

В. С. ЛЕТОХОВ, В. А. СЕМЧИШЕН

СЕЛЕКТИВНАЯ ФОТОХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ МОЛЕКУЛ ОРТО-ИОДА ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

(Представлено академиком Н. Г. Басовым 19 VIII 1974)

Одним из наиболее многообещающих применений когерентного лазерного света является селективный катализ химических реакций и, в частности, разделение изотопов таким методом ⁽¹⁾. Фотокатализ химических реакций лазерным излучением можно осуществлять путем возбуждения электронных состояний атомов или молекул ⁽²⁾ или колебательных состояний молекул ⁽³⁻⁵⁾. Впервые попытка применить лазер для селективного фотокатализа и разделения изотопов была сделана в работе ⁽²⁾, но результат был отрицательным. В работе ⁽²⁾ излучение рубинового лазера возбуждало электронное состояние молекулы ⁷⁹Br₂ или ⁸¹Br₂, лежащее ниже границы диссоциации на 500—800 см⁻¹, и в качестве акцептора применялись олефины. Оказалось, что возбужденные молекулы вступали в реакцию с олефинами только после столкновительной диссоциации Br₂, причем реакция протекала по радикально-цепному механизму и, следовательно, была неселективной.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментального исследования реакции электронно-возбужденных молекул J₂ с олефином (2-гексен). Показано, что реакция протекает непосредственно с возбужденными молекулами J₂ и является высокоселективной. Селективность реакции изучена на примере преимущественного связывания молекул орто-J₂. Таким образом, в работе осуществлено лазерное разделение молекул орто-J₂ и пара-J₂.

Метод. Двухатомные гомоядерные молекулы с ядерным спином, отличным от нуля, могут находиться в двух различных модификациях, отличающихся четностью суммарного ядерного спина. Для молекул иода различие этих модификаций, называемых пара-J₂ и орто-J₂, состоит в том, что в энергетическом спектре поглощения из основного электронного состояния молекул пара-J₂ присутствуют состояния с четным вращательным квантовым числом и, наоборот, у молекул орто-J₂ — с нечетным. Это позволило изучать селективную химическую реакцию молекул иода под действием излучения аргонового лазера на длине волны $\lambda=5145$ Å, которое возбуждает практически только линии P(13) и R(15) полосы 43—0 электронного перехода $V^3\Pi_{o-u} \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ ^(6, 7) и поэтому возбуждает только молекулы орто-J₂, а излучение на длине волны $\lambda=5017$ Å возбуждает линию R(26) полосы 62—0 того же электронного перехода, т. е. только молекулы пара-J₂.

Ранее нами были проведены исследования по селективной преддиссоциации молекул орто-J₂ и смещению равновесия между орто — пара-модификациями иода под действием излучения аргонового лазера на длине волны $\lambda=5145$ Å ⁽⁸⁾.

Осуществленное в настоящей работе разделение орто- и пара-J₂ является повторением на новом уровне эксперимента долазерной селективной фотохимии Баджера и Армстрона ⁽⁹⁾.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Непрерывный аргоновый лазер использовался как монохроматический источник света для селективного возбуждения молекул иода в газовой фазе. При помощи призмы выделялось излучение на длине волны $\lambda=5145 \text{ \AA}$ и $\lambda=5017 \text{ \AA}$. Рабочая мощность лазерного излучения на длине волны $\lambda=5145 \text{ \AA}$ составляла ~ 200 мвт, на длине волны $\lambda=5017 \text{ \AA}$ — в десятки раз меньше. Лучи лазера направлялись навстречу один другому вдоль оси

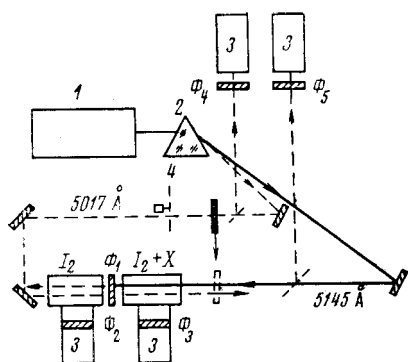


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — непрерывный Аг II лазер, 2 — призма, 3 — ФЭУ, 4 — модулятор, Ф — фильтр

отпаянной кюветы с парами иода при давлении $\sim 0,2$ тор и парами 2-гексена при давлении $\sim 2,8$ тор. Длина кюветы составляла ~ 4 см, объем $\sim 3 \text{ см}^3$. Для исследования динамики реакции регистрировали сигнал флуоресценции, пропорциональный плотности молекул J_2 , который поступал на приемник, расположенный перпендикулярно оси кюветы. В начале и в конце эксперимента регистрировали флуоресценцию, возбуждаемую излучением на длине волны $\lambda=5017 \text{ \AA}$, пропорциональную плотности молекул пара- J_2 . На остальное время излучение лазера на этой длине волны перекрывали. Для регистрации слабого сигнала флуоресценции молекул пара- J_2 излучение аргонового лазера на длине волны $\lambda=5017 \text{ \AA}$ модулировалось. Сигнал усиливали узкополосным усилителем на частоте модуляции. Параллельно сигналу флуоресценции контролировалась мощность лазерного излучения в линиях с $\lambda=5145 \text{ \AA}$ и $\lambda=5017 \text{ \AA}$. Для контроля спектральных долговременных нестабильностей лазерного излучения параллельно регистрировали сигнал флуоресценции в контрольной кювете с парами иод. Кристаллы иода находились непосредственно в кювете. Сигналы флуоресценции регистрировали на самописце.

Кристаллы иода обычно влажные, а в 2-гексене содержится много во духа, поэтому перед приготовлением смеси паров отдельно откачивали кристаллы иода и 2-гексен (летучая жидкость). Остаточное давление в системе менее $0,01$ тора. Для получения нужного давления пары 2-гексена перепускали при комнатной температуре из малого объема в большой. Для получения необходимого давления паров иода кристаллы иода в специальном стеклянном отростке выдерживали в водяной ванне при нужной температуре. Приготовленную смесь вымораживали в стеклянной кювете и кювету отпайвали от системы.

Реакция иод — 2-гексен. Динамику реакции исследовали по зависимости от времени флуоресценции, пропорциональной плотности молекул орто- J_2 , возбуждаемых излучением аргонового лазера на длине волны $\lambda=5145 \text{ \AA}$. Характер изменения флуоресценции со временем виден из рис. 2. Сигнал флуоресценции спадает в e раз за времена ~ 5 мин. и затем более чем за 60 мин. медленно спадает, достигая постоянного значения 5—6% от первоначальной величины. Сигнал флуоресценции, пропорциональный плотности молекул пара- J_2 , возбуждаемый излучением лазера на длине волны $\lambda=5017 \text{ \AA}$, в пределах точности измерений не меняется. Следовательно, в процессе облучения кюветы лазерным излучением идет реакция возбужденного орто- J_2 с 2-гексеном и остается несвязанным пара- J_2 .

Обычно галогенирование олефинов в газовой фазе осуществляется по радикально-цепному механизму ⁽¹⁰⁾.

Этот механизм можно разбить на следующие элементарные процессы: диссоциация или преддиссоциация:



развитие цепи:



обрыв цепи



здесь мы обозначили 2-гексен через X и любую молекулу, действующую как сталкивающийся партнер, через M .

Атомы иода, образующиеся в (1), воздействуют на двойную связь олефина (2), образуя свободный радикал XJ . Последний нестабилен и разваливается или реагирует с молекулярным иодом (3), образуя продукт XJ_2 и свободный атом иода. Обрыв цепи происходит через рекомбинацию атомов в молекулы (4) или (5). При низких давлениях, как в нашем случае, диффузия к стенкам — наиболее быстрый процесс. В этом случае полная скорость реакции будет

$$\frac{d[XJ_2]}{dt} = \frac{2P_a}{k_4} \frac{k_2[X][J_2]}{[J_2] + k_{-2}/k_3} \quad (6)$$

где квадратные скобки обозначают концентрацию, k_i и k_{-i} — константы скорости для прямой и обратной реакции соответственно и P_a — интенсивность поглощенного света.

Запишем очевидные соотношения:

$$d[XJ_2]/dt = -d[J_2]/dt, \quad P_a \sim [J_2]. \quad (7)$$

Для малых концентраций J_2 членом $[J_2]$ в выражении (6) можно пренебречь. Тогда с учетом (7) получим

$$d[J_2]/dt \sim [J_2]^2. \quad (8)$$

Концентрацию олефина $[X]$ можно считать постоянной во время процесса, так как $[X] \gg [J_2]$.

Интегрируя (8), получим

$$[J_2] \sim 1/t. \quad (9)$$

Энергетически разрешен и процесс непосредственного присоединения возбужденного иода к олефину



Скорость этого процесса может быть записана как

$$d[XJ_2]/dt = k_a P_a [X]. \quad (11)$$

Отсюда с учетом (7) получим

$$[J_2] \sim e^{-kt}. \quad (12)$$

Сравнивая зависимости изменения концентрации орто- J_2 от времени, полученные в эксперименте (см. рис. 2), с уравнением (9) и (12), можно сделать вывод, что ни уравнение (9), ни уравнение (12) не описывают

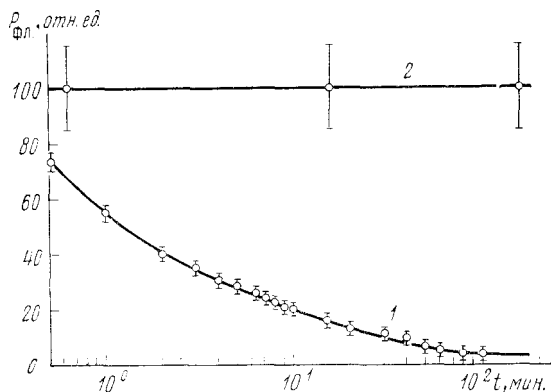


Рис. 2. Временная зависимость резонансной флуоресценции, возбуждаемой линиями $\lambda=5145$ Å (орто- J_2 , кривая 1) и $\lambda=5017$ Å (пара- J_2 , кривая 2) Ar II лазера

целиком процесс, хотя начало реакции (первые несколько минут) хорошо согласуется с механизмом прямого бимолекулярного присоединения возбужденных J_2 к олефину.

Так как во время реакции концентрация пара- J_2 была постоянна, можно сделать предположение, что механизм прямого присоединения возбужденного J_2 к олефину преобладал. В противном случае реакция обмена между атомами и молекулами J_2 в основном состоянии, которая идет очень быстро, эффективно перемешивала бы пара — орто-модификации молекул J_2 :



Еще один дополнительный эксперимент указывает на то, что реакция по радикально-цепному механизму идет слабо. При облучении кюветы со смесью пода и 2-гексена светом аргонового лазера на длине волны $\lambda = 4880 \text{ \AA}$, которая короче предела диссоциации, заметного изменения концентрации молекулярного пода не обнаружили. Несоответствие экспериментальной кривой с зависимостью (11) объясняется тем, что, по-видимому, реакции иодирования 2-гексена более высокого порядка. Возможно, что реакция идет с образованием молекулярного комплекса ⁽¹¹⁾.

Из полученных экспериментальных данных можно оценить скорость химической реакции k (считаем реакцию первого порядка):

$$k = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ тор/мин.}$$

Таким образом, нами впервые наблюдалась химическая реакция электронно-возбужденного пода. Проведенные исследования показали, что радикально-цепной механизм не является определяющим в реакции, а идет присоединение возбужденного пода к 2-гексену. Такой механизм реакции позволяет разделить изотопы $^{127}J_2$ и $^{129}J_2$ в газовой фазе в смеси с 2-гексеном при возбуждении лазерным светом подходящей длины волны, что представляет практический интерес.

Использование лазера позволило провести селективный фотокатализ в газовой фазе и проследить динамику химической реакции.

Авторы пользуются случаем выразить благодарность Г. Н. Жидину и И. В. Гостунской за помощь в приготовлении 2-гексена.

Институт спектроскопии
Академии наук СССР
Академгородок Московской обл.

Поступило
11 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. S. Letokhov, Science, v. 180, 451 (1973). ² W. B. Tiffany, H. W. Moos, A. L. Schawlow, Science, v. 157, 40 (1967). ³ И. Д. Артамонова, В. Т. Платоенко, Р. В. Хохлов, ЖЭТФ, т. 58, 2195 (1970). ⁴ Н. Г. Басов, Е. П. Маркин и др., Письма ЖЭТФ, т. 14, 251 (1971); ДАН, т. 493, 1043 (1971). ⁵ Н. В. Карлов, Н. А. Карнов и др., ЖЭТФ, т. 4, 214 (1971). ⁶ J. I. Steinfeld, J. D. Campbell, N. A. Weiss, J. Mol. Spectry, v. 29, 204 (1959). ⁷ R. B. Kurzel, J. I. Steinfeld, J. Chem. Phys., v. 53, 3293 (1970). ⁸ С. А. Бахутин, В. С. Легохов и др., Письма ЖЭТФ, т. 18, 515 (1973). ⁹ R. M. Badger, J. W. Urmsion, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., v. 16, 808 (1930). ¹⁰ Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд. АН СССР, 1958, стр. 331. ¹¹ Г. Б. Сергеев, Ю. А. Сергучев, В. В. Смирнов, Усп. хим., т. 43, 1545 (1973).