

## О возможности стимулирования лазерным излучением изотопически селективной гетерогенной реакции

БОРМАН В. Д., НИКОЛАЕВ Б. И., ТРОЯН В. И.

В настоящее время интенсивно исследуется разделение изотопов стимулированием газофазных химических реакций лазерным излучением [1—8]. В частности, при селективном возбуждении молекул, содержащих определенный изотоп, удается провести диссоциацию молекул и химическую реакцию с участием этого изотопа [3, 4, 7] или использовать процесс фотодиссоциации возбужденных молекул под действием ультрафиолетового излучения [1, 2, 5]. В настоящей работе рассматривается разделение изотопов в результате селективного воздействия лазерного излучения на молекулы газа, участвующего в гетерогенной химической реакции. При облучении инфракрасным излучением молекула получает дополнительную энергию, существенно превосходящую тепловую при комнатной температуре. Известны каталитические реакции, протекающие с достаточно высокой скоростью при температурах ~ 400—600 К, причем скорость реакции экспоненциально увеличивается с ростом температуры [9].

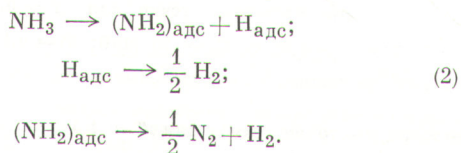
Для получения стимулированной гетерогенной химической реакции целесообразно выбрать температуру, при которой реакция протекает медленно. Молекула, поглотив квант инфракрасного излучения, получает избыточную энергию  $h\nu \gg kT$ , сосредоточенную на определенной связи. Если возбужденная молекула попадает на поверхность катализатора с такой ориентацией, что продольные колебания возбужденной связи оказываются параллельными поверхности, то ее время жизни в этом состоянии будет сравнимо с временем адсорбции [10]. В этом случае избыточной энергии возбужденной молекулы может быть достаточно для преодоления барьера реакции на поверхности катализатора. Это и приведет к увеличению скорости гетерогенной реакции (например, реакции развала молекул).

Процессы, уменьшающие коэффициент разделения изотопов стимулированием гетерогенной химической реакции, — передача колебательного возбуждения молекулам, содержащим другой изотоп, при столкновениях в газовой фазе, а также нагрев газа за счет передачи энергии возбуждения в поступательные степени свободы. Можно уменьшить влияние этих процессов на разделение изотопов, если выбрать расстояние между поверхностью катализатора и лучом лазера, удовлетворяющее условиям:

$$l \ll \tau_{\text{РК}}v, \quad l \ll \tau_{\text{РП}}v, \quad (1)$$

где  $\tau_{\text{РК}}$ ,  $\tau_{\text{РП}}$  — характерные времена колебательно-колебательной и колебательно-поступательной релаксаций соответственно;  $v$  — средняя скорость молекул.

Рассмотрим возможность стимулирования гетерогенной реакции развала аммиака на поверхности платинового катализатора. Механизм этой реакции описывается следующими уравнениями [11]:



Вероятность развала  $\text{NH}_3$  на поверхности платины, активированной триметилпентаном при  $T = 500$  К, составляет  $\sim 10^{-5}$ . Молекулы аммиака  $^{15}\text{NH}_3$  могут быть селективно возбуждены излучением  $\text{CO}_2$ -лазера ( $\lambda = 10,6$  мк) [5].

Для  $\text{NH}_3$  значение времен релаксации составляет  $\tau_{\text{РК}} \approx 10^{-5}$  и  $\tau_{\text{РП}} \approx 2 \cdot 10^{-6}$  с при  $p = 1$  мм рт. ст. [12]. Поэтому уже при  $T = 300$  К и  $p = 5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. для  $l = 3$  мм наблюдаются неравенства (1):  $l/\tau_{\text{РК}} \cdot v = 0,037$  и  $l/\tau_{\text{РП}} \cdot v = 0,19$ . Если предположить, что сечение резонансного поглощения инфракрасного излучения  $\text{CO}_2$ -лазера молекулами аммиака составляет  $\sigma \approx 10^{-17} \div 10^{-16}$  см<sup>2</sup>, то длина химического реактора при давлении  $5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. должна составить  $L \approx 5 \div 50$  см.

При возбуждении молекул  $^{15}\text{NH}_3$  излучением  $\text{CO}_2$ -лазера, получаемая ими колебательная энергия составляет  $h\nu = 10^{-13}$  эрг и сравнима с тепловой при температуре  $T \approx 1300$  К. При такой температуре вероятность развала молекул аммиака повышается на четыре порядка и составляет  $\sim 10^{-1}$  [11]. Поэтому в этих условиях скорость развала молекул  $^{14}\text{NH}_3$  и  $^{15}\text{NH}_3$  будет различаться на четыре порядка, что приведет к концентрированию изотопа  $^{15}\text{N}$  в виде молекулярного азота (2).

В заключение отметим, что возможно также разделение изотопов стимулированием лазерного излучения гетерогенных реакций, протекающих по ударному механизму (например, реакции окисления окиси углерода).

Авторы выражают благодарность А. П. Сенченкову и Л. П. Кудрину за плодотворное обсуждение и полезные советы.

Поступило в Редакцию 29/IV 1975 г.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ambartzumian R., Letokhov V. «IEEE J. Quant. Elect.», 1971, v. QE-7, p. 305.
2. Карлов Н. В., Конев Ю. Б., Прохоров А. М. Письма в ЖЭТФ, 1971, т. 14, с. 178.
3. Letokhov V. «Chem. Phys. Letters», 1972, v. 15, p. 221.
4. Yeung E., Moore C. «Appl. Phys. Letters», 1972, v. 21, p. 109.
5. Амбарцумян Р. В. и др. Письма в ЖЭТФ, 1973, т. 17, с. 91.
6. Беленов Э. Ш. и др. Там же, т. 18, с. 196.
7. Leone S., Moore C. «Phys. Rev. Letters», 1974, v. 33, p. 269.
8. Амбарцумян Р. В. и др. Письма в ЖЭТФ, 1974, т. 20, с. 597.
9. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. М., «Мир», 1968.
10. Прохоров А. М., Конохов В. К. Письма в ЖЭТФ, 1971, т. 13, с. 216.
11. Robertson A., Willhoft E. «Trans. of Farad. Society», 1967, v. 13, p. 476.
12. Амбарцумян Р. В. и др. В сб.: Труды первой международной конференции по лазерной спектроскопии. VEIL, Колорадо, США, 1973.