

17. Н. Я. Василик, В. М. Шмелев, А. Д. Марголин. Квантовая электроника, 1976, 3, 10.
18. Г. И. Петров.—В сб.: Газодинамические лазеры и лазерная фотохимия. М., Изд-во МГУ, 1978.
19. М. Г. Кталхерман, В. А. Левин и др. ФГВ, 1979, 14, 1.
20. R. A. Meinzger. AIAA Paper, No 71—25.
21. J. D. Anderson. AIAA Paper, No 72—143.
22. В. А. Левин, Ю. В. Туник. Отчет НИИ механики МГУ, № 1805.
23. R. L. Taylor, S. Bitterman. Rev. Modern Phys., 1969, 41, 1.

СПЕКТРЫ РАЗРЕЖЕННЫХ ПЛАМЕН УГЛЕВОДОРОДОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ И АТОМАРНЫМ ФТОРОМ

Н. Г. Федотов, В. А. Надточенко, О. М. Саркисов, В. И. Веденеев
(Москва)

Исследования [1] показали, что свечение разреженных пламен фтора с метаном обусловлено в основном излучением электронно-возбужденных бирадикалов СНФ. Квантовый выход этого излучения определен в [2] как отношение числа излученных фотонов к числу прореагировавших молекул метана, и в условиях значительного избытка фтора он составляет 10^{-3} — 10^{-4} . Примесь излучения частиц C_2 и СН, обуславливающих свечение пламен фтора с метаном и другими углеводородами при обычных условиях, в разреженных пламенах при давлении около 1 торр не достигает 1%.

Наблюдение полос СНФ в условиях работы [1], близких к изотермическим, указывает на химическую природу их возбуждения. С другой стороны, результаты кинетических исследований реакций фторирования метана и его фторпроизводных [3, 4] показывают, что главной и наиболее интересной особенностью механизма этого класса реакций является возможность энергетического разветвления цепей. Это разветвление — прямое следствие исключительно высокой экзотермики реакций фторирования, оно может осуществляться либо за счет распада химически активированных молекул, либо за счет их реакций с исходными реагентами. Анализ возможных путей образования бирадикалов СНФ с энергией электронно-колебательного возбуждения до 65 ккал/моль позволяет предположить, что появление таких частиц прямо или косвенно связано с процессами распада молекул, химически активированных в ходе фторирования, т. е. с процессами разветвления цепей. В данной работе проводились новые спектральные и кинетические исследования хемилюминесценции бирадикалов СНФ, условий ее возникновения и связи с механизмом фторирования метана и его фторпроизводных.

Изучение кинетики проводилось с одновременной регистрацией скорости тепловыделения в системе, пропорциональной в условиях опытов скорости реакции, и интенсивности свечения электронно-возбужденных радикалов СНФ. Методика измерений в системе $F_2 + CH_4$, исследованной в статических условиях, подобна примененной в [3] при изучении механизма фторирования метана при давлениях около 1 торр. Для системы $F_2 + CH_3F$ в том же диапазоне давлений применена струевая методика, что обусловлено относительно более высокой скоростью превращения реагентов в этом случае. Реактором служила кварцевая трубка длиной около 1 м и диаметром 8 мм. Скорость тепловыделения измерялась перемещением спая нихром-константановой термопары внутри тонкостенного капилляра диаметром 0,5 мм, натянутого по оси трубки. Интенсивность свечения СНФ измерялась фотографическим методом. Для этого применялись изоортохроматические фотопленки, чувствительные в

области излучения СНF. Специально изготовленная для опытов кассета с фотопластинкой устанавливалась так, что щель на корпусе кассеты располагалась вдоль трубки вплотную к ней. При этом экспонировался участок фотопластинки шириной 2 мм (ширина щели кассеты) и длиной 150 мм (длина фотопластинки). Перемещая пластинку в кассете относительно щели, можно было получить до 10 снимков свечения вдоль реакционной трубки. Кинетические кривые интенсивности свечения получали по маркам почернения, снятым на ту же пластинку с помощью 9-ступенчатого ослабителя. Фотометрия пластинок проводилась на микрофотометре ИФО-451.

Методика спектральных исследований разреженных пламен атомов фтора с углеводородами незначительно отличалась от примененной ранее при съемке спектров свечения пламен, содержавших молекулярный фтор [1]. Атомы фтора получали путем пропускания через зону разряда CF_4 или F_2 , разбавленных гелием в отношении 1 : 100. Атомы F в смеси с гелием поступали в реактор через широкий боковой отрезок. В устье этого отрезка располагалось узкое сопло, через которое в реактор подавался углеводород. Давление измерялось индуктивным датчиком, расположенным за реактором по течению струи. Точность измерения давлений не хуже 0,02 торр. Температура разреженных пламен определялась введением в центр пламени спая нихром-константановой термопары, запаянной в тонкостенный капилляр диаметром 0,5 мм.

При включении разряда около среза сопла возникает размытое голубоватое свечение, яркость которого заметно растет с увеличением подачи атомов F в реактор. При суммарном давлении в реакторе 0,1—0,2 торр разогрев газа в центре зоны свечения достигал 5—10°, заметно спадая к краям зоны. При этом интенсивность свечения была вполне достаточна для получения фотографии его спектра за время экспозиции 10—20 мин на спектрографе ИСП-51 (детали методики см. в [1]). Все спектральные опыты выполнены при давлениях 0,1—0,3 торр, оптимальных для фотографирования полученных пламен.

Оказалось, что спектр свечения разреженных пламен атомарного фтора с CH_4 , CH_3F , C_2H_6 , C_2H_2 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$ состоит в основном из полос Свана молекулы C_2 и интенсивной полосы молекулы СН около 4312 Å. Этот результат согласуется с данными, полученными в [1] по исследованию пламен атомов F с углеводородами. При этом не замечено существенной зависимости вида этих полос или их интенсивности от выбора углеводорода. Лишь в случае $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}$ интенсивность всех полос спектра пламени заметно снижается. В случае CH_2F_2 видимое свечение не обнаружено вообще, вплоть до разогрева в зоне смещения реагентов в 50°. Следует отметить, что, кроме указанных, в спектрах некоторых пламен обнаружены и другие группы полос. Наиболее примечательны группа из 5 относительно интенсивных, примерно эквидистантных полос в области 6000—6800 Å и группа слабых резких полос в области 4150—4220 Å в пламени метана. Идентифицировать эти полосы не удалось (источник атомов F — смесь CF_4 с гелием).

Анализ интенсивности полос Свана в прогрессиях с $\Delta v = 0$ и $\Delta v = -1$ позволил оценить относительную заселенность колебательных уровней в электронно-возбужденном состоянии молекул $\text{C}_2(A^3\Pi_g)$. При этом использовалось известное соотношение

$$I_{v'v''} = N_{v'} \cdot h\nu_{v'v''} \cdot c \cdot A(v', v''),$$

где $I_{v'v''}$ — интенсивность перехода между колебательными уровнями v' возбужденного и уровнями v'' основного электронного состояния; $\nu_{v'v''}$ — частота перехода; $A(v', v'')$ — коэффициент Эйнштейна; $N_{v'}$ — заселенность верхнего (в переходе) колебательного уровня. Значения $A(v', v'')$ взяты из [5]. Оказалось, что заселенность первых четырех ко-

лебательных уровней электронно-возбужденных молекул C_2 относится как $N_0 : N_1 : N_2 : N_3 = 1 : 0,9_{\pm 0,1} : 1,2_{\pm 0,1} : 1,3_{\pm 0,1}$ без заметной разницы во всех пламенах с атомарным фтором. Ввиду низкого разрешения в спектре и существенно различной интенсивности сравниваемых полос полученное соотношение заселенности следует рассматривать лишь как оценочное. В то же время качественный вывод о том, что во всех пламенах, где было обнаружено свечение $C_2(A^3\Pi_g)$, распределение интенсивности по колебательным уровням излучающих молекул примерно одинаково, сомнений не вызывает.

Замена смеси гелия с атомами фтора на молекулярный фтор приводит к резкому изменению спектров разреженных пламен. В разреженных пламенах с молекулярным фтором появляется полоса колебательно-возбужденных молекул HF (переход HF ($v=4$) \rightarrow HF ($v=0$)) с длиной волны около 6900 Å, видная даже в случае CH_2F_2 . В пламенах CH_4 и CH_3F , кроме того, наблюдается зеленоватое свечение, спектр которого состоит из полос бирадикалов CHF. Такой же спектр удалось наблюдать и в случае диазометана CH_2N_2 . Полосы C_2 и CH удается обнаружить и фиксировать, лишь сильно увеличивая подачу реагентов в реактор, т. е. при существенном увеличении давления и разогрева пламен. Эти результаты согласуются с полученными ранее в [1].

Кинетические исследования квантового выхода излучения CHF в реакциях фторирования метана и фтористого метила позволили установить, что в случае CH_4 появление этого излучения связано с накоплением и фторированием CH_3F . Величина квантового выхода может быть охарактеризована отношением интенсивности свечения CHF и скорости фторирования, пропорциональной в изотермических условиях измеряемой величине разогрева газа ΔT . Опыты в системе $F_2 + CH_4$ проводились при комнатной температуре и суммарном давлении реагентов ~ 1 торр. Кинетика фторирования метана в этих условиях полностью подобна представленной в [3]. Оказалось, что величина $\Phi_{CHF} = I_{CHF}/\Delta T$ в начале реакции близка к нулю, а затем нарастает по мере фторирования метана (рис. 1). В дальнейшем квантовый выход либо достигает максимальной величины и затем уменьшается (при недостатке или незначительном избытке метана), либо стремится к предельному значению (в случае значительного избытка метана), величина которого зависит от соотношения реагентов, их давлений и давления инертного газа.

Совершенно иные результаты получены при фторировании фтористого метила. В этом случае (рис. 2) в условии значительного избытка фтора оказывается, что квантовый выход свечения CHF максимален в первый момент реакции и убывает по мере фторирования исходного фтористого метила. Квантовый выход примерно пропорционален давлению CH_3F в реакторе (его отношение к давлению фтора, неизменному в этих опытах, менялось от 1/40 до 1/15). Кинетика реакции в этих условиях качественно подобна наблюдавшейся в работе [4]: реакция проходит в виде вспышки, развивающейся после относительно большого времени задержки, величина которого зависит от условий опыта. Увеличение содержания CH_3F в смесях до концентраций, примерно равных концентрации фтора, приводило к существенному усложнению кинетики и одновременно к более слабому изменению квантового выхода излучения CHF по ходу фторирования.

Исследования квантового выхода излучения колебательно-возбужденных молекул HF проведены в статических условиях в системе $F_2 + CH_4$. Найдено, что интенсивность этого свечения практически прямо пропорцио-

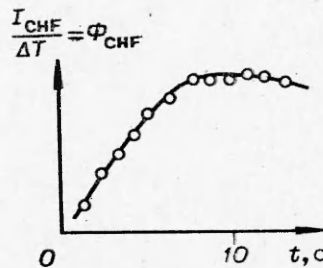


Рис. 1. Квантовый выход излучения CHF в смеси с $p_{F_2} = p_{CH_4} = 0,15$ торр.

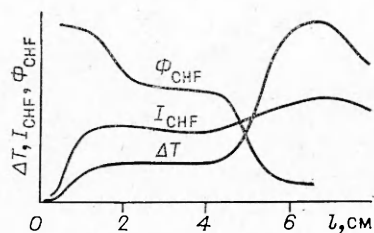


Рис. 2. Кинетика реакции и квантовый выход излучения CHF при $\text{CH}_3\text{F} : \text{F}_2 : \text{Ar} = 0,02 : 0,24 : 0,7$. Общее давление 1 торр, скорость струи 200 см/с (l — расстояние от точки смешения).

нальна скорости фторирования и может служить ее мерой в системах, содержащих молекулярный фтор. Коэффициент пропорциональности уменьшается (в опытах с избытком метана) при увеличении давлений метана и инертных газов и не зависит от давления фтора.

Вся совокупность приведенных выше экспериментальных фактов: низкая поступательная температура изучавшихся пламен, кинетика квантового выхода излучения CHF, неравновесное заселение колебательных уровней излучающих молекул $\text{C}_2(A^3\Pi_g)$, изменения спектрального состава свечения и его интенсивности при переходе от атомарного фтора к молекулярному и внутри класса производных метана — не оставляет сомнения в том, что возбужденные молекулы, обуславливающие обнаруженные свечения в изучавшихся пламенах, образуются непосредственно в химических реакциях, т. е. их активация происходит химическим путем.

В таком случае факт спектроскопического обнаружения радикальных осколков C_2 и CH в системах, содержащих атомарный фтор, прямо указывает на существование и важную роль в химии этих систем процессов, приводящих к дроблению исходных углеводородных молекул на более мелкие осколки. Можно предположить, что этот механизм основан на реакциях рекомбинации типа:



где R — углеводородный радикал, образующийся в реакции атомов фтора с исходными углеводородными молекулами. В том случае, когда R — радикал с двумя атомами C в остоле, может произойти распад химически активированной молекулы RF по $\text{C}-\text{C}$ -связи, что, вероятно, и обуславливает одинаковый спектральный состав излучения пламен атомов F , например, с метаном и этаном.

Излучение C_2 наблюдается и в разреженных пламенах атомов H с бром-, хлор- и йодпроизводными метана [6]. Механизм этого свечения, предложенный авторами [6] на основании анализа заселенностей колебательных уровней молекул C_2 в состоянии $A^3\Pi_g$ и заключающийся в последовательном отрыве атомов X ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$ или I) от исходных молекул вплоть до образования осколков C и CX , не может быть полностью перенесен на пламена атомарного фтора с метаном и его фторпроизводными. Для простоты ограничимся сравнением пламен CH_4 , CH_3F , CH_2F_2 . Действительно, в этом случае атомы фтора могут отрывать только атомы водорода от углеводородных молекул и радикалов и, таким образом, обеспечить появление осколков C , C_2 и CH только в системе $\text{CH}_4 + \text{F}$. В пламени $\text{CH}_2\text{F}_2 + \text{F}$ образуются осколки CF_2 . Свечение при этом отсутствует, что указывает на отсутствие в данной системе механизма образования осколков C_2 и CH . Можно с уверенностью полагать, что отмеченный факт связан с большой величиной энергии связей $\text{C}-\text{F}$ в бирадикале CF_2 , исключающей их разрыв в использованных условиях опытов.

Наиболее интересным представляется случай $\text{CH}_3\text{F} + \text{F}$. Указанный выше механизм последовательного отрыва атомов водорода приведет к образованию осколков CHF, а затем и CF. Вопрос о том, как в рассмотренной системе образуются частицы CH , остается открытым. В свя-

зи с этим особенно важно подчеркнуть экспериментальный факт наблюдения излучения C_2 и CH во многих разреженных пламенах атомарного фтора, имеющего, по-видимому, единый механизм как в случае метана, этана, ацетилена, так и некоторых их фторпроизводных.

В изученных системах с молекулярным фтором, где величина концентрации атомов и радикалов обусловлена скоростью химической реакции и относительно невелика, реакция (1) становится несущественной в процессе дробления исходных углеводородных молекул. Это косвенно подтверждается и тем фактом, что излучение CHF не удается обнаружить в пламенах углеводородов, содержащих два атома C в остове. В присутствии молекулярного фтора, однако, возможна иная реакция:

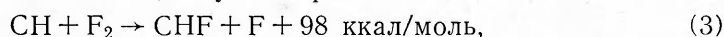


экзотермика которой составляет около 70 ккал/моль для простейших алкильных радикалов. Может оказаться, что доля экзотермики реакции (2), «осевшая» на молекуле RF , достаточна для ее распада. Рассматривая конкретно пламена метана и его фторпроизводных, можно заметить, что такой распад возможен в случаях $R = CH_2F$, CHF_2 и невозможен, если $R = CH_3$. В последнем случае даже всей экзотермики реакции (2) недостаточно для распада молекулы CH_3F (данные о распаде фторпроизводных метана взяты из [7]).

Химически активированные молекулы CHF_3 , распадаясь, приводят к появлению бирадикалов CF_2 , которые ни в каких дальнейших реакциях не могут привести к образованию возбужденных бирадикалов CHF . Иначе обстоит дело в случае химической активации молекул CH_2F_2 по реакции (2). В этом случае есть два канала распада, примерно эквивалентных термодинамически,



Канал (б), где образуется бирадикал CF_2 , не может объяснить появления свечения CHF в системе $CH_3F + F_2$. Таким образом, необходимо допустить, что важен именно канал (а), т. е. что бирадикал CHF в дальнейших превращениях приводит к появлению возбужденных частиц CHF . На основании имеющихся данных трудно конкретизировать однозначно эти превращения. Важно лишь заметить, что приводившийся выше факт наблюдения осколков C_2 и CH в пламени $CH_3F + F$ позволяет с уверенностью предположить теперь, что появление бирадикалов CHF по каналу (а) может привести к появлению частиц CH в пламенах с молекулярным фтором точно так, как это происходит в пламенах с атомарным фтором. Частицы CH , вступая в реакцию



обеспечивают, по нашему мнению, возникновение свечения бирадикалов CHF .

В системе $CH_2N_2 + F_2$ реакция (2) должна приводить к образованию молекул $CHFN_2^*$, легко распадающихся на азот и бирадикал CHF . Именно эта возможность, как мы считаем, и приводит к наблюдаемой тождественности пламен CH_3F и CH_2N_2 с молекулярным фтором в смысле спектрального состава излучения. Таким образом, полученные данные о свечении CHF в разреженных пламенах CH_3F и CH_2N_2 с молекулярным фтором дают основания полагать, что свечение непосредственно связано с процессами разветвления цепей в названных системах.

Появление полосы колебательно-возбужденных молекул HF в спектрах изучавшихся пламен, как показывают опыты, также связано с присутствием молекулярного фтора в системе. Механизм возникновения свечения, однако, существенно отличается от механизма свечения

СНФ, о чем свидетельствует резко различная зависимость квантового выхода рассматриваемых свечений от глубины превращения реагентов, наблюдение свечения HF в системах, где свечение СНФ отсутствует (СН₂F₂ и С₂H₆ с молекулярным фтором), колебания отношения интенсивностей свечений в зависимости от условий эксперимента в системах, где они наблюдались одновременно. Отсутствие свечения HF ($\nu = 4$) в системах с атомарным фтором естественно объясняется тем, что экзотермика основного типа реакций в этом случае



не превышает $32 \div 34$ ккал/моль и недостаточна для образования молекул HF ($\nu = 4$). Несущественны и квадратичные процессы с участием двух возбужденных молекул HF, так как они особенно должны быть важны именно в атомарных пламенах, где свечение HF отсутствует. Линейная зависимость свечения от скорости реакции в системе СН₄ + F₂ заставляет отбросить и вариант образования HF ($\nu = 4$) в реакции атома F с колебательно-возбужденными молекулами углеводородов.

Единственную возможность объяснения полученных данных мы видим в предположении, что молекулы HF ($\nu = 4$) образуются в реакции «горячих» атомов F с исходным углеводородом. Горячие атомы с избыточной энергией до $10 \div 15$ ккал/моль могут образоваться в реакции (2), до 15% экзотермики которой идет в поступательные степени свободы продуктов и прежде всего атома F, как более легкого из них. В условиях избытка метана над фтором и отсутствии инертного газа эти атомы должны терять свою энергию прежде всего при столкновениях с молекулами метана. В то же время вероятность того, что столкновение «горячего» атома с молекулой метана приведет к химической реакции между ними, едва ли существенно меньше 1. В такой системе реакцию практически ведут именно «горячие» атомы F. Интересно, что разбавление смесей инертными газами, а также избыток фтора над метаном должны привести к термализации «горячих» атомов более быстрой, чем реакция с их участием. Последнее обстоятельство в определенных условиях может привести к заметным изменениям кинетики всего процесса фторирования.

Подводя итог обсуждению экспериментальных результатов исследования разреженных низкотемпературных пламен атомарного и молекулярного фтора, важно отметить два момента, выяснение которых, возможно, существенно дополнит сложившиеся представления о механизме фторирования метана и его фторпроизводных:

1) в рамках рассмотренных представлений остается совершенно неясным, каким именно путем из бирадикалов СНФ появляется частица СН;

2) неясно, к чему в кинетическом аспекте сводится роль «горячих» атомов F в условиях низких давлений. Ответ на вопрос в большей степени зависит от точности знания распределения энергии между степенями свободы продуктов реакции (2) и энергетики различных каналов реакции «горячих» атомов с молекулами углеводородов.

Поступила в редакцию
11/XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Г. Федотов, О. М. Саркисов, В. И. Веденеев. ФГВ, 1977, 13, 1, 33.
2. G. Vlasak a. o. J. Chem. Phys., 1974, 60, 9, 3709.
3. В. А. Надточенко, Н. Г. Федотов и др. Докл. АН СССР, 1978, 238, 6, 1391.
4. В. И. Веденеев, А. В. Парийская. Кинетика и катализ, 1976, 14, 1365.
5. L. L. Danylewusch, R. W. Nickolls. Proc. Roy. Soc. (London), 1974, A339, 197.
6. S. J. Agneld a. o. Can. J. of Chem., 1975, 53, 16, 2419.
7. В. И. Веденеев и др. Изв. АН СССР, сер. химическая, 1974, 5, 1044.