

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ПОЛЕЙ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.141+539.196+621.039.335+564.28.02

ИНФРАКРАСНАЯ МНОГОФОТОННАЯ ДИССОЦИАЦИЯ МЕТИЛТРИФТОРСИЛАНА

© 2006 г. П. В. Кошляков, Е. Н. Чесноков, С. Р. Горелик, В. Г. Киселев, А. К. Петров

Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск

Поступила в редакцию 22.02.2005

Изучалась инфракрасная многофотонная диссоциация (ИК МФД) молекулы SiF_3CH_3 под действием излучения импульсного ТЕА- CO_2 -лазера. Экспериментально исследованы основные характеристики процесса. Проанализирован состав продуктов диссоциации, сделан вывод о том, что основным каналом диссоциации является разрыв связи Si–C. Показана возможность проведения селективной по изотопам кремния ИК МФД.

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в мире растет интерес к материалам из изотопически чистого кремния, и связан он с перспективами применения таких материалов в полупроводниковой технологии. Так, например, в работах [1, 2] было показано, что теплопроводность монокристаллов из ^{28}Si значительно выше, чем теплопроводность монокристаллов с естественным изотопным составом. Этот факт может уже сейчас использоваться в полупроводниковой технологии, особенно при создании новых мощных процессоров.

Селективные по изотопам кремния реакции, индуцированные излучением инфракрасных лазеров, изучались в ряде работ [3–8]. Лучшие результаты были достигнуты при многофотонной диссоциации гексафтордисилана. В работах [5, 6] сообщается об инфракрасной многофотонной диссоциации (ИК МФД) молекул Si_2F_6 под действием излучения CO_2 -лазера, протекающей с большой вероятностью диссоциации и высокой изотопной селективностью. Высокий выход диссоциации достигался при умеренных плотностях потока энергии лазерного излучения – менее 1 Дж/см². Продуктами диссоциации являются стабильная молекула SiF_4 и малоактивный радикал SiF_2 . Изотопный состав образовавшегося SiF_4 изменялся в зависимости от длины волны излучения CO_2 -лазера. Максимальное содержание ^{30}Si в SiF_4 составляло около 50%, а ^{29}Si – около 12%. В работах [3–8] было продемонстрировано, что селективная ИК МФД Si_2F_6 может быть основой для технологического процесса лазерного разделения изотопов кремния. Производительность этого процесса – несколько грамм в час продуктов диссоциации, обогащенных по ^{30}Si до 33%. В работе [8] сообщается об ИК МФД Si_2F_6 под действием лазера на свободных электронах.

Хотя в этих работах были получены высокие значения изотопной селективности, нельзя быть

уверенным в том, что Si_2F_6 есть наилучший объект для лазерного разделения изотопов кремния. Молекула Si_2F_6 содержит два атома кремния, и редкие изотопы кремния присутствуют главным образом в виде смешанных молекул $^{28}\text{Si}-^{29}\text{Si}$, $^{28}\text{Si}-^{30}\text{Si}$. Это ограничивает максимальный изотопный эффект, потому что при возбуждении смешанных молекул ^{28}Si будет переходить в продукты диссоциации наравне с редким изотопом. Следует отметить, что в работах [6, 7] этот предел для величины изотопного эффекта по ^{30}Si фактически был достигнут. Кроме того, изотопный сдвиг частоты молекулярных колебаний в смешанных молекулах должен быть меньше, чем в изотопически чистых. Эти обстоятельства делают актуальной задачу поиска молекул, содержащих один атом кремния, и столь же эффективных, с точки зрения МФД, как и Si_2F_6 .

Ранее нами исследовалась многофотонная диссоциация SiH_2F_2 [9] под действием импульсного CO_2 -лазера, и МД $\text{SiF}_3\text{C}_6\text{H}_5$ [10] под действием лазера на свободных электронах. В настоящей работе мы исследуем характеристики многофотонного поглощения и диссоциации молекулы SiF_3CH_3 под действием излучения CO_2 -лазера.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТЫ

В работе использовался импульсный ТЕА- CO_2 -лазер, перестраиваемый по вращательным линиям, с максимальной энергией импульса, равный 5 Дж. С помощью диафрагмы диаметром 1 см, установленной перед входным окном реакционной кюветы, выделялась центральная часть пучка. Для сильного ослабления лазерного луча использовались плоскопараллельные пластинки из CaF_2 . Плавное изменение входящей энергии осуществлялось с помощью поляризатора, состоящего из двух плоскопараллельных пластинок из KRS, установленных под углом Брюстера. Пово-

ротом поляризатора можно было плавно регулировать энергию лазерных импульсов. Измерение энергии лазерного излучения перед кюветой и на выходе из нее проводилось с помощью измерителя излучения ИМО2-Н. Для некоторых экспериментов по изотопоселективной МФД луч лазера фокусировался линзой с фокусом, равным 25 см.

Эксперименты проводились в цилиндрической стеклянной кювете диаметром 3 см и длиной 42 см с окнами из NaCl, постоянно соединенной с ионным источником масс-спектрометра через отверстие в стеклянной диафрагме размером 20 мкм, через которое содержащаяся в кювете газовая смесь непрерывно поступала в масс-спектрометр для анализа.

Метилтрифторсилан был синтезирован в реакции SiCl_3CH_3 с трехфтористой сурьмой [11]. Его очистка производилась с помощью изготовленной в лаборатории колонки для низкотемпературной ректификации.

В литературе отсутствует информация о масс-спектрах фторсиланов $\text{SiH}_n\text{F}_{4-n}$. Поэтому в настоящей работе были синтезированы такие соединения и измерены их масс-спектры. В табл. 1 приведены характерные линии масс-спектров фторсиланов $\text{SiH}_n\text{F}_{4-n}$, а также масс-спектров SiF_3CH_3 .

Газообразными продуктами МФД SiF_3CH_3 были SiF_4 , SiF_3H , C_2H_6 , C_2H_4 , CH_4 . Количественный анализ затруднялся тем обстоятельством, что у всех кремнийсодержащих соединений, которые входили в состав анализируемой смеси, наиболее интенсивной линией в масс-спектре является линия с $m/e = 85$ (SiF_3^+). Линией материнского иона $\text{SiF}_3\text{CH}_3^+$ с $m/e = 100$ пользоваться было невозможно из-за большого вклада ионов Hg^{2+} в фоне масс-спектрометра. Поэтому содержание неизрасходованного в реакции SiF_3CH_3 определялось по линии $m/e = 81$ ($\text{SiF}_2\text{CH}_2^+$). Для определения изотопного состава SiF_3CH_3 использовались линии с $m/e = 82$ (^{29}Si) и $m/e = 83$ (^{30}Si). Содержание SiF_4 в продуктах МФД определялось по его относительно слабой материнской линии с $m/e = 104$. Содержание SiF_3H определялось по линии $m/e = 67$ (SiF_2H^+) с учетом незначительного вклада от SiF_3CH_3 . Отсутствие в масс-спектре линии с $m/e = 49$ указывало на то, что линия с $m/e = 67$ не может принадлежать SiF_2H_2 . Относительная чувствительность к SiF_3H считалась такой же, как и к SiF_4 .

Содержание углеводородов C_2H_6 , C_2H_4 , CH_4 определялось по линиям с $m/e = 30$, 27, 26, 25, 16 с использованием имеющихся в литературе масс-спектров.

Инфракрасные спектры были измерены с помощью инфракрасного фурье-спектрометра (Vector 22 производства фирмы "Bruker") с разрешени-

Таблица 1. Характерные линии масс-спектров некоторых соединений кремния и их интенсивности (энергия ионизирующих электронов – 70 эВ)

m/e	SiH_3F	SiH_2F_2	SiHF_3	SiF_4	SiF_3CH_3
26	–	–	–	–	0.75
27	–	–	–	–	0.75
28	–	–	–	–	4.34
29	–	3	–	–	0.5
30	<1.5	1.9	–	–	0
31	18	–	–	–	0
32	–	–	–	–	–
33	–	–	–	–	12.11
44	–	–	–	–	6.45
47	21	13	9.5	1.78	17.76
48	66	3.9	–	–	–
49	100	74.4	–	–	–
50	6.3	3.6	–	–	–
51	3	2	–	–	–
66	–	18.7	7.8	–	2.83
67	–	100	88	–	1.43
68	–	5.5	4.2	–	–
69	–	3	2.3	–	–
77	–	–	–	–	–
78	–	–	–	–	–
79	–	–	–	–	0.34
80	–	–	–	–	13.38
81	–	–	–	–	28.75
82	–	–	–	–	1.91
83	–	–	–	–	0.94
85	–	–	100	100	100
86	–	–	4.6	4.87	4.78
87	–	–	2.3	3.22	3.17
96	–	–	–	–	–
97	–	–	–	–	–
100	–	–	–	–	18.58
104	–	–	–	2.29	–

Примечание. Для SiF_4 и SiF_3CH_3 относительные чувствительности S_{Ar} по линии аргона ($m/e = 40$) равны соответственно 0.712 и 0.68.

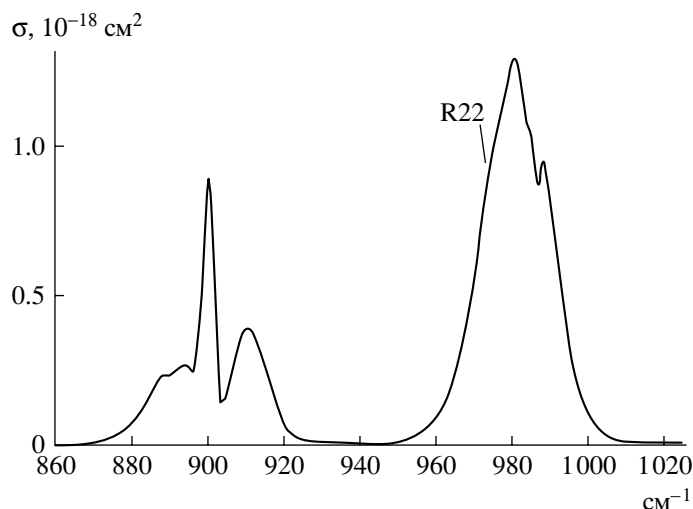


Рис. 1. Инфракрасный-спектр SiF_3CH_3 в области валентных Si–F-колебаний. Давление SiF_3CH_3 – 3 Торр, длина кюветы – 18 см.

ем в 1 см^{-1} . Все квантовохимические расчеты проводились с помощью программы Gaussian 98 [12]. Геометрические параметры основных состояний реагентов, продуктов и промежуточных продуктов были оптимизированы по методу B3LYP [13, 14] с базисом 6-31G(p,d). Такая же процедура использовалась для расчетов ИК-спектра. Энтальпии первичных реакций диссоциации SiF_3CH_3 были рассчитаны методом B3LYP/6-311G(p,d), а также с использованием более точной процедуры G2 [15].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Общая характеристика ИК МФД CH_3SiF_3 . Сравнение с другими кремнийсодержащими молекулами

В спектральном диапазоне вблизи 10 мкм молекула CH_3SiF_3 имеет две интенсивные полосы поглощения, соответствующие валентным Si–F-колебаниям. На рис. 1 приведен участок линейного ИК-спектра CH_3SiF_3 , зарегистрированный с разрешением в 1 см^{-1} . Сечение поглощения в спектре вычислено, исходя из оптической плотности, длины кюветы и концентрации молекул SiF_3CH_3 . Полоса на 982 см^{-1} соответствует дважды вырожденному валентному Si–F-колебанию, полоса на 902 см^{-1} симметричному валентному Si–F-колебанию. Это отнесение подтверждается квантовохимическими расчетами. Полоса на 982 см^{-1} частично перекрывается 10R-ветвью CO_2 -лазера. Максимум поглощения в линейном спектре соответствует линии 10R30 (982.0955 см^{-1}) CO_2 -лазера. Большая часть измерений была проделана на линии 10R22 (977.2 см^{-1}).

На рис. 2 приведены результаты измерения поглощенной энергии в зависимости от плотности

энергии лазерного импульса при многофотонном возбуждении SiF_3CH_3 . Результаты представлены в виде среднего числа поглощенных квантов в расчете на одну молекулу SiF_3CH_3 . Для сравнения на этом же рисунке приведены имеющиеся в литературе аналогичные зависимости для других кремнийсодержащих молекул – Si_2F_6 [16], SiF_2H_2 [9] и $\text{SiF}_3\text{C}_6\text{H}_5$, которые изучены нами ранее. Для молекулы SiF_3CH_3 поглощенная энергия оказывается приблизительно пропорциональной энергии лазерного импульса. Наклон прямой, проведенной на рис. 2 через экспериментальные точки, соответствует сечению поглощения $1.1 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$, что близко к сечению поглощения в линейном спектре (рис. 1).

Данные, приведенные на рис. 2, показывают, что метилтрифторсилан способен поглощать много энергии, не насыщаясь. При умеренных плотностях лазерной энергии молекулы SiF_3CH_3 поглощают десятки лазерных квантов. По этому важному показателю SiF_3CH_3 почти вдвое превосходит фенилтрифторсилан и лишь немного уступает гексафтордисилану.

Другая важная для ИК МФД характеристика, по которой можно сравнить SiF_3CH_3 с другими молекулами, это вероятность диссоциации. На рис. 3 приведена зависимость вероятности диссоциации метилтрифторсилана от плотности энергии излучения. Штриховыми линиями показаны имеющиеся в литературе данные для других кремнийсодержащих соединений. Вероятность диссоциации SiF_3CH_3 становится измеряемой при плотностях энергии более 0.5 Дж/см^2 , а при $0.6\text{--}0.7 \text{ Дж/см}^2$ она составляет уже несколько процентов.

Сравнение с литературными данными показывает, что по этому параметру молекула SiF_3CH_3 превосходит все исследованные соединения, за

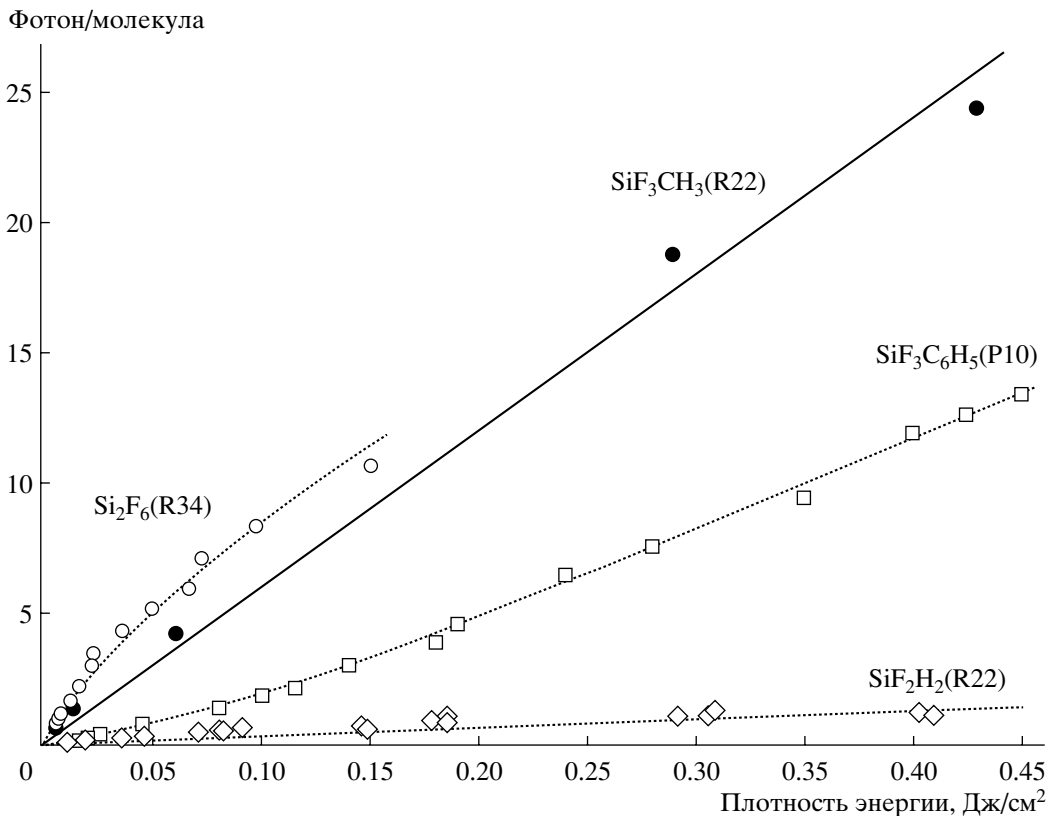


Рис. 2. Зависимость поглощенной молекулами SiF_3CH_3 энергии от плотности потока энергии лазерного импульса. Давление SiF_3CH_3 – около 0.5 Торр. Длина волны лазерного излучения – 977.2 см^{-1} (линия 10R22). Для сравнения приведены аналогичные зависимости для других кремнийсодержащих молекул [9, 16].

исключением Si_2F_6 . Причиной, по которой вероятность диссоциации SiF_3CH_3 превосходит вероятность диссоциации SiF_2H_2 , является отсутствие “узкого вращательного горла” при возбуждении SiF_3CH_3 . Для молекулы SiF_2H_2 , наоборот, эффект “узкого горла” определяет характер возбуждения – с лазерным излучением взаимодействует около 10% молекул [9].

Более высокая вероятность диссоциации SiF_3CH_3 по сравнению с $\text{SiF}_3\text{C}_6\text{H}_5$, по-видимому, связана с большим числом колебательных степеней свободы $\text{SiF}_3\text{C}_6\text{H}_5$. Оценки времени жизни колебательно-возбужденных молекул $\text{SiF}_3\text{C}_6\text{H}_5$ по теории РПКМ показывают, что достаточно быстрый распад происходит при возбуждении значительно выше порога диссоциации. Чтобы время жизни возбужденных молекул $\text{SiF}_3\text{C}_6\text{H}_5$ было меньше времени между столкновениями молекул при давлении 1 Торр, энергия возбужденных $\text{SiF}_3\text{C}_6\text{H}_5$ как минимум должна быть вдвое выше барьера диссоциации.

Очевидно, превосходство Si_2F_6 по этому параметру связано с низкой энергией диссоциации молекулы Si_2F_6 – 47 ккал/моль [17].

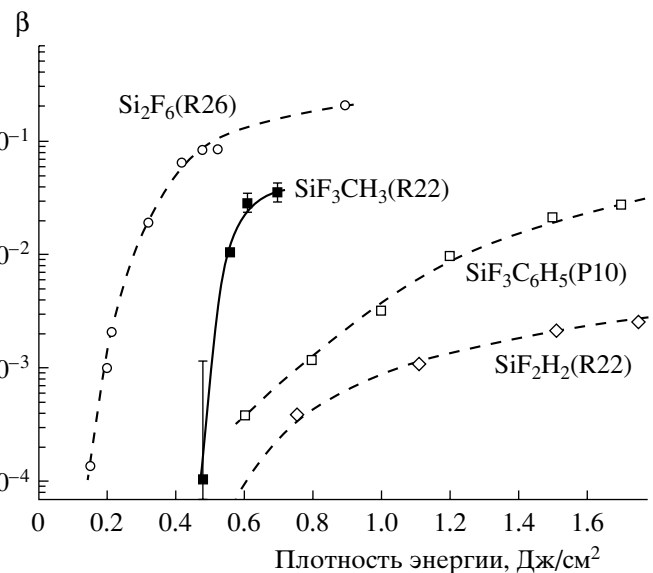


Рис. 3. Вероятность диссоциации молекул SiF_3CH_3 в зависимости от плотности потока энергии лазерного импульса. Давление SiF_3CH_3 около 0.5 Торр. Длина волны лазерного излучения 977.2 см^{-1} (линия 10R22). Для сравнения приведены аналогичные зависимости для других кремнийсодержащих молекул [9, 16].

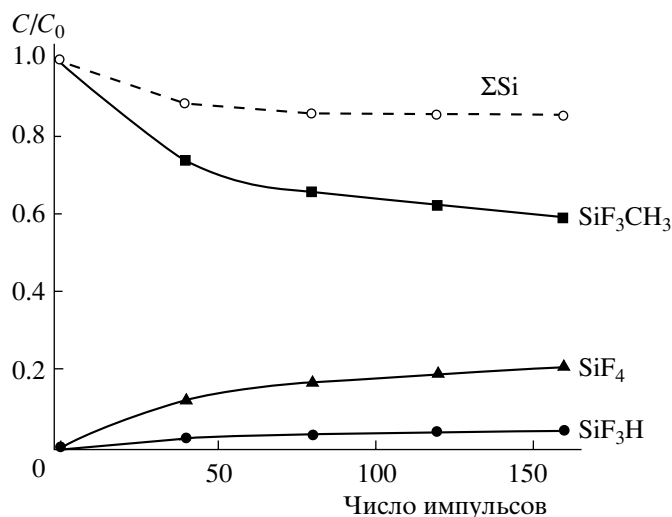


Рис. 4. Зависимость концентрации кремнийсодержащих соединений от количества лазерных импульсов. Начальное давление SiF_3CH_3 – около 0.5 Торр. Длина волны лазерного излучения – 977.2 см^{-1} (линия 10R22). Штриховая линия – баланс по кремнию.

3.2. Состав продуктов ИК МФД SiF_3CH_3 . Каналы диссоциации

Газообразными продуктами многофотонной диссоциации SiF_3CH_3 были SiF_4 , SiF_3H , углеводороды C_2H_6 , C_2H_4 , CH_4 и молекулярный водород H_2 . Состав газовой смеси в зависимости от числа лазерных импульсов приведен на рис. 4 и 5. На рис. 4 приведены концентрации газообразных кремнийсодержащих продуктов SiF_4 , SiF_3H и исходного вещества – SiF_3CH_3 . По мере увеличения числа лазерных импульсов концентрация исходного SiF_3CH_3 падает, а концентрации продуктов SiF_4 , SiF_3H нарастают. Штриховой линией показана суммарная концентрация кремнийсодержащих компонент газовой смеси. Видно, что суммарная концентрация по мере увеличения глубины реакции падает, что указывает на существование конденсированных (негазообразных) продуктов. Сопоставляя количество газообразных продуктов SiF_4 , SiF_3H с количеством израсходовавшегося SiF_3CH_3 , получаем, что в конденсированные продукты переходит около 40% кремния.

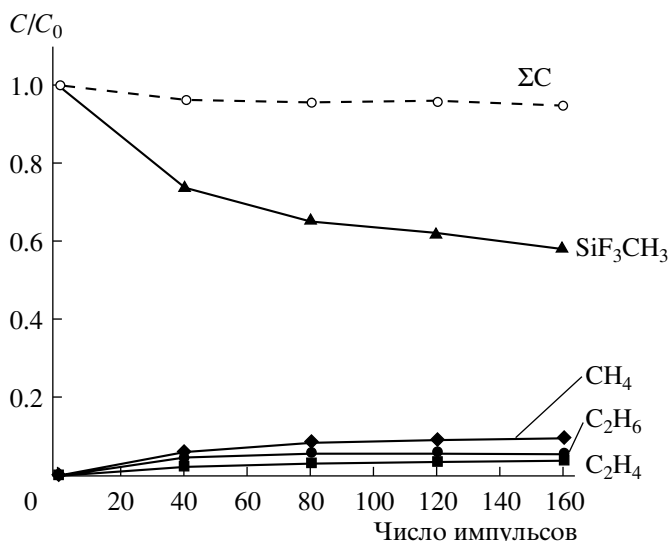


Рис. 5. Зависимость концентрации углеводородов от количества лазерных импульсов. Начальное давление SiF_3CH_3 – около 0.5 Торр. Длина волны лазерного излучения – 977.2 см^{-1} (линия 10R22). Штриховая линия – баланс по углероду.

На рис. 5 приведены концентрации углеродсодержащих компонент газовой смеси SiF_3CH_3 , C_2H_6 , C_2H_4 , CH_4 . Штриховая линия на рис. 5 показывает, что суммарная концентрация углеродсодержащих компонент практически не изменяется – расходование SiF_3CH_3 в реакции сопровождается эквивалентным увеличением концентрации C_2H_6 , C_2H_4 , CH_4 . Это означает, что конденсированные продукты практически не содержат углерода.

Были проведены квантовохимические расчеты энтальпии реакций распада SiF_3CH_3 по различным каналам. В табл. 2 приведены расчетные значения энтальпии (ΔH_{298}) реакций разрыва связей Si–C или C–H, а также реакции распада с перегруппировкой, в которой образуется стабильная молекула SiHF_3 и метилен в синглетном состоянии ($^1\text{CH}_2$). Видно, что самыми низкими по энергии каналами распада молекулы SiF_3CH_3 являются разрывы связей Si–C или C–H.

Можно полагать, что для первых двух каналов активационный барьер близок к энтальпии реакции $\Delta H_{298} \approx 104$ ккал/моль (метод G2). Для третьего канала он должен быть больше, чем энталь-

Таблица 2. Расчетные значения энтальпии реакций распада метилтрифторсилана при 298 К

№ п.п.	Реакция	ΔH_{298} , ккал/моль	
		B3LYP/6-311G(p,d)	G2
1	$\text{SiF}_3\text{CH}_3 \longrightarrow \text{SiF}_3 + \text{CH}_3$	98.1	104.1
2	$\text{SiF}_3\text{CH}_3 \longrightarrow \text{SiF}_3\text{CH}_2 + \text{H}$	101.5	104.4
3	$\text{SiF}_3\text{CH}_3 \longrightarrow \text{SiF}_3\text{H} + \text{CH}_2$	122.6	120.7

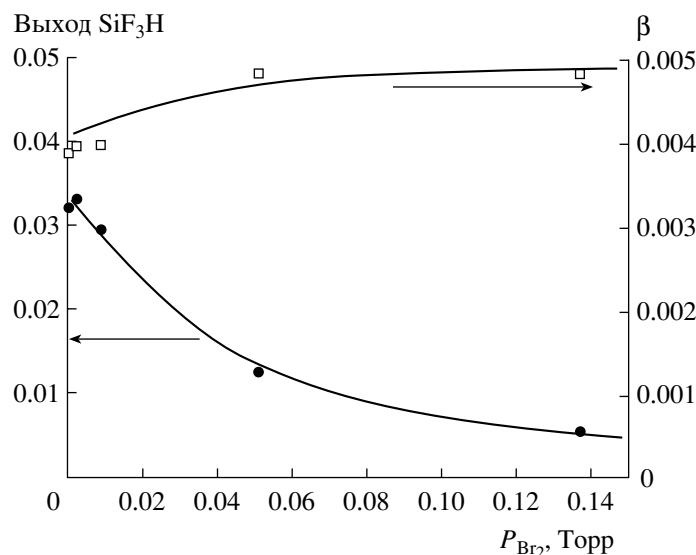
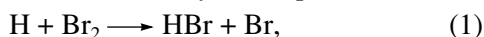


Рис. 6. Зависимость выхода SiF_3H и вероятности диссоциации от давления акцептора. Начальное давление SiF_3CH_3 — 0.1 Торр, линия R14.

пия реакции $\Delta H_{298} = 120.7$ ккал/моль (метод G2), и, следовательно, распад метилтрифторсилана по третьему пути маловероятен.

Присутствие в продуктах реакции небольших количеств SiF_3H , казалось бы, указывает на то, что часть возбужденных молекул SiF_3CH_3 все-таки распадается по третьему каналу. Однако SiF_3H может образоваться не только в результате распада SiF_3CH_3 , но и во вторичных реакциях радикала SiF_3 .

Для получения дополнительной информации о каналах распада SiF_3CH_3 были проведены эксперименты с добавками Br_2 в качестве акцептора радикалов. Молекулярный бром является очень хорошим акцептором для атомов водорода. Константа скорости соответствующей реакции:



равна $7.2 \cdot 10^{-11}$ см³/с [18]. Данных о константе скорости реакции

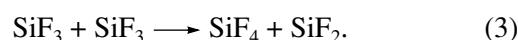


нет. Однако известно, что силильный радикал SiH_3 и его хлорсодержащие аналоги $SiCl_3$, $SiCl_2H$ реагируют с молекулярным бромом с высокой скоростью. Значения констант скоростей этих реакций лежат в интервале $(6-10.5) \cdot 10^{-11}$ см³/с [19]. Можно полагать, что константа скорости реакции (2) того же порядка.

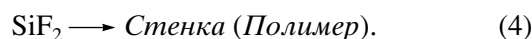
Было обнаружено, что добавки акцептора в интервале давлений 0–0.25 Торр практически не влияют на скорость расходования SiF_3CH_3 , но полностью изменяют состав продуктов. На рис. 6 приведена зависимость выхода SiF_3H от концентрации Br_2 . По мере увеличения концентрации молекулярного брома выход SiF_3H падает, при дав-

лении Br_2 более 0.15 Торр образование SiF_3H прекращается. При этом в продуктах реакции наблюдается SiF_3Br , количество которого примерно равно количеству прореагировавшего SiF_3CH_3 . Наблюдается и образование HBr , но его выход составлял $(6.1 \pm 2.4)\%$ от количества распавшегося SiF_3CH_3 .

Совокупность полученных экспериментальных результатов, как нам кажется, указывает на то, что основным каналом распада колебательно-возбужденных молекул SiF_3CH_3 является разрыв связи Si–C (первый канал, табл. 2). Канал с отщеплением атомов водорода не превышает 10%, о чем свидетельствует малый выход HBr в экспериментах с добавками Br_2 . Образование SiF_4 можно объяснить рекомбинацией радикала SiF_3 по реакции



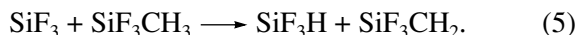
Известно, что частицы SiF_2 , образующиеся при этом, обладают малой реакционной способностью [20–24]. Они диффундируют к стенке, где образуют нелетучие высокомолекулярные соединения [5, 6].



Реакция (4) приводит к тому, что количество образовавшегося SiF_4 составляет только половину от количества радикалов SiF_3 , вступивших в реакцию (3).

Отсутствие SiF_3H в продуктах реакции при наличии в смеси акцептора радикалов означает, что трифторсилан образуется во вторичных реакциях радикалов, возникших при диссоциации SiF_3CH_3 . Наиболее естественной выглядит реакция отры-

ва атома водорода радикалом SiF_3 от молекулы SiF_3CH_3 :



Для того чтобы реакция (5) обеспечила превращение 10% исходного вещества в SiF_3H , 10% радикалов SiF_3 должны вступить в эту реакцию за время своей жизни. Время жизни радикалов определяется диффузией радикалов к стенке и их расходом в реакции (3). Время, за которое радикалы диффундируют к стенке, можно оценить по формуле [25]

$$\tau_{dif} = (0.173R)^2/D,$$

где D – коэффициент диффузии, $R = 1.5$ см – радиус кюветы. При давлении SiF_3CH_3 , равном 0.5 Торр, коэффициент диффузии можно оценить как $D = 100$ $\text{см}^2/\text{с}$, что дает $\tau_{dif} = 4 \cdot 10^{-3}$ с.

Характерное время расходования радикалов SiF_3 в реакции (3) можно оценить как $\tau_{rec} = 1/(2k_6[\text{SiF}_3]_0)$, где $[\text{SiF}_3]_0$ – начальная концентрация радикалов. Вероятность диссоциации под действием лазерного импульса составляет величину порядка 10^{-2} . При давлении 0.5 Торр соответствующая начальная концентрация радикалов составляет $[\text{SiF}_3]_0 = 10^{14}$ см^{-3} . Если для константы скорости реакции (3) положить характерное для реакций рекомбинации радикалов значение $k_6 = 10^{-11}$ $\text{см}^3/\text{с}$, то характерное время расходования радикалов в этой реакции можно оценить как 5×10^{-4} с. Это время примерно на порядок меньше, чем время диффузии к стенке.

Объяснить экспериментально наблюдаемое количество SiF_3H при столь малом времени жизни радикалов можно, предположив, что реакция (5) достаточно быстрая. Действительно, чтобы 10% радикалов SiF_3 успело вступить в реакцию (5), константа скорости этой реакции должна удовлетворять условию

$$k_8 > 0.1/(\tau_{rec}[\text{SiF}_3\text{CH}_3]) \approx 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}. \quad (6)$$

Однако, согласно расчетам методом G2, теплота реакции (5) положительна, хотя и мала ($\Delta H_{298} = 2.7$ ккал/моль). Чтобы удовлетворить условию (6) активационный барьер для реакции (5) должен быть не более, чем 3–5 ккал/моль, что практически равно ΔH_{298} . Это выглядит необычно, так как реакция отрыва атомов радикалами, как правило, имеют активационный барьер. По правилу Поляни–Семенова [26] активационный барьер для этой реакции должен быть около 10 ккал/моль, что приводит к величине $k_8 \approx 10^{-17}$ $\text{см}^3/\text{с}$.

Причиной необычно быстрого протекания реакции (5) может быть участие в ней колебательно-возбужденных молекул SiF_3CH_3 . Поскольку в экспериментальных условиях каждая молекула SiF_3CH_3 поглощает в среднем около 20 квантов лазерного излучения, большая часть молекул

SiF_3CH_3 оказывается колебательно-возбужденной. Реакция отрыва атома водорода от таких молекул может протекать с большей скоростью.

Среди углеродсодержащих продуктов диссоциации SiF_3CH_3 наибольшую концентрацию имеет CH_4 . Этот результат тоже является необычным. Наиболее вероятной реакцией, приводящей к образованию CH_4 , является отрыв атома водорода метильным радикалом от молекулы SiF_3CH_3 :



Однако образовавшиеся при диссоциации радикалы CH_3 заведомо должны вступать в реакции рекомбинации:



Рекомбинация радикалов CH_3 хорошо изучена [27]. Константа скорости реакции (8) при давлении 0.5 Торр, рассчитанная по интерполяционной формуле Трое [28] с параметрами, рекомендованными в [29], составляет $3 \cdot 10^{-11}$ $\text{см}^3/\text{с}$. При концентрации $[\text{CH}_3]_0 = 10^{14}$ см^{-3} это дает для времени жизни радикалов CH_3 следующую оценку: $\tau_{rec} = 1/(2k_{11}[\text{CH}_3]_0) \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$ с. Поэтому большое количество CH_4 может образоваться только в том случае, когда константа скорости реакции (10) достаточно велика:

$$k_{10} > 1/(\tau_{rec}[\text{SiF}_3\text{CH}_3]) \approx 4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}.$$

Из-за реакции (9) время жизни радикалов CH_3 должно быть еще короче, что, соответственно, приводит к еще большему значению k_{10} . С другой стороны, при комнатной температуре реакции отрыва водорода метильным радикалом по связи C–H имеют достаточно низкие значения констант скорости, 10^{-17} – 10^{-20} $\text{см}^3/\text{с}$ [30–34]. Это несоответствие тоже может быть объяснено участием в реакции колебательно-возбужденных молекул SiF_3CH_3 .

4. СЕЛЕКТИВНАЯ ПО ИЗОТОПАМ ДИССОЦИАЦИЯ SiF_3CH_3

Представляет интерес проведение селективной по изотопам кремния многофотонной диссоциации SiF_3CH_3 . Все эксперименты по изучению селективной по изотопам кремния ИК МФД молекулы SiF_3CH_3 проводились без добавок акцептора радикалов и инертного газа. Селективность определялась как отношение скоростей расходования молекул, содержащих различные изотопы кремния. На рис. 7 приведены примеры экспериментальных зависимостей концентрации различных изотопных молекул SiF_3CH_3 от числа лазерных импульсов. Концентрации изотопных молекул определялись по линиям с $m/e = 81, 82, 83$. Эти линии в масс-спектре SiF_3CH_3 соответствуют оско-

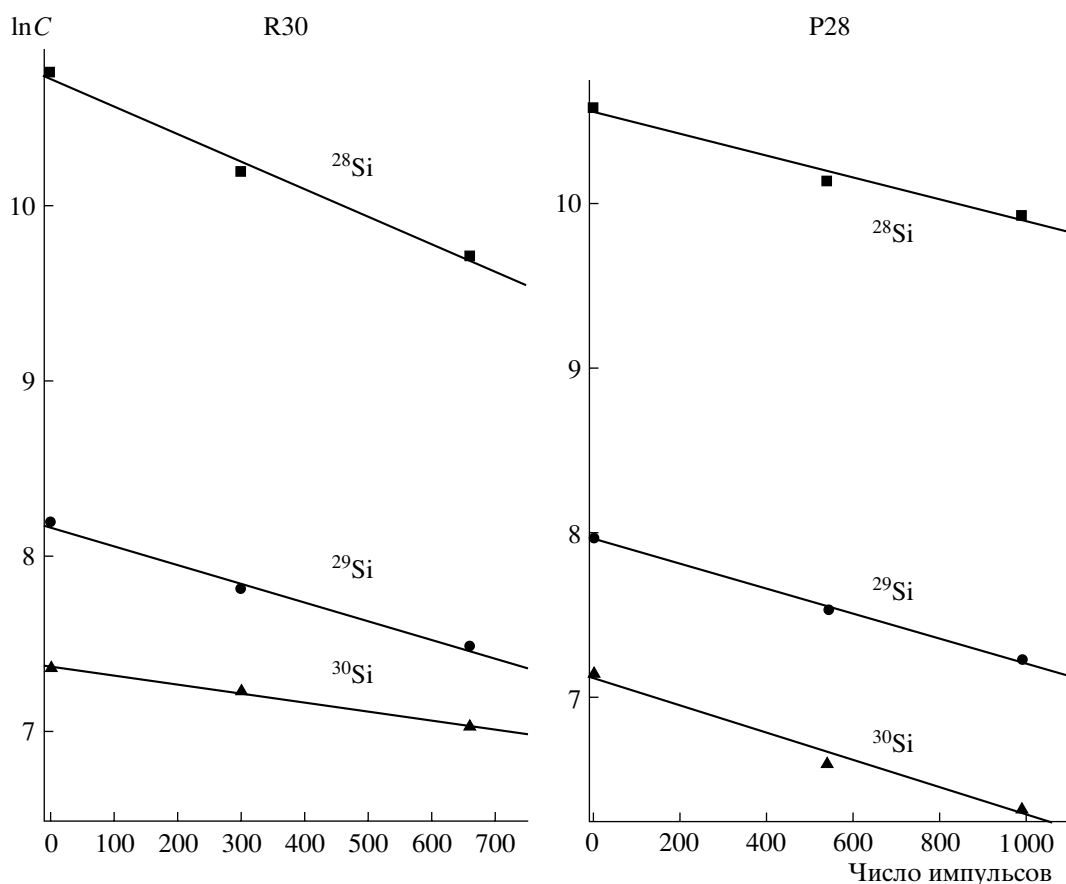


Рис. 7. Зависимости концентраций молекул SiF_3CH_3 , содержащих различные изотопы кремния, от числа лазерных импульсов. Слева – лазер работает в коротковолновой части рабочей области (982.10 см^{-1}), справа – в длинноволновой (936.81 см^{-1}).

лочному иону $\text{SiF}_3\text{CH}_2^+$, который отсутствует в продуктах диссоциации.

Скорость расходования молекул, содержащих различные изотопы, w_i , определялась из наклона прямой линии, проведенной в координатах $\ln C_i - N_{\text{pulses}}$. Селективность определялась как отношение скоростей расходования изотопных молекул:

$$\text{Sel}_{28/29} = w_{28}/w_{29}; \quad \text{Sel}_{28/30} = w_{28}/w_{30}.$$

На рис. 8 приведена зависимость селективностей по 29 и 30 изотопам кремния от частоты настройки CO_2 -лазера. Давление SiF_3CH_3 в этих экспериментах было около 0.3 Торр. При настройке лазера в область 10R-ветви ($970\text{--}985 \text{ см}^{-1}$) наблюдается более быстрое расходование молекул $^{28}\text{SiF}_3\text{CH}_3$, чем молекул, содержащих редкие изотопы ^{29}Si , ^{30}Si . По мере увеличения частоты лазерного излучения, селективность возрастает и достигает примерно 3 на линии 10R30 (982.09 см^{-1}). При дальнейшем увеличении частоты лазерного излучения уменьшается скорость диссоциации, что связано как с уменьшением энергии лазерного импульса, так и с уменьшением поглощенной энергии.

Более быстрого расходования редких изотопов ^{29}Si , ^{30}Si , удается достигнуть, лишь перестроив CO_2 -лазер на линию 10P28 (936.80 см^{-1}), которая лежит более чем на 40 см^{-1} ниже по частоте колебаний. Селективность при этом составляет около 30%, что намного меньше, чем в высокочастотной области.

При уменьшении давления селективность значительно возрастает. На рис. 9 приведена зависимость селективности от давления SiF_3CH_3 , измеренная на линии 10R16 (973.2885 см^{-1}). Максимальная селективность составляла 10 по изотопу ^{30}Si и около 4 по изотопу ^{29}Si . Сравнительно высокие значения селективности являются дополнительным косвенным аргументом в пользу предположения о том, что во вторичных химических реакциях участвуют колебательно-возбужденные молекулы. Участие во вторичных реакциях (5) и (7) радикалов SiF_3 и радикалов CH_3 с невозбужденными молекулами SiF_3CH_3 должно снижать изотопическую селективность. Селективность, равная 10, означает, что либо вклад вторичных реакций в расходование SiF_3CH_3 не превышает $1/10$, либо вторичные реакции не снижают изотоп-

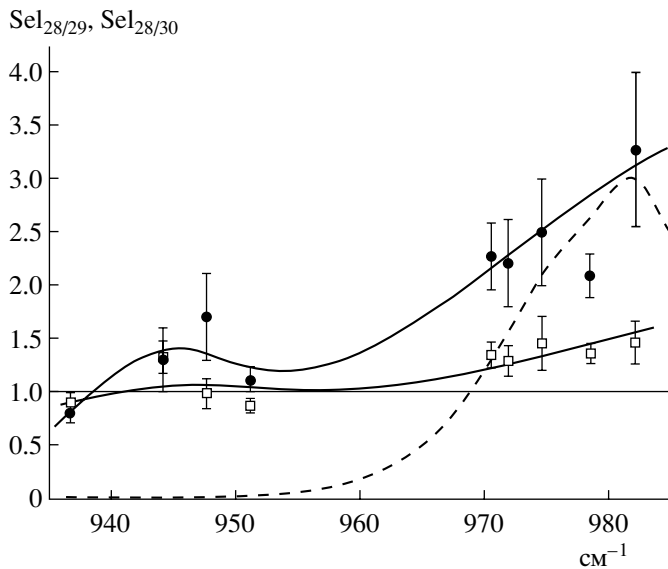


Рис. 8. Зависимости селективности многофотонной диссоциации SiF_3CH_3 от частоты излучения CO_2 -лазера при давлении SiF_3CH_3 , равном 0.3 Торр. Кружками показана селективность по изотопу ^{30}Si , квадратиками – селективность по изотопу ^{29}Si . Штриховая линия – участок ИК-спектра SiF_3CH_3 , попадающий в этот спектральный диапазон.

ную селективность. Поскольку количество CH_4 в продуктах составляет почти половину от израсходованного SiF_3CH_3 (см. рис. 5), вклад реакции (7) не может быть столь малым. Если же в реакции (5) и (7) участвуют колебательно-возбужденные молекулы, то эти вторичные процессы могут быть тоже изотопически селективными.

При увеличении давления SiF_3CH_3 селективность снижается (рис. 9). Максимальная селективность по ^{30}Si составила около 10, по ^{29}Si около 4. По этому показателю МФД SiF_3CH_3 оказывается сопоставимой с МФД Si_2F_6 . Например, при возбуждении Si_2F_6 лазером на свободных электронах максимальные изотопные селективности составили 5.5 и 2 для изотопов ^{30}Si и ^{29}Si соответственно [8], а при возбуждении CO_2 -лазером максимальные изотопные селективности составили 17 и 5 [5, 6]. Следует отметить, что в наших экспериментах, в отличие от Si_2F_6 , большие селективности наблюдались в высокочастотной области спектра, когда преимущественно диссоциирует ^{28}Si . В низкочастотной области мы наблюдали значительно меньшие изотопные эффекты.

В работе [35] было получено следующее выражение для аппроксимации зависимости изотопной селективности МФД молекул CF_3I от давления:

$$\text{Sel}\left(\frac{i}{k}\right) = \frac{3\alpha_0(i/k) - (1 - x_0)[\alpha_0(i/k) - 1]\tau k_{VV}p}{3 + x_0[\alpha_0(i/k) - 1]\tau k_{VV}p}, \quad (10)$$

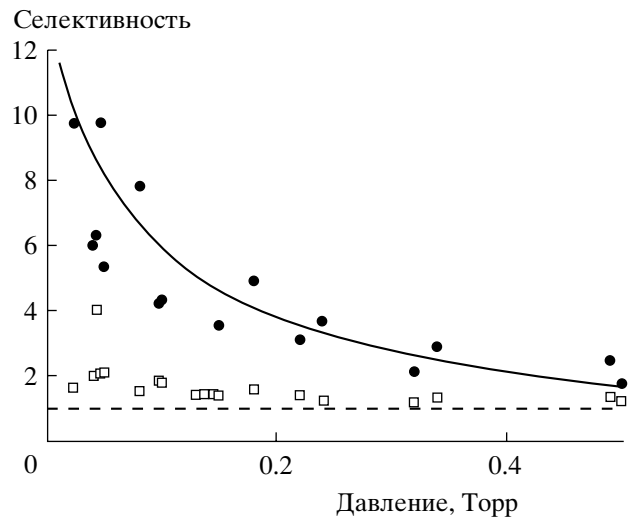


Рис. 9. Зависимости селективности многофотонной диссоциации SiF_3CH_3 от давления. Кружками показана селективность по изотопу ^{30}Si , квадратиками – селективность по изотопу ^{29}Si .

где α_0 – предельное значение селективности при давлении $p \rightarrow 0$, k_{VV} – феноменологическая константа скорости V - V -обмена, x_0 – природное содержание i -го изотопа, τ – длительность лазерного импульса (≈ 1 мкс), p – полное давление газа.

В основе этого выражения лежит предположение, что уменьшение селективности происходит в результате обмена колебательным возбуждением при столкновении молекул с различными изотопами в течение лазерного импульса. Молекулы, возбужденные таким образом, продолжают неселективно поглощать излучение вплоть до диссоциации.

Формула (10) получена в приближении малых выходов диссоциации и для малых давлений, при которых выполняется условие $1/2k_{VV}\tau p \ll 1$. Эту формулу мы использовали для аппроксимации зависимости $\text{Sel}_{28/30}$ на рис. 9, варьируя два параметра – предельное значение селективности – α_0 и константу скорости V - V -обмена – k_{VV} . Результат аппроксимации при $\alpha_0 = 13$ и $k_{VV} = 3 \cdot 10^6 \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ приведен на рис. 9 сплошной линией. В качестве x_0 бралось суммарное содержание 28-го и 29-го изотопов кремния. Видно, что рассчитанная по формуле (10) кривая хорошо ложится на экспериментальные точки.

На рис. 10 приведены результаты расчетов времени жизни возбужденных молекул SiF_3CH_3 по теории РПКМ. Необходимые для этого частоты колебаний SiF_3CH_3 были рассчитаны методом ВЗLYP/6-31G(p,d). Энергия переходного состояния принималась равной 100 ккал/моль, частоты колебаний активированного комплекса для простоты считались равными частотам колебаний исходной молекулы за исключением валентного

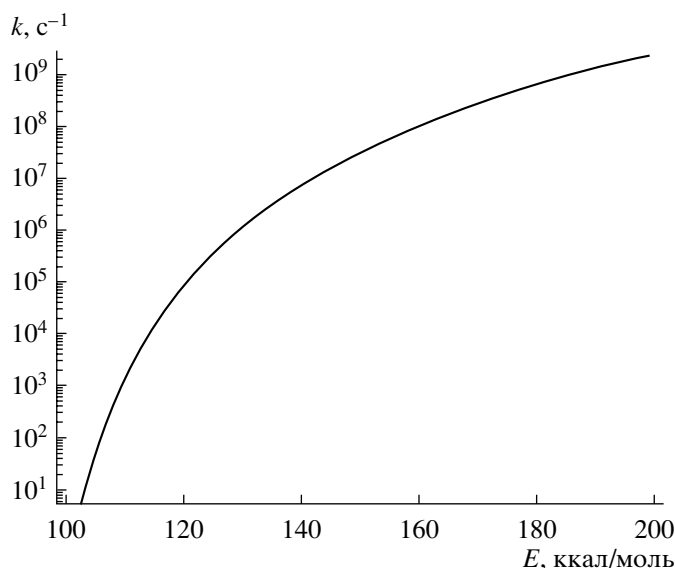


Рис. 10. Рассчитанная по теории РРКМ зависимость константы скорости мономолекулярного распада SiF_3CH_3 от колебательной энергии молекулы.

$\text{Si}-\text{C}$ -колебания, которое переходит в координату реакции. Учитывалось внутреннее вращение в SiF_3CH_3 .

Проведенные расчеты показали, что для того чтобы молекулы распадались за время лазерного импульса, равное ≈ 1 мкс, энергия возбуждения должна быть около 130 ккал/моль.

Однако предположение о том, что реакция идет через жесткий переходный комплекс достаточно грубое. Переходный комплекс распада молекулы SiF_3CH_3 на SiF_3 и CH_3 может быть значительно разрыхлен, то есть обладать большим количеством внутренних вращений, чем исходная молекула. Для того, чтобы оценить, насколько это существенно, мы провели расчет для максимально разрыхленного комплекса, обладающего пятью внутренними вращениями с одинаковыми вращательными постоянными, равными 1 см^{-1} . Согласно этой оценке, для того, чтобы диссоциировать за 1 мкс, молекула должна обладать энергией, близкой к 120 ккал/моль.

То есть, чтобы молекула распалась за время лазерного импульса, энергия возбуждения молекулы должна превышать 120–130 ккал/моль, что на 7–10 квантов выше энергии диссоциации. Это показывает, что лазерная энергия для диссоциации SiF_3CH_3 используется не достаточно эффективно.

Причиной такой ситуации является большая величина барьера для распада. Плотность колебательных состояний SiF_3CH_3 при энергии 100 ккал/моль очень велика, что приводит к большой величине времени жизни возбужденных молекул.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально изучены характеристики многофотонного возбуждения молекул метилтрифторсилана под действием излучения импульсного ТЕА- CO_2 -лазера. Молекулы поглощают излучение, не насыщаясь, вплоть до средних значений поглощенной энергии на молекулу, близких к энергии диссоциации и выше. Основным каналом диссоциации молекулы является разрыв связи $\text{Si}-\text{C}$ с образованием радикалов SiF_3 и CH_3 , которые инициируют вторичные реакции. Для распада в течение лазерного импульса молекула должна обладать запасом энергии, превышающим энергию диссоциации почти в полтора раза, что связано с достаточно высоким значением энергии диссоциации. Поэтому для дальнейших исследований представляют интерес молекулы, похожие по структуре, но с меньшим барьером диссоциации. Особый интерес представляют молекулы с молекулярным каналом диссоциации.

Авторы выражают благодарность д.х.н. В.И. Рахлину (ИрИХ СО РАН им. А.Е. Фаворского) за любезно предоставленный метилтрихлорсилан.

Работа выполнена при финансовой поддержке Интеграционным грантом Сибирского отделения Российской академии наук № 174/03.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Capinski W.S., Maris H.J., Bauser E. et al. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. P. 2109.*
2. *Takyu K., Itoh K.M., Oka K., Saito N., Ozhogin V.I. // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. V. 38. P. 1493.*
3. *Lyman J.L., Rockwood S.D. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 595.*
4. *Serdyuk N.K., Chesnokov E.N., Panfilov V.N. // React. Kinet. Catal. Lett. 1981. V. 17. P. 19.*
5. *Kamioka M., Arai S., Ishikawa Y., Isomura S., Takamiya N. // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 119. P. 357.*
6. *Kamioka M., Ishikawa Y., Kaetsu H., Isomura S., Arai S. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 5727.*
7. *Suzuki H., Araki H., Noda T. // J. Jpn. Inst. Met. 1997. V. 61. P. 145.*
8. *Lyman J.L., Newman B.E., Noda T., Suzuki H. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 4227.*
9. *Gorelik S.R., Chesnokov E.N., Kuibida A.V., Akberdin R.R., Petrov A.K. // Appl. Phys. B. 2004. V. 78. P. 119.*
10. *Chernyshev A.V., Nomaru K., Petrov A.K. et al. // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 9362.*
11. Андрианов К.А. Кремнийорганические соединения. М.: Госхимиздат, 1955. С. 270.
12. *Fresch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian-98, Revision A. 6-A11. Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc., 1998.*
13. *Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.*
14. *Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1998. V. 37. P. 785.*

15. *Curtiss L.A., Raghavachari K., Trucks G.W., Pople J.A.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 7221.
16. *Tosa V., Isomura S., Takeuchi K.* // J. Photochem. and Photobiol. A. 1995. V. 91. P.173.
17. *Bains S.K., Noble P.N., Walsh R.* // J. Chem. Soc. Far. Trans. 2. 1986. V. 82. P. 837.
18. *Wada Y., Takayanagi T., Umemoto H., Tsunashima S., Sato S.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 4896.
19. *Чесноков Е.Н.* // Хим. физика. 1991. Т. 10. С. 200.
20. *Koshi M., Kato S., Matsui H.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 1223.
21. *Скок М.Ю., Чесноков Е.Н.* // Хим. физика. 1988. Т. 7. С. 228.
22. *Station A.C., Freedman A., Wormhoudt J., Gasper P.P.* // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 122. P. 190.
23. *Freedman A., McCurdy K.E., Wormhoudt J., Gasper P.P.* // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 142. P. 255.
24. *Sugawara K., Ito F., Nakanaga T., Takeo H.* // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 232. P. 561.
25. *Денисов Е.Т.* Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1978. С. 248.
26. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. С. 295.
27. *Macpherson M.T., Pilling M.J., Smith M.J.C.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 2268.
28. *Cobos C.J., Troe J.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 1010.
29. *Wagner A.F., Wardlaw D.M.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 2462.
30. *Tsang W.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1990. V. 19. P. 1.
31. *Durban P.C., Marshall R.M.* // Int. J. Chem. Kinet. 1980. V. 12. С. 1031.
32. *Borrell P., Platt A.E.* // Trans. Faraday Soc. 1970. V. 66. P. 2286.
33. *Gomer R., Kistiakowsky G.B.* // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. С. 85.
34. *Arthur N.L., Bell T.N.* // Rev. Chem. Intermed. 1978. V. 2. P. 37.
35. *Bagratashvili V.N., Doljikov V.S., Letokhov V.S., Ryabov E.A.* // Appl. Phys. 1979. V. 20. P. 231.