

## ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Ю. М. Гершензон

Об определении концентрации активных центров вдоль  
реакционной трубки методом ЭПР

(Представлено чл.-корр. АН Армянской ССР А. Б. Налбандяном 2/X 1962)

В кинетике протекающих в потоке газовых химических реакций важно знать концентрации атомов и радикалов в различных точках струи (<sup>1-4</sup>). Ниже рассматривается возможность нахождения вида распределения концентрации промежуточных парамагнитных частиц методом электронного резонанса (ЭПР). По экспериментальной найденной зависимости сигнала ЭПР от взаимного расположения реакционной трубки и резонатора оказывается возможным определить среднюю по радиусу концентрацию.

Поглощаемая мощность представляет собой сумму сигналов от различных частиц и дается выражением:

$$I = A \int_{v_{\text{обр}}} n(\vec{r}) \vec{H}^2 d\vec{r}. \quad (1)$$

Здесь  $A$  — константа, зависящая от усилительных и передаточных свойств прибора;  $n(\vec{r})$  — концентрация парамагнитных частиц;  $\vec{H}^2$  — квадрат магнитной составляющей поля СВЧ. Интегрирование ведется по объему трубки, заключенному в резонаторе. Обычно пользуются эталонным точечным образцом, который дает такой же сигнал  $I = AN$ , что и неизвестный образец, т. е. если измерять сигнал в числе  $N$  парамагнитных частиц точечного эталонного образца, то  $A = 1$ . Предполагается, что эталонный и неизвестный образцы имеют одинаковую форму линии поглощения и находятся при одинаковой температуре.

Рассмотрим цилиндрический резонатор с волной типа  $H_{011}$  (<sup>5</sup>), применяемый в приборе ЭПР-2М, созданном в Институте химической физики АН СССР. Подобного рода рассуждения могут быть проведены для резонатора с плоскими крышками и с любым типом волны. В первом приближении можно считать, что функция распределения концентрации парамагнитных частиц представляется в виде

произведения функций, зависящих только от радиуса и от высоты (3, 6, 7):  $n(\vec{r}) = R_{(\rho)} Z_{(z)}$ . Тогда в случае достаточно узкой трубки

$$I = \bar{R}_{(\rho)} \int_0^e Z_{(z)} \sin^2 \frac{\pi}{l} z dZ. \quad (1')$$

Здесь  $\bar{R}_{(\rho)} Z_{(z)}$  — средняя по радиусу концентрация парамагнитных частиц;  $l$  — высота резонатора.

Теперь задачу можно сформулировать следующим образом: имеется парамагнитная нить с распределенной концентрацией. „Прощупывая“ нить резонатора и имея зависимость сигнала  $I(z)$ , восстановить функцию распределения плотности  $Z_{(z)}$ . Пусть верхней крышке резонатора соответствует точка  $Z + l$ , а нижней —  $Z$ .

Легко написать интегральное соотношение между  $I_{(z)}$  и  $Z_{(z)}$

$$I_{(z)} = \int_z^{z+l} Z_{(\xi)} \sin^2 \frac{\pi}{e} (\xi - z) d\xi = \int_0^e Z_{(z+l)} \sin^2 \frac{\pi}{l} t dt. \quad (2)$$

Трижды дифференцируя по  $z$  соотношение (2), приходим к следующему разностному уравнению:

$$E_{(z)} = \left( \frac{l}{2\pi} \right)^2 \frac{d^3 I}{dZ^3} + \frac{dI}{dZ} = \frac{Z_{(z+l)} - Z_{(z)}}{2}. \quad (3)$$

Пусть величина сигнала меняется заметным образом на расстоянии порядка  $Z_0$ , тогда  $\frac{dI}{dZ} \sim \frac{I}{Z_0}$ , а  $\left( \frac{l}{2\pi} \right)^2 \frac{d^3 I}{dZ^3} \sim \left( \frac{l}{2\pi Z_0} \right)^2 \frac{I}{Z_0}$ . Если

$\left( \frac{l}{2\pi Z_0} \right)^2 \ll 1$ , что равносильно малому изменению  $I_{(z)}$  на расстояниях порядка длины резонатора  $l$ , то в левой части (3) можно пренебречь членом  $\left( \frac{l}{2\pi} \right)^2 \frac{d^3 I}{dZ^3}$  и записать (3) следующим образом:

$$\frac{dI}{dZ} = \frac{Z_{(z+l)} - Z_{(z)}}{2} = \frac{\Delta Z_l \cdot l}{2l} = \frac{\Delta N_l}{2l} \approx \frac{1}{2} \frac{dN}{dZ},$$

или

$$N_{(z)} = 2I_{(z)}. \quad (3')$$

Здесь  $\Delta Z_l$  — изменение концентрации на расстояниях порядка длины резонатора;  $N$  — полное число частиц, находящихся в резонаторе.

При сравнительно быстром изменении  $I_{(z)}$  на расстояниях порядка  $l$  можно пренебречь членом  $\frac{dI}{dZ}$ , и уравнение (3) запишется:

$$\left( \frac{l}{2\pi} \right)^2 \frac{d^3 I}{dZ^3} = \frac{Z_{(z+l)} - Z_{(z)}}{2}. \quad (3'')$$

Для решения разностного уравнения (3) необходимо задание начальных условий на отрезке длины  $l$ . Они могут быть выбраны из следующих простых физических соображений. Обычно величина сигнала отлична от нуля на конечном участке изменения  $z$ , так как реакция практически всегда протекает за конечное время. Если функция  $I_{(z)}$  отлична от нуля в интервале  $(0, Z_1)$ , то  $Z_{(z)} = 0$  на отрезке  $(-\infty, l]$  и на отрезке  $[Z_1, \infty)$ . Это и есть начальные условия для уравнения (3).

Решение уравнения (3) при нулевых начальных условиях может быть получено методами операционного исчисления и имеет вид (8):

$$Z_{(z)} = \sum_{k=1}^{\left[\frac{z}{l}\right]} F(Z - kl) \quad \text{для } Z > l$$

$$Z_{(z)} = 0 \quad \text{для } Z \leq l$$
(4)

Здесь  $\left[\frac{z}{l}\right]$  — целая часть числа  $\frac{z}{l}$ .

Если же заданы начальные условия на участке  $Z \geq Z_1$ , то решение уравнения (3) запишется (8):

$$Z_{(z)} = - \sum_{k=\left[\frac{z}{l}\right]}^{\left[\frac{z_1}{l}\right]} F(Z + kl) \quad \text{для } Z < Z_1$$

$$Z_{(z)} = 0 \quad \text{для } Z \geq Z_1$$
(4')

Выбранные начальные условия являются приближенными, так как обращение в нуль сигнала обусловлено на самом деле чувствительностью прибора. Однако в силу корректности разностных уравнений ошибка в решении, вызванная неточностью начальных условий, не превышает ошибки в начальных условиях (3). Из (4) и (4') видно, что наибольшая ошибка в определении левой части уравнения (3) в точках  $Z = 0$  и  $Z = Z_1$  будет сохраняться при построении решения как вправо от точки  $Z = 0$ , так и влево от точки  $Z = Z_1$ . Более естественным поэтому будет считать, что сигнал не обращается в нуль в точке  $Z = Z_1$ , а падает экспоненциально. Проведенные опыты (9-11) по горению CO с малыми добавками  $H_2$  показывают, что на больших расстояниях от зоны реакции сигнал от атомов H и O падает по экспоненте. Будем считать теперь, что  $I = Nl^{-\alpha}$  при  $Z_2 < Z < \infty$ . Точка  $z_2$  легко находится из экспериментальной кривой методом выравнивания. Решение уравнения (3) естественно искать в виде:  $Z_{(z)} = k l^{-\alpha z}$ . Тогда из (3)

$$Z_{(z)} = \frac{2\alpha \left[ \left( \frac{\alpha l}{2\pi} \right)^2 + 1 \right]}{1 - l^{-\alpha l}} l^{-\alpha z} N.$$

Если  $\alpha l \ll 1$  (медленное изменение сигнала), то  $K = 2 \frac{N}{l}$ , что совпадает с общей формулой (3).

Если  $\alpha l \gg 1$  (быстрое изменение сигнала), то  $K = \frac{(\alpha l)^3}{2\pi^2} \frac{N}{l}$ .

Полное число частиц, находящихся в резонаторе при их экспоненциальном распределении, будет:

$$N_{\text{полн}} = 2N \left[ \left( \frac{\alpha l}{2\pi} \right)^2 + 1 \right] l^{-\alpha z}. \quad (6)$$

В реакции  $\text{CO} + \text{O}$  с малыми добавками водорода вдали от печки для атомов  $\text{H}$   $\alpha = 0,074$  1/мм, для атомов  $\text{O}$   $\alpha = 0,15$  1/мм. Длина резонатора прибора ЭПР-2М 32 мм. Из (6) найдем  $N_{\text{полн}}^{\text{H}} = 2,3 N l^{-\alpha z}$ ,  $N_{\text{полн}}^{\text{O}} = 3,2 N l^{-\alpha z}$ .

Если допустимая ошибка в определении левой части уравнения (3) есть  $\beta$ , то условия, при которых резонатор можно считать точечным изупом, будут:  $\left( \frac{l}{2\pi z_0} \right)^2 = \beta$ . Если взять  $\beta = 0,1$ , то  $Z_0 = 0,5l$ .

Для экспоненциальной зависимости сигнала при этих условиях допустимым является его изменение на расстояниях порядка длины резонатора в  $l^2$  раз. Таким образом, если на расстояниях порядка длины резонатора сигнал меняется в 5—7 раз, то с точностью до 10% можно считать, что функция распределения плотности и сигнал пропорциональны: коэффициент пропорциональности равен  $\frac{2}{V}$ , где  $V$  — объем трубки, заключенной в резонаторе. При произвольном изменении сигнала за  $Z_0$  можно принять расстояние, на котором сигнал меняется примерно в  $l^2$  раз, и оценить величину  $\left( \frac{l}{2\pi Z_0} \right)^2$ , которая и будет характеризовать ошибку, вызванную тем, что резонатор не является точечным изупом.

Автор выражает свою благодарность Л. А. Блюменфельду и А. Б. Налбандяну за ряд ценных советов и замечаний.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

ՅՈՒ. Մ. ԳԵՐՇԵՆՉՈՆ

**Ռեակցիոն խողովակի երկայնքով էՊՌ մեթոդով ալքիլ կենսոնների կոնցենտրացիայի որոշման մասին**

Քննարկված է սեակցիոն խողովակի երկայնքով պարամագնիսական մասնիկների միջին շառավիղային կոնցենտրացիան գտնելու հնարավորությունը, ելնելով հոսանքի տարրեր կետերում էՊՌ ալգանշանից: Ստացված են բանաձևեր, որոնք պարամագնիսական մասնիկների

կոնցենտրացիայի բաշխման ֆունկցիան կապում են ազդանշանի հետ այն դեպքում, երբ վերջինս տարրերվում է զերոյից վերջնական ինտերվալում:

Եթե մոտափորսպես սեղոնատորի երկարության տարածությունների վրա ազդանշանը փոխվում է ոչ ավելի, քան 5—7 անգամ, ապա պարամագնիսական մասնիկների կոնցենտրացիան և էՊՏ ազդանշանը մինչև 10%<sup>0</sup> ճշգրտությամբ հարաբերական են, և սեղոնատորը կարելի է համարել կետային իզուպ:

Պարզվեց, որ փոքր հավելուրդներով CO-ի այրման գոտուց հետո գտնվող կետերում սեղոնատորի մեջ գտնվող ջրածնի և թթվածնի ատոմների թիվը 2,3 և 3,2 անգամ ավելի է, քան այն, որը ցույց է տալիս կետային կապիտանային նմուշը:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

- <sup>1</sup> В. Н. Кондратьев, Спектроскопическое изучение химических газовых реакций. Изд. АН СССР. М.—Л., 1944. <sup>2</sup> Е. И. Кондратьева, В. Н. Кондратьев, Ж. физ. хим., 21, 769, 1947. <sup>3</sup> Г. М. Пальченков, Ж. физ. хим., 22, 207, 1948. <sup>4</sup> С. Кригельб и М. В. Р. Страудберг J. Chem Phys 31, 5, 1196, 1959. <sup>5</sup> Р. Сарбахер и В. Эдсон, Техника сверхвысоких частот, Связьиздат, 1947. <sup>6</sup> В. Бурсиан и В. Сорокин, Z. Phys Chem B. 12, 247, 1931. <sup>7</sup> Н. Н. Семенов, Acta physicoch URSS, 18, 93, 1943. <sup>8</sup> Г. Деч, Руководство к практическому применению преобразования Лапласа, Физматиздат, М., 1958. <sup>9</sup> В. В. Азатян, В. Н. Панфилов, А. Б. Налбандян, Кинетика и катализ, 2, № 2 (1961). <sup>10</sup> В. В. Азатян, Л. А. Акопян, А. Б. Налбандян и Б. В. Ожерельев, ДАН СССР, 141, 1, 129 (1956). <sup>11</sup> В. В. Азатян, Л. А. Акопян, А. Б. Налбандян, ДАН АрмССР., XXXV, № 3, 1962 г.