

ИНИЦИИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ В СМЕСИ ГАЗОВ  $\text{BCl}_3$  И  $\text{C}_2\text{H}_2$   
ИЗЛУЧЕНИЕМ  $\text{CO}_2$ -ЛАЗЕРА

Н. В. Карлова, Г. П. Кузьмин, А. М. Михеев,<sup>\*)</sup> В. Н. Пандилов,<sup>\*)</sup>  
А. К. Петров,<sup>\*)</sup> Р. П. Петров, В. Н. Сидельников,<sup>\*)</sup>

УДК 541.126.2; 621.375.826

Проведена фотохимическая реакция в смеси не реагирующих при нормальных условиях газов  $\text{BCl}_3$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Проведено сравнение резонансных и нерезонансных источников возбуждения реакции. Показана предпочтительность импульсного режима работы резонансного источника возбуждения.

В этой работе изложены результаты экспериментов по инициированию реакции в смеси газов  $\text{BCl}_3$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$  излучением  $\text{CO}_2$ -лазера.

Трихлорид бора нашел широкое применение в инфракрасной технике в области 10 мкм вследствие того, что частота нормального колебания в  $^{11}\text{Cl}_3$   $\nu_3 = 954 \text{ см}^{-1}$  совпадает с частотой излучения  $\text{CO}_2$ -лазера. Более того, так как этот газ состоит из смеси молекул в  $^{10}\text{Cl}_3$  и в  $^{11}\text{Cl}_3$ , частоты  $\nu_3$  которых разнесены  $\sim$  на  $40 \text{ см}^{-1}$ , он может полностью перекрывать Р- и R-ветви перехода  $00^0_1 - 10^0_0$   $\text{CO}_2$ -лазера.

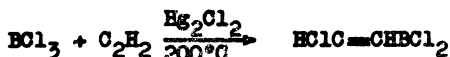
Благодаря этому,  $\text{BCl}_3$  был использован в ряде работ по проведению фотохимических реакций под воздействием излучения  $\text{CO}_2$ -лазера. Так была исследована фотодиссоциация трихлорида бора /1/; инициирована цепная реакция в смеси  $\text{BCl}_3 + \text{H}_2$ , сопровождавшаяся взрывной волной /2/; проведены реакции в системах

\*) Сотрудники ИХКИГ СОАН СССР.

$\text{BCl}_3 + \text{H}_2\text{F}_4$  и  $\text{BCl}_3 + \text{SiH}_4$ , где  $\text{H}_2\text{F}_4$  и  $\text{SiH}_4$  также резонансны с излучением  $\text{CO}_2$  /3/.

Представляет интерес лазерное инициирование химических реакций, идущих каталитически.

Ацетилен совершенно прозрачен для излучения с длиной волны 10,6 мкм и в обычных условиях не реагирует с трихлоридом бора. Известна каталитическая реакция в этой смеси газов, идущая при нагреве в присутствии каломели /4/



В условиях наших экспериментов трихлорид бора, возбужденный излучением  $\text{CO}_2$ -лазера, вступает в следующую реакцию с ацетиленом:



При изучении кинетики расходования  $\text{BCl}_3$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$  было найдено, что на один моль  $\text{BCl}_3$  расходуется 1,65 моля  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

Образование хлорэтилена и дихлорэтана, обнаруженных при масс-спектроскопическом анализе прореагировавшей смеси, объясняется, по-видимому, взаимодействием между  $\text{BCl}$  и исходным ацетиленом.

Газовые смеси облучались как непрерывными, так и импульсными  $\text{CO}_2$ -лазерами. Мощность непрерывных изменялась от 10 до 50 Вт. Импульсные имели либо энергию в импульсе 2 Дж при длительности 10 мксек и частоте повторения 1,5 Гц, либо энергию в импульсе 0,5 Дж при длительности 0,5 мксек и той же частоте повторения. Газовые киветы представляли собой стеклянные цилиндры длиной 10 см и диаметром 3 см с окнами из  $\text{KCl}$  или  $\text{NaCl}$ . Отношение  $\text{BCl}_3:\text{C}_2\text{H}_2$  варьировалось от 1:2 до 2:1, полные давления смеси - от 15 до 50 тор. Исследования смесей до и после реакции проводились на ИК-масс-спектрографах. Глубина реакции оценивалась по линии  $\text{C}_2\text{H}_2$   $729 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах поглощения.

Было обнаружено, что воздействие непрерывного  $\text{CO}_2$ -лазера большой мощности приводит к сильному разогреву смеси и, как следствие, к развалу  $\text{C}_2\text{H}_2$  и выпадению сажи. Расход ацетилена здесь возрастает вдвое по сравнению с импульсным лазером при одинаковой полной вложенной энергии, при этом выход реакции полу-

чается меньше. Разогрева при импульсном режиме не происходит. Уменьшение мощности непрерывного лазера ведет к понижению температуры смеси, но в то же время не позволяет создать достаточную заселенность высоких колебательных уровней  $BCl_3$ , которые, по-видимому, ответственны за реакцию, вследствие чего скорость ее сильно уменьшается. Наиболее предпочтительным механизмом возбуждения высоких колебательных уровней трихлорида бора являются каскадные радиационно-столкновительные процессы, которые приводит к сильной зависимости от интенсивности возбуждающего излучения  $I$ . В нашем случае эта сильная зависимость проявилась при сравнении результатов воздействия на смесь сфокусированного излучения непрерывного  $CO_2$ -лазера мощностью 10 Вт и излучения импульсного лазера ( $\tau_u = 0,5$  мксек,  $E_u = 0,5$  Дж, частота повторения 1,5 Гц). Время облучения выбиралось из условия равенства полной вложенной в смесь энергии. Смеси были одинаковы по соотношению газов и полному давлению, полная вложенная энергия  $\approx 600$  Дж. В результате в кивете, облученной непрерывным лазером, никакого эффекта по ИК-спектрам не обнаружено, в то время как в кивете, облученной импульсным, глубина реакции составляла 20%.

При уменьшении мощности импульсного лазера реакция также замедляется, в силу указанной зависимости возбуждения от интенсивности. Падает скорость реакции и при уменьшении количества  $BCl_3$  вследствие уменьшения поглощения. Таким образом реакция идет не до конца, замедляется по мере расходования начальных газов и затем практически останавливается при давлениях  $BCl_3 < 3$  тор.

При высокой интенсивности, при фокусировке мощного импульсного лазера в кивете возникает яркий факел рекомбинационного свечения, что свидетельствует о сильной диссоциации трихлорида бора  $BCl_3$ . Хотя при этом эффективно заселяются высокие уровни, но условия реакции изменяются, так как в реакционном объеме появляется возбужденный хлор, кроме того в области факела развиваются высокие температуры, о чем свидетельствует выпадение сажи. Таким образом представляется выгодным работать на высоких интенсивностях излучения, но до появления видимого свечения, т.е. когда степень диссоциации не очень велика.

Для сравнения смесь подвергалась воздействию нерезонансных источников возбуждения – трансформатора Тесла, медицинского УВЧ – генератора мощностью 80 Вт, генератора 30 МГц 0,5 кВт и нагрева.

Под воздействием электрических источников ацетилен распался полностью, количество трихлорида бора уменьшалось в зависимости от мощности источника и времени. Пиролиз  $BCl_3$ ,  $C_2H_2$  и смеси  $BCl_3 + C_2H_2$  производился в кварцевом реакторе при температуре 600 – 700°C. Здесь оказалось невозможным промоделировать условия проведения реакции, идущей под действием лазера, ввиду значительной гетерогенности процессов в реакторе (влияние стенок). Было обнаружено, что и  $BCl_3$  и  $C_2H_2$ , нагреваемые отдельно, расходуется по второму порядку. Исследование кинетики расходования смеси  $BCl_3 + C_2H_2$  показало, что оба вещества расходуются независимо друг от друга.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Излучение лазера может быть использовано для проведения и изучения газофазных реакций в строго гомогенных условиях.
2. Для проведения реакций такого типа целесообразней использовать импульсный режим работы лазера.

Авторы благодарны А. М. Прохорову за внимание к работе.

Поступила в редакцию  
19 марта 1973 г.

#### Л и т е р а т у р а

1. Н. В. Карлов, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, О. М. Стельмах. Письма в ЖЭТФ, II, 220 (1970).
2. Н. В. Карлов, Н. А. Карпов, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, О. М. Стельмах. Письма в ЖЭТФ, 14, 214 (1971).
3. Н. Г. Басов, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, А. В. Панкратов, А. Н. Скачков. Письма в ЖЭТФ, 14, 251 (1971).
4. В. Джерард. Химия органических соединений бора. стр. 79, М., "Химия", 1966 г.