

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.2+547.261

ОБНАРУЖЕНИЕ АТОМОВ О И РАДИКАЛОВ ОН
В РАЗРЕЖЕННОМ ПЛАМЕНИ МОНОСИЛАНА
С КИСЛОРОДОМ

С. А. АРУТЮНЯН и Э. Н. САРКИСЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 X 1980

При температурах $250 \div 450^\circ\text{C}$ в стационарном разреженном пламени моносилана с кислородом методом ЭПР впервые обнаружены и идентифицированы атомы О и радикалы ОН. Концентрации этих частиц намного превышают равновесные значения и составляют $10^{13} \div 10^{14}$ *част/см³*.

Рис. 3, библ. ссылок 7.

При окислении моносилана (SiH_4) молекулярным кислородом проявляются макрокинетические особенности цепных-разветвленных процессов [1—3], однако механизм этой реакции до настоящего времени не установлен даже в общих чертах. Основная причина этого заключается в отсутствии каких-либо данных о промежуточных веществах в этой реакции, в том числе об активных центрах—носителях цепей.

Учитывая нарастающий интерес к процессу горения моносилана, в настоящей работе приводятся результаты по обнаружению и идентификации в этом пламени методом ЭПР двух активных центров радикального типа.

Экспериментальная часть и результаты

Опыты проводились в обычной вакуумно-струевой установке, комбинированной с радиоспектрометром ЭПР X-диапазона ($9,4 \pm 0,4$ ГГц). Молекулярный кислород и моносилан, очищенные до 99,95%, подавались отдельными струями и смешивались непосредственно в кварцевой реакционной трубке диаметром 22 мм, соединенной с поглощающей ячейкой в резонаторе спектрометра.

Пламя зажигалось и поддерживалось при $250 \div 450^\circ\text{C}$ на расстоянии 3 см от резонатора. Давление в зоне пламени составляло $1,5 \div 4,0$ тор, линейная скорость суммарной струи менялась в пределах $4,5 \div 9,0$ м/сек. Кварцевая поглощающая ячейка заполняла весь объем резонатора (тип волны Н 011) и охватывала зоны концентраций как магнитной, так и электрической составляющих СВЧ поля. Мощность СВЧ излучения

составляла 5 мВт, амплитуда модуляции (20 кГц) варьировалась от 1,5 до 3,0 Гс.

Известно, что один из реагентов изучаемой реакции—молекулярный кислород, является парамагнитным газом, и записываемый при низких давлениях его многокомпонентный спектр ЭПР охватывает практически весь диапазон магнитной развертки обычного радиоспектрометра. Поэтому, прежде чем приступить к поискам новых спектральных линий в пламени, были записаны все компоненты спектра молекулярного кислорода с фиксацией спектральных параметров каждого из них. При добавлении к струе O_2 соответствующего потока моносилана и зажигания пламени интенсивность всех компонентов спектра O_2 резко уменьшается вследствие его расходования в реакции с моносиланом.

В вышеуказанных экспериментальных условиях впервые в этом пламени были зарегистрированы спектры ЭПР атомов O и радикалов OH .

При давлениях выше 3 тор спектр атомарного кислорода записывался в виде синглета с g -фактором, равным $1,5 \pm 0,03$ (резонансная напряженность магнитного поля 4600 ± 70 Гс) и полушириной линии $3,8 \pm 0,1$ Гс. Однако при понижении давления до 1,5 тор и уменьшении амплитуды модуляции до 1,5 Гс этот спектр превращается в триплет с интенсивной средней линией (рис. 1) с тем же значением g -фактора. Эта величина совпадает со значением g -фактора состояния 3P_2 атомарного кислорода [5]. Расстояние между боковыми компонентами спектра оказалось равным $11,3 \pm 0,3$ Гс, что совпадает с расстоянием между линиями состояния 3P_1 спектра O [4, 5]. Для полного разрешения спектра (расщепления компонентов 3P_2 состояния) следовало понизить давление до 0,2 тор. Однако ниже 1,2 тор пламя гасло и вместо спектра атомов O записывались линии O_2 .

Из-за малой величины магнитного момента OH для обнаружения и идентификации этой частицы более пригодны электрические дипольные (ЭД) переходы, происходящие с изменением проекции электронного момента на ось молекулы данного Λ состояния [6].

Из четырех многокомпонентных групп ЭПР спектра радикала OH , обусловленного ЭД переходами, использованный нами радиоспектрометр ($H_{max} \cong 7000$ Гс) позволял наблюдать лишь одну, связанную с переходами $(m_J)^+ \rightarrow (m_{J-1})^-$ в основном состоянии ($^2\Pi_{1/2}, J = \frac{3}{2}$). На рис. 2 приведен полученный нами спектр гидроксильного радикала, записанный при давлении 1,5 тор в полях $5830 \div 5860$ Гс и обусловленный вышеуказанными переходами. Спектр представляет собой дублет с расстоянием между центрами компонент, равным $31 \pm 0,8$ Гс [7]. Каждая компонента дублета состоит из трех линий, разрешить которые в условиях наших опытов не удалось вследствие уширения из-за относительно высоких давлений. Ширина линии индивидуальной компоненты составляет 0,3 от расстояния между центрами дублета.

Как и в случае атомарного кислорода, дальнейшее понижение давления приводило к тушению пламени и исчезновению спектра радикалов OH .

Отметим, что описанные выше спектры ЭПР атомов О и радикалов ОН по своим параметрам полностью совпадают со спектрами этих же частиц, полученных нами с помощью ВЧ разряда в разбавленных гелием смесях O_2 и паров воды при идентичных экспериментальных условиях.

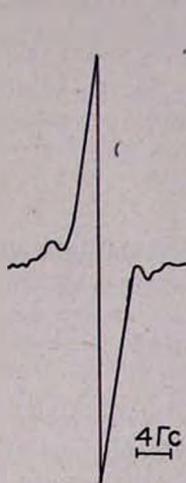


Рис. 1. Спектр атомов О, записанный в условиях пламени SiH_4 при $P=1,5$ мм рт. ст. и $T=450^\circ C$.

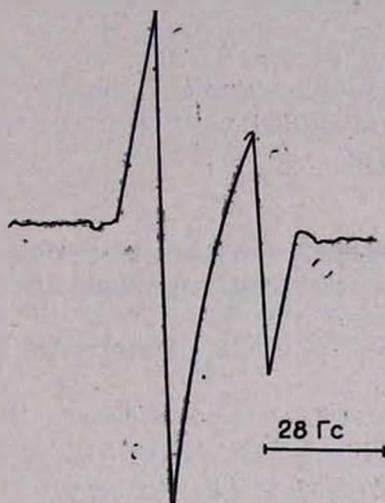


Рис. 2. Спектр ЭПР радикала ОН в условиях пламени SiH_4 , $P=1,5$ мм рт. ст. и $T=450^\circ C$.

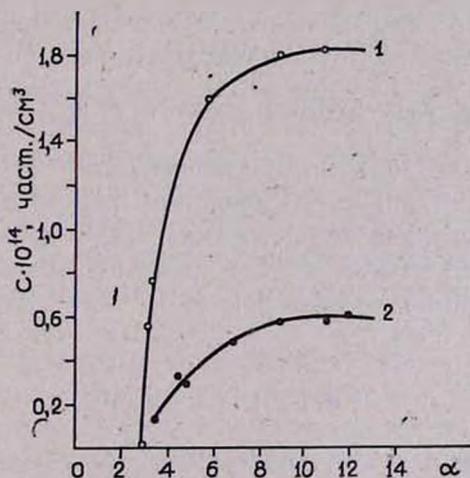


Рис. 3. Зависимость абсолютной концентрации атомов О (1) и радикалов ОН (2) от соотношения исходных реагентов в пламени SiH_4 , $P=3$ мм рт. ст. и $T=450^\circ C$.

Измерение концентрации обнаруженных частиц проводилось с использованием эталонного твердого образца (ДФПГ) известной концентрации. Согласно этим измерениям, максимальные концентрации

атомов О и радикалов ОН в пламени моносилана с кислородом составляют 10^{13} — 10^{14} *част/см³* и намного превышают термодинамически равновесные значения.

В ходе опытов была изучена также зависимость концентрации атомов О и радикалов ОН от отношения $\alpha = \frac{[O_2]}{[SiH_4]}$ в исходной смеси.

Как видно из рис. 3, при $\alpha < 3$ эти частицы не обнаруживаются: дальнейшее увеличение α приводит к резкому росту концентрации атомов О и симбатному, но более плавному росту концентрации радикалов ОН.

ԹԹՎԱԾՆԻ ԱՏՈՄՆԵՐԻ ԵՎ ՕՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՀԱՅՏՆԱՐԵՐՈՒՄԸ ԹԹՎԱԾՆԻ ՀԵՏ ՄՈՆՈՍԻԼԱՆԻ ՆՈՍՐԱՑՎԱԾ ԲՈՅՈՒՄ

Ս. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Է. Ն. ՍԱՐԿԻՍՅԱՆ

250—450°C շերմաստիճաններում թթվածնի հետ մոնոսիլանի նոսրացված ստացիոնար բոցի մեջ էՊՌ մեթոդով առաջին անգամ հայտնաբերվել և իդենտիֆիկացվել են թթվածնի ատոմներ և ՕՆ ռադիկալներ:

Ցույց է տրված, որ այդ մասնիկների կոնցենտրացիաները շատ անգամ գերազանցում են հավասարակշռական քանակները և կաղմում են 10^{13} — 10^{14} մասնիկ/սմ³:

THE DISCOVERY OF O ATOMS AND OH RADICALS IN A RAREFIED FLAME OF MONOSILANE WITH OXYGEN

S. A. AROUTYUNIAN and A. N. SARKISSIAN

Atomic oxygen and hydroxyl radicals have been discovered and identified for the first time in a temperature rang of 250—450°C in a rarefied flame of monosilane with oxygen by an ESR method. It has been shown that the concentration of these particles exceeds many times that of equilibrium quantities and amounts to 10^{13} — 10^{14} *particles/cm³*.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. S. Shantarovitch, Acta Phys. Chem. URSS, 2, 633 (1935).
2. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
3. С. А. Арутюнян, Э. Н. Саркисян, Арм. хим. ж., 34, 11 (1981).
4. G. J. Ultee, J. Phys. Chem., 64, 1873 (1960).
5. H. E. Radford, V. W. Hughes, Phys. Rev., 114, 1274 (1959).
6. H. E. Radford, Phys. Rev., 122, 144 (1961).
7. Я. С. Лебедев, Атлас спектров ЭПР, Изд. АН СССР, М., 1962.