



высоким, чем в случае атомов *H* и *O*, энергиям активации «ударной» рекомбинации [10] и к уменьшению ее вклада при относительно низких температурах, что и наблюдалось в вышеуказанных работах. И наоборот, при достаточно высоких температурах и низких объемных концентрациях атомов *N* этот путь мог преобладать над другими, в том числе и тримолекулярным:  $N + N + M \rightarrow N_2 + M$  (*M*-третья частица), что микрокинетически должно было проявляться в протекании рекомбинации по первому порядку относительно атомов *N*. На это указывали также данные работы [11].

Настоящая работа была выполнена с целью проверки этих предположений, а также степени влияния малых примесей кислорода ( $\leq 0,5\%$ ) на процесс рекомбинации атомов *N*.

Опыты проводились в условиях струи при давлениях до 6,5 *тор*. Атомы *N* генерировались в ВЧ разряде (13 *мгц*,  $\approx 100$  *вт*) и регистрировались радиоспектрометром X диапазона ЭПР-3 с частотой модуляции 20 *кц*. С целью уменьшения концентрации атомов *N* использовалась сильно разбавленная смесь *N*<sub>2</sub> в аргоне и гелии (5% *N*<sub>2</sub>, 25 *Ar*, 70 *He*). Эта смесь тщательно сушилась при температуре жидкого азота, затем очищалась от кислорода с помощью мелкодисперсной, нагретой до 180°C, меди [12] и после повторной сушки набиралась в стеклянные колбы. Объемная скорость смеси газов, подаваемой из колб в реакционную зону, поддерживалась постоянной в течение данной серии опытов с помощью магнитного вентиля. Смесь сначала поступала в разрядную зону, после чего через узкий капилляр ( $d \approx 1$  *мм*) входила в термостатированную цилиндрическую реакционную зону. Реакционный сосуд был изготовлен из оптически чистого кварца и перед опытами промывался плавиковой кислотой. Конец реакционной трубки проходил через резонатор спектрометра ЭПР и через выходной вентиль присоединялся к насосу. Наличие капиллярного соединения между зонами разряда и реакции обеспечивало постоянство давления в первой ( $\approx 20$  *тор*) при небольших изменениях давления ( $\Delta P \approx 3$  *тор*) во второй. Кроме того, оно предотвращало попадание послесвечения из разрядной зоны в реакционную.

Хорошо известно, что диссоциация *N*<sub>2</sub> без значительных примесей кислородсодержащих веществ в ВЧ разряде мощностью до 150 *вт* составляет  $\leq 1\%$  [4,6,8,11,13]. Исходя из этого, начальная концентрация атомов *N* нами не измерялась, а оценивалась в  $\leq 5 \cdot 10^{13}$  *част·см*<sup>-3</sup> при давлениях наших опытов.

Для предотвращения эффекта насыщения спектральных линий ЭПР атомарного азота мощность клистрона (40 *мвт*) ослаблялась на 30 *дб*. Записанный в этих условиях спектр ЭПР с *g*-фактором 2,00 состоял из трех равноудаленных линий с расщеплением между ними  $\sim 3,8$  *гс* и шириной каждой из них  $\sim 0,8$  *гс*. Последняя величина значительно превышает ширину линии в нормальном спектре атомарного азота ( $\sim 50$  *мгс*) [4]. Поскольку «ударное» уширение для атомов в S состоянии незначительно (что было дополнительно проверено в наших опытах), а частота модуляции 20 *кц* может привести к уширению не более, чем на 7 *мгс*

[14], то уширение спектральных линий в наших условиях мы приписываем неоднородности магнитного поля [4]. Отсутствие эффекта изменения ширины спектральных линий из-за изменения концентрации атомов или давления позволило нам при измерении относительных концентраций ограничиться измерением интенсивности первой производной линии поглощения.

Для кинетических измерений применяли известный метод [15], согласно которому, протекание реакции первого порядка в струевых условиях можно описать уравнением

$$\ln \frac{J}{P} = C - k_{\text{гет}} \cdot t, \quad (1)$$

где  $P$ —давление смеси,  $J$ —относительная интенсивность линии в спектре атомов,  $C$  — постоянная для данной серии величина, равная

$$\ln \frac{f_N^0}{\beta RT},$$

где  $f_N^0$ —мольная доля атомов  $N$  на выходе из разрядной зоны,  $\beta$ —коэффициент пропорциональности между концентрацией атомов  $N$  и интенсивностью ненасыщенного ЭПР сигнала атомарного азота,  $k_{\text{гет}}$ —константа скорости реакции  $N \xrightarrow{\text{кварц}} \text{гибель}$ ,  $t$ —время реакции, определяемое по уравнению

$$t = \frac{\pi \cdot d^3 \cdot l \cdot T_{\kappa}}{W \cdot 760 \cdot 4 \cdot T} \times P = \alpha \cdot P, \quad (2)$$

где  $l$ —длина реакционной зоны,  $d$ —диаметр реакционного сосуда,  $T_{\kappa}$ —комнатная температура,  $W$ —объемная скорость струи при  $T_{\kappa}$ ,  $T$ —температура опыта,  $P$ —давление смеси в реакционной зоне.

Нетрудно убедиться, что в уравнении (2) при  $T, W = \text{const}, \alpha = \text{const}$ , т. е. время реакции можно варьировать изменением давления в реакционной зоне, что и делалось в наших опытах с помощью выходного вентиля.

$W$  и  $\Delta P$  варьировались в различных сериях опытов таким образом, чтобы получить 3—4-кратное изменение интенсивности сигнала ЭПР при данной температуре. Для всей области температур они составляли 8—28 см<sup>3</sup>/мин (0,8—9 м/сек в использованном температурном интервале) и 3—6,5 тор, соответственно. Эффективная длина реакционной зоны (с учетом вклада крайних неизотермичных малых отрезков) составляла 18 см, диаметр 8,5 мм.

Измерения были начаты с комнатной температуры, однако, вплоть до 500°К, полученные результаты не удалось описать кинетическими уравнениями, в том числе уравнением первого порядка. Но в температурном интервале 550—1000°К, как видно из рис. 1, данные хорошо

укладываются на прямую линию в координатах  $\ln \frac{J}{P} - t$ . Величины  $k_{\text{гет}}$ ,

вычисленные методом наименьших квадратов, приведены в табл. 1. Там же приведены значения коэффициента гетерогенной рекомбинации  $\gamma$ , рассчитанные по зависимости [10,16]

$$\gamma = k_{\text{гет}} \frac{d}{\bar{u}}, \quad (3)$$

где  $\bar{u}$  — средняя тепловая скорость атомов N при данной температуре,  $d$  — диаметр сосуда.

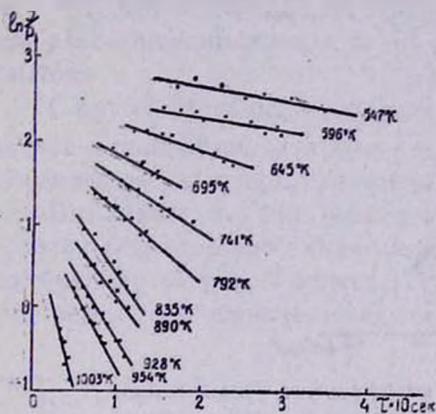


Рис. 1. Зависимость  $\ln \frac{J}{P}$  от  $t$  при различных температурах в случае тщательно очищенной смеси (некоторые кривые смещены по оси ординат).

Таблица 1  
Значения константы ( $k_{\text{гет}}$ ) и коэффициента ( $\gamma$ ) гетерогенной рекомбинации атомов N на поверхности чистого кварца при различных температурах в случае тщательно очищенной от кислорода смеси

$T, ^\circ\text{K}$	$k_{\text{гет}}, \text{сек}^{-1}$	$\gamma \cdot 10^5$
547	$1,76 \pm 0,29$	$1,67 \pm 0,27$
596	$1,60 \pm 0,40$	$1,44 \pm 0,36$
645	$3,40 \pm 0,30$	$2,94 \pm 0,26$
695	$5,25 \pm 0,56$	$4,38 \pm 0,48$
741	$6,50 \pm 0,60$	$5,25 \pm 0,50$
792	$8,50 \pm 0,50$	$6,65 \pm 0,40$
835	$14,50 \pm 0,80$	$11,00 \pm 0,61$
890	$12,60 \pm 1,50$	$9,30 \pm 1,10$
928	$16,10 \pm 0,60$	$11,60 \pm 0,43$
930	$17,00 \pm 3,00$	$12,20 \pm 2,16$
954	$18,00 \pm 0,50$	$12,80 \pm 0,36$
1003	$37,00 \pm 3,80$	$25,70 \pm 2,64$

Известно [17,18], что применимость уравнения (1) определяется следующим условием:

$$\frac{k_{\text{гет}} \cdot D}{V^2} \ll 1, \quad (4)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии,  $V$  — линейная скорость струи.

Проверка условия (4) в диапазоне 550—1000°K с использованием полученных нами величин  $k_{\text{гет}}$ , рабочих линейных скоростей и на основании средней из приведенных в литературе [4,6,19] величин  $D$  (230/P при комнатной температуре) показала, что роль продольной диффузии в наших опытах несущественна [например, при 1000°K, принимая  $D =$

$$= D(T^{1,6}), \text{ получим } \frac{k_{\text{гет}} \cdot T}{V^2} = \frac{25,6 \cdot 314}{437^2} \approx 5 \cdot 10^{-2} \ll 1].$$

Привлекает внимание значительная зависимость  $k_{\text{гет}}$  и  $\gamma$  от температуры. Если метод активированного комплекса [10] применим в случае гетерогенной рекомбинации атомов  $N$ , то при условии неизменности свойств поверхности кварца в использованном температурном интервале температурную зависимость  $\gamma$  можно описать уравнением [10]

$$\gamma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (5)$$

где  $A$ —независимая от  $T$  величина,  $E$ —энергия активации процесса.

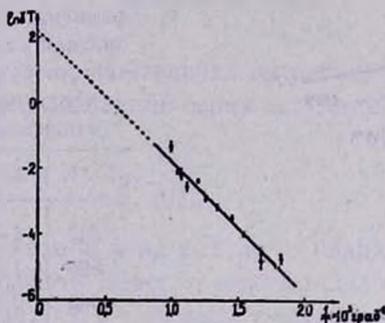


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента рекомбинации  $\gamma$  атомов азота на поверхности чистого кварца в случае тщательно очищенной смеси.

В этом случае зависимость  $\ln T\gamma$  от  $1/T$  должна описываться прямой линией с наклоном, равным  $E/R$ . Из рис. 2 видно, что линейность между этими величинами действительно соблюдается. На этом рисунке показаны также средние дисперсии откладываемых величин, рассчитанные методом наименьших квадратов. Вычисленная энергия активации оказалась равной  $7,8 \pm 0,5$  ккал/моль. Это значение заметно превышает приводимые в литературе значения для других атомов. Следует отметить, что прямолинейность сохраняется также для зависимостей  $\ln k_{\text{гет}} - \frac{1}{T}$  и  $\ln \gamma - \frac{1}{T}$ , что, по-видимому, связано с небольшим вкладом в температурную зависимость предэкспоненциальной части по сравнению с экспоненциальной в выражении (5).

Если приведенные в начале статьи соображения правильны, то в условиях наших опытов скорость гетерогенной рекомбинации, протекающей по первому порядку, должна значительно превосходить суммарную скорость остальных рекомбинационных процессов с участием атомов  $N$ , т. е.

$$k_{\text{гет}} \cdot [N] \gg k' [N^2] + k'' [N^2 [M]], \quad (6)$$

где  $k'$ —константа скорости бимолекулярной рекомбинации на поверхности,  $k''$ —константа тримолекулярной рекомбинации в объеме.

Условие (6) можно переписать в виде

$$\frac{k'}{k_{\text{гет}}} [N] + \frac{k''}{k_{\text{гет}}} [N][M] \ll 1. \quad (6a)$$

Среднее значение для  $k'$  при комнатной температуре, определенное из [6, 8], равно  $\sim 2,5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ , с энергией активации [8]  $+0,6 \text{ ккал/моль}$ , а  $k'' \simeq 10^{-22} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ , с энергией активации  $-0,9 \text{ ккал/моль}$  [8]. Экстраполируя эти значения, например, к  $700^\circ\text{K}$ , и подставляя их вместе с полученным нами значением  $k_{\text{гет}}^{700}$  в (6a), при  $[N]_0 = 3 \cdot 10^{-13} \text{ част} \cdot \text{см}^{-3}$  и  $P = 5 \text{ тор}$  получим  $10^{-2} \ll 1$ , что подтверждает преимущественное протекание гетерогенной рекомбинации атомов N по первому порядку в условиях наших опытов.

С другой стороны, экстраполируя полученные нами величины к комнатной температуре, получим  $\gamma \simeq 10^{-7}$ , что даже меньше, чем обычно приводимые для кварца значения (см. свободную табл. в [4]).

Это значит, что при низких температурах действительно возможны условия (определенные значения  $[N]$  и  $P$ ), при которых «ударная» рекомбинация атомов N может уступить свою доминирующую роль другим рекомбинационным механизмам.

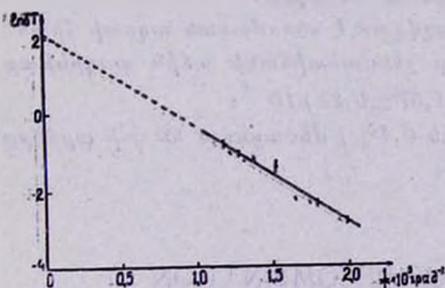


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента рекомбинации  $\gamma$  атомов N на поверхности чистого кварца в случае малых примесей ( $< 0,4\%$ ) кислорода.

Таблица 2  
Значения константы ( $k_{\text{гет}}$ ) и коэффициента ( $\gamma$ ) гетерогенной рекомбинации атомов N на поверхности чистого кварца при различных температурах в случае малых примесей ( $\approx 0,4\%$ ) кислорода

$T, ^\circ\text{K}$	$k_{\text{гет}}, \text{сек}^{-1}$	$\gamma \cdot 10^6$
504	$12,16 \pm 0,76$	$1,15 \pm 0,07$
560	$17,60 \pm 1,43$	$1,64 \pm 0,13$
607	$18,56 \pm 1,24$	$1,66 \pm 0,11$
666	$41,50 \pm 6,70$	$3,54 \pm 0,57$
722	$48,80 \pm 3,63$	$4,00 \pm 0,30$
783	$55,00 \pm 3,50$	$4,33 \pm 0,28$
843	$69,00 \pm 5,60$	$5,25 \pm 0,43$

С целью проверки влияния малых примесей на гетерогенную рекомбинацию в наших условиях была выполнена серия опытов с той же исходной смесью, но менее тщательно очищенной от кислорода. Оценочные измерения (по интенсивности сигналов ЭПР атомов O) показали, что содержание  $\text{O}_2$  не превышало  $0,4\%$ . Полученные результаты качественно аналогичны результатам, полученным в случае чистой смеси. Однако значения  $\gamma$ , приведенные в табл. 2, значительно выше, а энергия активации, определенная по наклону прямой рис. 3, ниже ( $4,9 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$ ), чем в случае чистой смеси. Этот эффект не связан с взаимодействием

между атомами  $N$  и  $O$  в газовой фазе, ибо известно, что в аналогичных условиях такое взаимодействие незначительно [20].

Это значит, что при исследовании гомогенных реакций атомов азота в условиях, когда роль гетерогенной рекомбинации существенна, значительные изменения состава реагирующей смеси недопустимы, т. к. могут привести к искажению получаемых результатов вследствие изменения скорости гетерогенной рекомбинации.

ԱԶՈՏԻ ԱՏՈՄՆԵՐԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ՌԵԿՈՄԲԻՆԱՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ  
ԿՎԱՐՑԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ՎՐԱ

Է. Ն. ՍԱՐԿԻՍԻԱՆ, Մ. Ր. ՇԱՀՈՅԱՆ Լ. Ա. ԹԱՎԱԴԻԱՆ

ԷՊՌ մեթոդով ուսումնասիրված է ատոմական ազոտի հետերոգեն ռեկոմբինացիայի կինետիկական մաքուր կվարցի մակերևույթի վրա: Ցույց է տրված, որ  $550-1000^\circ\text{K}$  ջերմաստիճանային տիրույթում և ատոմական ազոտի ոչ մեծ կոնցենտրացիաների ( $5 \cdot 10^{13}$  մասնիկ.սմ $^{-3}$ ) դեպքում պրոցեսն ընթանում է առաջին կարգով՝ ըստ ատոմական ազոտի ծավալային կոնցենտրացիայի, ունենալով  $7,8 \pm 0,5$  կկալ.մոլ $^{-1}$  ակտիվացման էներգիա:

Ստացված տվյալների հիման վրա հաշվված է ատոմական ազոտի հետերոգեն ռեկոմբինացիայի գործակիցը, որը ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց աճում է  $(2,57 \pm 0,26) \cdot 10^{-5}$ -ից մինչև  $(1,67 \pm 0,27) \cdot 10^{-4}$ :

Թթվածնի փոքր խառնուրդները (մինչև  $0,4\%$ ) մեծացնում են  $\gamma$ -ի արժեքը և փոքրացնում ակտիվացման էներգիան:

KINETICS OF HETEROGENEOUS RECOMBINATION OF  
NITROGEN ATOMS ON THE SURFACE OF QUARTZ

E. N. SARKISSIAN, M. R. SHAHOYAN and L. A. TAVADIAN

Kinetics of heterogeneous recombination of nitrogen atoms has been studied in the temperature range  $550-1000^\circ\text{K}$  on the surface of clean quartz. It has been shown, that activation energy of the process is  $7,8 \pm 0,5$  kcal/mol with the coefficient of heterogeneous recombination increasing from  $(1,67 \pm 0,27) \cdot 10^{-5}$  to  $(2,57 \pm 0,26) \cdot 10^{-4}$ . Small additions of oxygen ( $<0,4\%$ ) accelerate the process..

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Young, J. Chem. Phys., 34, 1292 (1961).
2. J. Berkowitz, W. Chupka, G. Kistakowsky, J. Chem. Phys., 25, 457 (1956).
3. J. Herron, J. Franklin, P. Bradt, V. Dibelar, J. Chem. Phys., 30, 879 (1959).

4. *K. Evanson, D. Burch*, J. Chem. Phys., 45, 2450 (1966).
5. *В. И. Цивенко, И. А. Мясников*, Кин. в кат., 11, 267 (1970).
6. *Д. И. Словецкий, Р. Д. Тодесайте*, ХВЭ, 7, 291 (1973).
7. *T. Wentik, J. Sillvon, K. Wray*, J. Chem. Phys., 29, 231 (1958).
8. *J. Campell, B. Thrush*, Proc. Roy. Soc., A296, 201 (1967).
9. *Л. И. Авраменко, В. М. Красеньков*, Изв. АН СССР, Сер. хим. 1963, 1196.
10. *K. Shuler, K. Laidler*, J. Chem. Phys., 17, 1212 (1949).
11. *T. Marshall*, J. Chem. Phys., 37, 2501 (1962).
12. *Г. Мюллер, Г. Гнаук*, Газы высокой чистоты, М., Изд. «Мир», 1968, стр. 176
13. *A. Wright, C. Winkler*, Active nitrogen, „Acad. press“, N. Y. and London, 1963.
14. *Д. Инграм*, Электронный парамагнитный резонанс в биологии, М., Изд. «Мир», 1972, стр. 61.
15. *В. В. Азатян, Ф. А. Григорян, С. Б. Филлипов*, Кин. в кат., 13, 1389 (1972).
16. *Н. Н. Семенов*, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 497.
17. *A. Westenberg, N. de Haas*, J. Chem. Phys., 46, 490 (1967).
18. *В. В. Азатян*, ДАН СССР, 203, 137 (1972).
19. *R. Young*, J. Chem. Phys., 34, 1295 (1961).
20. *J. Campell, B. Thrush*, Proc. Roy. Soc., A296, 222 (1967).