 10.6μm مطالعه کردیم. چون این هیدرکربور معمولا در مقابل‌دسته اشعه مزبور شفاف میباشد برای حساس کردن ° آن را با SF_6 مخلوط وسپس در برابر تشعشعات بمدت زمانی متغیر از صفر تایک ثانیه قرار دادیم (در مخلوط فشارگاز پروپان متغیر ولی فشار SF_6 ثابت ودر حدود 3.3 تور انتخاب شد) دراین مقاله درباره بعضی خواص فتوفیزیکی، فتوشیمیائی وفتوسینتیکی پروپان وقتی مورد تشعشع امواج پیوسته مادون‌قرمز قرار میگیرد بحث خواهد[5] شد.

خواص فتوشیمیائی- گازپروپان‌درطول موج 10.6μm فقط تافشار ۰.۲ تورشفاف میباشد در فشارهای بالاتر ازاین مقدار جذب مستقیم وکوچکی صورت میگیرد ولی وقتی گاز SF_6 بعنوان یک حساس کننده با پروپان مخلوط شود عمل جذب شدیداً تقویت شده بطوریکه در چنین سیستمی ($\varphi_{.s.s.}$) مقدار جذب تاسه برابر بیشتر میشود. این اثر

۱- Selective conditions ۲- Pulsed photolysis ۳- Collisionless

۴- Coupling ۵- Photosensitization

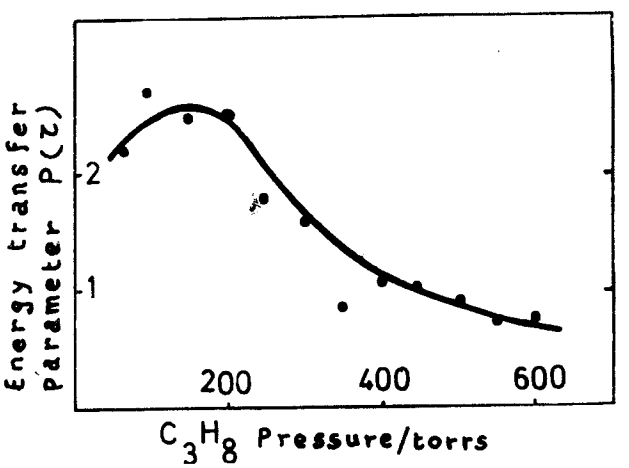
درمورد گاز اتان وهیدروکربورهای اشباع دیگری نیز اندازه‌گیری شده است. دراینجا لازم میدانیم پارامتر مبادله[1] $\rho(\tau)$ را وقتی فوتونهای حامل انرژی[2] از SF_6 بعنوان حساس کننده به‌سیستم $(\varphi_{s.s.})$ میروند معرفی کنیم. این پارامتر را که برحسب فشار تغییر میکند میتوان بتوسط رابطه ساده زیر نشان داد.

$$\rho(\tau)=I(\varphi_{s.s.})/[I(RH)+I(SF_6)]-1$$

در اینجا $I(\varphi_{s.s.})$ عبارتست از شدت جذب بوسیله $(C_3H_8-SF_6)$ در فشار معین، $I(RH)$ شدت جذب بوسیله پروپان تنها در همان فشار و $I(SF_6)$ شدت جذب دریک فشار ثابت میباشد (SF_6 را بوسیله اختلاط با آرگن بفشار هیدروکربن رساندیم).

درشکل ۱ منحنی $\rho(\tau)$ برحسب فشار پروپان نشان داده شده است و در آن حداکثر تبادل انرژی بطور وضوح بازاء فشار معینی از هیدروکربن مشخص میباشد.

بطوریکه ملاحظه میشود باافزایش فشار مقدار تبادل انرژی کاهش می‌یابد واین اثر تااندازه‌ای مربوط به جذب مستقیم بوسیله پروپان تنها میباشد که درفوق بدان اشاره شد.



شکل ۱

خواص فتو شیمیائی

محصولات تجزیه پروپان در تشعشع فوتونی تا ۸٪ ثانیه بطور مستقیم متناسب با زمان میباشد. باترسیم سرعت واکنش نسبت بفشار همانطوریکه درشکل ۲ مشاهده میشود مجدداً یک نقطه ماکسیمم برای حداکثر سرعت عیناً منطبق بافشار مربوط در منحنی تبادل انرژی (شکل ۱) تکرار میگردد. گاز کروماتوگرافی نشان داد که در اثر شکستن ملکول پروپان گازهای C_2H_4 , CH_4 , C_3H_6 و H_2 ایجاد میشود وترکیبات حاصل واکنش‌های کلی زیررا تأیید میکند

$$C_3H_8=C_2H_4+CH_4$$
$$=C_3H_6+H_2$$

بعلاوه قسمت مهمی از پروپان بواسطه پلیمریزاسیون بمواد سنگین تبدیل میشود (مقداری مواد روغنی شکل در پایان ـ واکنش‌ها در داخل سل مشاهده شد ولی شناسائی بعمل نیامد).

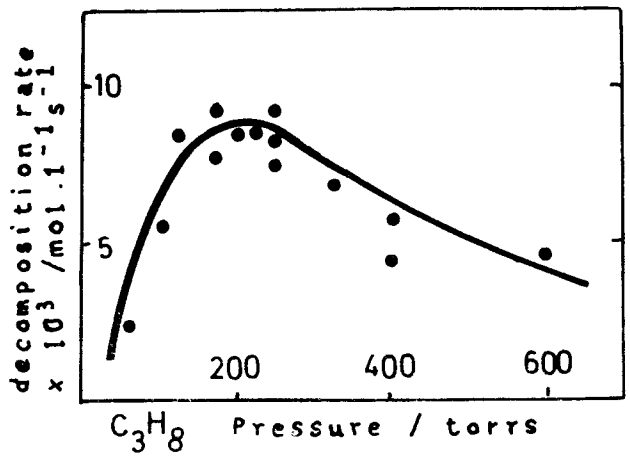
ممکن است بازاء یک قدرت معین بازده کوآنتائی ماکسیمم (φ_{max}) مربوط بحداکثر سرعت پیرولیز (K_{max}) را حساب کرد.

۱- Transfer Parameter ۲- Exitons

۳- Maximun energy trausfer

$$\varphi_{max} = K_{max}/I_{abs}$$

I_{abs} تعداد اینستن‌های جذب شده در واحد ثانیه نسبت به‌سانتیمتر مکعب حجم سل میباشد . در مورد پروپان بازده کوآنتائی ماکسیمم 3.8×10^{-2} بوده وباداشتن این مقدار میتوان تعداد فوتونهای‌لازم برای شکستن هر ملکول (φ^{-1}) پروپان را حساب کرد مقدار مربوط درطول موج 10.6um برابر با 26 ± 1 عدد محاسبه میشود .



شکل ۲

مقدار انرژی جذب شده برای هرملکول بازاء سرعت شیمیائی ماکسیمم (در شرایط $P_{SF_6} = 3.3$ و $P_{C_3H_8} = 200$تور) وقتی قدرت مؤثر لیزر 320 وات انتخاب شود 71.6 ± 3 کیلوکالری میباشد . این مقدار در مقایسه بامقداری که در محاسبات انرژی فعالیت برای شکستن مولکولهای پروپان بروش حرارتی کلاسیک حاصل میشود بمیزان چهارکیلوکالری برهرمول فزونی دارد اختلاف مزبور ممکن است بعلت شرایط سل بدون دیواره Pure wall – less conditions حاصل در روش ما باشد

اکنون سوآل مهمی که پیش میآید اینست که هرکدام از انرژی‌های ارتعاشی وانتقالی (حرارتی)چه‌نقشی را ایفاء میکنند. بهرحال ماعقیده داریم که انرژی ارتعاشی نقش اول را دربوجود آوردن سرعت تجزیه ماکسیمم بعهده دارد.

منابع

1) K. J. Laidler, N. H. Sagert, B. W. Wojciechow K Proc. Roy. Ser. A (270), (1962), 242.
2) J. Tardieu de Maleissye, F.Lempereur, C.Marsal, R.I.Ben Aim, chem.phys. letters 42 (1976), 46.
3) W.M.Shaub and S. H. Baner, Inter, J. Chem. Kinetics 7(1975) 509.
4) J.Tardieu de Maleissye, H.Mellottee and R.Delbourgo, Bull. Soc. Chim. France (1965) 2268,(1969)448.
5) R.D.Bates Jr., J.T.Kundtson, G.W.Flynn and A.M.Ronn. J.Chem. Phys., 57 (1972) 4174.
6) N.G. Basov, A.N.Oraevsky, A.V.Pankratov, Chemical and biochemical application of lasers, Vol, 1 (Academic Press, KewYork , 1947) pp. 303 – 328.
7) A.Burcat, G.B.Skinner. R.W.Crossley and K.Scheller. Inter. J.Chem. Kinetics 5 (1973) 345.