

ИЗОТОПНО-СЕЛЕКТИВНАЯ МНОГОФОТОННАЯ ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ ХЛОРМЕТИЛТРИФТОРСИЛАНА (CH₂CISiF₃) ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ ИМПУЛЬСНОГО CO₂-ЛАЗЕРА

© 2007 г. П. В. Кошляков, С. Р. Горелик, Е. Н. Чесноков, А. А. Рахымжан,
А. В. Воробьев, А. К. Петров

Представлено академиком Ю.Н. Молиным 22.02.2007 г.

Поступило 13.03.2007 г.

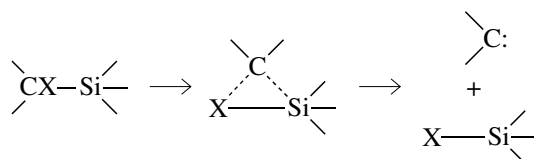
Лазерные методы разделения изотопов основаны, прежде всего, на многофотонной диссоциации (МФД) молекул под действием излучения импульсного ИК лазера [1, 2]. Возросший в последнее время интерес к применению моноизотопного кремния в полупроводниковой промышленности [3] делает актуальной задачу изучения МФД кремнийсодержащих молекул с целью поиска соединений, наиболее подходящих для использования в технологии лазерного разделения изотопов.

Среди соединений кремния, для которых изучен процесс изотопно-селективной МФД, наибольший интерес представляет Si₂F₆. В [4–6] показано, что молекулы Si₂F₆ диссоциируют на SiF₄ и SiF₂ под действием импульсного CO₂-лазера при сравнительно малых плотностях энергии лазерного излучения. При настройке лазера на частоту колебаний молекул Si₂F₆ содержащих редкие изотопы ²⁹Si и ³⁰Si, продукт реакции SiF₄ оказывался обогащенным этими изотопами. Коэффициент обогащения (селективность) достигал 30 для изотопа ³⁰Si и 6 для изотопа ²⁹Si.

Принципиальным недостатком молекул Si₂F₆ является наличие двух атомов кремния в молекуле. Вследствие этого атомы редких изотопов присутствуют главным образом в составе изотопно-смешанных молекул, т.е. в комбинациях ²⁹Si–²⁸Si или ³⁰Si–²⁸Si. Это снижает селективность процесса, потому что изотопный сдвиг частоты Si–F колебаний для изотопно-смешанных молекул меньше, чем у молекул, содержащих одинаковые атомы кремния. Кроме того, при возбуждении смешанной молекулы в продукт реакции SiF₄ с равной вероятностью может переходить каждый из изотопов кремния. Это ограничивает максимально возможный изотопный эффект.

Среди молекул кремнийсодержащих соединений с одним атомом кремния нами изучены процессы МФД SiH₂F₂ [7], SiF₃C₆H₅ [8,9], SiF₃CH₃ [10], SiF₃CHCH₂ [11]. Максимально достигнутые значения селективности для этих соединений оказались ниже селективности МФД Si₂F₆. Сопоставление совокупности спектроскопических и кинетических характеристик исследованных молекул показывает, что одной из причин, обуславливающей высокую эффективность МФД Si₂F₆, является малая величина активационного барьера диссоциации. Поэтому поиск перспективных для селективной МФД соединений был направлен на соединения, содержащие один атом кремния и обладающие малой величиной барьера для мономолекулярного распада.

В [12, 13] показано, что кремнийорганические соединения, содержащие атом галогена в α- или β-положении органической группы, могут мономолекулярно распадаться с перескоком галогена от атома углерода к атому кремния. Диссоциация с перескоком атома галогена из β – положения приводит к образованию молекул стабильных соединений – олефина и галоидзамещенного силана. Аналогичный перескок атома галогена из α-положения сопровождается образованием метилена в синглетном состоянии по схеме:



В случае перескока атома фтора такие реакции протекают при нагревании до 200°C, тогда как кремнийорганические соединения, не содержащие галогена в α- или β-положении, в этих условиях стабильны [12]. В [12] измерены энергии активации распада для ряда реакций, сопровождающихся перескоком атома фтора из β-положения, значения которых оказались в интервале 32–45 ккал/моль.

Институт химической кинетики и горения
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск
Новосибирский государственный университет

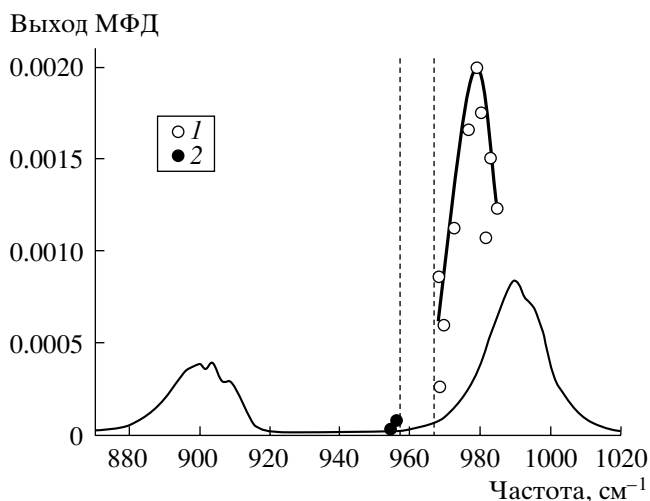
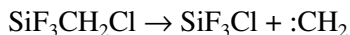


Рис. 1. Участок ИК-спектра $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ и спектр МФД, полученный путем перестройки CO_2 -лазера по вращательным линиям R -ветви (1) и P -ветви (2). Плотность энергии лазерного импульса 0.3 Дж/см^2 .

Таким образом, реакции распада кремнийорганических соединений, сопровождающиеся перескоком атома галогена от углерода к кремнию, выглядят перспективными для проведения селективной МФД. В настоящей работе мы исследовали селективную по изотопам кремния МФД молекул $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ под действием излучения импульсного CO_2 лазера. Эта молекула содержит атом хлора в α -положении, который при распаде молекулы перескакивает к атому кремния:



В результате МФД образуются метилен и трифторхлорсилан SiF_3Cl , содержание изотопов кремния в котором меняется при изменении частоты лазерного излучения.

Исследуемое соединение $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ синтезировано реакцией $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{Cl}^*$ с трехфтористой сурьмой, выход составил около 40%. $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ отделяли от $\text{SiCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ и других примесей с помощью колонки для низкотемпературной ректификации.

В работе использовали импульсный CO_2 ТЕА лазер с энергией в импульсе до 3 Дж. Лазерный импульс имел характерную для таких лазеров форму, состоящую из “пичка” длительностью 200 нс и “хвоста” длительностью около 800 нс. С помощью диафрагмы диаметром 1 см из луча лазера выделялась центральная часть, которая поступала в реакционную кювету длиной 45 см и диаметром 1.6 см. Излучение лазера не фокусировалось.

Реакционная кювета была соединена с ионным источником масс-спектрометра MX1303 через ма-

* $\text{SiCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ предоставлен сотрудниками Иркутского института химии.

ленькое отверстие диаметром около 25 мкм. Это позволяло в любой момент измерить масс спектр находящейся в кювете газовой смеси и определить ее состав.

Концентрацию и изотопный состав для исходного $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ определяли по группе линий с $m/e = 132-138$, а для продукта реакции SiF_3Cl – по линиям с $m/e = 120-124$. Изотопный анализ этих соединений осложняется наложением линий, соответствующих различным изотопам кремния и хлора. Так, например, линия масс-спектра с $m/e = 122$ соответствует ионам $^{30}\text{SiF}_3^{35}\text{Cl}^+$ и $^{28}\text{SiF}_3^{37}\text{Cl}^+$. Для преодоления этой проблемы была разработана специальная программа, определяющая содержание изотопов $^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$ и $^{28}\text{Si}-^{29}\text{Si}-^{30}\text{Si}$ на основе всех линий в масс-спектре.

На рис. 1 приведен участок ИК-спектра $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, снятый на ИК Фурье спектрометре при давлении 3 Тор. В спектре наблюдаются две полосы поглощения на частотах 903 см^{-1} и 989 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям группы SiF_3 и соответствующие симметричному и асимметричному $\text{Si}-\text{F}$ колебаниям.

Полоса поглощения на 989 см^{-1} находится в области перестройки CO_2 лазера и частично перекрывается с линиями R ветви. Диссоциация $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ наблюдается при плотности энергии лазерного излучения превышающей 0.25 Дж/см^2 . На рис. 1 приведена зависимость вероятности диссоциации молекул $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ за один импульс от частоты лазерного излучения измеренная по расходу исходного вещества. Спектральная зависимость вероятности диссоциации определена путем перестройки CO_2 -лазера по вращательным линиям R ветви и коротковолнового участка P ветви. Давление в этих экспериментах составляло 0.1 Тор. Плотность энергии лазерного излучения поддерживалась постоянной 0.3 Дж/см^2 . Вероятность диссоциации $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ при такой плотности энергии не превышает 0.2%. При увеличении энергии лазерного импульса вероятность диссоциации быстро растет, достигая 3% при 0.6 Дж/см^2 . При дальнейшем увеличении энергии вероятность диссоциации увеличивается незначительно, примерно до 5 % при 0.8 Дж/см^2 .

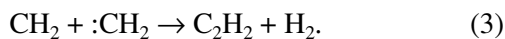
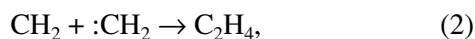
Отметим, что диссоциация аналогичной, но не содержащей атома хлора молекулы SiF_3CH_3 наблюдается только при плотностях энергии более 0.4 Дж/см^2 [10]. Таким образом, введение атома хлора в α -положение привело к значительному снижению порога диссоциации.

Масс-спектрометрический анализ состава газовой смеси после воздействия $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ лазерного излучения, показывает, что главными продуктами являются SiF_3Cl , C_2H_4 и C_2H_2 . В меньших количествах присутствуют SiF_4 , $\text{SiF}_3\text{CH} = \text{CH}_2$, $\text{SiF}_3\text{CHCl}-\text{CH}_3$ и HCl . Состав основных продуктов подтверждает предположение о диссоциации мо-

лекул $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ по каналу, связанному с перескоком атома хлора:



Этилен и ацетилен могут образовываться в реакциях



Наличие других продуктов указывает на протекание вторичных химических реакций. Наиболее вероятными представляются реакции образующегося в процессе диссоциации метилена :CH_2 , находящегося в синглетном состоянии. Известно, что синглетный метилен является чрезвычайно химически активной частицей, склонной к реакциям внедрения [14]. Наличие в продуктах $\text{SiF}_3\text{CHCl}-\text{CH}_3$ указывает на возможность реакции метилена с исходным веществом



Мономолекулярным распадом образующихся в реакции (4) колебательно-возбужденных молекул можно объяснить образование $\text{SiF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ и HCl :



Таким образом, диссоциация $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ по каналу (1) и последующие реакции синглетного метилена объясняют образование большинства наблюдаемых продуктов. В эту схему не укладывается наличие в продуктах небольшого количества SiF_4 , что, возможно, указывает на протекание гетерогенных процессов.

Величина изотопного сдвига для частоты валентных $\text{Si}-\text{F}$ колебаний составляет около 8 см^{-1} при замене ^{28}Si на ^{29}Si и около 16 см^{-1} при замене ^{28}Si на ^{30}Si [15]. Из рис. 1 видно, что зависимость вероятности диссоциации от частоты лазерного излучения имеет вид сравнительно узкого “пика” шириной $12-15 \text{ см}^{-1}$. Полуширина спектра диссоциации оказывается сравнимой или даже меньше величины изотопных сдвигов. Это означает, что при многофотонной диссоциации $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ следует ожидать высокой изотопной селективности. Некоторые неудобства создает тот факт, что частоты колебаний молекул содержащих ^{29}Si и ^{30}Si , оказываются близкими к промежутку между R и P вращательными ветвями CO_2 -лазера. На рис. 1 вертикальными пунктирными линиями отмечена спектральная область, в которой не было возможности перестроить частоту лазерного излучения. Оказалось, что если лазер работает на линиях R ветви, то наблюдается преимущественная диссоциация ^{28}Si -содержащих молекул. Если же лазер настроен на P -ветвь, то преимущественно диссоциируют молекулы, содержащие редкие изотопы ^{29}Si и ^{30}Si .

Концентрация, пр. ед.

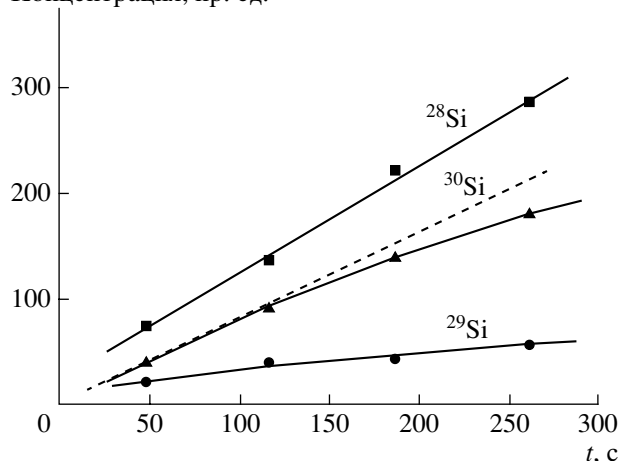


Рис. 2. Зависимости от времени облучения концентрации молекул SiF_3Cl , содержащих различные изотопы кремния.

На рис. 2 в качестве примера приведены графики накопления различных изотопных разновидностей молекул SiF_3Cl в процессе облучения. Момент времени $t = 0$ соответствует моменту включения лазера, работающего с частотой повторения 0.5 Гц на линии $P(18)$, $\nu = 945.98 \text{ см}^{-1}$. Указаны концентрации молекул SiF_3Cl , содержащих ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si . Концентрации молекул, содержащих различные изотопы ^{35}Cl и ^{37}Cl , суммировались.

Сравнивая скорости образования различных изотопных разновидностей молекул SiF_3Cl на рис. 2, можно видеть, что начальная скорость w_{30} нарастания концентрации молекул, содержащих наиболее редкий изотоп кремния ^{30}Si , сравнима по величине со скоростью w_{28} увеличения концентрации молекул, содержащих основной изотоп ^{28}Si :

$$\frac{w_{30}}{w_{28}} = 0.8.$$

Учитывая, что исходное содержание ^{28}Si в $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ составляет $\eta_{28} = 92.2 \%$, а содержание редкого изотопа ^{30}Si составляет $\eta_{30} = 3.1\%$, получаем для селективности процесса

$$S = \frac{\eta_{28} w_{30}}{\eta_{30} w_{28}} = 24.$$

На рис. 2 видно, что скорость нарастания концентрации продуктов содержащих ^{30}Si , во время эксперимента уменьшается. Это уменьшение связано с расходом исходного вещества ^{30}Si . Измерения изотопного состава исходного вещества $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ показывают, что к моменту времени $t = 260 \text{ с}$ почти половина $^{30}\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ была израсходована. Концентрация исходного вещества с основным изотопом $^{28}\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ к этому времени

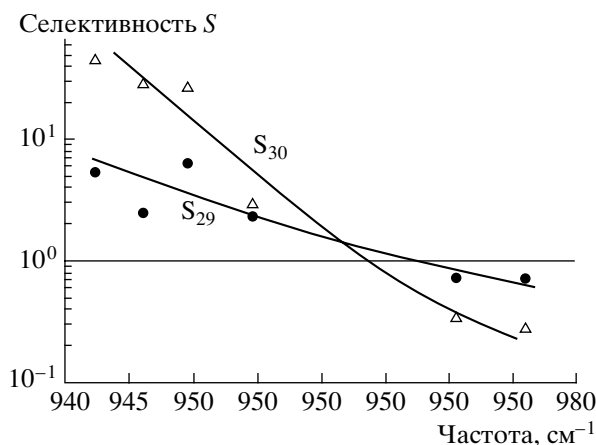


Рис. 3. Зависимость селективности по изотопам ^{30}Si и ^{29}Si от частоты лазерного излучения

уменьшилась незначительно, поэтому концентрация продуктов, содержащих основной изотоп ^{28}Si , продолжала нарастать с прежней скоростью.

На рис. 3 приведены результаты экспериментов по измерению селективности для изотопов ^{29}Si на ^{30}Si при настройке лазера на различные линии P - и R -ветвей. Давление $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ в этих экспериментах составляло 0.1 Тор. Плотность мощности лазерного излучения была в интервале 0.27–0.3 Дж/см². При настройке лазера на линии R ветви в продуктах наблюдается обогащение изотопом ^{28}Si . Если лазер работал на линиях P -ветви, то продукты диссоциации были обогащены редкими изотопами ^{29}Si и ^{30}Si . В промежутке между 955 см⁻¹ и 970 см⁻¹ провести измерения не удалось, поэтому сплошные линии на рис.3 проведены на этом участке произвольно. Максимально полученная селективность составляет $S_{30} = 44$, т.е. не уступает максимальной селективности, полученной в экспериментах по МФД Si_2F_6 .

Таким образом, наличие атома хлора в α -положении кремнийорганического соединения привело к значительному улучшению характеристик МФД, что проявилось в уменьшении порога диссоциации и значительном увеличении изотопической селективности. Исследованная молекула, вероятно, не является оптимальной с точки зрения применения МФД для лазерного разделения изо-

топов из-за сложности вторичных химических процессов, связанных с высокой реакционной способностью образующегося при диссоциации синглетного метилена. Можно надеяться, что исследование кремнийорганических соединений, содержащих атом хлора или фтора в β -положении, приведет к дальнейшему улучшению характеристик.

Авторы выражают благодарность д.х.н. В.И. Рахлину, (ИрИХ СО РАН им. А.Е. Фаворского) за предоставленное соединение.

Работа поддержана грантом СО РАН №6/2006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Велухов Е.П., Баранов В.Ю., Летохов В.С. и др. Импульсные CO_2 -лазеры и их применение для разделения изотопов. М.: Наука, 1983. 304 с.
2. Молин Ю.Н., Панфилов Ю.Н., Петров А.К. Инфракрасная фотохимия. Новосибирск: Наука, 1985. 255 с.
3. Ruf T., Henn R.W., Asen-Palmer M. // Solid. State. Commun. 2000. V. 115. P. 243–247.
4. Kamioka M., Arai S., Ishikawa Y. et al. // Chem. Phys. Lett. 1985. v. 119. № 4. P. 357–360.
5. Kamioka M., Ishikawa Y., Kaetsu H. et al. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 5727–5730.
6. Lyman J.L., Newman B.E., Noda T., Suzuki H. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 4227–4232.
7. Gorelik S.R., Chesnokov E.N., Kubida A.V. et al. // Appl. Phys. B. 2004. V. 78. P. 119–125.
8. Петров А.К., Чернышев А.В., Чесноков Е.Н. и др. // ДАН. 2002. Т. 385. № 5. С. 638–640.
9. Chernyshev A.V., Nomaru K., Petrov A.K. et al. // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. № 44. P. 9362–9367.
10. Кошляков П.В., Чесноков Е.Н., Горелик С.П., Петров А.К., // Хим. физика. 2006. Т. 25. № 5. С. 12–22.
11. Koshliakov P.V., Gorelik S.R., Chesnokov E.N. et al. // Appl. Phys. B. 2006. V. 84. P. 529–536.
12. Fishwick G., Haszeldine R.N., Parkinson C. et al. // Chem. Commun. 1965. P. 382–384.
13. Graham D., Haszeldine R.N., Robinson P.J. // J. Chem. Soc. B. 1971. P. 611–612.
14. Курмсе В. Химия карбенов. М.: Мир, 1966. С. 324.
15. Чесноков Е.Н., Кошляков П.В., Горелик С.П. // Оптика и спектроскопия. 2005. Т. 99. № 6. С. 923–929.