

СТИМУЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ИНФРАКРАСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

*Н. Г. Басов, Е. Н. Маркин, А. Н. Ораевский,
А. В. Панкратов, А. Н. Скачков*

Б [1] нами обнаруженоphotoхимическое действие инфракрасного излучения, заключающееся в непосредственном участии колебательно-возбужденных молекул в химической реакции. Вывод об участии в реакции колебательно-возбужденных молекул вытекает также из результатов работы [2].

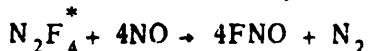
Нами изучено поведение некоторых неорганических химически не-реакционных систем под действием ИК излучения CO₂-лазера. Интенсивность излучения изменялась в пределах 20 - 50 см⁻¹ в луле диаметром около 9 мм. Время облучения было меньше 0,5 сек. Реакции проводились в кюветах диаметром 20 мм, длиной 100 мм с окошками из AgCl. Решетками, поглощающими ИК излучение длиной волны 10,6 мк, были N₂F₄ (валентные колебания связи N - F ν₂ = 934 см⁻¹ и ν₈ = 958 см⁻¹), BCl₃ (валентное колебание ν₃ = 958 см⁻¹), SF₆ (деформационное колебание ν₃ = 943 см⁻¹), SiH₄ (область деформационных колебаний 910 - 1000 см⁻¹, частота 914 см⁻¹), PF₅ (валентное колебание 948 см⁻¹).

Исследовались следующие системы:
 N₂F₄; N₂F₄ - NO; N₂F₄ - NO - N₂; N₂F₄ - NO - CF₃; N₂F₄ - NO - NF₃;
 N₂F₄ - NO - Xe; N₂F₄ - N₂O; N₂F₄ - H₂; N₂F₄ - CH₄; N₂F₄ - BCl₃;
 BCl₃; SiH₄; SiH₄ - BCl₃; SF₆ - NO; SiH₄ - SF₆.

Условия эксперимента и реакции представлены в таблице. Лазерно-химические реакции протекают со скоростью взрывных процессов и сопровождаются свечением.

В спектре свечения продуктов реакции N₂F₄ с NO наблюдаются две области - инфракрасная и видимая. Видимый спектр интерпретируется, как свечение молекулы FNO, образующейся в реакции F + NO = FNO*.

Реакция между N₂F₄ и NO инициируется взаимодействием колебательно-возбужденных молекул N₂F₄ с NO:



(ΔH_p = - 149,2 ккал/моль для N₂F₄ в основном состоянии). Реакция протекает в облучаемой зоне кюветы. Вспышка охватывает весь объем реактора.

В процессе протекания химических реакций образуются возбужденные продукты. Наличие интенсивной люминесценции дает основание для проведения экспериментов по поискам инверсной населенности продуктов в лазерно-химических реакциях и обнаружению лазерного эффекта.

Облучение N₂F₄, BCl₃, SF₆, PF₅ и SiH₄ показало, что все вещества кроме силана, не диссоциируют при интенсивностях меньших

Реагенты, парциальные давления <i>тор</i>	Условия облучения, интенсивность <i>вт</i> , число облучений <i>n</i> , конечное давление <i>P_K</i> <i>тор</i>	Продукты реакции, процесс
N_2F_4 100 NO 100	40 <i>вт</i> свечение $P_K = 262$	FNO , N_2 , F_2
N_2F_4 100 NO 200 N_2 460	70 <i>вт</i> свечение	NO_2 , N_2O , N_2
N_2F_4 100 NO 100 CF_4 200	30 <i>вт</i>	NF_3 , NO , CO_2 (10%) CF_4 , N_2
N_2F_4 300 N_2O 150	40 <i>вт</i> слабое свечение <i>n</i> = 3 $P_K = 512$	NO_2 (49%), NF_3 (38%) N_2O (5%), FNO_3 , N_2
N_2F_4 50 H_2 100	50 <i>вт</i> свечение	N_2 , HF $\text{N}_2\text{F}_4 + 2\text{H}_2 = 4\text{HF} + \text{N}_2$
N_2F_4 228 CH_4 114	50 <i>вт</i> свечение $P_K = 534$	CF_4 (22%), HF , N_2 $\text{N}_2\text{F}_4 + \text{CH}_4 = \text{CF}_4 + 4\text{HF} + \text{N}_2$ В избытке CH_4 образуется CF_4 и C
N_2F_4 114 BCl_3 114	50 <i>вт</i> <i>n</i> = 3 свечение при <i>n</i> = 1 $P_K = 289$	BF_3 , четыриды хлора N_2
SiH_4 228	50 <i>вт</i> <i>n</i> = 3 свечение при <i>n</i> = 1,2 $P_K = 284$	Si , H_2 (34%) $\text{SiH}_4 = \text{Si} + 2\text{H}_2$, конверсия 22%.
SiH_4 112 BCl_3 112	40 <i>вт</i> <i>n</i> = 3 свечение при <i>n</i> = 1, 2, 3 $P_K = 234$	BCl_2H , SiH_3Cl $\text{SiH}_4 + \text{BCl}_3 = \text{BCl}_2\text{H} + \text{SiH}_3\text{Cl}$ B_2H_6
SiH_4 300 SF_6 100	40 <i>вт</i> свечение $P_K = 698$	SiF_4 , H_2 , S $\text{SiH}_4 + 2/3\text{SF}_6 = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2 + 2/3\text{S}$

~ 40 см и давлениях, меньших 200 мор. Это дает основание считать, что исследуемые процессы (возможно, кроме реакции с участием силана) начинаются не со стадии диссоциации колебательно-возбужденных молекул, а со стадии экзотермической реакции (например, реакции для системы $N_2F_4 - NO$).

При сопоставлении лазерно-химических реакций с термическими было обнаружено их существенное различие. Так, при нагревании смесей N_2F_4 с NO и N_2F_4 с N_2O происходит лишь разложение N_2F_4 :
 $3N_2F_4 = 4NF_3 + N_2$, а реакции с NO и N_2O отсутствуют. Это можно объяснить тем, что образующиеся при поглощении ИК излучения колебательно-возбужденной молекулы обладают химическими свойствами, отличающимися от свойств молекул в основном состоянии.

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

Поступила в редакцию
21 июля 1971 г.

Литература

- [1] Н Г Басов, Е.П.Маркин, А.Н.Ораевский, А.В.Панкратов. ДАН СССР, 198, №5, 1971.
 - [2] S.W.Mayer, M.A.Kwok, R.W.F.Cross. D.J.Spenser. Appl. Phys. Lett., 17, 516, 1970.
-