

УДК 538.56 : 530.145

## НАПРАВЛЕННОЕ СТИМУЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ИЗЛУЧЕНИЕМ ЛАЗЕРА

*А. Н. Ораевский*

1. Проблема применения лазеров в химии возникла почти с момента появления самих лазеров [1-4]. Более того, в литературе описаны попытки проведения химических реакций под действием излучения лазера (см., например, [5, 6]). Однако до недавнего времени опыты по воздействию лазерного излучения на химические процессы сводились, по существу, к тепловому воздействию. Но высокотемпературный нагрев реагирующей смеси может быть осуществлен другими способами и вряд ли использование лазеров сулит здесь большие преимущества.

Излучение лазеров сочетает высокую монохроматичность с большой интенсивностью. Иначе говоря, оно обладает большой спектральной плотностью интенсивности.

Как же это использовать в химии?

Химический процесс представляет собой разрушение одних химических связей и создание других. Возникающие в молекуле связи между атомами обуславливают появление колебательного спектра частот. Поскольку собственные колебательные частоты, как правило, для разных связей различны, а лазерное излучение монохроматично, то при резонансных условиях можно возбудить именно определенную связь в молекуле, практически не затронув другие. Колебательно возбужденные связи должны быть химически более активны, чем невозбужденные. Причем, активность молекул должна проявляться именно в отношении колебательно возбужденных связей. Поэтому, лазерное излучение позволяет активировать избранные химические связи и направлять реакцию по нужному руслу. Такая возможность контрастирует с тепловой активацией молекул, когда все степени свободы получают энергию согласно закону Планка. Это — одна особенность лазерного воздействия на химические реакции.

Так как собственные частоты молекулярных колебаний соответствуют диапазону инфракрасных длин волн, то изложенные выше представления давали основание для того, чтобы решение проблемы использования лазеров в химии искать на пути резонансного взаимодействия вещества и инфракрасного излучения лазеров.

При этом, однако, возникают два вопроса.

1) Собственное колебание молекулы не есть колебание какой-то отдельной валентной связи, а является суперпозицией валентных колебаний. Возбуждая резонансным образом собственное колебание, мы активируем многие валентные связи и теряем селективность процесса активации.

2) Ангармонизм колебаний в молекуле не позволяет резонансным образом возбудить высокие колебательные уровни. Но в таком случае влияние излучения на реакции с большой энергией активации будет слабым.

Ответ на первый вопрос достаточно прост. Формально собственное колебание молекулы есть суперпозиция большого числа колебаний валентных связей. Однако, решающий вклад в собственное колебание, обычно, вносит колебание одной валентной связи или небольшой группы связей, называемых характеристическими. Это и обуславливает возможность селективной активации одной связи или небольшой группы их. Следует заметить, что если в характеристическую группу входит несколько связей, то они, как правило, однотипны.

Решение второго вопроса менее тривиально. Возможны несколько механизмов резонансного возбуждения высоких колебательных состояний. Один из них основан на том, что процесс передачи колебательной энергии между молекулами при столкновениях не столь чувствителен к отсутствию резонанса, как процесс передачи энергии от излучения к молекуле. Поэтому, резонансно поглотив квант излучения путем перехода из основного колебательного состояния в первое возбужденное, в результате большого числа соударений многие из молекул могут достичь очень высоких уровней колебательной энергии, сравнимых с энергией активации реакции (рис. 1). На пути к высоким колебательным уровням у молекул имеется конкурирующий процесс. Столкнувшись с партнером, возбужденная молекула может увеличить свою колебательную энергию за счет колебательной энергии партнера, но может и передать свою энергию колебательного движения в поступательные степени свободы. К счастью, процесс передачи молекулой колебательной энергии в поступательные степени свободы происходит более медленно,

чем процесс обмена колебательной энергией между молекулами в рамках одной и той же колебательной степени свободы. Поэтому можно рассчитывать на то, что колебательная температура резонансно возбуждаемой степени свободы будет значительно выше средней температуры газа\*. Расчеты подтверждают этот качественный вывод. При этом оказывается, что достигаемая эффективная температура резонансно возбуждаемой степени свободы молекулы зависит от длительности импульса излучения. При воздействии мощного короткого импульса ( $\tau_n < \tau_{vv}$ ,  $\tau_n$  — длительность импульса,  $\tau_{vv}$  — время установления равновесия по колебательным уровням) температура (средняя энергия на молекулу) резонансной колебательной моды равна [8]

$$T_{к.и} \approx h\nu/k, \tag{1}$$

где  $\nu$  — частота действующего кванта,  $k$  — постоянная Больцмана. Однако столь короткий импульс не является оптимальным. При большей длительности импульса [ $\tau_n \gg \tau_{vT}$ ,  $\tau_{vT}$  — время установления равновесия между колебательным и поступательным движениями)

$$T_{д.и} \approx \frac{h\nu}{k} \left( \frac{\tau_{vT}}{\tau_{vv}} \right)^{1/2}. \tag{2}$$

Если  $\tau_{vT} \gg \tau_{vv}$ , то  $T_{д.и} \gg T_{к.и}$ .

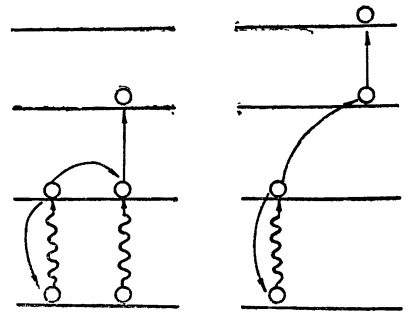


Рис. 1. Диаграмма возбуждения высоких колебательных уровней молекулы за счет процессов колебательно-колебательного обмена энергией.

\* Этот механизм возбуждения идейной основой восходит к работе [7] и для резонансного возбуждения молекул был предложен в работах [8, 9].

Соотношение (2) можно получить, используя следующую простую модель:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{\tau_{vT}}(T - T_0) + \frac{h\nu}{k} W \frac{\Delta n}{n}, \quad (3)$$

$T$  — температура резонансной колебательной моды (энергия, поглощенная газом в расчете на одну молекулу),  $T_0$  — средняя температура газовой смеси,  $h\nu W \frac{\Delta n}{n}$  — скорость поглощения энергии излучения в расчете на одну молекулу; компоненты этой скорости:  $W$  — вероятность поглощения кванта  $h\nu$  в единицу времени,  $\Delta n/n$  — относительная разность населенности двух ближайших колебательных уровней резонансной с излучением моды молекулы; если  $kT \gg h\nu$ , то  $\Delta n/n = 1 - \exp(-h\nu/kT) \approx h\nu/kT$ ;  $1/\tau_{vT}(T - T_0)$  — скорость нагрева газа за счет колебательно-поступательной релаксации.

При очень большой интенсивности излучения  $W = 1/\tau_{vv}$ . Из уравнения

$$\frac{1}{\tau_{vT}}(T - T_0) = \frac{1}{\tau_{vv}} \left( \frac{h\nu}{k} \right)^2 \frac{1}{T} \quad (4)$$

определяется максимальная температура резонансно возбуждаемой моды:

$$T_{\text{д.и. макс}} = \left[ T_0 + \left( \frac{h\nu}{k} \right)^2 \frac{\tau_{vT}}{\tau_{vv}} \right]^{1/2} \approx \frac{h\nu}{k} \left( \frac{\tau_{vT}}{\tau_{vv}} \right)^{1/2}. \quad (5)$$

Формулы (1), (2) легко обобщаются на случай поглощения сразу  $m$  квантов излучения, если в резонансе находится  $m$  последовательных пар энергетических уровней. Это может иметь место при небольшой ангармоничности или при облучении сразу несколькими частотами, подобранными в резонанс. Тогда

$$T_{\text{д.и. макс}} = m \frac{h\nu}{k} \left( \frac{\tau_{vT}}{\tau_{vv}} \right)^{1/2}. \quad (6)$$

Из приведенных соотношений следует, что при  $\tau_{vv} \ll \tau_{vT}$  выгодно использовать импульсы, длительность которых не менее, чем  $\tau_{vT}$ . Приведенные значения температур (1), (2), (6) верны при большой интенсивности  $I$  воздействующего излучения, когда  $\sigma I \tau_{vv} \gg 1$  ( $\sigma$  — сечение резонансного поглощения кванта молекулой при переходе между колебательными уровнями). Это условие выполняется обычно при мощностях  $\sim 10^4$  вт/см<sup>2</sup>. В случае, если  $\sigma I \tau_{vv} < 1$ , достижимая температура резонансной степени свободы определяется соотношением

$$T_{\text{д.и.}} \approx \frac{h\nu}{k} \sigma I \tau_{vv} \frac{\tau_{vT}}{\tau_{vv}}. \quad (7)$$

Из формулы (7) следует, что при  $\tau_{vT}/\tau_{vv} \sim 100$  колебательная температура резонансной моды в  $1500 \div 2000^\circ$  достигается при интенсивностях излучения в несколько десятков вт/см<sup>2</sup>.

В работе [11] диссоциация молекулы  $\text{BCl}_3$  излучением  $\text{CO}_2$ -лазера объяснена на основе механизма последовательного поглощения квантов излучения  $\text{CO}_2$ -лазера путем участия в процессе поглощения двух колебательных мод молекулы  $\text{BCl}_3$ . На сегодня еще нет ответа, насколько

универсален этот механизм, так как участие двух мод в процессе последовательного поглощения квантов базируется на кратности частот мод  $\nu_3$  и  $\nu_2$  молекулы  $\text{BCl}_3$ . Кроме того, вовлечение в игру нескольких типов колебаний лишает процесс возбуждения свойства селективности. Поэтому решающее слово в установлении возможности направленного стимулирования инфракрасным лазерным излучением химических реакций с достаточно большой энергией активации — за экспериментом.

2. Установление направленного фотохимического действия инфракрасного излучения связано с возможностью положительно ответить на следующие вопросы:

1) можно ли резонансным способом возбудить достаточно высокое колебательное состояние молекулы?

2) может ли молекула в этом возбужденном состоянии вступить в химическую реакцию прежде, чем энергия, запасенная в избранной колебательной степени свободы, перейдет в энергию других степеней свободы (колебательных, поступательных и т. п.)?

Не останавливаясь на истории научных поисков, перейдем к описанию экспериментов [12], которые, на наш взгляд, впервые дали убедительный положительный ответ на эти вопросы.

В работе [12] исследовалась газообразная смесь тетрафторгидразина  $\text{N}_2\text{F}_4$  и окиси азота  $\text{NO}$ . Было установлено, что при нагреве смеси в течение десятков минут до температуры  $300^\circ\text{C}$  в отсутствие инфракрасного излучения смесь не реагирует. При более высоких температурах или более длительном нагреве происходит разложение тетрафторгидразина:  $3\text{N}_2\text{F}_4 = 4\text{NF}_3 + \text{N}_2$ ; взаимодействия  $\text{N}_2\text{F}_4$  с  $\text{NO}$  обнаружено не было.

Энергия активации для процесса разложения тетрафторгидразина на трифторид азота  $\text{NF}_3$  и азот  $\text{N}_2$  равна  $20 \text{ ккал/моль}$ . Энергия активации возможного взаимодействия  $\text{N}_2\text{F}_4$  с  $\text{NO}$  превышает эту величину.

Характерные колебательные частоты молекулы  $\text{N}_2\text{F}_4$ , обусловленные связью  $\text{N}-\text{F}$ , равны  $964 \text{ см}^{-1}$ . Они близки частоте излучения  $\text{CO}_2$ -лазера, длина волны которого  $10,6 \text{ мк}$ , частота  $943,4 \text{ см}^{-1}$ . При действии на тетрафторгидразин излучения  $\text{CO}_2$ -лазера в молекуле происходит возбуждение колебаний связи  $\text{N}-\text{F}$ . Фотон излучения с длиной волны  $10,6 \text{ мк}$  несет энергию в  $2,68 \text{ ккал/моль}$ . Энергия активации реакции больше  $20 \text{ ккал/моль}$  (энергия диссоциации поглощающей связи —  $70 \text{ ккал/моль}$ ).

В результате экспериментов было установлено, что при действии на смесь  $\text{N}_2\text{F}_4 + \text{NO}$  излучением  $\text{CO}_2$ -лазера интенсивностью около  $30 \text{ вт/см}^2$  и выше происходит быстрая химическая реакция, сопровождаемая видимой хемилюминесценцией. Исходные вещества полностью исчезают. Появлялись такие продукты реакции, как  $\text{NOF}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{F}_2$  существенно отличающиеся от продуктов реакции, происходящей при нагреве. Результаты опытов при интенсивности облучения  $\sim 30 \text{ вт/см}^2$  и выше не зависят от времени облучения в интервале  $\Delta t \sim 10^{-2} \div 2 \cdot 10^{-3} \text{ сек}$ . За это время смесь поглощала энергию не более  $I S \Delta t$  ( $I$  — интенсивность луча лазера,  $S$  — площадь поперечного сечения луча). Расчет равновесной температуры нагрева смеси с учетом диссоциации молекул  $\text{N}_2\text{F}_4$  на два радикала  $\text{NF}_2$  показывает, что нагрев смеси не превышает  $200 \div 250^\circ\text{C}$ . Эти факты дают основание утверждать, что инфракрасным излучением можно направленно инициировать химические реакции, энергия активации которых значительно больше энергии фотона.

Весьма интересный эксперимент по разделению изотопов в реакциях под действием инфракрасного света лазера выполнен в работе [13]. Авторы предприняли попытку разделить смесь двух спиртов —  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CD}_3\text{OD}$  — путем стимулирования реакции спиртов с бромом ИК светом

длиной волны 2,7 мк. Энергия фотона в этом случае равна 11 ккал/моль. С излучением света длиной волны 2,7 мк резонирует колебание связи ОН; колебание связи ОД свет не поглощает. Реакция с бромом выбирается потому, что ее энергия активации — 6 ккал/моль — меньше энергии фотона (11 ккал/моль). Этим экспериментом установлено, что в ИК свете реагирует с бромом лишь  $\text{CH}_3\text{OH}$ , но не  $\text{CD}_3\text{OD}$ , молекулы которого не поглощают свет. Этот эксперимент убедительно демонстрирует активность колебательно-возбужденных молекул в химическом процессе, хотя и не позволяет сделать вывода о возможности инициирования химических реакций с энергией активации, большей энергии фотона.

Следует отметить, что в настоящее время проведено большое число экспериментов, демонстрирующих возможности эффективного стимулирования химических реакций инфракрасным лазерным излучением [14, 15, 17] и возможности направленного фотохимического синтеза на этой основе [16].

3. Возбуждение определенных колебательных степеней свободы дает возможность управления химическим процессом, направленного осуществления химической реакции. Это же и снижает затраты энергии на инициирование реакции.

Широкие исследования и дальнейшие поиски в области использования лазеров в химии связаны с созданием достаточно мощных лазеров инфракрасного диапазона. Как показывает опыт, для эффективного инициирования реакций необходимы потоки излучения в десятки-сотни ватт через квадратный сантиметр в непрерывном или почти непрерывном режиме. При работе в импульсном режиме (длительность импульса  $10^{-4}$  сек и короче) энергия в импульсе должна составлять несколько джоулей, чтобы возбудить заметное для регистрации число молекул. Такими параметрами в настоящее время обладают газовые лазеры с электрической и химической накачкой, дающие излучение в диапазоне длин волн 10,6, 2,7 мк.

Хотя в этих диапазонах лежат спектры колебательного поглощения многих молекул, однако широкое использование лазеров в химии связано с созданием мощных генераторов инфракрасного излучения с перестраиваемой частотой. Основы для создания таких лазеров в настоящее время имеются [18]. Мощные лазеры с перестраиваемой частотой позволяют не только расширить ассортимент исследуемых молекул, но и более гибко управлять процессом стимулирования химической реакции. Действительно, механизмы заселения высоких колебательных уровней энергии, как это описано выше, тесно связаны с взаимодействием молекул между собой. Скорость заселения высоких колебательных уровней зависит в большей степени от плотности возбуждаемых частиц, чем от интенсивности воздействующего инфракрасного излучения, что затрудняет управление процессом. При наличии лазеров с перестраиваемой частотой можно воздействовать на реагирующую смесь набором частот  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  и т. д., который позволит обойти препятствие, связанное с изменением резонансной частоты из-за ангармоничности колебаний.

Действуя на каждую пару уровней в резонанс, излучение набора частот позволяет «забросить» молекулу на достаточно высокий колебательный уровень независимо от молекулярных столкновений. В этом случае процесс возбуждения молекулы, его скорость зависят лишь от интенсивности воздействующего излучения, что позволяет более гибко управлять процессом возбуждения.

Ряд молекул, интересных с химической точки зрения, в силу их природы не может быть возбужден путем прямого поглощения резонансного кванта излучения. Примером может служить молекула азота  $\text{N}_2$ . Эта

молекула состоит из двух одинаковых атомов и не обладает дипольным моментом, взаимодействующим с инфракрасным излучением. Но, как правило, такие молекулы эффективно осуществляют комбинационное рассеяние. При комбинационном рассеянии света молекулами падающий квант света  $h\nu_L$  поглощается, а вместо него излучается квант света  $h\nu_s$  с меньшей частотой. Разность  $\nu_L - \nu_s = \nu_1$  равна колебательной частоте молекулы. Энергия  $h\nu_1$  запасается в колебательной степени свободы молекулы, возбуждая ее. Путем последовательных столкновений между молекулами, как было описано ранее, могут быть заселены высокие колебательные уровни молекул. Для этого нужно, чтобы, по крайней мере, на первом возбужденном колебательном уровне было достаточно много молекул, а стало быть, процесс комбинационного рассеяния должен осуществляться достаточно эффективно. Эффективность его возрастает в присутствии фотонов  $h\nu_s$  пропорционально их числу. Для образования большого количества этих фотонов из исходных  $h\nu_L$  нужно использовать газы очень высокого давления или жидкости. В то же время высокие плотности препятствуют получению большого числа возбужденных молекул. Сильное взаимодействие, имеющее место между молекулами при высоких плотностях, стремится вернуть молекулы в невозбужденное, исходное состояние, восстанавливая тем самым термодинамическое равновесие. Указанное противоречие может разрешить следующая схема эксперимента (рис. 2). Мощный лазер 1 (на-

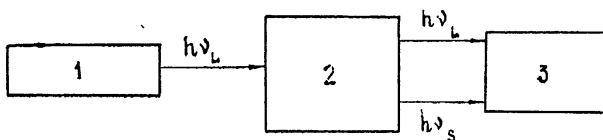


Рис. 2 Схема возбуждения молекул с помощью вынужденного комбинационного рассеяния:  
1—мощный лазер, 2—ячейка ВКР, 3—ячейка с исследуемыми реагентами.

пример, на неодимовом стекле) излучает интенсивный поток фотонов  $h\nu_L$ , который в кювете с газом высокого давления 2 (или в жидкой среде) преобразуется за счет процесса вынужденного комбинационного рассеяния в два потока фотонов  $h\nu_L$  и  $h\nu_s$ . Эти потоки будут возбуждать колебания в молекулах, заполняющих кювету 3, активируя их. Плотность в кювете 3 должна выбираться из условий оптимального возбуждения и достаточно интенсивного протекания реакции.

Метод стимулирования химических реакций неполярных молекул с помощью вынужденного комбинационного рассеяния экспериментально реализован в работе [19]. В этой работе удалось провести реакцию окисления азота, воздействуя на воздух лучом рубинового лазера и его стоковой компонентой, полученной за счет вынужденного комбинационного рассеяния луча рубинового лазера жидким азотом.

Развивая метод возбуждения молекул с помощью комбинационного рассеяния, можно пытаться заселить высокие колебательные уровни путем последовательного осуществления процесса на все более высоких уровнях колебательной энергии.

Интересна проблема расширения частотного диапазона лазеров для селективного стимулирования химических реакций. Одна из возможностей состоит в использовании колебательных переходов с  $\Delta\nu > 1$ . Однако более широкие перспективы использования коротковолнового излучения связаны с детальным изучением химических свойств возбужденных электронных состояний молекул и атомов.

В настоящее время трудно предугадать все аспекты возможных применений фотохимического действия инфракрасного лазерного излучения. Перечислим лишь некоторые проблемы, решение которых уже в настоящее время связывается с использованием селективного лазерного возбуждения химических связей в молекулах.

1) Разделение изотопов. Имеется возможность эффективного разделения изотопов средней массы с помощью направленного стимулирования химических реакций ИК лазерным излучением [24]. Такая возможность является интересной альтернативой методу двухфотонной диссоциации молекулы путем воздействия на нее резонансного инфракрасного кванта и кванта ультрафиолетового излучения [20].

2) Управление синтезом различных веществ путем воздействия ИК лазерного излучения не только на исходные продукты синтеза, но и на катализатор и промежуточные продукты реакции. Проблема воздействия на катализатор тесно связана с проблемой химической активации лазерным излучением веществ в твердой фазе, так как большинство каталитических процессов базируется на гетерогенном катализе с применением твердофазных катализаторов [21].

Есть все основания надеяться, что стимулирование химических реакций лазерным излучением со временем разовьется в новый самостоятельный раздел физической химии. Уже в настоящее время имеется достаточно большой список литературы по этому разделу, с которым можно познакомиться, прочтя обзоры [22,23].

В заключение выражаю искреннюю благодарность Н. Г. Басову, А. В. Панкратову, Е. П. Маркину, Э. М. Беленову, совместные работы с которыми легли в основу настоящей лекции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Шавлов, УФН, **84**, 303 (1964).
2. А. Н. Ораевский, Наука и жизнь, № 3, 30 (1965).
3. Г. А. Аскаръян, ЖЭТФ, **46**, 403 (1964); **48**, 666 (1965).
4. Ф. В. Бункин, Р. В. Карапетян, А. М. Прохоров, ЖЭТФ, **47**, 216 (1964).
5. С. В. Мооре, Ann. Rev. Phys. Chem., **22**, 387 (1971).
6. C. Cohen, C. Borde, L. Henry, C. R. Acad. Sci., **B265**, 267 (1966).
7. G. E. Treanor, J. W. Rich, R. G. I. Rehm, J. Chem. Phys., **48**, 1798 (1968).
8. Н. Д. Артамонова, В. Т. Платоненко, Р. В. Хохлов, ЖЭТФ, **58**, 2195 (1970).
9. А. Н. Ораевский, В. А. Савва, Краткие сообщения по физике, ФИАН, **7**, 50 (1970).
10. Ю. В. Афанасьев, Э. М. Беленов, Е. П. Маркин, И. А. Полуэктов, Письма в ЖЭТФ, **13**, 462 (1971).
11. Н. В. Карлов, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, О. М. Стельмах, Письма в ЖЭТФ, **11**, 220 (1970).
12. Н. Г. Басов, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, А. В. Панкратов, Докл. АН СССР, **198**, 1043 (1971).
13. S. W. Mayer, M. A. Kwock, R. W. F. Gross, Appl. Phys. Lett., **17**, 516 (1970).
14. Н. В. Карлов, Н. А. Карпов, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, О. М. Стельмах, Письма в ЖЭТФ, **14**, 214 (1971).
15. Н. Г. Басов, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, А. В. Панкратов, А. Н. Скачков, Письма в ЖЭТФ, **14**, 251 (1971).
16. Н. Г. Басов, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, А. В. Панкратов, Природа, № 5, 8 (1973).
17. Н. Г. Басов, Э. М. Беленов, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, А. В. Панкратов, ЖЭТФ, **64**, 485 (1973).
18. Н. Г. Басов, Э. М. Беленов, В. А. Данилычев, О. М. Керимов, И. Б. Ковш, А. С. Подсосонный, А. Ф. Сучков, ЖЭТФ, **64**, 108 (1973).

19. В. В. Архипов, Н. Г. Басов, Э. М. Беленов, Б. Н. Дуванов, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, Письма в ЖЭТФ, 16, 469 (1972).
20. Р. В. Амбарцумян, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурецкий, Письма в ЖЭТФ, 17, 91 (1973).
21. Ч. Томас, Промышленные каталитические процессы в эффективные катализаторы, изд. Мир, М., 1973
22. В. Л. Тальрозе, П. П. Барашов, Журнал ВХО им. Менделеева, 18, 5 (1973).
23. N. G. Basov, A. N. Oraevsky, A. V. Pankratov, in col. „Chemical and Biochemical Application of lasers“, edited by C. B. Moore, Academic Press, N. Y., 1974, p. 132.
24. Э. М. Беленов, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, В. И. Романенко, Письма в ЖЭТФ, 18, вып. 3, 196 (1973).

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
АН СССР

Поступила в редакцию  
21 сентября 1973 г.