

УДК 541.14+621.375.82

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. В. АМБАРЦУМЯН, В. С. ЛЕТОХОВ, Г. Н. МАКАРОВ,
А. А. ПУРЕЦКИЙ

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ АЗОТА МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОЙ ДВУХСТУПЕНЧАТОЙ ФОТОДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ АММИАКА

(Представлено академиком В. А. Амбарцумяном 8 II 1973)

1. Одним из наиболее перспективных применений лазеров является управление селективными химическими реакциями лазерным излучением. Эта возможность основана на различии спектров поглощения молекул (атомов), которое позволяет селективно возбуждать монохроматическим лазерным излучением молекулы (атомы) определенного сорта в смеси. Скорость реакции возбужденных молекул может отличаться от скорости реакции невозбужденных и, следовательно, в таких случаях можно рассчитывать на селективность химической реакции. Серьезными препятствиями при осуществлении подобных реакций являются потеря селективности возбуждения из-за передачи возбуждения между молекулами различного вида и тепловое неселективное возбуждение (при возбуждении колебательных уровней молекулы). Сохранение селективности возможно при использовании быстрых химических реакций с селективно-возбужденными молекулами, для которых необходимо небольшое число столкновений между молекулами.

В работах (^{1, 2}) предложен другой метод осуществления селективных фотохимических реакций, основанный на диссоциации селективно-возбужденных молекул. Для диссоциации можно использовать: 1) — фотодиссоциацию селективно-возбужденных молекул под действием дополнительного лазерного излучения (^{1, 2}), интенсивность которого может быть сделана достаточно высокой, чтобы скорость «индуцированного увода» возбужденных молекул была больше скорости релаксации и передачи возбуждения; 2) — преддиссоциацию селективно-возбужденных молекул (³), возникающую за счет пересечения электронных термов молекулы.

Впервые двухступенчатая селективная фотодиссоциация молекул лазерным излучением осуществлена в работе (⁴). В результате селективной фотодиссоциации в газовой смеси образуются свободные атомы и радикалы молекул только определенного сорта, которые затем вступают в химические реакции. Метод селективной фотодиссоциации является, на наш взгляд, универсальным методом селективного фотокатализа, так как при достаточно быстрой диссоциации возбужденных молекул можно полностью избежать потери селективности. Это впервые продемонстрировано в настоящей работе на примере высокоэффективного разделения изотопов азота путем селективной двухступенчатой фотодиссоциации молекул аммиака. Высокая эффективность нашего метода по сравнению с методами (⁵) обусловлена существенным отличием спектров поглощения молекул с различным изотопным составом при чрезвычайно малом различии их физико-химических свойств (массы, скорости химических реакций и др.).

2. Схема эксперимента представлена на рис. 1. Источником монохроматического и.к. излучения частоты ν_1 ($947,74 \text{ см}^{-1}$) служил импульсный CO_2 -лазер с поперечным разрядом (1). Энергия импульса излучения составляла 60 мдж, длительность импульса по полувысоте 300 псек. Источником у.ф. излучения (2) на частоте ν_2 (45351 см^{-1}) служил разряд в воздухе ($C = 0,03 \text{ мф}$, $U = 20 \text{ кв}$). Длительность импульса у.ф. излучения составляла 400 нсек по основанию. Синхронизация лазерного импуль-

са с импульсом у.-ф. излучения осуществлялась путем поджига искрового промежутка частью ($\sim 30\%$) энергии лазерного луча, сфокусированного на один из электродов. Для полного устранения из сплошного спектра излучения искры у.-ф. излучения, которое могло поглощаться невозбужденными молекулами NH_3 в исследуемой кювете, перед ней устанавливался поглощающий аммиачный фильтр (3) — кювета с окнами из кварца длиной 7,5 см, наполненная аммиаком до давления 1 атм. На частотах ν_1 и ν_2 облучалась кювета (4), которая заполнялась смесью аммиака N^{14}H_3 и N^{15}H_3 в соотношении 1 : 1 при суммарном давлении смеси 20 тор. Проводились также опыты по облучению смеси N^{14}H_3 , N^{15}H_3 и O_2 при соотношении 1 : 1 : 2 при суммарном давлении 40 тор. Во всех случаях излучение частоты ν_1 колебательно возбуждало только молекулы N^{15}H_3 . Состав газа

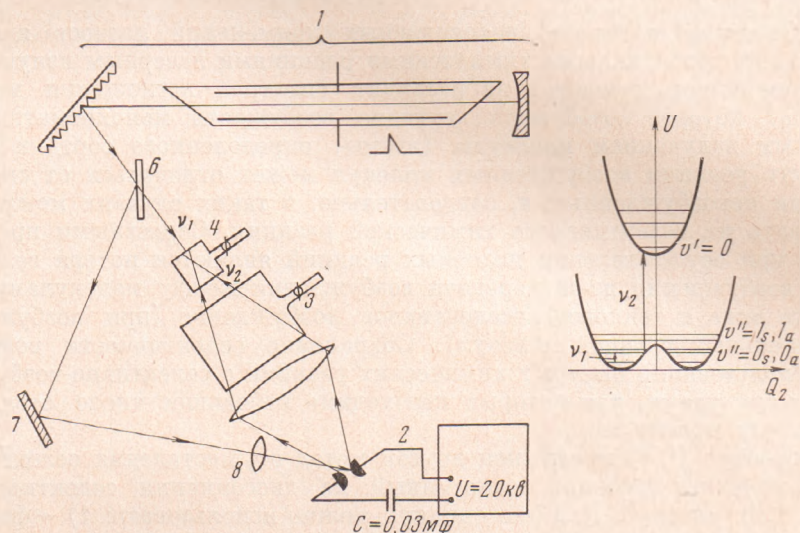
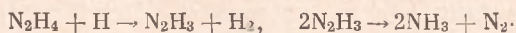
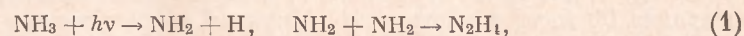


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — импульсный CO_2 -лазер с перестраиваемой частотой излучения, 2 — источник у.-ф. излучения, 3 — поглощающий аммиачный фильтр, 4 — кювета с исследуемым газом, 5 — конденсор, 6 — плоско-параллельная пластинка, 7 — поворотное зеркало, 8 — фокусирующая линза

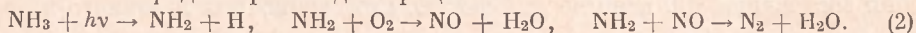
в кювете до и после облучения анализировался на масс-спектрометре МИ-1309.

3. Как показано в (4), при накачке аммиака CO_2 -лазером в электронно-колебательном спектре поглощения NH_3 возникает новая линия, соответствующая переходу $v' = 0 \leftarrow v'' = 1$. v'' , v' — колебательные числа основного и возбужденного электронного состояния соответственно. Частота новой линии поглощения равна 45351 см^{-1} . В описываемых экспериментах населенность первого колебательного уровня $v'' = 1$ основного электронного состояния молекулы N^{15}H_3 в момент действия лазерного импульса составляла $35 \pm 5\%$ (6). При такой заселенности оптическая плотность аммиака в кювете (4) на новой линии поглощения составляла $\sim 0,8$ (длина кюветы 3 см). У.-ф. излучение, проходящее через фильтр, поглощалось на новой линии поглощения, возникающей в электронно-колебательном спектре аммиака при накачке CO_2 -лазером, и приводило к диссоциации колебательно-возбужденных молекул.

Неселективный фотолиз аммиака хорошо изучен (7). При этом происходит следующий цикл реакций:



В смеси с кислородом происходят процессы:



Из (1) и (2) видно, что одним из конечных продуктов является азот.

Определим степень обогащения в продуктах реакции (в данном случае N_2) избранным изотопом (N^{15}) отношением полного числа атомов N^{15} к N^{14} :

$$S_{\text{обог}} = \frac{2 [N_2^{15}] + [N^{14}N^{15}]}{2 [N_2^{14}] + [N^{14}N^{15}]} = \frac{2I_{30} + I_{29}}{2I_{23} + I_{29}}, \quad (3)$$

где концентрации молекул пропорциональны интенсивностям соответствующих линий в масс-спектре. В данном случае отношение интенсивностей линий в масс-спектре из-за статистики столкновений всегда удовлетворяет соотношению

$$\frac{I_{30}}{I_{29}} = \frac{1}{4} \frac{I_{29}}{I_{23}}. \quad (4)$$

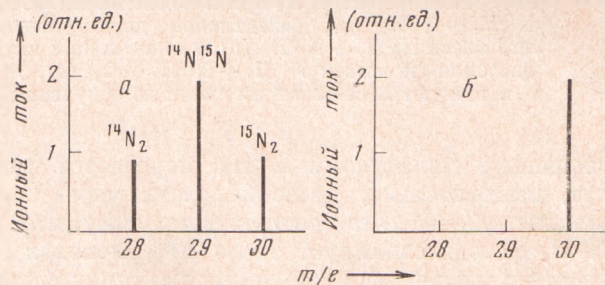
Следовательно, степень обогащения связана с экспериментально измеряемым отношением интенсивностей линий I_{30} и I_{29} соотношением

$$S_{\text{обог}} = \left(2 \frac{I_{30}}{I_{29}} + 1 \right) \left(\frac{1}{2} \frac{I_{29}}{I_{30}} + 1 \right)^{-1}. \quad (5)$$

На рис. 2 приведены ожидаемые масс-спектры для случая отсутствия разделения изотопов ($I_{29}/I_{30} = 2$, $S_{\text{обог}} = 1$) и при полном разделении ($I_{29}/I_{30} = 0$, $S_{\text{обог}} \rightarrow \infty$).

4. Проведены три типа экспериментов: а) исследовалось отношение интенсивности линий а.е.м. 29 и 30 при неселективной фотодиссоциации смеси изотопов аммиака (без лазерного облучения и без фильтра). Как и ожидали, отношение интенсивностей с точностью до ошибки измерений ($\pm 5\%$) оказалось равным $I_{29}/I_{30} = 2$ (рис. 3а); б) проводилась селективная двухступенчатая фотодиссоциация смеси молекул $N^{14}H_3$ и $N^{15}H_3$, т. е. накачка молекулы $N^{15}H_3$ лазерным излучением и ее фотодиссоциация из колебательно-возбужденного состояния ($v'' = 1$); отношение интенсивности линий (за вычетом постоянного с точностью до 5% фона) оказалось равным $I_{29}/I_{30} = 0,5 \pm 0,05$ (рис. 3б); достигнутая степень обогащения,

Рис. 2. Ожидаемый масс-спектр продуктов фотодиссоциации смеси изотопов $N^{14}H_3 + N^{15}H_3$ при их равной концентрации. Отсутствие разделения изотопов (а); полное разделение изотопов (б)



согласно (5), составляет $S_{\text{обог}} = 4$, т. е. молекулярный азот содержит 80% атомов N^{15} и 20% атомов N^{14} при равной их концентрации в исходной смеси молекул аммиака; в) производилась селективная двухступенчатая фотодиссоциация смеси $N^{15}H_3 + N^{14}H_3 + O_2$; лазерным излучением по-прежнему возбуждалась молекула $N^{15}H_3$; в этом случае изменяется интенсивность только линии с массовым числом а.е. $m = 30$. С точностью до ошибки эксперимента ($\pm 5\%$) интенсивность линии а.е. $m = 29$ не изменяется (рис. 3в); следовательно, в данном случае степень обогащения $S_{\text{обог}} \geq 20^2$, т. е. получаемый в результате реакции молекулярный азот содержит не менее 95% атомов N^{15} при равной их концентрации в исходной смеси молекул NH_3 .

Число фотодиссоциированных молекул NH_3 определяется в основном интенсивностью у.-ф. источника и временем облучения. В наших экспериментах диссоциировано несколько процентов молекул аммиака.

5. Основными механизмами, ведущими к потере селективности, являются нагрев газовой смеси лазерным излучением и передача колебательного возбуждения от молекул $N^{15}H_3$ к молекулам $N^{14}H_3$.

В работе (3) показано, что в начальный момент действия лазерного импульса нагрев практически отсутствует.

Опыты по измерению передачи колебательного возбуждения от молекулы $N^{15}H_3$ к $N^{14}H_3$ при лазерной накачке показали, что $1/5$ часть энергии,

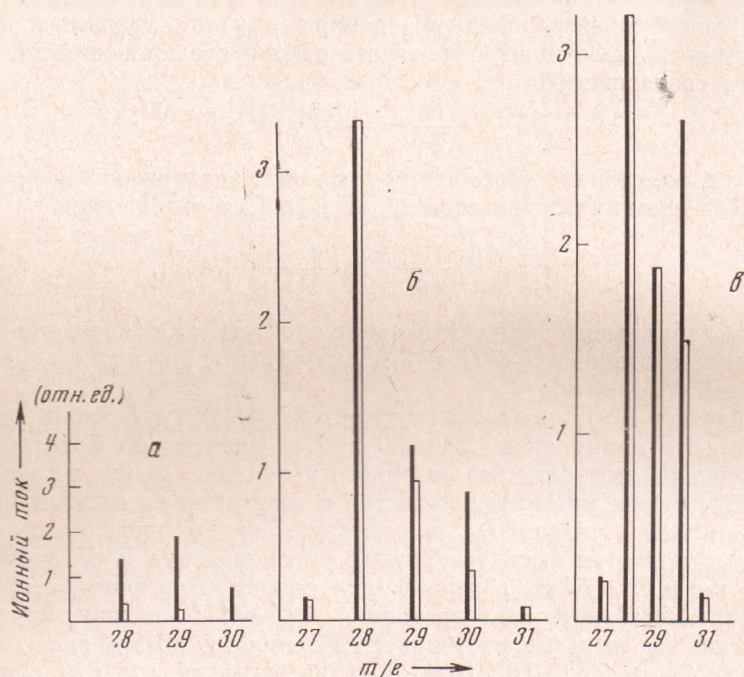


Рис. 3. Масс-спектры N_2 при неселективной фотодиссоциации смеси $N^{14}H_3 + N^{15}H_3$ (а), селективной двухступенчатой фотодиссоциации смеси $N^{14}H_3 + N^{15}H_3$ (б) и селективной двухступенчатой фотодиссоциации смеси $N^{14}H_3 + N^{15}H_3 + O_2$ (в). Жирные линии соответствуют масс-спектрам смеси до облучения (фоновые линии)

поглощенной молекулами $N^{15}H_3$, передается молекулам $N^{14}H_3$, которые могут, следовательно, диссоциировать через колебательно-возбужденное состояние $v'' = 1$. Это соответствует тому, что в случае смеси $N^{14}H_3 + N^{15}H_3$ фотодиссоциирует около 20% молекул $N^{14}H_3$. Сохранение селективности в химических вторичных реакциях служит еще одним подтверждением, что фотодиссоциация аммиака происходит по схеме, предложенной в (7). При добавлении кислорода, служащего буфером и акцептором радикалов NH_2 , величина передачи колебательной энергии между $N^{15}H_3$ и $N^{14}H_3$ уменьшается и поэтому степень селективности фотодиссоциации приближается к 100%.

Институт спектроскопии
Академии наук СССР
Академгородок Подольск. р-на Моск. обл.

Поступило
19 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. V. Ambartzumian, V. S. Letokhov, IEEE J. Quant. Electr., QE-7, 305 (1971); Appl. Optics, 11, № 2, 354 (1972).
- ² R. V. Ambartzumian, V. S. Letokhov, Chem. Phys. Lett., 13, 446 (1972).
- ³ V. S. Letokhov, Chem. Phys. Lett., 15, № 2, 224 (1972).
- ⁴ Р. В. Амбарцумян, В. С. Летохов и др., Письма ЖЭТФ, 15, 709 (1972).
- ⁵ М. Гайсинский, Ядерная химия и приложения, ИЛ, 1961.
- ⁶ R. V. Ambartzumian, V. S. Letokhov et al., Chem. Phys. Lett., 16, 252 (1972).
- ⁷ J. R. McNesby, H. Okabe, Advances in Photochemistry, 3, N. Y., 1964.