

## ЛЕКЦИЯ 15. ЛАЗЕРНАЯ ХИМИЯ.

До появления лазеров такие области химической технологии, как инфракрасная фотохимия и оптическое разделение изотопов были практически не исследованы. В настоящее время эти направления очень быстро развиваются, в результате чего лазерная химия выделилась в самостоятельную область науки и технологии. Атомно–молекулярная технология – это технология химических процессов в газовой фазе с участием резонансно–возбужденных лазерным излучением атомов и молекул.

В области лазерной химической технологии можно выделить следующие разделы:

1. Лазерное разделение изотопов.
2. Лазерное получение особо чистых веществ.
3. Лазерный синтез.
4. Лазерная технология поверхности.
5. Стереолитография.

### А. Лазерное разделение изотопов.

С начала 70-х годов начаты систематические исследования селективного воздействия лазерного излучения на вещество. В ядерной технике, энергетике, медицине, фармакологии и пр. исключительно важна роль материалов с изотопным составом, отличающимся от природного состава. Нужны новые методы разделения изотопов — более дешевые, более производительные, более гибкие, менее энергоемкие.

Для разделения изотопов можно использовать хорошо известное явление увеличения реакционной способности атомов и молекул при поглощении фотона, т.е. при фото–возбуждении. Все методы, основанные на химических реакциях возбужденных частиц называют фотохимическими. С другой стороны, селективно–возбужденные атомы и молекулы имеют меньшую энергию ионизации и диссоциации, чем невозбужденные и, следовательно, могут быть ионизованы или диссоциированы лазерным излучением. Такой подход к разделению изотопов называется фотофизическим.

Впервые фотохимическое разделение изотопов ртути, основанное на селективном увеличении скорости реакции тех или иных изотопов ртути с кислородом при их возбуждении было осуществлено в 1937 г.

Однако, этот опыт исключителен, т.к. у ртути есть триплетные метастабильные состояния, а также для возбуждения можно было использовать ртутные лампы с мощными линиями испускания. Естественно, что в до- лазерную эпоху разделить изотопы других элементов фотовозбуждением было принципиально невозможно.

Гораздо более универсален и гибок фотофизический подход, основанный на способности интенсивного лазерного излучения селективно переводить значительную часть атомов в любое заданное возбужденное состояние, который может быть реализован только с помощью лазерного излучения.

При этом подходе осуществляется фотоионизация селективно- возбужденных атомов и молекул, или фотодиссоциация молекул до того, как они возвратятся в основное состояние или передадут свое возбуждение при столкновении с атомами и молекулами другого изотопного состава.

При фотохимическом процессе селективно- возбужденная молекула при столкновении с другой молекулой (акцептором R) должна вступать в химическую реакцию со скоростью, превышающей скорость реакции для невозбужденных молекул. С процессом фотохимической реакции конкурируют процессы релаксации возбуждения и перемешивания возбуждения при столкновениях молекул, содержащих атомы различного изотопного состава.

Эти трудности устраняются при фотодиссоциации селективно- возбужденных молекул с помощью лазерного излучения со скоростью, превышающей скорость всех вредных ионизирующих процессов с последующим химическим связыванием образующихся при этом радикалов.

Первый успешный эксперимент по селективной двухступенчатой фотоионизации атомов (на примере атомов рубидия) был осуществлен в России в Институте спектроскопии АН СССР Амбарцумяном, Летоховым и др. в 1971 г. В 1972 г. этими же авторами разделены изотопы азота при двухступенчатой фото- диссоциации молекул аммиака.

1. Схемы лазерного разделения изотопов.

Для удобства введем ряд условных обозначений:

$A^{i,n}$ – атом, имеющий  $i$ -ый и  $n$ -ый изотопы;

$A^{i,n}B$ – молекула, содержащая  $i$ -ый и  $n$ -ый изотопы атома  $A$ ;

$A^{i*}$ – возбужденный атом в изотопическом состоянии  $i$ ;

$A^iB^*$ – электронно–возбужденная молекула, содержащая  $i$ -ый изотоп атома  $A$ ;

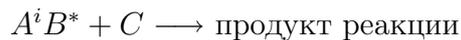
$A^iB^\nu$ – колебательно–возбужденная молекула, содержащая  $i$ -ый изотоп атома  $A$ ;

$A^{i+}$ – атомный ион в изотопическом состоянии  $i$ ;

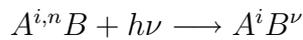
$A^iB^+$ – молекулярный ион, содержащий  $i$ -ый изотоп атома  $A$ .

1. Иницируемые лазером реакции

Для молекулы:

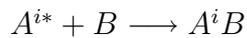


(Область изучения: видимый (В) и ультрафиолетовый (УФ) диапазоны).



(Область изучения: инфракрасный (ИК) диапазон).

Для атома:



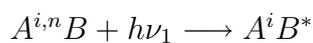
(Область изучения: В, УФ диапазоны).

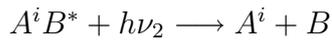
2. Однофотонная преддиссоциация



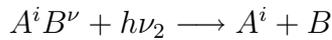
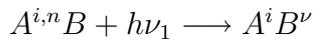
(Область изучения: В, УФ диапазоны).

3. Двухфотонная диссоциация



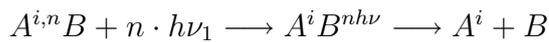


(Область изучения: В, УФ диапазоны).



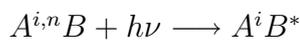
(Область изучения: ИК + В, УФ диапазоны).

#### 4. Многофотонная диссоциация



(Область изучения: ИК диапазон).

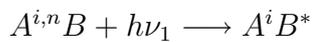
#### 5. Фотоизомеризация



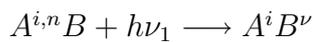
(Область изучения: В, УФ диапазоны).

#### 6. Двухступенчатая фотоионизация

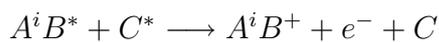
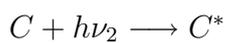
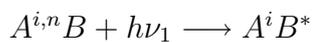
Для молекул:



(Область изучения: В, УФ диапазоны).

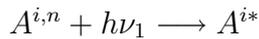


(Область изучения: ИК + В, УФ диапазоны).



(Область изучения: В, УФ диапазоны).

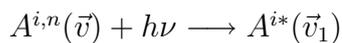
Для атомов:



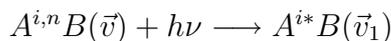
(Область изучения: В, УФ диапазоны).

### 7. Отклонение атомарного или молекулярного пучка

Для атомов:



Для молекул:



### 2. Коэффициент обогащения

Рассмотрим смесь компонентов, содержащую смесь изотопов  $A^i$  и  $A^n$  в атомарном  $A^{i,n}$  или молекулярном  $A^{i,n}B$  состояниях. Пусть  $[N_A^i]_0$  и  $[N_A^n]_0$  – начальные концентрации компонентов изотопов  $A^i$  и  $A^n$  в смеси. После облучения лазерным излучением в смеси возникает продукт реакции в виде атомарного или молекулярного состояния с другим изотопическим составом с соответствующими концентрациями  $[N_A^i R]_f$  и  $[N_A^n R]_f$ . Тогда коэффициентом разделения изотопов, или, другими словами, коэффициентом обогащения называется величина:

$$\beta = \frac{[N_A^i R]_f \cdot [N_A^n]_0}{[N_A^n R]_f \cdot [N_A^i]_0}. \quad (15.1)$$

При  $\beta = 1$  разделение отсутствует. Эффективный процесс разделения требует значений  $\beta \gg 1$ . На практике с помощью лазерного облучения достигнуты значения коэффициента обогащения  $1 < \beta < 10^4$ .

Далее мы более подробно рассмотрим наиболее важные способы лазерного разделения изотопов.

### 3. Иницируемые лазером реакции

Разделение изотопов может произойти в том случае, если скорость реакции возбужденных атомов или молекул с определенным реагентом превышает скорость реакции

атомов или молекул, находящихся в основном состоянии. Селективность процесса обеспечивается возбуждением только одного выбранного изотопа, принимающего участие в последующей фотохимической реакции.

Возбуждение более высокого энергетического состояния еще не гарантирует автоматического протекания реакции. Необходимо, чтобы скорость реакции  $v^*$  атома или молекулы в возбужденном состоянии с реагентом  $C$  превышала не только скорость реакции  $v$  атома или молекулы, находящихся в основном состоянии, но и скорости релаксации и резонансной передачи возбуждения атомам или молекулам в основном состоянии.

Известно, что скорость реакции определяется, как

$$v = k(A, C) \cdot [A] \cdot [C], \quad (15.2)$$

где  $k(A, C)$  – константа скорости реакции между атомом (молекулой)  $A$  и реагентом  $C$ ,  $[A]$ ,  $[C]$  – концентрации соответственно атомов (молекул) и реагента.

В соответствии с уравнением Аррениуса константа скорости реакции дается выражением:

$$k = \xi \cdot \exp(-E_a/RT), \quad (15.3)$$

где  $\xi$  – некоторый множитель,  $E_a$  – энергия активации,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Для описания скорости реакции, например, возбужденной в колебательном спектре молекулы используем модифицированное уравнение Аррениуса:

$$k^* = \xi^* \cdot \exp(-E_a^*/RT), \quad (15.4)$$

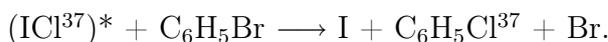
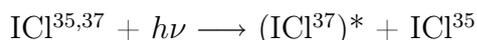
далее предполагается, что  $\xi^* = \xi$ ,  $E_a^* = E_a - \alpha E_{col}$ , где  $\alpha$  – эмпирический коэффициент,  $E_{col}$  – запасенная молекулой колебательная энергия.

Анализ экспериментальных данных показывает, что обычно коэффициент  $\alpha \leq 0,6$  и не зависит ни от  $E_a$ , ни от  $E_{col}$ , ни от величины энергосвободного при реакции.

Как правило, отношение скоростей реакции в возбужденном и основном состояниях атомов или молекул  $v^*/v \gg 1$ , что обуславливает достаточно эффективное разделение изотопов.

В качестве примера рассмотрим процесс разделения изотопов хлора.

Непрерывным лазером на красителе облучалась кювета с  $\text{ICl}^{35,37}$ , содержащая бромбензол, который вступал в реакцию с возбужденной молекулой  $(\text{ICl}^{37})^*$ :

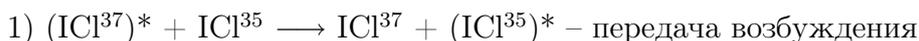


В результате реакции происходило обогащение хлором-37 образовавшегося хлорбензола.

Для осуществления селективного возбуждения  $\text{ICl}^{37}$  внутри резонатора лазера на красителе была помещена кювета с изотопически-чистым  $\text{ICl}^{35}$ , полностью поглощающим излучение, которое могло бы возбудить в эксперименте молекулы  $\text{ICl}^{35}$ .

Наблюдался квантовый выход  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^{37}$  около 0,1 при коэффициенте обогащения, достигающим 9.

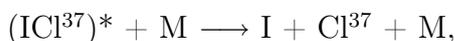
Пределы обогащения определяются следующими конкурирующими реакциями, ведущими к перемешиванию  $\text{Cl}^{37}$  и  $\text{Cl}^{35}$ , препятствующему разделению изотопов:



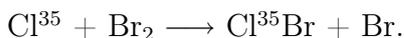
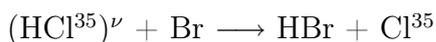
акции



Атомы хлора могут образовываться разными способами:



Другим наглядным примером может служить изотопическая избирательность реакции между колебательно-возбужденной молекулой  $\text{HCl}$  и  $\text{Br}$ . Эта реакция эндотермическая, если молекула  $\text{HCl}$  находится в основном состоянии со значением квантового колебательного числа  $\nu = 0$ . Однако, если молекула  $\text{HCl}$  возбуждена на второй колебательный уровень ( $\nu = 2$ ), то скорость реакции возрастает в  $10^{12}$  раз.



В результате концентрация  $\text{Cl}^{35}$  увеличивается в 3 раза.

#### 4. Однофотонная преддиссоциация

Механизм однофотонной преддиссоциации схематически изображен на рис. 1, а. Поглощения ведет к переходу в связанное состояние, при перекрытии которого с отталкивательным состоянием может произойти диссоциация. В другом случае (рис. 1, б), диссоциация может быть вызвана соударениями. В данном случае переход происходит на связанный колебательно-вращательный уровень вблизи предела диссоциации. Соударения с другими частицами вызывают диссоциацию молекулы.

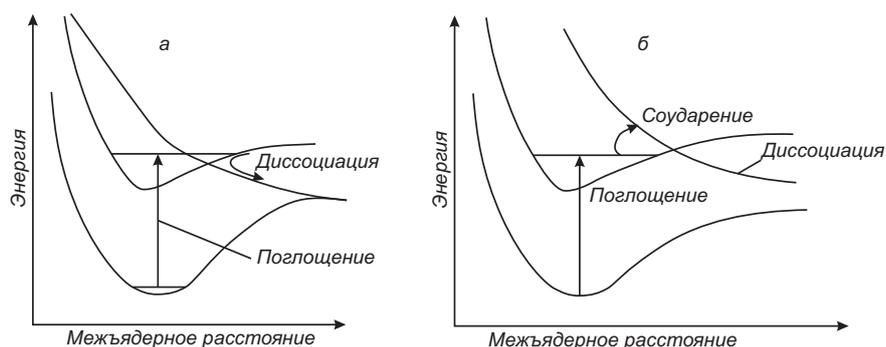


Рис. 1: Механизм однофотонной преддиссоциации

Преимущество каждого из этих методов следует из того факта, что требуется только один фотон. Однако это преимущество часто сводится на нет одним или несколькими следующими недостатками.

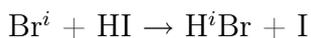
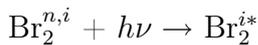
1. Скорость преддиссоциации должна быть достаточно мала, чтобы не вызывать уширения конечного состояния. При значительном уширении селективность возбуждения одного изотопа уменьшается.

2. Скорость преддиссоциации должна быть достаточно велика по сравнению со скоростями конкурирующих реакций, чтобы обеспечить эффективный выход нужного продукта.

Продукты диссоциации должны быстро удаляться из системы или же являться стабильными молекулами, не участвующими в реакциях, ведущих к перемешиванию изотопов. Это особенно важно, когда образующиеся при диссоциации атомы или радикалы могут реагировать с недиссоциированными молекулами.

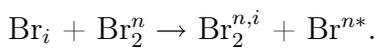
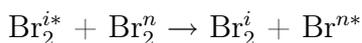
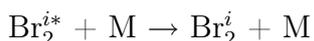
Например, разделение изотопов методом однофотонной преддиссоциации наблюдалось для молекул брома. Молекула  $\text{Br}_2$  в основном состоянии  $X^1\Sigma_0^{+g}$  образуется из

двух атомов  $\text{Br}(^2P_{3/2})$ . Преддиссоциационное возбужденное состояние  $^3\Pi_0^{+u}$  образуется из состояний  $\text{Br}(^2P_{1/2}) + \text{Br}(^2P_{3/2})$  и отстоит на приблизительно  $16000 \text{ см}^{-1}$  от основного состояния. Молекула в состоянии  $^3\Pi_0^{+u}$  диссоциирует из-за перекрытия этого состояния с отталкивательным состоянием  $^1\Pi_0^{+u} (^2P_{3/2} + ^2P_{3/2})$ . Следовательно, уровни энергии почти идентичны показанным на рис. 1, а. Фотолитически образующиеся атомы  $\text{Br}$  удаляются в реакции с  $\text{HI}$ . Соответствующие реакции имеют вид



В этих реакциях  $\text{Br}_2^{n,i}$  – молекула с естественной смесью изотопов  $\text{Br}^{79}$  и  $\text{Br}^{81}$ ,  $\text{Br}_2^i$  – молекула с выбранным изотопом.

В то же время, конкурирующими являются следующие реакции:



Первые из трех указанных реакций снижают эффективность разделения, тогда как последние две реакции ведут к перемешиванию изотопов. В результате достигается коэффициент обогащения  $\beta \simeq 5$ .

### 5. Двухфотонная диссоциация

При двухфотонной диссоциации фотон первого лазера возбуждает молекулы, содержащие интересующий нас изотоп, а фотон второго лазера вызывает диссоциацию возбужденных молекул. Оба фотона могут иметь сопоставимую энергию, или же один фотон может иметь низкую энергию (инфракрасная область спектра), а другой – высокую энергию (видимый, или ультрафиолетовый диапазоны). Схема процесса показана на рис. 2.

Методу двухфотонной диссоциации присущи следующие ограничения:

1. Тепловое возбуждение колебательных уровней. Это явление ограничивает селективное возбуждение молекул с выбранным изотопом. Так как молекулы с возбужден-

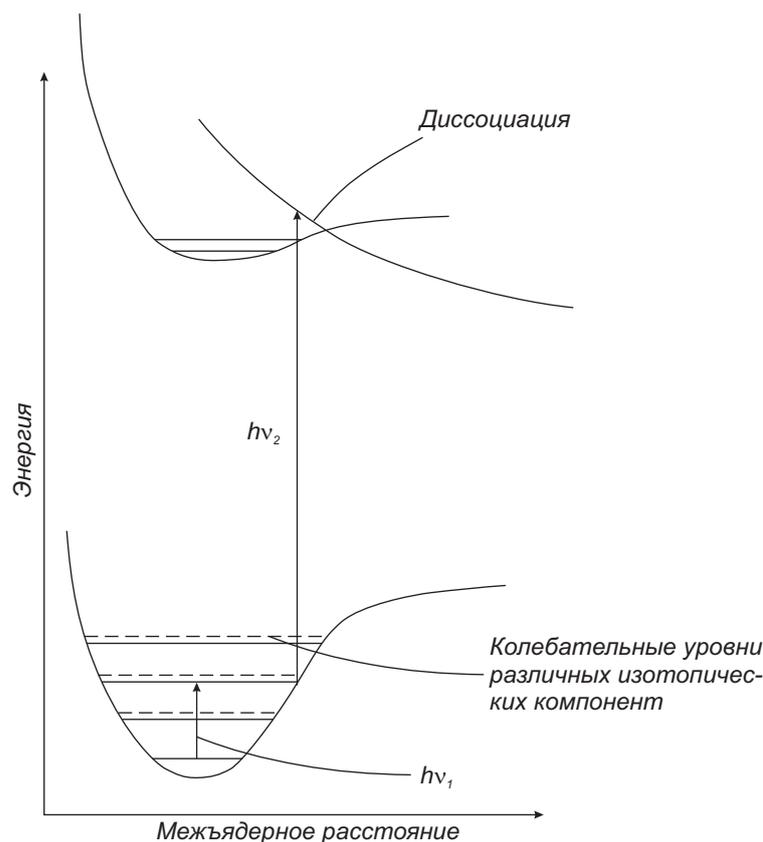


Рис. 2: Механизм двухфотонной преддиссоциации

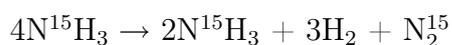
ными колебательными уровнями часто могут диссоциировать на той же самой длине волны, которая вызывает возбуждение, населенность этих уровней снижает селективность. Эффект особенно заметен, когда колебательно-трансляционный перенос энергии является преобладающим и колебательное возбуждение быстро приводит к нагреву газа. Данный эффект можно свести к минимуму, если длительность импульса, вызывающего диссоциацию, будет меньше характерного времени колебательно-трансляционного переноса.

2. Размытость края полосы поглощения. Так как второй фотон вызывает переход в континуум, его энергия обычно точно не совпадает с порогом фотодиссоциации. Это подразумевает, что подобные переходы, вызывающие диссоциацию, могут происходить с невозбужденных молекулярных состояний. Перекрывание континуума диссоциации может быть сведено к минимуму настройкой второго лазера на крайний длинноволновый участок полосы поглощения  $\sigma(A^*)$ . Однако это связано с уменьшением эффективности

возбуждения. Перекрытие можно уменьшить первоначальным возбуждением молекулы до более высокого колебательного состояния.

3. Ограничения вращательной релаксации. Несмотря на то, что переход на частоте  $\nu_1$  происходит между двумя дискретными колебательными состояниями, в действительности он является колебательно-вращательным переходом. Так как  $\nu_1$  соответствует разности частот между двумя колебательно-вращательными уровнями, то интенсивность этого перехода зависит от разности населенностей двух вращательных уровней энергии: одного для возбужденного колебательного уровня и другого для основного колебательного уровня. Из-за неэффективности переноса энергии между отдельными вращательными уровнями насыщение этого перехода может произойти при сравнительно малой интенсивности лазерного излучения. Это означает, что только небольшая часть  $q$  всех имеющихся молекул может быть возбуждена. Обычно  $0.01 \leq q \leq 0.1$ . При повышении давления  $q$  возрастает благодаря перекрытию вращательных линий. Попытки увеличения  $q$  за счет соударений не всегда успешны, так как при нагревании газа характерное время вращательной релаксации часто оказывается сопоставимым с временем колебательно-трансляционного переноса.

Первые эксперименты по разделению изотопов методом двухфотонной диссоциации проведены Амбарцумяном и др.. Для возбуждения колебательных состояний молекул  $N^{15}H_3$  были использованы импульсы настраиваемого на отдельную линию ТЕА  $CO_2$  лазера. Затем осуществлялась фотодиссоциация этих молекул ультрафиолетовым излучением искрового источника, синхронизованного по времени с импульсом  $CO_2$  лазера. Для удаления нежелательного участка спектра излучения, который мог бы вызвать фотодиссоциацию  $N^{14}H_3$ , использовался фильтр из  $N^{14}H_3$ . В результате реакции



образовывался изотопически обогащенный азот  $N_2^{15}$ . Достигнут коэффициент обогащения  $\beta \simeq 2.5 \div 6$ .

### 6. Фотоизомеризация

Если молекуле передать некоторое количество колебательной энергии, то при отсутствии дезактивирующих соударений молекула может различными изомерическими состояниями. При затрате на соударения части внутренней энергии молекула может

Таблица I:

Колебательное возбуждение	Длина волны, нм	Давление, кПа	Процент пре-вращения в $\text{CH}_3\text{CN}$	Коэффициент обогащения по $\text{C}^{13}$
$6\nu$ (CH)	621,4	4,655	25	0,81
$6\nu$ (CH) 626,0	1,995	25	1,35	
$5\nu$ (CH) 730,0	0,173	30	1,31	
$5\nu$ (CH) 739,2	1,064	40	1,48	

перейти в состояние, характеризующееся тем же самым химическим составом, но другой структурой. Так как химические свойства образовавшегося изомера могут отличаться от свойств исходной молекулы, то этот изомер можно отделить от смеси. Если начальное возбуждение было селективным по отношению к одному изотопу, то образовавшийся изомер будет обогащен интересующим нас изотопом.

Фотоизомеризация дейтерированного 1,5 – гексадиена с помощью настраиваемого на отдельную линию ТЕА  $\text{CO}_2$  – лазера позволяет получить коэффициент обогащения  $\sim 3.3$ .

При использовании внутрирезонаторного поглощения для возбуждения обертона в видимой области спектра в газообразном метилизоцианиде наблюдалась изотопическая фотоизомеризация. Возбужденные колебания соответствовали частоте  $5\nu$  (CH) и комбинации  $5\nu$  (CH) с другими основными частотами, где  $\nu$  (CH) – частота основных колебаний связи (CH) с молекулярным остатком. Продуктом изомеризации был  $\text{CH}_3\text{CN}$  (метилцианид). Достигнутые коэффициенты обогащения по  $\text{C}^{13}$  приведены в таблице I.

Метил- и этилизоцианид способны совершать изомерные переходы в соответствующие нитрилы при облучении импульсами сфокусированного излучения ТЕА  $\text{CO}_2$  – лазера. При давлении свыше 260 Па происходила термическая изомеризация, но при меньших давлениях этот эффект не наблюдался. Предполагалось, для изомеризации в этих условиях молекулы должны поглотить инфракрасное излучение в количестве, необходимом для превышения энергии активации. Коэффициенты обогащения по  $\text{N}^{15}$  составили  $1,2 \pm 0,03$  в случае изомеризации  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NC}$ . При проведении процесса обога-

щения не обнаружено никаких признаков, свидетельствующих о наличии диссоциации, вызванной лазерным излучением, или изотопического обмена при соударениях.

В общем случае лазерная изомеризация представляет собой потенциально привлекательный метод разделения изотопов, связанный с одноступенчатым возбуждением и свободный от конкурирующих реакций. Однако его применение часто ограничено отсутствием подходящих для изомеризации молекул.