

Эффективность селективной ИК многофотонной диссоциации молекул в импульсном газодинамическом потоке, взаимодействующем с твердой поверхностью

Г.Н.Макаров*, А.Н.Петин**

Впервые исследована изотопически-селективная ИК многофотонная диссоциация молекул (SF_6 , CF_3I) в импульсном газодинамическом потоке, взаимодействующем с твердой поверхностью. Обнаружено значительное (в несколько раз) увеличение выхода продуктов (по сравнению со случаем возбуждения молекул в невозмущенном потоке) без существенного уменьшения селективности процесса. Обсуждаются причины наблюдаемого эффекта.

Ключевые слова: изотопически-селективная ИК диссоциация молекул, газодинамически охлажденный молекулярный поток, взаимодействие потока с поверхностью.

Применение газодинамически охлажденных молекулярных струй и потоков [1] для повышения селективности ИК многофотонной диссоциации (МФД) молекул [2, 3] давно и хорошо известно (см., напр., [4–6]). Из-за сильного охлаждения газа происходит резкое сужение полос ИК поглощения молекул, в результате чего увеличивается селективность возбуждения и диссоциации. Однако в струях и потоках низка эффективность фотохимических процессов. Из-за малой концентрации молекул и низкой температуры газа скорости химических реакций, в том числе приводящих к образованию целевых продуктов, малы.

Экспериментальная установка, использованная в работе, подробно описана в публикациях [5, 7]. Молекулярный поток в ней формировался с помощью импульсного сопла типа «токовая петля» [8] с диаметром отверстия 0.75 мм. Длительность импульса открывания сопла была равна примерно 100 мкс, давление газа над соплом могло изменяться в диапазоне 0.1–3 атм. Число молекул, истекающих из сопла за один импульс, зависело от давления газа над соплом и в данных экспериментах изменялось от $\sim 10^{16}$ до $\sim 10^{17}$ мол./имп. Средняя скорость молекул в потоке измерялась времяпролетным методом [9] и составляла 420 ± 20 м/с для SF_6 и 400 ± 20 м/с для CF_3I .

На расстоянии ~ 50 –150 мм от сопла перпендикулярно направлению потока располагалась твердая поверхность (использовались пластинки из кристаллов KBr или CaF_2). Молекулы в падающем потоке возбуждались импульсом ТЕА CO_2 -лазера перед поверхностью, на различных расстояниях Δx от нее. Лазерный пучок был направлен перпендикулярно потоку и фокусировался в область взаимодействия цилиндрической линзой, фокусное расстояние которой в случае возбуждения SF_6 составляло 12 см, а при возбуждении CF_3I – 25 см. Ось линзы была параллельна поверхности.

Исследовалась диссоциация молекул в потоке, взаимодействующем с поверхностью, а также в невозмущенном потоке (при отсутствии поверхности на его пути). В экспериментах с SF_6 измерялась интенсивность HF^* -люминесценции ($\lambda \simeq 2.5$ мкм). Эта люминесценция сопровождает диссоциацию SF_6 в присутствии H_2 или CH_4 , а ее интенсивность является мерой выхода диссоциации SF_6 [4]. Измерялись также выход продукта SF_4 и коэффициент обогащения его изотопом ^{34}S . HF^* -люминесценция детектировалась с помощью ИК приемника на основе PbS с приемной площадкой 1×1 см. Люминесценция наблюдалась в направлении, параллельном потоку. Коэффициент обогащения в SF_4 определялся по спектрам ИК поглощения колебания ν_6 молекулы (728 cm^{-1}), в котором изотопический сдвиг для $^{32}SF_4$ и $^{34}SF_4$ составляет ~ 12.3 cm^{-1} [10]. В экспериментах с CF_3I измерялся выход продукта C_2F_6 и коэффициент обогащения в нем изотопом ^{13}C . Метод измерения описан в [5].

На рис.1 приведена типичная осциллограмма импульса HF^* -люминесценции, которая наблюдается при возбуждении SF_6 в смеси с CH_4 ($SF_6:CH_4 = 1:1$) в потоке, взаимодействующем с поверхностью. Расстояние от сопла до поверхности составляло 114 мм, расстояние от зоны возбуждения до поверхности $\Delta x = 68$ мм. Суммарное давление газа над соплом $p = 0.7$ атм. Молекулы возбуждались на частоте 947.74 cm^{-1} (линия $10P(16)$ CO_2 -

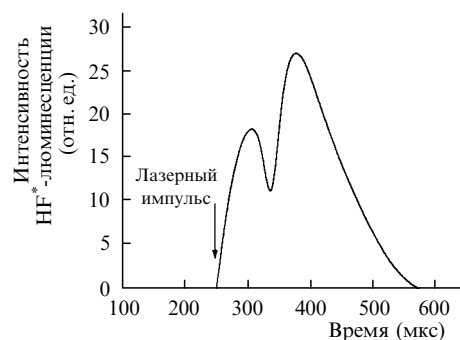


Рис.1. Типичная осциллограмма импульса HF^* -люминесценции при возбуждении SF_6 в смеси с CH_4 ($SF_6:CH_4 = 1:1$) в молекулярном потоке, взаимодействующем с поверхностью.

*Институт спектроскопии РАН, Россия, 142190 Троицк Моск. обл.

**Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований, Россия, 142190 Троицк Моск. обл.

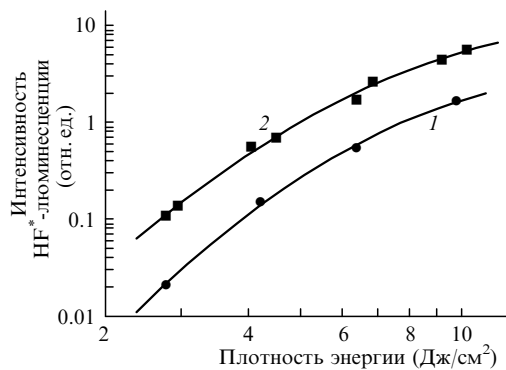


Рис.2. Зависимости интенсивности HF*-люминесценции на линии 10P(18) CO₂ от плотности энергии при возбуждении SF₆ в смеси с CH₄ (SF₆: CH₄ = 1: 1, общее давление 2.4 атм) в невозмущенном потоке (1) и в потоке, взаимодействующем с поверхностью (2).

лазера). Усредненная плотность энергии возбуждения $\Phi_{av} \approx 12$ Дж/см². Время задержки между импульсом открывания сопла и импульсом излучения лазера $\tau_d = 250$ мкс. При такой задержке лазерный импульс возбуждал молекулы, находящиеся в наиболее плотной части потока.

Видно, что импульс HF*-люминесценции состоит из двух пиков. Первый пик связан с диссоциацией молекул в зоне возбуждения, второй – с диссоциацией молекул в зоне взаимодействия потока с поверхностью. При увеличении (уменьшении) расстояния Δx временная задержка между пиками увеличивалась (уменьшалась). При $\Delta x \leq 20$ мм эти пики не разрешались во времени (полоса пропускания ИК приемника составляла ~ 16 кГц), однако наблюдалась сильная зависимость интенсивности HF*-люминесценции от того, была поверхность на пути потока или нет.

На рис.2 приведены зависимости интенсивности HF*-люминесценции от усредненной по объему взаимодействия плотности энергии Φ_{av} в случае возбуждения SF₆ в смеси с CH₄ (SF₆:CH₄ = 1:1) в невозмущенном потоке и потоке, взаимодействующем с поверхностью. Суммарное давление газа над соплом составляло 2.4 атм, расстояние от сопла до поверхности – 52 мм, $\Delta x = 2.5$ мм. Видно, что в потоке, взаимодействующем с поверхностью, интенсивность HF*-люминесценции значительно (в 4–5 раз) больше, чем в невозмущенном потоке. При этом отличие тем больше, чем меньше плотность энергии.

В таблице приведены результаты исследований выхода продуктов и коэффициентов обогащения в них при диссоциации SF₆ и CF₃I в невозмущенном потоке и в потоке, взаимодействующем с поверхностью. Расстояние от сопла до поверхности составляло 52 мм, $\Delta x = 2.5$ мм. Видно, что выход как SF₄, так и C₂F₆ во втором случае существенно больше, чем в первом, в то время как

селективности (коэффициенты обогащения в продуктах) лишь незначительно меньше. Отметим, что в данной работе мы не ставили целью получение максимальной селективности.

Обсудим кратко причины наблюдаемого эффекта. Увеличение выхода продуктов в потоке, взаимодействующем с поверхностью, связано, в основном, с увеличением выхода диссоциации молекул. При многофотонном ИК возбуждении формируется ансамбль высоковозбужденных молекул с довольно широким распределением по колебательным уровням [6]. В результате часть молекул диссоциирует радиационно, а часть – за счет столкновений высоковозбужденных молекул между собой [2, 6]. В невозмущенном потоке имеет место только радиационная диссоциация, в то время как из-за дефицита столкновений отсутствует столкновительная диссоциация высоковозбужденных молекул, вклад которой в суммарный выход диссоциации обычно весьма велик (см., напр., [2, 6]).

При взаимодействии сверхзвукового молекулярного потока с твердой поверхностью перед ней формируется скачок уплотнения [11, 12], в котором плотность молекул, а также температура газа существенно выше, чем в падающем потоке. Предельная плотность газа ρ_2 в прямом скачке уплотнения определяется соотношением [11, 12]

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1},$$

где ρ_1 – плотность газа в падающем потоке; $\gamma = c_p/c_v$ – отношение удельных теплоемкостей газа. Для SF₆ $\gamma \approx 1.1$ [13], поэтому $\rho_2/\rho_1 \approx 21$. Для CF₃I $\gamma \approx 1.13$ [13], а $\rho_2/\rho_1 \approx 16.5$. Увеличение температуры газа в скачке уплотнения определяется соотношением [11, 12] $\Delta T = v^2/2c_p$, где v – скорость потока. В случае SF₆ при $v \approx 420$ м/с и $c_p \approx 665$ Дж/кг·К [13] имеем $\Delta T \approx 130$ К, поэтому если поступательная температура молекул в падающем потоке $T_1 \approx 30 - 40$ К [14], то температура в скачке уплотнения $T_2 = T_1 + \Delta T \approx 160 - 170$ К. Благодаря высокой плотности и повышенной температуре газа высоковозбужденные молекулы, попадающие в скачок уплотнения, сталкиваются между собой, в результате чего увеличивается выход диссоциации. Селективность процесса остается довольно высокой, поскольку она формируется при возбуждении молекул в падающем охлажденном потоке.

Увеличение выхода продуктов может быть связано также с увеличением концентрации радикалов и скорости химических реакций в скачке уплотнения. Так, в [15] на примере CF₃I было показано, что увеличение концентрации радикалов ¹³CF₃ в потоке приводит к сильному (почти квадратичному) увеличению выхода C₂F₆, а так-

Выход продуктов (SF₄ и C₂F₆) и коэффициенты обогащения в них при диссоциации SF₆ и CF₃I соответственно в невозмущенном потоке и в потоке, взаимодействующем с поверхностью.

Молекула	Давление над соплом (атм)	Линия лазера	Плотность энергии (Дж/см ²)	Выход продуктов (отн. ед.)		Коэффициент обогащения в продуктах	
				без поверхности	с поверхностью	без поверхности	с поверхностью
SF ₆	1.26	10P(16)	12	1 ± 0.2	2.7 ± 0.5	–	–
	1.26	10P(36)	10	–	–	17 ± 5	15 ± 3
CF ₃ I	1.5	9R(10)	1.4	1 ± 0.2	2.4 ± 0.3	–	–
	1.5	9P(22)	2.6	–	–	22 ± 3	20 ± 3

же к существенному увеличению коэффициента обогащения его изотопом ^{13}C .

Итак, эффективность селективной ИК МФД молекул в импульсном газодинамическом потоке может быть существенно повышена за счет формирования скачка уплотнения при взаимодействии потока с твердой поверхностью.

Авторы выражают благодарность В.Н.Лохману и С.А.Мочалову за техническую помощь. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 00-03-33003-а).

1. Anderson J.B. In: *Gasdynamics, molecular beams and low density gasdynamics* (N.Y., Marcel Dekker, 1974, v.4, p.1).
2. Амбарцумян Р.В., Летохов В.С., Рябов Е.А., Чекалин Н.В. *Письма в ЖЭТФ*, **20**, 597 (1974).
3. Амбарцумян Р.В., Горохов Ю.А., Летохов В.С., Макаров Г.Н. *Письма в ЖЭТФ*, **21**, 375 (1975).
4. Алимпиев С.С., Баронов Г.С., Караваев С.М., Марцынкьян В.А., Мерзляков А.В., Никифоров С.М., Сартаков Б.Г., Хохлов Э.М., Штарков Л.А. *Квантовая электроника*, **10**, 376 (1983).
5. Макаров Г.Н., Лохман В.Н., Малиновский Д.Е., Огурок Д.Д. *Квантовая электроника*, **25**, 545 (1998).
6. Bagratashvili V.N., Letokhov V.S., Makarov A.A., Ryabov E.A. *Multiple photon infrared laser photophysics and photochemistry* (Harwood, N.Y., Academic, 1985).
7. Макаров Г.Н., Малиновский Д.Е., Огурок Д.Д. *ЖТФ*, **69**, 35 (1999).
8. Gentry W.R., Giese C.F. *Rev. Sci. Instr.*, **49**, 595 (1978).
9. Apatin V.M., Dorozhkin L.M., Makarov G.N., Pleshkov G.M. *Appl. Phys. B*, **29**, 273 (1982).
10. Christe K.O., Curtis E.C., Schack C.J., Cyvin S.J., Brunvoll J., Sawodny W. *Spectrochim. Acta*, **32A**, 1141 (1976).
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Гидродинамика* (М., Наука, 1986).
12. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений* (М., Наука, 1966).
13. *CRC handbook of chemistry and physics* (London, Tokio, CRC Press, 1993–1994).
14. Апатин В.М., Макаров Г.Н. *ЖЭТФ*, **84**, 15 (1983).
15. Макаров Г.Н. *Письма в ЖТФ*, **24**, 35 (1998).

G.N.Makarov, A.N.Petin. Efficiency of selective IR multiphoton dissociation of molecules in a pulsed gas-dynamic flow interacting with a solid surface.

Isotopically selective IR multiphoton dissociation of molecules (SF_6 , CF_3I) in a pulsed gas-dynamic flow interacting with a solid surface was studied for the first time. A noticeable (several-fold) increase in the yield of products (in comparison with excitation of molecules in an unperturbed flow) without a substantial decrease in the selectivity of the process was observed. Possible reasons of the effect are discussed.