

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ

МЕТОДОМ ИЗОТОПНЫХ ЛОВУШЕК

*P. З. Сайдесев, С. В. Камышан, А. А. Обынокин,
Ю. Н. Молин*

Предложен способ разделения изотопов, основанный на изотопных эффектах в передаче электронного возбуждения при низких температурах. Экспериментально получен коэффициент разделения изотопов H и D в смеси H_4^- и D_4^- -ацетальдегида равный 88.

Существование изотопных эффектов при передаче энергии в кристаллах при низких температурах является хорошо известным фактом [1, 2]. Эти эффекты были обнаружены при изучении люминесценции в кристаллах с изотопными примесями. Из-за различия энергии электронного возбуждения молекул с различным изотопным составом одни из них выступают при низких температурах в роли изотопных ловушек энергии, что проявляется в виде преимущественного излучения таких молекул.

В настоящей работе предлагается использовать различие энергий возбуждения изотопзамещенных молекул для фотохимического разделения изотопов. Для предлагаемого способа необходимо выполнение следующих условий: 1) температура, при которой проводится фотолиз, удовлетворяет соотношению $kT < \Delta E$, где ΔE – глубина ловушки; 2) передача энергии возбуждения между изотопными молекулами происходит быстрее фотохимического превращения. Кроме того желательно, чтобы квантовый выход разложения был близок к единице.

Предложенный способ проверен экспериментально на примере разделения изотопов H и D в смесях ацетальдегидов CH_3COH и CD_3COD . Выбранная система отвечает всем отмеченным выше условиям. Фотолиз смесей ацетальдегидов, откачанных от кислорода, проводился полным светом ртутной лампы ДРШ-500 в кварцевых ампулах (диаметр рабочей части 3 мм) при температурах жидкого азота и жидкого гелия. Для сравнения был проведен фотолиз смесей ацетальдегида в жидким состоянии ($T = 273K$). Основные продукты фотолиза ацетальдегида – метан, окись углерода и формальдегид; их анализ проводился на масс-спектрометрах МХ-1303 и МС-3301. Согласно литературным данным [3] фоторазложение ацетальдегида в области $n-n^*$ -переходов происходит, в основном, по двум путям:



Второй путь становится существенным при малых длинах волн. Метильные радикалы, образовавшиеся по реакции (1) из H_4^- -ацетальдегида в смесях могут дать как CH_4 , так и монодейтерометан CH_3D . Таким об-

разом, в качестве характеристики степени разложения H_4 -ацетальдегида в смесях нужно принять суммарное количество метанов CH_4 и CH_3D . Аналогично степень разложения D_4 -ацетальдегида определяет суммарное количество CD_4 и CD_3H .

В таблице приведены величины отношений концентраций метанов в смеси 1:1 H_4 - и D_4 -ацетальдегидов, наблюдавшиеся при проведении фотолиза при трех температурах.

Температура, К	Изотопный эффект
273	1,9
77	10,4
4,2 ¹⁾	88,0

Приведенные результаты показывают, что нормальный ацетальдегид в смеси разлагается с большей скоростью. Величина $\text{H}-\text{D}$ -изотопного эффекта возрастает с понижением температуры, достигая значения 88. Изотопный эффект порядка $10 \div 20$ наблюдался нами также по спектрам ЭПР метильных радикалов CH_3 и CD_3 при фотолизе той же смеси ацетальдегидов при 77К. Характер и масштаб наблюдаемого изотопного эффекта находится в полном согласии с общей идеей изотопных ловушек. Действительно, в данном случае в роли изотопной ловушки выступает H_4 -ацетальдегид, причем глубина ловушки $\sim 120 \text{ см}^{-1}$ ²⁾. Распределение энергии возбуждения между изотопными разновидностями молекул (при быстрой передаче энергии) должно определяться Больцмановским множителем $\exp(-\Delta E/kT)$. Тогда легко оценить, что приведенному выше значению ΔE при 77К должен соответствовать изотопный эффект ~ 10 .

Дополнительное доказательство того, что наблюдаемый изотопный эффект связан с захватом энергии электронного возбуждения молекулами H_4 -ацетальдегида, было получено нами при исследовании фотолиза смеси ацетальдегидов (1:1), разбавленной тяжелой водой в соотношении 1:100 при $T = 77\text{K}$ (в воду добавлялся ZnCl_2 для получения стекол). В этом случае изотопный эффект обнаружить не удалось

ни по продуктам $\frac{[\text{CH}_4] + [\text{CH}_3\text{D}]}{[\text{CD}_4] + [\text{CD}_3\text{H}]}$, ни по спектрам ЭПР метильных радикалов. Последний результат становится понятным, если предположить, что фотохимический распад ацетальдегида происходит в основном из триплетного состояния. Известно, что перенос триплетной энергии в конденсированной фазе происходит по обменному механизму, который эффективен только на малых расстояниях (т. е. при больших концентрациях) [5].

¹⁾ Поскольку фотолиз при гелиевых температурах проводился без теплового фильтра, есть основания полагать, что температура в зоне реакции несколько превышала 4,2К.

²⁾ Нам удалось найти значение ΔE для родственного соединения – формальдегида: $\Delta E \sim 120 \cdot \text{см}^{-1}$ [4].

Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что изотопные эффекты в передаче энергии электронного возбуждения проявляются в фотохимических реакциях и могут быть использованы для разделения изотопов водорода.

Анализ имеющихся в литературе данных по величинам ΔE (из значений изотопических сдвигов для полосы 0 – 0 в электронных спектрах [6]) показывает, что предложенный метод при гелиевых температурах может быть использован и для разделения других изотопов. Так например, для молекул, содержащих изотопы B^{10} и B^{11} величина ΔE достигает значений $\sim 20 \text{ см}^{-1}$, что заметно превышает величину kT при гелиевых температурах ($\sim 3 \text{ см}^{-1}$).

Институт химической кинетики
и горения

Сибирское отделение
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
11 ноября 1975 г.

Литература

- [1] M.A.El-Sayed, M.T.Wauk, G.W.Robinson. Mol. Phys., 5, 205, 1962.
- [2] G.C.Nieman, G.W.Robinson. J. Chem. Phys., 37, 2150, 1962.
- [3] Дж. Калверт, Дж. Питтс. Фотохимия. М., изд. Мир, 1968.
- [4] С.Мак-Глинн, Т.Адзуми, М.Киносита. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М., изд. Мир, 1972.
- [5] A.Terenin, V.Ermolaev. Trans. Farad. Soc., 52, 1042, 1956.
- [6] Г.Герцберг. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М., изд. Мир, 1969.