

## ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.2+547.261

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА  
С МОНОСИЛАНОМ

Т. Г. МКРЯН, Э. Н. САРКИСЯН и С. А. АРУТЮНЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 I 1980

В температурном интервале 288—549°К в струевых условиях методом ЭПР изучена кинетика реакции атомарного кислорода с моносиланом. Проведен хроматографический анализ стабильных продуктов реакции.

Для реакции  $O + SiH_4 \longrightarrow OH + SiH_3$  получено следующее выражение константы скорости:

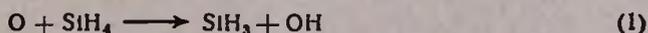
$$K = (1,56 \pm 0,3) \cdot 10^{13} \exp(-2700 \pm 20,0)/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 6.

Реакции силанов со свободными атомами и радикалами стали изучаться сравнительно недавно, и имеющиеся работы в основном посвящены реакциям отрыва атома водорода алкильными радикалами из молекулы силана и его производных.

Из атомарных частиц изучены реакции атомов водорода и дейтерия с некоторыми силанами [1, 2]. В литературе отсутствуют сведения относительно элементарной реакции атомарного кислорода с  $SiH_4$ , играющей важную роль при окислении и горении моносилана.

В настоящей работе впервые изучена реакция



по примененной нами ранее методике [3].

## Экспериментальная часть

Опыты проводились на струевой вакуумной установке, соединенной с радиоспектрометром ЭПР-3 X-диапазона. Атомарный кислород генерировали безэлектродным ВЧ разрядом в 0,5% смеси молекулярного кислорода с гелием. Силан, предварительно очищенный 3-кратной фракционной перегонкой, брался в достаточном избытке для обеспечения про-

текания реакции по псевдопервому порядку. Температурный интервал измерений составлял 288—549°K, времена контакта в реакторе длиной 10 см и диаметром 0,7 см варьировались от  $8,7 \cdot 10^{-3}$  до  $2,1 \cdot 10^{-2}$  сек, давления в реакторе в разных опытах составляли 0,80—1,34 тор.

Константа скорости реакции  $O + SiH_4 \longrightarrow OH + SiH_3$  рассчитывалась по выражению

$$\ln \frac{[O]_i}{[O]_j} = bk [(SiH_4)_j - (SiH_4)_i] \cdot t$$

где  $[O]_{i,j}$  и  $[SiH_4]_{i,j}$  — концентрации атомарного кислорода и силана, соответственно,  $t$  — время контакта,  $k_1$  — константа скорости реакции (1),  $b$  — стехиометрический коэффициент.

Экспериментальные данные обрабатывались методом наименьших квадратов.

На рис. 1 представлена зависимость  $\ln \frac{[O]_i}{[O]_j}$  от  $[\Delta SiH_4] \cdot t$ , где  $[\Delta SiH_4] = (SiH_4)_j - (SiH_4)_i$

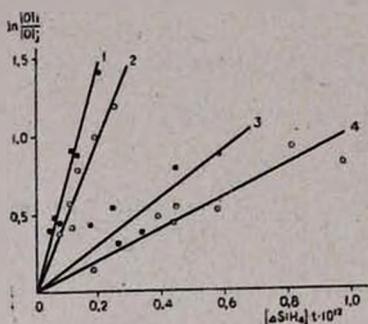
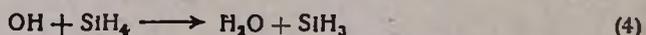
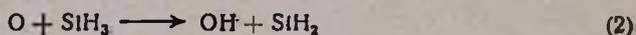


Рис. 1. Зависимость  $\ln \frac{[O]_i}{[O]_j}$  от  $[\Delta SiH_4] \cdot t \cdot 10^{12}$  при температурах (°K): 1 — 549, 2 — 481, 3 — 349, 4 — 304.

Как видно из рисунка, прямолинейная зависимость соблюдается во всем температурном интервале, что свидетельствует о правильном подборе условий эксперимента. Из тангенсов углов наклона прямых рассчитаны произведения  $bk$  для разных темпе-

ратур. С целью определения коэффициента  $b$  было проведено хроматографическое разделение и идентификация стабильных продуктов реакции. Обнаружены водород, вода и дисилан. Это дает основание полагать, что за реакцией (1) следуют быстрые гомогенные реакции:



Поскольку на одну молекулу  $SiH_4$  расходуется три атома  $O$  по реакциям (1)—(3), то коэффициент  $b$  принят равным трем.

В таблице приведены величины константы скорости реакции (1) для различных температур.

На рис. 2 приведена зависимость константы скорости реакции (1) от температуры в аррениусовских координатах. Из этой зависимости получено следующее выражение для константы скорости:

$$K_1 = (1,56 \pm 0,3) \cdot 10^{13} \exp(-2700 \pm 200/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (I)$$

*Таблица*

<i>T</i> , °K	<i>K</i> · 10 <sup>-11</sup> см <sup>3</sup> /моль · сек
288	1,68 ± 0,78
304	1,98 ± 0,6
349	3,0 ± 0,6
400	5,64 ± 1,62
481	9,42 ± 1,8
549	14,52 ± 2,58

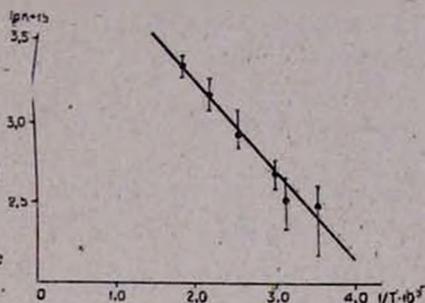
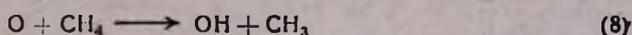


Рис. 2. Зависимость  $\lg K + 15$  от  $\frac{10^3}{T}$

Сравнение этой величины с выражением константы скорости аналогичной реакции [4]



$$K_6 = 5,94 \cdot 10^{13} \exp(-8760/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (II)$$

показывает, что при примерно одинаковых предэкспоненциальных множителях энергии активации этих реакций значительно различаются.

Следует отметить, что в большинстве работ по изучению реакций атомов H, D и алкильных радикалов с силанами [1, 2, 5] также констатируется повышенная реакционнoспособнoсть силанов по сравнению с их углеводородными аналогами, причем, как и в случае реакций (1) и (8), сильно отличаются именно энергии активации.

### ԱՏՈՄԱՐ ԹԹՎԱԾՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՌԻՍՈՒՄԼԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄՈՆՈՍԻՂԱՆԻ ՀԵՏ

Տ. Գ. ՄԿՐՅԱՆ, Է. Ն. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ս. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Շիթային սյայմաններում էՊՌ մեթոդով 288—549° ջերմաստիճանային տիրույթում ուսումնասիրվել է ատոմար թթվածնի և մոնոսիլանի տարրական ռեակցիան:

Կատարվել է ռեակցիայի կայուն արգասիքների քրոմատոգրաֆիկ բաժանում և նույնացում, Հայտնաբերվել են ջուր, ջրածին և դիսիլան: Որոշված է  $O + SiH_4 \longrightarrow OH + SiH_3$  ռեակցիայի արագության հաստատունը՝

$$K = (1,56 \pm 0,3) \cdot 10^{13} \exp(-2700 \pm 200/RT) \text{ սմ}^3 \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{վրկ}^{-1}:$$

# THE INVESTIGATION OF THE REACTION BETWEEN ATOMIC OXYGEN AND MONOSILANE

T. G. MKRIAN, E. N. SARKISSIAN and S. A. ARUTYUNIAN

The elementary reaction of atomic oxygen with monosilane had been studied in the temperature interval of 288—549°K, by ESR in a flow system.

The stable reaction products have been identified chromatographically.

The rate constant of the reaction  $O + SiH_4 \longrightarrow OH + SiH_3$  has been measured by the following expression:

$$K = (1,56 \pm 0,3) \cdot 10^{13} \exp(-2700 \pm 200/RT) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. K. Ohi, M. S. Sandhu, M. E. Gunning, O. P. Strauz, *The Journ. of Phys. Chem.*, **76**, 3911 (1972).
2. I. A. Coufer, K. P. Lynch, J. V. Michael, *J. Phys. Chem.*, **79**, 1139 (1975).
3. Т. Г. Мкрян, С. А. Чобанян, Э. Н. Саркисян, А. Н. Баратов, *Арм. хим. ж.*, **31**, 72 (1978).
4. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, Изд. «Наука», М., 1970.
5. A. P. Kerr, D. H. Slater, I. C. Young, *J. Chem. Soc.*, (A), 104 (1966).