

СПЕКТРЫ ПЛАМЕН CH_4 , CH_3F , CH_2F_2 И CD_4 С ФТОРОМ ПРИ НИЗКОМ ДАВЛЕНИИ

Н. Г. Федотов, О. М. Саркисов,
В. И. Веденеев

Спектры пламен, возникающих при смешивании потоков углеводорода и фтора при значительных давлениях, изучались в работах [1, 2], где было найдено, что излучение обусловлено образованием в высокотемпературной зоне горения молекул C_2 и CN независимо от выбора углеводорода. Такой же спектр был получен в [3], где изучалась люминесценция вспышек, развивающихся в статических (близких к адиабатическим) условиях при смешивании фтора с CH_4 и CH_2F_2 при давлениях $1 \div 2$ торр.

Свечение, однако, наблюдается и при изотермическом проведении реакций фторирования при давлениях меньше 1 торр и температурах вплоть до 100°C , когда образование молекул C_2 и CN представляется маловероятным. В работе [4] приведены спектры таких пламен при фторировании метана в струевых условиях в видимой и ИК-областях. Было найдено, что в области $1 \div 3$ мкм основными излучающими частицами являются молекулы HF ($v=1,2$). Спектр в видимой области идентифицирован не был.

В [5] изучалось свечение пламен фторирования целого ряда соединений и также было отмечено, что спектр пламени $\text{F}_2 + \text{CH}_4$ при низких давлениях содержит широкие молекулярные полосы (к сожалению, авторы не приводят спектров). Квантовый выход видимого свечения этого пламени, определенный как отношение числа излученных фотонов к числу прореагировавших молекул углеводорода, как найдено в [5], существенно зависит от условий эксперимента, и при давлениях ~ 1 торр может составлять $10^{-3} \div 10^{-4}$. При этом излучение CN составляет лишь 0,1% этой величины, а C_2 не фиксируется.

В настоящей работе предпринята попытка дальнейшего изучения спектров свечения, возникающих при фторировании метана и его производных в условиях низкого давления.

Эксперименты выполнены на струевой вакуумной установке. Реактор — стеклянный цилиндр высотой 20 и диаметром 30 мм с кварцевыми окнами. Реагенты в сосуд подавались по концентрическим трубкам. Срез внешней трубки, по которой поступал углеводород, находился на боковой поверхности сосуда. Срез внутренней трубки, по которой поступал F_2 , располагался вблизи центра реактора. Давление в струе измерялось индуктивным датчиком, расположенным вблизи реактора, который обеспечивал точность не хуже 0,02 торр.

Вплотную к кварцевым окнам реактора примыкали плоские зеркала. Одно из зеркал имело вертикальную щель шириной 1,5 мм, которая совмещалась со щелью спектрографа ИСП-51. Применение такой системы зеркал улучшало использование света в $5 \div 10$ раз (в зависимости от геометрических размеров пламени), что определялось с помощью фотоумножителя, который можно было установить в фокальной плоскости камерного объектива спектрографа. Фотоумножитель использовался также для юстировки реактора с зеркалами и выбора оптимального режима горения. Для достижения значительной светосилы спектральной установки была использована камера с $F=120$ мм. Спектр регистрировался аэрофотопленкой (тип 13) с чувствительностью до 2000 ед. ГОСТа.

Применение такой спектральной установки позволяло фиксировать спектры изучавшихся пламен за время экспозиции ~ 1 ч при ширине раскрытия щели спектрографа $80 \div 100$ мкм; спектральное разрешение

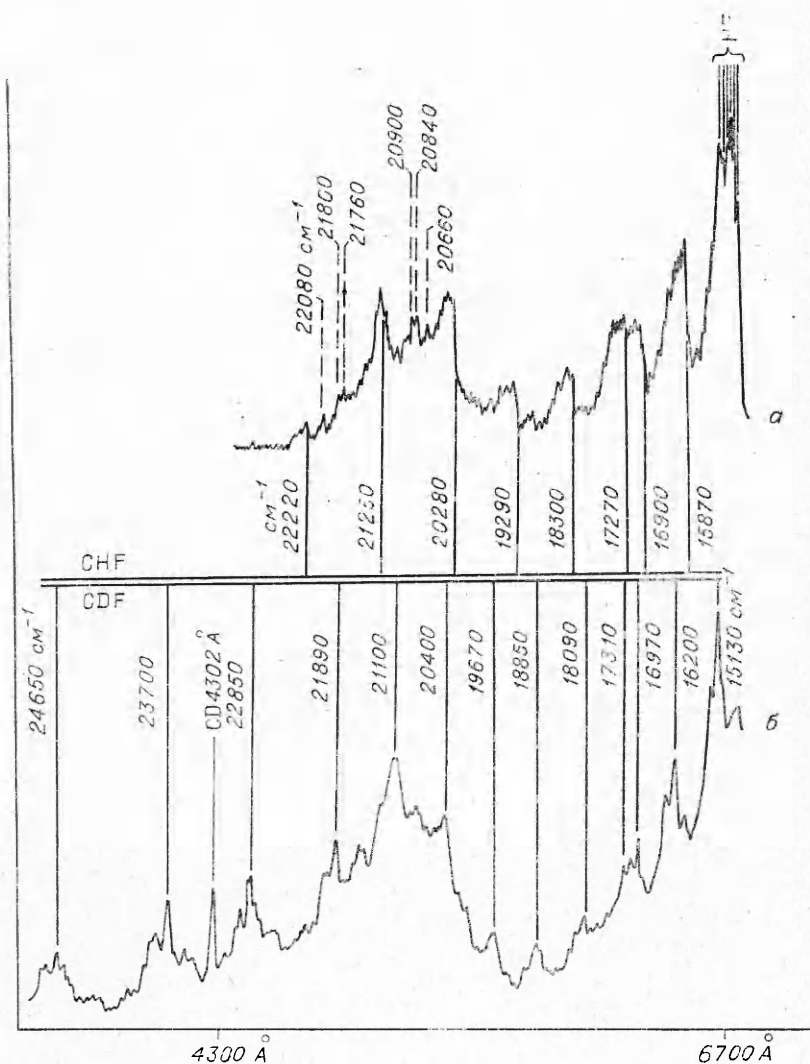


Рис. 1. Фотограмма спектров пламени $\text{CH}_4 + \text{F}_2$ (а) и $\text{CD}_4 + \text{F}_2$ (б).

при этом составляло $20 \div 40 \text{ см}^{-1}$. Фотометрирование спектров проводилось на двухлучевом микрофотометре ИФО-451. Длины волн кантов полос измерялись на компараторе ИЗА-2а.

Микрофотограмма спектра стационарного пламени, возникающего в реакторе при давлении F_2 0,4 торр, давлении метана 0,2 торр и скорости струи 50 см/с в среднем сечении реактора, представлена на рис. 1, а. Такой же вид имеет и спектр пламени $\text{CH}_3\text{F} + \text{F}_2$, полученный в аналогичных условиях. Следует отметить, что квантовый выход этого пламени в условиях избытка углеводорода в несколько раз выше, чем при фторировании метана. При фторировании дифторметана в аналогичных условиях в видимой части спектра наблюдаются только слабые полосы C_2 и CN .

В идентичных условиях квантовый выход пламени $\text{F}_2 + \text{CD}_4$ более чем в 10 раз меньше, чем пламени недеутерированного метана, поэтому спектр, представленный на рис. 1, б, удалось получить $p_{\text{F}_2} = 0,8$ торр, $p_{\text{CD}_4} = 0,2$ торр, $p_{\text{ат}} = 1$ торр. Такой изотопный эффект в свечении этих пламен был подтвержден в специальных опытах, где кинетика фторирования CH_4 и CD_4 изучалась одновременно по интенсивности свечения

с помощью ФЭУ-79 и по скорости тепловыделения нихром-константановой термопарой. Скорости тепловыделения в смесях CH_4 и CD_4 со фтором отличались несущественно, а интегральная интенсивность излучения для CH_4 оказалась в $15 \div 20$ раз выше.

Увеличение подачи фтора приводит к росту скорости реакции, реактор заметно разогревается, во всех изучавшихся спектрах появляются полосы молекул C_2 и $\text{CH}(\text{CD})$, которые с дальнейшим ростом температуры пламени становятся сначала доминирующими, а затем и единственными фиксируемыми в спектре пламени полосами.

В спектре пламени $\text{CH}_4 + \text{F}_2$ (см. рис. 1, а) выделяется полоса в красной части, обусловленная переходом $\text{HF}(v=4) \rightarrow \text{HF}(v=0)$, с не полностью разрешенной вращательной структурой Р-ветви и R-ветвью, образующей кант при $\nu = 14950 \text{ см}^{-1}$. Это одна из наиболее ярких полос в видимой области спектра пламени фтора с водородом [6].

В остальном вид спектра определяется наличием серии оттененных в фиолетовую сторону полос с интервалом около 1000 см^{-1} , первая из которых имеет кант при 17270 см^{-1} . Структура спектра пламени $\text{CD}_4 + \text{F}_2$ существенно сложнее, однако и в этом случае вид спектра определяется последовательностью примерно эквидистантных широких полос с интервалом $700 \div 800 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 1, б). Такое изменение всех интервалов спектра при изотопном замещении позволяет предположить, что излучает водородсодержащая молекула. Величина интервала около 1000 см^{-1} , очевидно, характеризует частоту деформационного колебания, так как валентное колебание связи $\text{C}-\text{H}$ должно было бы иметь большую частоту, а колебания неводородных связей, как, например, $\text{C}-\text{F}$, не должны были бы столь сильно менять свои частоты при изотопном замещении. Спектры такого типа, состоящие из прогрессии по деформационному колебанию, характерны для электронных переходов в изогнутых трехатомных молекулах, сильно меняющих деформационный угол при переходе [7]. Такими молекулами в нашем случае могут являться $\text{CHF}(\text{CH}_4 + \text{F}_2)$ или $\text{CDF}(\text{CD}_4 + \text{F}_2)$.

Спектр поглощения в видимой области молекулы CHF был изучен в [8], где наблюдалась прогрессия полос, оттененных в фиолетовую сторону, с интервалом около 1000 см^{-1} . Авторы [8] приводят значения частот деформационного колебания $\nu_2 = 1021,3 \text{ см}^{-1}$ в возбужденном и $\nu_2 = 1403,2 \text{ см}^{-1}$ в основном электронном состояниях. Сопоставление частоты всех кантов полос прогрессии по данным работы [8] с измеренными в настоящей работе показывает, что расхождение не превышает 20 см^{-1} (табл. 1). С точностью до 20 см^{-1} грубая структура полосы с кантом 17270 см^{-1} также совпала с К-структурой перехода $000-000$ по данным [8].

Кроме полос, наблюдаемых в поглощении, в спектре испускания должны содержаться интенсивные полосы, соответствующие переходам

Т а б л и ц а 1

Канты основных полос спектра пламени $\text{F}_2 + \text{CH}_4$

Длина волны, Å	Волновое число, см^{-1}		Переход	Длина волны, Å	Волновое число, см^{-1}		Переход
	наст. работа	по [8]			наст. работа	по [8]	
6300	15 870	—	000—010	5190	19 290	19 291	020—000
5920	16 900	—	010—010	4930	20 280	20 282	030—000
5790	17 270	17 277	000—000	4710	21 250	21 250	040—000
5470	18 300	18 298	010—000	4500	22 220	22 220	050—000

в колебательно-возбужденные состояния основного электронного уровня радикала СНF. Так, воспользовавшись значениями частот ν_2 и ν_2'' , нетрудно идентифицировать полосы с кантами 15870 см^{-1} и 16900 см^{-1} , разница волновых чисел которых 1030 см^{-1} , что близко к значению частоты ν_2 . Расстояние от канта полосы 000—000 до канта 15870 см^{-1} составляет 1400 см^{-1} , а до канта 16900 см^{-1} — 370 см^{-1} . Первая из этих величин практически равна частоте ν_2'' , а вторая — $\nu_2 - \nu_2''$. Это позволяет соотнести полосу с кантом 15870 см^{-1} с переходом 000—010, а полосу с кантом 16900 см^{-1} — с переходом 010—010. Таким образом, проведенный анализ наиболее интенсивных полос не оставляет сомнений в том, что спектр обусловлен излучением электронно-возбужденного радикала СНF.

В спектре имеется еще несколько полос с существенно меньшей интенсивностью с кантами при 20660, 20840, 20900, 21760, 21800 и 22080 см^{-1} . Эти полосы не удается интерпретировать, пользуясь только частотами ν_2 и ν_2'' . В то же время, приняв для частоты антисимметричного колебания ν_3 вполне разумное значение около 900 см^{-1} , возможно соотнести эти полосы с переходами соответственно 041—010, 050—010, 051—011, 051—010, 052—011, 041—000.

Канты спектра радикала CDF приведены в табл. 2. В литературе отсутствуют данные о частотах колебаний CDF, а некоторая нерегулярность в распределении интенсивности полос и интервалов между ними крайне затрудняет анализ структуры полученного спектра. Поэтому была сделана попытка получить оценочные данные о частотах, исходя из самых общих предположений. На рис. 2 представлено распределение раз-

Т а б л и ц а 2

Спектр пламени $\text{F}_2 + \text{CD}_4$

Длина волны, Å	Волновое число, см^{-1}	Интенсивность	Номер полосы	Длина волны, Å	Волновое число, см^{-1}	Интенсивность	Номер полосы
6601	15 130	с	1	4600	21 750	о	—
6508	15 380	м	2	4570	21 890	с	9
6267	15 950	о		4543	22 000	м	
6168	16 200	с		4506	22 200	о	—
6145	16 290	о		4489	22 270	о	—
6076	16 460	о		4472	22 350	о	—
5895	16 970	с	3	4422	22 600	о	—
5831	17 150	о		4376	22 850	с	10
5780	17 310	о		4372	22 890	м	
5614	17 800	о	4	4352	22 960	с	
5532	18 090	с		4348	23 010	м	11
5463	18 300	о	5	4271	23 400	о	
5302	18 850	м		4261	23 440	о	
5120	19 530	о	6	4225	23 660	м	
5085	19 670	с		4219	23 700	с	
4982	20 080	о	—	4201	23 790	с	
4901	20 400	с	7	4195	23 820	м	12
4806	20 810	м	—	4157	24 020	о	
4740	21 100	м	8	4056	24 650	м	
4626	21 600	о	—	4030	24 790	м	

П р и м е ч а н и е. Обозначение интенсивности: с — сильная, м — средняя, о — малая.

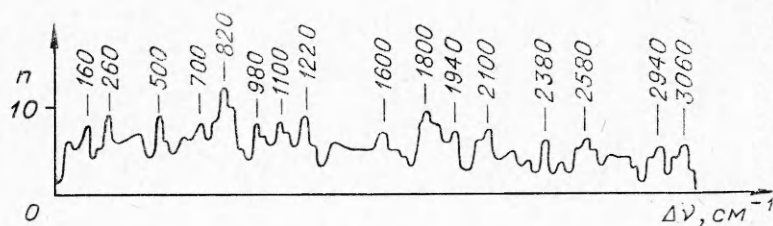


Рис. 2. Распределение разностей волновых чисел спектра пламени $\text{CD}_4 + \text{F}_2$.

ностей волновых чисел $\Delta\nu$ кантов спектра. По оси ординат отложено число значений в интервале 40 см^{-1} (n). Разности волновых чисел были ограничены значением 3120 см^{-1} , которое заведомо больше частоты любого колебания радикала CDF.

Наиболее часто встречающиеся в спектре разности (именно они должны характеризовать основные частоты CDF и их простейшие комбинации) удастся интерпретировать, как комбинации трех частот. Так (см. рис. 2) разности 1600 и 2380 см^{-1} приблизительно кратны разности 820 , которой отвечает максимальный пик распределения. Далее: $1100 - 820 \cong 260$; $1100 + 820 \cong 1940$; $2 \times 820 - 1100 \cong 500$; а также $980 - 820 = 160$; $980 + 820 = 1800$; $980 + 1100 \cong 2100$; $2 \times 980 + 1100 = 3060$; $2 \times 820 + 980 \cong 2580$; $2 \times 1100 - 980 \cong 1220$ и, наконец, $980 + 1100 + 820 \cong 2940$; $980 + 820 - 1100 = 700$. Таким образом, удастся выделить частоты 820 , 1100 и 980 см^{-1} (заметим, что в спектре CHF также проявились три частоты). Разумно принять, что значение 820 см^{-1} характеризует колебание ν_2 , 1100 см^{-1} — колебание ν_2'' , а 980 см^{-1} относится к колебанию ν_3 .

Изотопный сдвиг полосы $000-000$ с точностью до незначительных поправок определяется половиной разности изменений частоты деформационного колебания при электронном переходе у CHF и CDF, так как именно эта частота резко меняется при электронном переходе, а изменения других частот незначительны (см. [7]). Это позволяет сделать вывод о том, что полоса $000-000$ радикала CDF должна быть сдвинута в фиолетовую сторону относительно соответствующей полосы радикала CHF, так как частота колебания ν_2 в основном состоянии выше, чем в электронно-возбужденном. В спектре CDF полоса с кантом 17310 см^{-1} является ближайшей к $000-000$ — полосе HCF с фиолетовой стороны. Приняв приведенные выше значения частот ν_2' и ν_2'' радикала CDF, можно рассчитать величину изотопного сдвига и получить значение около 50 см^{-1} , что практически совпадает с величиной $17310 - 17270 = 40 \text{ см}^{-1}$, определяемой из спектров.

Полученные экспериментальные результаты не позволяют указать конкретный механизм образования электронно-возбужденных радикалов CHF (CDF), обуславливающих свечение изучавшихся пламен. Однако факт совпадения спектров при фторировании CH_4 и CH_3F , большой квантовый выход при замене метана на CH_3F и отсутствие полос CHF в спектре пламени $\text{F}_2 + \text{CH}_2\text{F}_2$ указывают, что радикалы HCF с избыточной энергией до 70 ккал/моль образуются при фторировании фтористого метила. Существенная роль в механизме их образования принадлежит, по-видимому, процессам с участием высоковозбужденных молекул, образующихся в экзотермических реакциях типа $R + \text{F}_2 = \text{RF}^* + \text{F}$. Резкое различие квантовых выходов свечения при практически одинаковой скорости фторирования CH_4 и CD_4 позволяет предполагать, что в образовании электронно-возбужденных радикалов CHF и CDF существенны такие процессы, как резонансный электронно-колебательный обмен или внутримолекулярная конверсия.

В заключение авторы выражают глубокую признательность В. А. Надточенко, С. Г. Ческис, В. М. Заманскому и всем другим, кто помогал при проведении экспериментов, при обсуждении и подготовке этой работы.

Институт химической физики
АН СССР, Москва

Поступила в редакцию
9 /IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. D. A. Durie. Proc. Roy. Soc., 1952, A, 211, 110.
2. G. Skirrow, H. G. Wolfhard. Proc. Roy. Soc., 1955, A, 232, 78.
3. Н. Г. Федотов, В. И. Веденеев, О. М. Саркисов. Докл. АН СССР, 1973, 208, 2, 401.
4. Н. Г. Федотов, О. М. Саркисов, В. И. Веденеев. Химия высоких энергий, 1975, 9, 17.
5. G. Black, M. Luria a. o. J. Chem. Phys., 1974, 60, 9, 3709.
6. D. E. Mann, B. A. Thrush a. o. J. Chem. Phys., 1961, 34, 2, 420.
7. Г. Герцберг. Спектры и строение простых свободных радикалов. М., «Мир», 1974.
8. A. J. Merer, D. N. Travis. Canad. J. of Physics, 1966, 44, 1541.

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГАЗОВЗВЕСИ ЧАСТИЦ БОРА

А. Н. Золотко, Л. А. Клячко, К. М. Копейка,
Д. И. Полищук, В. Г. Шевчук

Теоретически вопрос о воспламенении газовзвеси частиц при гетерогенной реакции на их поверхности исследован в работах [1—3]. Применительно к частицам металлов эта задача проанализирована в [4, 5]. Экспериментально воспламенение газовзвесей частиц изучено в значительно меньшей степени [6—8]. Настоящая работа посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию процессов воспламенения совокупности частиц бора в кислородсодержащих средах.

Как было показано в работе [9], особенности воспламенения одиночных частиц бора обусловлены прежде всего соотношением между скоростью образования и скоростью испарения окиси бора, и должны учитываться в расчетных схемах воспламенения совокупности частиц бора. Рассмотрим случай, когда газовзвесь создается путем мгновенного ввода порошка бора в равномерно прогретый реакционный сосуд. Будем пользоваться приближением двухтемпературной среды, которое оправдано в случае, когда относительная массовая концентрация частиц $\eta < 0,5^1$. Предполагаем, что температура газа одинакова по всему объему, а частицы бора имеют одинаковый размер r_c и температуру T_h и равномерно распределены в сосуде, температура стенок которого T_c остается неизменной.

Введем следующие предположения [9]:

- 1) градиент температуры по радиусу сферической частицы отсутствует;
- 2) в течение всего предвоспламенительного периода частицы покрыты жидкой окисной пленкой, толщина которой h мала по сравнению с радиусом частицы;

¹ $\eta = m/(m + \rho_g)$ — отношение массы частиц к полной массе взвеси в единице объема (ρ_g — плотность газа).