

Академик Н. Г. БАСОВ, Е. П. МАРКШ, А. Н. ОРАЕВСКИЙ, А. В. ПАНКРАТОВ

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Нами изучалось действие инфракрасного излучения CO₂-лазера (длина волны 10,6 м) на газообразные реакционно-способные системы N₂F₄ — NO, N₂F₄ — NO — N₂, N₂F₄ — NO — CF₄, SF₆ — NO. Веществами, поглощающими свет, были тетрафторгидразин N₂F₄ и гексафторид серы SF₆. В области излучения лазера N₂F₄ имеет частоту поглощения 934 см⁻¹ (симметричное валентное колебание связи N — F) и дублет с максимумами 946 и 959 см⁻¹ (асимметричное валентное колебание N — F). При давлениях, больших 15 тор, частоты сливаются в область поглощения с границами около 920—1020 см⁻¹. По данным хроматографического анализа использованный N₂F₄ содержал около 10% примесей (CF₄, C₂F₆, N₂O). Частота деформационного колебания молекулы SF₆ 943 см⁻¹; при давлениях более 200 тор линии поглощения 943 см⁻¹ и 980 см⁻¹ сливаются в область поглощения с границами 930—990 см⁻¹.

Таблица 1

	Состав исходной смеси, тор	Состав газовой смеси после облучения	Условия облучения
		A. d луча ~ 8 мм	
1	N ₂ F ₄ 60 NO 150	реакции нет	20 ватт около 1 мин.
2	CF ₄ , C ₂ F ₆ ~5 N ₂ F ₄ 100 NO 200 N ₂ 460	NF ₃ , NO ₂ , NO, CF ₄ , C ₂ F ₆ , N ₂	~20 ватт ~5 мин.
3	CF ₄ , C ₂ F ₆ ~10 N ₂ F ₄ 100 NO 200 N ₂ 460	N ₂ F ₄ , NO, FNO, CF ₄ , C ₂ F ₆ , N ₂	~20 ватт фокусировка луча на окне кюветы; разогрев окна 2—3 мин.
4	CF ₄ , C ₂ F ₆ 10 N ₂ F ₄ 60 NO 150	NO ₂ , CO ₂ , N ₂	30 ватт мгновенная вспышка 3·10 ⁻² сек
5	CF ₄ , C ₂ F ₆ 6 N ₂ F ₄ 100 NO 200	NO ₂ , F ₂ CO, N ₂	50 ватт мгновенная вспышка <0,1 сек
6	CF ₄ , C ₂ F ₆ 10 N ₂ F ₄ 100 NO 200 N ₂ 460	P _{кон} = 194 мм NO ₂ , CO ₂ , N ₂ O, N ₂	70 ватт мгновенная вспышка <0,1 сек.
7	CF ₄ , C ₂ F ₆ 10 N ₂ F ₄ 100 CF ₄ , C ₂ F ₆ 10 N ₂ 650	реакции нет	50 ватт <1 сек
8	SF ₆ 100 NO 200	SF ₆ , F ₂ SO, NO, следы CO ₂ , N ₂ O, неизвестные вещества	50 ватт <0,1 сек, мгновенная слабая вспышка
9	SF ₆ 300 NO 200	SF ₆ , F ₂ SO, NO, следы CO ₂ , N ₂ O P _{кон} = 470 мм	50 ватт <0,1 сек мгновенная слабая вспышка
10	SF ₆ 100	реакции нет	50 ватт ~10 сек.
		B. d луча ~ 2 мм	
11	N ₂ F ₄ 100 NO 200 CF ₄ , C ₂ F ₆ 10	NF ₃ , FNO, FNO ₂ , CO ₂ , F ₂ CO, N ₂ , следы CF ₄ , C ₂ F ₆ , N ₂ O P _{кон} = 236 тор	30 ватт 3·10 ⁻² сек, мгновенная вспышка
12	N ₂ F ₄ 100 NO 100 CF ₄ 200	NF ₃ , NO ₂ , CO ₂ (20%), NO, N ₂ O, N ₂ , CF ₄	30 ватт <1 сек

Система $N_2F_4 - NO$ термически стабильна. Реакции начинаются при температурах выше $300^\circ C$ и заключаются во взаимодействии между N_2F_4 и NO :



разложении тетрафторгидразина



и разложении окиси азота.

Система $SF_6 - NO$ не реакционноспособна до температуры $1000^\circ C$.

Результаты опытов представлены в табл. 1 и на рис. 1. Реакции зависят прежде всего от интенсивности света. Ниже интенсивности в 20 вт при малых экспозициях облучение заметной реакции не вызывает;

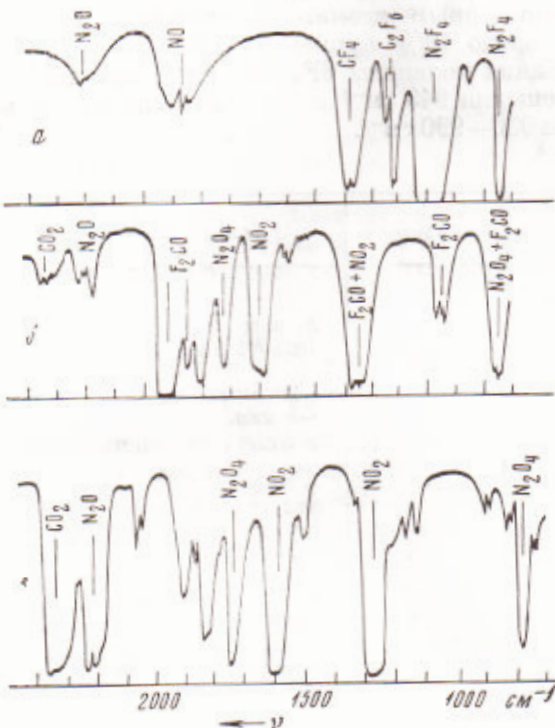


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения. *a* — исходная смесь: N_2F_4 (100 тор), NO (200 тор) CF_4 , C_2F_6 ; *b* — смесь после облучения, опыт 5, NO_2 , F_2CO ; *c* — смесь после облучения, опыт 6, NO_2 , CO_2 , N_2O

Протекающие в системах $N_2F_4 - NO - CF_4(C_2F_6) - N_2$ процессы с образованием NO_2 , CO_2 , CF_2O , N_2O и отсутствием в продуктах реакции NF_3 , CF_4 , C_2F_6 возможны либо при нагреве системы до температур выше $1500^\circ K$, либо протекают с участием колебательно-возбужденных молекул.

Условия облучения в опытах 2 и 3 способствовали протеканию термической реакции. В опыте 3 кювета имела малопрозрачное окно, на котором фокусировалось излучение. Окно нагревалось в фокусе луча, что было видно по медленно усиливающемуся свечению окна. В опыте 2 кювета облучалась 5 мин. светом интенсивностью около 20 ватт. Реакция прошла без вспышки. В этих опытах наблюдаются иные продукты реакции. Основным продуктом реакции становится NF_3 , образуется FNO , остаются без изменений CF_4 и C_2F_6 . Реакция соответствует процессам (1) и (2).

при больших экспозициях реакции протекают как термические процессы (опыты 1, 2). При интенсивности в 30 вт и выше наблюдалась яркая зеленовато-желтая вспышка, возникающая мгновенно после открытия диафрагмы (опыты 4, 5, 6). В результате реакции образовывались NO_2 , CO_2 (или F_2CO) и полностью реагировали N_2F_4 , CF_4 и C_2F_6 . Масс-спектрометрический анализ показал присутствие азота. Давление после реакции уменьшается; так, в опыте 5 давление смеси уменьшилось с 300 до 194 тор. При разбавлении реакционной смеси азотом дополнительно появлялась закись азота. В опытах 2—7 характерно отсутствие трифторида азота NF_3 — продукта термического разложения тетрафторгидразина N_2F_4 .

Облучение одного N_2F_4 световой вспышки не вызывало; наблюдалось лишь небольшое уменьшение давления.

В опытах 11, 12 облучалась лишь осевая часть объема газа, здесь наблюдаются новые сочетания продуктов реакции; наличие F_2CO и CO_2 указывает на превращение SF_6 . Показателен опыт 12, в котором исходная смесь содержала 50% четырехфтористого углерода, а после реакции получено около 20% CO_2 ; наряду с этим наличие NF_3 и FNO указывает на протекание термической реакции.

Облучение смеси SF_6 и NO приводит к мгновенной реакции, сопровождающейся вспышкой. В продуктах реакции образуется фтористый тионил F_2SO ; конверсия SF_6 и NO проходит неполностью. Масс-спектрометрический анализ показал отсутствие азота. Реакция несущественно меняется при изменении соотношения между SF_6 и NO (опыты 8, 9). При облучении одного гексафторида серы реакция отсутствует (опыт 10).

Из опытов можно оценить верхний предел температуры нагрева смеси, возникающий из-за поглощения излучения. Порог по реакции при облучении $SF_6 + NO$ около 50 ватт; время облучения не превышало 0,1 сек. Поглощенная энергия за это время составила ≈ 5 дж. Энергия поглощалась в объеме $V = \frac{\pi}{4} \frac{1}{k} \text{ см}^3$, где k — коэффициент поглощения SF_6 в области $10,6 \mu^*$. При давлении в 1 тор коэффициент поглощения $k \approx 0,5 \text{ см}^{-1}$ (1). Начиная с давления в 0,8 тор, основной вклад в ширину линии поглощения дает ударное уширение (2), увеличивающееся с давлением, по крайней мере, линейно. Значит, при давлении в 300 тор $k \leq 0,3-0,5 \text{ см}^{-1}$ и $V \approx 2-3 \text{ см}^3$, что позволяет оценить температуру нагрева смеси ΔT : $\Delta T = E/(c_p V) < 700^\circ$.

Такого же рода оценки для смеси $N_2F_4 + NO$ (опыт 4), где время действия излучения до начала реакции не превышало $3 \cdot 10^{-2}$ сек., приводят к температуре нагрева $\Delta T \approx 200^\circ$. Эти оценки показывают, что наиболее вероятное объяснение полученных результатов может быть найдено, если предположить, что начинают химическую реакцию в исследованных смесях колебательно-возбужденные молекулы. Заселение высоких колебательных уровней может происходить путем каскадных переходов с более низких колебательных уровней на более высокие как за счет соударений между молекулами, так и за счет квантов возбуждающего излучения. Последнюю возможность нельзя отбрасывать априори, так как при больших давлениях ширина резонансов поглощения может превосходить дефект энергии из-за ангармоничности.

Описанные опыты подтверждают возможность направленных реакций: например, под действием и.-к. излучения, интенсивность которого выше пороговой, смесь $N_2F_4 + NO$ реагирует иным путем, чем при повышении температуры смеси путем обычного нагрева. Однако технологическое применение лазеров в химии зависит от многих факторов, в том числе от энергетичности процесса. Важно ответить на вопрос, сколько фотонов необходимо затратить на активацию молекулы для проведения той или иной реакции. Заметим, что источником фотонов может стать сама химическая реакция, так как ряд химических превращений протекает с испусканием фотонов, как спонтанным, так и вынужденным. Если испускание фотонов в процессе реакции будет компенсировать или превосходить затраты фотонов на ее инициирование, то процесс в целом может стать цепным и даже разветвленным.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
9 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ S. K. Phodes, A. Szöke, Phys. Rev., 184, 25 (1969). ² H. Brunet, M. Perez, C. R., 267, 1084 (1968).

* В опытах наблюдалась фотохимическая волна просветления.