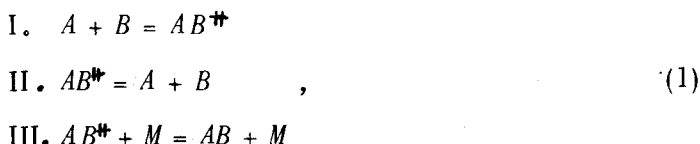


ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ИЗОТОПИЧЕСКИ СЕЛЕКТИВНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ МОЛЕКУЛ ОДНОГО ИЗ РЕАГЕНТОВ

Г. А. Капралова, Л. Е. Махаринский, Е. М. Трофимова,
А. М. Чайкин

Рассмотрена возможность воздействия лазерного излучения на скорость реакции комплексообразования. Экспериментально показано изменение изотопного состава BCl_3 в реакции $\text{BCl}_3 + \text{N}(\text{CH}_3)_3 = \text{BCl}_3\text{N}(\text{CH}_3)_3$ при селективном возбуждении $^{11}\text{BCl}_3$ излучением CO_2 -лазера.

Механизм газофазных реакций образования устойчивых комплексов AB из молекул A и B может быть представлен схемой [1]:

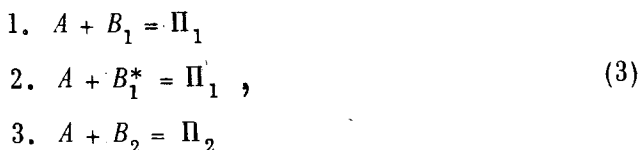


где AB^{**} – промежуточное образование, обладающее энергией, достаточной для обратного распада. Устойчивый комплекс AB получается в процессе стабилизации AB^{**} при неупругих соударениях с окружающими молекулами M . Согласно схеме, скорость образования AB при условии стационарности концентрации AB^{**}

$$d[AB]/dt = k[A][B], \quad \text{где } k = k_I k_{III} [M] / (k_{II} + k_{III} [M]). \quad (2)$$

Из (2) следует, что скорость образования AB при заданном давлении зависит от времени жизни AB^{**} ($\tau_{AB} = 1/k_{II}$) $\tau_{AB^{**}}$, согласно теории мономолекулярных реакций, определяется избытком энергии ΔE над величиной, необходимой для распада AB^{**} . С увеличением ΔE $\tau_{AB^{**}}$ уменьшается. Таким образом, если молекулам A или B перед их вступлением в реакцию сообщить некоторую дополнительную энергию, например, колебательную, то процесс комплексообразования пойдет медленнее с константой скорости $k^* = k_I k_{III} [M] / (k_{II}^* + k_{III} [M]) < k$, так как $k_{II}^* > k_{II}$. Эта особенность реакции комплексообразования может быть использована в целях изменения изотопного состава молекул. Так, в случае, когда один из реагентов состоит из изотопически различных молекул, при селективном возбуждении молекул одного из изотопов образующийся комплекс будет обедняться, а непрореагировавший реагент обогащаться этим изотопом.

Коэффициент обогащения можно оценить, пользуясь следующей упрощенной схемой реакции:



где B_1^* — возбужденная молекула изотопа B_1 , Π_i — продукты реакции. В этой схеме предполагается полная селективность возбуждения B_1 и отсутствие $v-v$ обмена энергией между B_1 и B_2 .

Обозначая $[\Pi_i] = b_i^o + b_i$ ($i = 1, 2$) $[B_1] = ab_i$, $[B_1^*] = (1-a)b_i$; $k_1 = k_2 = k$; и $k_2 = k^*$, где b_i^o и b_i — начальная и текущая концентрация i -ого изотопа, а a — доля возбужденных молекул, имеем:

$$\frac{ab_1}{ab_2} = \left(1 - a + a \frac{k^*}{k}\right) \frac{b_1}{b_2} = \gamma \frac{b_1}{b_2} \tag{4}$$

Считая, что a не изменяется в ходе реакции и учитывая, что $b_2 = b_2^o$ при $b_1 = b_1^o$, получаем

$$\frac{b_1}{b_1^o} = \left(\frac{b_2}{b_2^o}\right)^\gamma \quad \text{и} \quad \beta = \frac{b_1}{b_2} \bigg/ \frac{b_1^o}{b_2^o} = \left(\frac{b_2}{b_2^o}\right)^{1-\gamma} \tag{5}$$

где β — коэффициент разделения. Из (5) видно, что β зависит не только от степени возбуждения α и различия в константах скорости k и k^* , но и от концентрации непрореагировавшего газа, причем, чем глубже прошла реакция, тем больше непрореагировавший газ обогащен изотопом B_1 .

Экспериментальное изучение реакции комплексообразования в условиях изотопически селективного возбуждения одного из реагентов было проведено на примере процесса $BCl_3 + N(CH_3)_3 = BCl_3N(CH_3)_3$. Эта реакция была выбрана по следующим причинам. Во-первых, молекулы BCl_3 хорошо поглощают излучение CO_2 -лазера с высокой степенью изотопической селективности. Кроме того, для этой реакции можно было сделать предварительные оценочные расчеты, пользуясь кинетическими данными близкой, хорошо изученной реакции комплексообразования $BF_3 + N(CH_3)_3 = BF_3N(CH_3)_3$ [2]. К тому же для молекул BCl_3 известны константы скорости $v-v$ релаксации для многих газов, а также $v-v$ обмена [3].

Оценка β проводилась для условий опыта: $P_{N_2} = 1$ тор, $P = 3 \cdot 10^{-3}$ тор, $P_{N(CH_3)_3} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ тор, интенсивность лазерного излучения BCl_3 30 Вт/см², $T = 300$ К. Малые концентрации реагентов при относительно высоком дав-

лении азота были взяты для того, чтобы обмен был "подавлен" интенсивной $\nu - T$ релаксацией [4]. При расчете k было принято $k_I = k_{III} = 10^{-10}$ см³/сек k_{II} рассчитывали по квантовому варианту теории Кас-сея [5] в предположении, что лишь половина осцилляторов участвует во внутримолекулярном обмене энергией. Справедливость такого расчета была проверена на реакции BF_3 с $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, для которой доступны данные о k_{II} [2]. При расчете k_{II}^* в качестве ΔE брали энергию кванта CO_2 -лазера ($\lambda = 10,6$ мкм). Полученное отношение $k^*/k = 0,32$. Для α была принята величина $2/3$. Основанием для этого был тот факт, что колебание ν_3 в $^{11}\text{BCl}_3$, поглощающее излучение CO_2 -лазера, дважды вырождено, и что при указанной интенсивности лазера поглощение излучения осуществляется в области насыщения [6]. С учетом всего сказанного оценка была дана величине $\beta \approx 4$.

Опыты проводили при указанных выше условиях. В поток азота в стеклянной трубке ϕ 12 мм вводили реагенты и зону реакции освещали лучом ($\phi \approx 8$ мм) непрерывного лазера ЛГ-22 вдоль трубки через торцевое окно из NaCl . Непрореагировавший BCl_3 собирали и анализировали с помощью ИК-спектрометра на изотопный состав. Полученная величина коэффициента обогащения BCl_3 изотопом $^{11}\text{BCl}_3$ составила $1,18 \pm 0,03$. Различие между вычисленной и установленной в опыте величиной β объясняется, главным образом, по-видимому, неоптимальным давлением разбавителя и реагентов, а также неэффективным использованием лазерного излучения.

Авторы благодарят Ю.М.Гершензона и В.Л.Оркина за полезные обсуждения работы.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
19 марта 1980 г.

Литература

- [1] В.Н.Кондратьев, Е.Е.Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций, М., изд. Наука, 1974, стр. 248.
- [2] D.R.Chang. Int. J. Chem., Kin., 8, 795, 1976.
- [3] P.L.Houston, A.V.Nowak, J.I.Steinfield. J. Chem. Phys., 58, 3373, 1973.
- [4] В.Н.Панфилов. Диссертация, Новосибирск, 1979.
- [5] П.Робинсон, К.Холбрук. Мономолекулярные реакции, М., изд. Мир, 1975, стр. 63.
- [6] P.Lawinge, J.L.Lachambre. Appl. Phys. Lett., 19, 176, 1971.