

Лазерное разделение изотопов азота методом ИК + УФ диссоциации молекул аммиака

В.М.Апатин, С.А.Климин, В.Б.Лаптев, В.Н.Лохман,
Н.-Д.Д.Огурок, С.В.Пигульский, Е.А.Рябов

Исследован процесс разделения изотопов азота при последовательном однофотонном ИК возбуждении и УФ диссоциации молекул аммиака. Селективность возбуждения обеспечивалась настройкой излучения CO₂-лазера в резонанс с молекулами ¹⁴NH₃ (линия 9R(30)) или ¹⁵NH₃ (линия 9R(10)). В экспериментах использовались изотопные смеси с содержанием азота-15, равным 4.8% и 0.37% (природное содержание). Получены зависимости выходов диссоциации по селективности и каждому изотопному компоненту от давления буферного газа (N₂, O₂, Ar) и собственного давления аммиака. В пределе малых давлений NH₃ (0.5–2 Тор) селективность диссоциации α(15/14) по ¹⁵N составила 17. Обсуждаются механизм формирования селективности ИК+УФ диссоциации, а также перспективы создания разделительного процесса для изотопов азота на основе данного подхода.

Ключевые слова: лазерное разделение изотопов, аммиак, азот, лазер, ИК возбуждение, УФ диссоциация, селективность.

1. Введение

Соединения, меченые стабильным изотопом азота ¹⁵N, широко используются в сельскохозяйственных, биологических и биохимических исследованиях [1]. Определенные перспективы имеет также применение ¹⁵N для создания нового высокоэффективного горючего для ядерных реакторов [2]. Атомная энергетика является масштабным потребителем изотопов, поэтому создание новых эффективных и высокопроизводительных технологий разделения изотопов азота, альтернативных или дополняющих существующие методы разделения (криогенная ректификация NO, химический изотопный обмен в двухфазных системах [3]), является актуальной задачей.

Метод лазерного разделения изотопов, основанный на УФ диссоциации молекул, предварительно селективно колебательно возбужденных (метод двухступенчатой (ИК + УФ) диссоциации), был предложен в [4, 5] и впервые реализован в [6] для изотопов азота на примере молекулы аммиака. Изотопическая селективность метода достигается выбором частоты импульсного ИК лазерного излучения, которое возбуждает молекулы с целевым изотопом, находящиеся в основном колебательном состоянии, на первый колебательный уровень и мало затрагивает молекулы нецелевого изотопа. Диссоциация колебательно-возбужденных молекул осуществляется последующим импульсом УФ излучения. Обычно на этой стадии изотопической селективности не наблюдается.

Привлекательность метода связана прежде всего с тем, что для насыщения как колебательного, так и электронного переходов не требуется, как правило, больших

плотностей потока энергии лазерного излучения Φ . Так, для молекулы NH₃ необходимые значения Φ_{IR} составляют десятки, а Φ_{UV} – сотни мДж/см² (см. ниже). Это обстоятельство практически снимает ограничения, связанные с лучевой прочностью окон лазеров и фотохимических реакторов, а также позволяет облучать большие объемы газа, что является одним из определяющих факторов производительности процесса.

Сдерживающим моментом в развитии метода была относительно высокая стоимость лазерного излучения УФ диапазона (200–300 нм). Появление в последние годы достаточно эффективных эксимерных лазеров, а также мощных узкополосных эксимерных ламп [7] вновь сделало актуальным вопрос о возможности применения метода двухступенчатой (ИК + УФ) диссоциации молекул для разработки эффективного процесса разделения изотопов различных элементов, в частности азота.

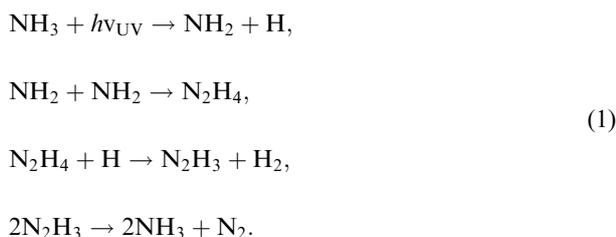
В данной работе в качестве объекта исследований была, как и в [6], выбрана молекула аммиака. Во-первых, как ¹⁴NH₃, так и ¹⁵NH₃ имеют полосы поглощения в области генерации CO₂-лазера; во-вторых, аммиак является продуктом массового производства, что немаловажно при масштабировании разделительного процесса (см., напр., [8]); в третьих, основным продуктом УФ диссоциации является азот, который легко может быть выделен из облучаемого вещества. В работе [6] была лишь продемонстрирована возможность изотопической селективности ИК + УФ диссоциации аммиака, причем только для модельной смеси ¹⁵NH₃ : ¹⁴NH₃ = 1 : 1, и полученных там данных совершенно недостаточно для оценки возможности создания технологии лазерного разделения изотопов азота на основе рассматриваемого метода. Поэтому цель настоящей работы заключалась в более детальных измерениях параметров элементарного акта разделения и в определении их зависимости от условий облучения. Полученные результаты, их обсуждение, а также оценки перспектив создания разделительного процесса приведены ниже.

В.М.Апатин, С.А.Климин, В.Б.Лаптев, В.Н.Лохман, Н.-Д.Д.Огурок, С.В.Пигульский, Е.А.Рябов. Институт спектроскопии РАН, Россия, Московская обл., 142190 Троицк, e-mail: ryabov@isan.troitsk.ru

Поступила в редакцию 29 ноября 2007 г.

2. Методика эксперимента

Спектр ИК поглощения моды ν_2 молекулы аммиака состоит из сотен колебательно-вращательных линий. Структура спектра изучена и расшифрована для молекулы $^{14}\text{NH}_3$ в работах [9, 10], для $^{15}\text{NH}_3$ – в работе [11]. Полосы поглощения $^{14}\text{NH}_3$ и $^{15}\text{NH}_3$ перекрываются, однако имеются несколько не совпадающих между собой колебательно-вращательных линий $^{14}\text{NH}_3$ и $^{15}\text{NH}_3$, частоты которых в то же время практически совпадают с линиями генерации CO_2 -лазера. В нашем эксперименте возбуждение молекул $^{14}\text{NH}_3$ осуществлялось нами через переходы $sR(J=5, K=0-5)$ на линии $9R(30)$ (1084.6 см^{-1}), а молекул $^{15}\text{NH}_3$ – на переходе $aR(6,0)$ с использованием линии $9R(10)$ (1071.9 см^{-1}). Электронно-колебательный спектр поглощения колебательно-возбужденной молекулы NH_3 существенно отличается от спектра молекулы, находящейся в основном состоянии, и имеет максимум на длине волны 221.1 нм (переход $\nu' = 0, A \leftarrow \nu'' = 1, X$). Облучение молекулы NH_3 в области 220 нм приводит к ее диссоциации с квантовым выходом, близким к 100% [12]. Последующие химические реакции, как указывается, например, в [6], протекают следующим образом:



Из этой схемы следует, что с учетом образования двух молекул аммиака на последнем этапе цепочки реакций конверсия элементарного азота из молекулы аммиака в молекулу азота составляет 50% .

Экспериментальная установка (рис. 1) включала в себя перестраиваемый по частоте импульсный CO_2 -лазер, лазерный источник УФ излучения с перестройкой в области 220 нм , кювету с облучаемым газом, приемники излучения (на рисунке – ПИ). Длительность импульса излучения CO_2 -лазера была равна 130 нс по полувысоте без заметного «хвоста». В зоне облучения площадь сечения пучка составляла $\sim 0.4 \text{ см}^2$ с близким к гауссовому распределением интенсивности, а энергия импульса в TEM_{00} -моду достигала 100 мДж . Источник УФ излучения был создан на основе импульсного лазера на красителе с накачкой излучением XeCl -лазера с последующим удвоением частоты на кристалле ВВО, что обеспечивало перестройку длины волны излучения в области $210-260 \text{ нм}$ (при смене красителя). Энергия УФ импульса длительностью 10 нс на длине волны 221.1 нм достигала 250 мкДж перед входом в кювету, а площадь сечения пучка внутри кюветы составляла $\sim 0.025 \text{ см}^2$. Пучки направлялись под небольшим углом навстречу друг другу. В зоне облучения УФ пучок был всегда «вложен» в ИК пучок. Задержка между ИК и УФ импульсами могла плавно варьироваться. Параметры лазерного излучения контролировались и измерялись в процессе облучения.

В силу высокой физико-химической активности аммиака особое внимание уделялось процедуре подготовки проб и их анализу. Вакуумная система подготовки проб была изготовлена из нержавеющей стали, кюветы длиной 100 мм с внутренним диаметром 14 мм , в которых облучался аммиак, – из пирекса. Для уплотнения использовался только фторопласт. Окна кювет, прозрачные как для ИК, так и для УФ излучения, были выполнены из BaF_2 . Разработана процедура подготовки проб, включавшая в себя специальные меры для устранения «памяти» оборудования при изменении изотопного состава ($^{15}\text{NH}_3 - ^{14}\text{NH}_3$) облучаемого газа. Все эти меры позволили проводить корректные и воспроизводимые измерения параметров элементарного акта разделения (ПЭАР).

Основными параметрами, характеризующими эле-

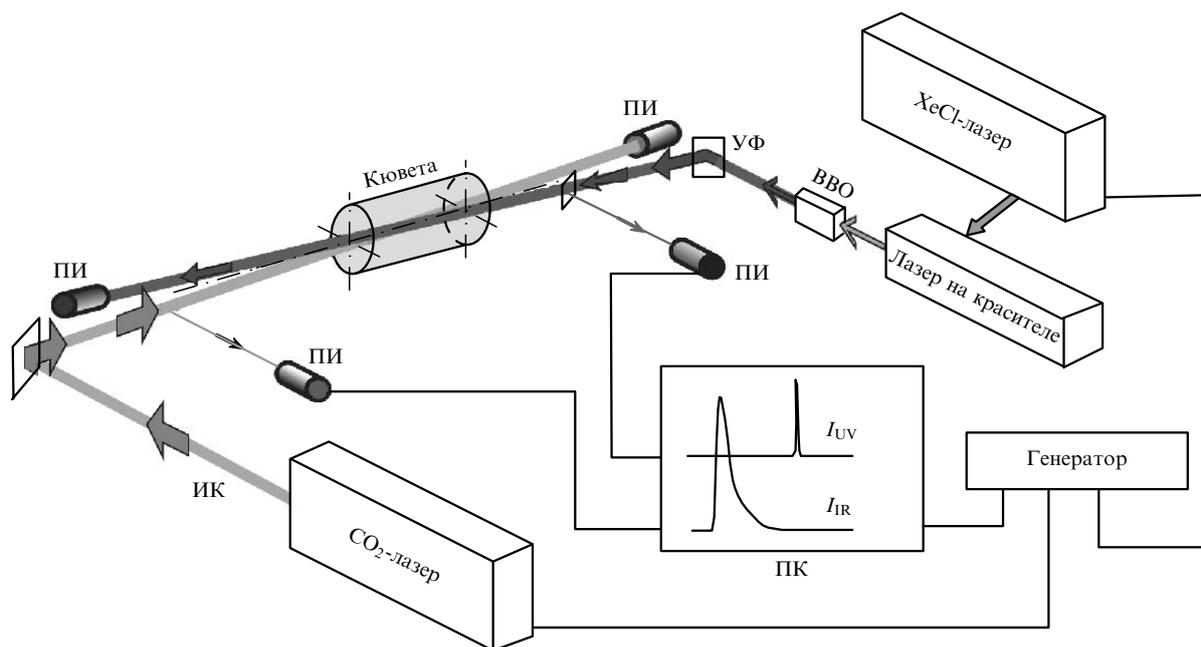


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

ментарный акт разделения, являются выход диссоциации β_i (доля молекул i -й изотопной модификации, распавшихся в облучаемом объеме за один импульс лазерного излучения) и ее селективность $\alpha(15/14) = \beta_{15}/\beta_{14}$, определяемая как отношение выходов диссоциации разных изотопомеров. Указанные параметры обычно определяются по масс-спектрам облученного газа на основании известной методики измерения изотопных отношений в исходном веществе и продуктах диссоциации [8]. Однако в нашем эксперименте при проведении масс-спектрального анализа возникли проблемы, связанные с частичным перекрытием массовых пиков аммиака и продукта диссоциации (азота) с фоновыми пиками от воды и азота из атмосферного воздуха.

В связи с этим выходы и селективность диссоциации определялись по ИК спектрам пропускания соответствующих изотопных компонентов аммиака, измеренных до и после облучения. В ходе предварительных экспериментов ИК спектры низкого (1.5 см^{-1}) разрешения измерялись с помощью спектрофотометра Specord-M82. В этом случае выбранные для анализа полосы ИК поглощения выглядели далекими от насыщения, поскольку представляли собой свертку контуров отдельных колебательно-вращательных линий и аппаратной функции прибора. Вместе с тем из-за малой ширины реальных колебательно-вращательных линий аммиака их пиковое поглощение приближалось к насыщению даже при малых давлениях NH_3 (более 2 Тор). Поэтому в дальнейшем использовалась более сложная техника. Приведенные ниже значения выходов и селективности диссоциации измерены по ИК спектрам высокого разрешения, полученным до и после облучения пробы с помощью фурье-спектрометра IFS125HR (Bruker) с разрешением $0.005\text{--}0.02 \text{ см}^{-1}$. При давлениях аммиака 2 Тор и ниже в качестве аналитических полос ИК пропускания для обоих изотопных компонентов были выбраны пики, соответствующие переходам $aR(J=2, K=0-2)$ с волновыми числами 992.699, 992.450 и 991.691 см^{-1} для $^{14}\text{NH}_3$ и 988.648, 988.396 и 987.633 см^{-1} для $^{15}\text{NH}_3$. При больших давлениях для вычисления β_{14} применялись другие, далекие от насыщения линии $^{14}\text{NH}_3$.

В экспериментах в основном использовались два типа изотопной смеси: природная – с начальной концентрацией изотопа ^{15}N , равной 0.37 %, и смесь, обогащенная по ^{15}N до 4.8 % ($^{15}\text{N} : ^{14}\text{N} \approx 1 : 20$). Аммиак с природной смесью изотопов использовался на начальной стадии, при этом ИК излучением возбуждался основной компонент – $^{14}\text{NH}_3$. В этих экспериментах определялись такие параметры ИК + УФ диссоциации, как оптимальная задержка между импульсами ИК и УФ излучения, плотность энергии насыщения Φ_s^{1R} ИК перехода $0 \rightarrow 1$, давление буферного газа, необходимого для преодоления «вращательного узкого горла» [13]. В отдельных экспериментах с природным аммиаком излучением CO_2 -лазера возбуждался компонент $^{15}\text{NH}_3$. Эти эксперименты были единичными, поскольку из-за низкой концентрации $^{15}\text{NH}_3$ и конечной чувствительности ИК спектрофотометров было трудно измерять спектры $^{15}\text{NH}_3$ (а значит и ПЭАР) с достаточной точностью. По этой причине основное внимание уделялось измерению ПЭАР при селективной диссоциации $^{15}\text{NH}_3$ в смеси с его содержанием 4.8 %. При такой концентрации можно надеяться, что релаксационные процессы в природном и обогащенном по ^{15}N аммиаке будут протекать схожим образом.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Главным потенциальным преимуществом лазерных методов разделения изотопов по сравнению с классическими являются высокие значения коэффициента разделения на одной ступени разделительного каскада (селективности α). Величина максимальной «оптической» селективности ИК + УФ диссоциации аммиака (в предположении отсутствия V–V- и V–T-релаксации, а также бесконечной селективности ИК возбуждения) определяется в основном термической населенностью первого колебательного уровня с $v=1$ для нецелевого изотопного компонента. При комнатной температуре на этом уровне находится примерно 1 % молекул. На ступени УФ возбуждения изотопные эффекты практически отсутствуют, поэтому величина α определяется соотношением населенностей уровня с $v=1$ целевого и нецелевого изотопомеров. Отсюда следует, что при комнатной температуре газа (18°C) максимальное значение α может составлять ~ 50 . Для этого, однако, должно быть реализовано полное насыщение перехода $0 \rightarrow 1$ в целевом изотопе, когда на уровне с $v=1$ будет находиться 50 % всех молекул целевого изотопа. Естественно, должны также отсутствовать последующие переходы с уровня с $v=1$ на более высоколежащие уровни. Однако существует проблема возбуждения на первый уровень максимально возможного числа молекул, поскольку в случае аммиака, как и многих других молекул, с ИК излучением взаимодействует лишь малая доля q вращательных подуровней основного состояния, т.е. имеет место эффект «вращательного узкого горла» [13]. Оценки показывают, что в условиях нашего эксперимента при возбуждении $^{14}\text{NH}_3$ для выбранных переходов $sR(J=5, K=0-5)$ населенность резонансных вращательных подуровней составляет примерно 10 %–14 %, т.е. $q=0.1-0.14$, поэтому на уровень с $v=1$ можно перевести не более 5 %–7 % молекул с целевым изотопом. Эффект «вращательного узкого горла» можно преодолеть за счет добавления достаточного количества буферного газа, в результате чего вращательная релаксация в течение лазерного импульса τ_{IR} будет заселять опустошаемые вращательные подуровни. В этих условиях при выполнении соотношения $qk_{rot}p_{buf}\tau_{IR} \gg 1$ (k_{rot} – константа скорости вращательной релаксации, p_{buf} – давление буферного газа) можно реализовать насыщение всего колебательного перехода.

Проведенные эксперименты подтвердили этот вывод. Вначале были измерены зависимости выхода ИК + УФ диссоциации $^{14}\text{NH}_3$ в природной смеси изотопов от давления ряда буферных газов (Ar , N_2 , O_2). При этом во всех экспериментах плотность потока энергии ИК излучения Φ_{IR} была существенно больше соответствующей энергии насыщения (см. ниже). Во всех случаях, вне зависимости от сорта газа (кривые для N_2 , O_2 и Ar практически совпадают), с ростом давления буферного газа наблюдалось монотонное увеличение выхода, который затем достигал насыщения (рис.2). В отсутствие буферного газа предварительное ИК возбуждение увеличивало выход диссоциации примерно в 7 раз, что согласуется с приведенной выше оценкой населенности резонансных вращательных подуровней и подтверждает наличие насыщения этого перехода. Добавление буферного газа при давлении 70 Тор приводило к увеличению выхода еще примерно в 5

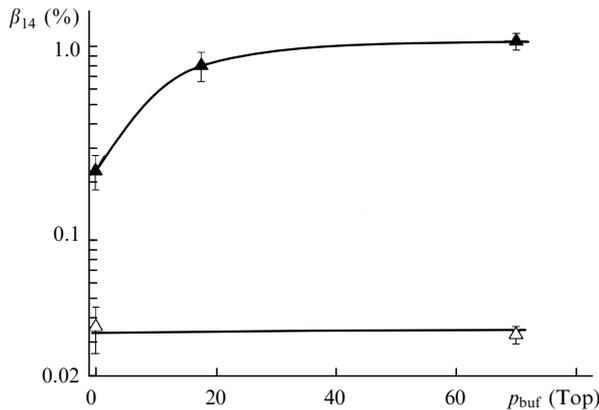


Рис.2. Зависимости выхода β_{14} молекул $^{14}\text{NH}_3$ от давления буферного газа N_2 в случае ИК+УФ диссоциации (▲) и при воздействии только УФ излучения (△). Давление аммиака 2 Тор, содержание $^{15}\text{NH}_3$ равно 0.37% (природное), $\Phi_{\text{IR}} = 220$ мДж/см², $\Phi_{\text{UV}} = 9$ мДж/см², $\Delta\tau = 200$ нс. Линия CO_2 -лазера – 9R(30).

раз. В итоге максимальный выход ИК+УФ диссоциации был примерно в 30 раз больше такового в отсутствие ИК излучения, что соответствует ИК возбуждению около 30% молекул. В дальнейшем все эксперименты проводились при добавлении к аммиаку буферного газа (азота), давление которого обычно составляло примерно 70 Тор.

В описанных экспериментах максимальное (в 50 раз) увеличение выхода УФ диссоциации при приложении ИК поля достигнуто не было. По нашему мнению, основные причины этого заключаются в следующем. Во-первых, эксперименты проводились при температуре 25 °С, когда на первом колебательном уровне находится 1.11% молекул, вследствие чего выход УФ диссоциации после предварительного ИК возбуждения должен увеличиться в 45 раз, а не в 50. Во-вторых, при давлении буферного газа 70 Тор вращательная релаксация, по-видимому, «срабатывает» не полностью. И в-третьих, при использованной плотности энергии ИК излучения уже могут играть роль молекулы, возбужденные в результате многофотонного поглощения на более высоколежащие колебательные уровни [14, 15].

В экспериментах по исследованию ИК+УФ диссоциации $^{15}\text{NH}_3$ в изотопной смеси $^{15}\text{NH}_3 : ^{14}\text{NH}_3 \approx 1 : 20$ была получена аналогичная представленной на рис.2 зависимость выхода целевого изотопа от давления буферного газа. Вместе с тем оказалось, что хотя основной эффект вращательной релаксации наблюдается в том же диапазоне давления буфера (0–70 Тор), тем не менее имеет место дальнейшее увеличение выхода диссоциации с ростом давления (еще примерно на 25%), и выход зависимости на насыщение происходит при $p_{\text{buf}} \geq 210$ Тор. Такой характер зависимости, по-видимому, связан с меньшим значением фактора q при возбуждении $^{15}\text{NH}_3$, чем при возбуждении $^{14}\text{NH}_3$.

Эксперименты по определению оптимальной временной задержки между импульсами ИК и УФ излучения проводились как для природного аммиака, так и для изотопной смеси $^{15}\text{NH}_3 : ^{14}\text{NH}_3 \approx 1 : 20$, и дали сходные результаты. Измерялось наведенное ИК излучением поглощение УФ излучения в NH_3 . На рис.3 изображены зависимости логарифма отношения энергий УФ излучения на входе E_{in} и на выходе кюветы E_{out} (потери на окнах вычтены) от задержки $\Delta\tau$ между импульсами для двух давлений аммиака. Зависимости имеют максимум при

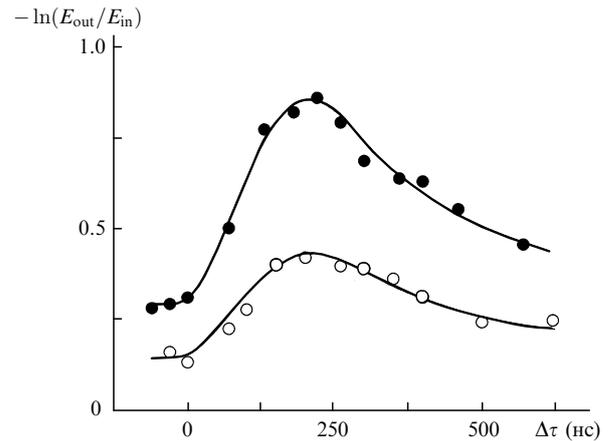


Рис.3. Зависимости поглощения импульса УФ излучения в аммиаке от $\Delta\tau$ при давлении аммиака 6 Тор (○) и 12 Тор (●). Содержание $^{15}\text{NH}_3$ равно 4.8%, $p_{\text{N}_2} = 70$ Тор, $\Phi_{\text{IR}} = 220$ мДж/см², $\Phi_{\text{UV}} = 9$ мДж/см². Линия CO_2 -лазера – 9R(10).

$\Delta\tau = 200$ нс. Эта величина практически совпадает с полной длительностью ИК лазерного импульса, т. е. максимальная населенность первого колебательного уровня в $^{15}\text{NH}_3$ достигается в конце импульса CO_2 -лазера. Именно это значение $\Delta\tau$ было использовано в последующих экспериментах по разделению изотопов.

На рис.4 и 5 приведены зависимости выходов диссоциации по каждому изотопному компоненту и селективности от собственного давления аммиака p при возбуждении $^{15}\text{NH}_3$ в изотопной смеси $^{15}\text{NH}_3 : ^{14}\text{NH}_3 \approx 1 : 20$. При увеличении давления аммиака от 0.5 до 12 Тор наблюдается монотонное уменьшение выходов обоих изотопов, но спад выхода целевого изотопа выражен значительно сильнее. Такое поведение выходов явно связано с дезактивацией колебательно-возбужденных молекул аммиака, обусловленной межизотопным V–V-обменом и колебательно-поступательной (V–T) релаксацией, которая для аммиака имеет аномально высокую скорость (см. обзор в [16]).

Разная скорость падения выходов диссоциации изотопных компонентов приводит к монотонному падению селективности с ростом давления аммиака (рис.5). При экстраполяции зависимости $\alpha = \alpha(p)$ к нулевому давлению максимальное значение селективности по ^{15}N при

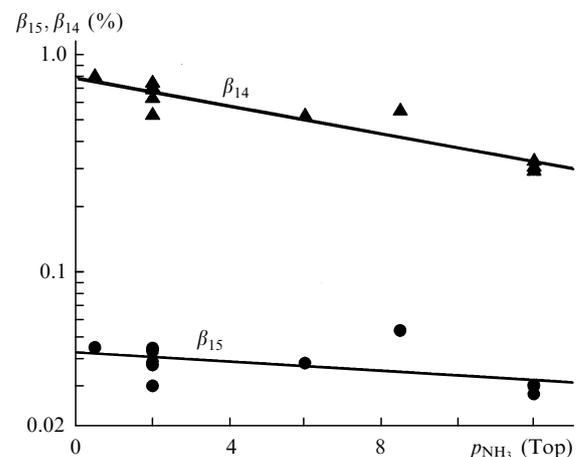


Рис.4. Зависимости выходов β_{14} и β_{15} ИК+УФ диссоциации молекул $^{14}\text{NH}_3$ (●) и $^{15}\text{NH}_3$ (▲) от давления аммиака. Содержание $^{15}\text{NH}_3$ равно 4.8%, $p_{\text{N}_2} = 70$ Тор, $\Delta\tau = 200$ нс, $\Phi_{\text{IR}} = 220$ мДж/см², $\Phi_{\text{UV}} = 9$ мДж/см². Линия CO_2 -лазера – 9R(10).

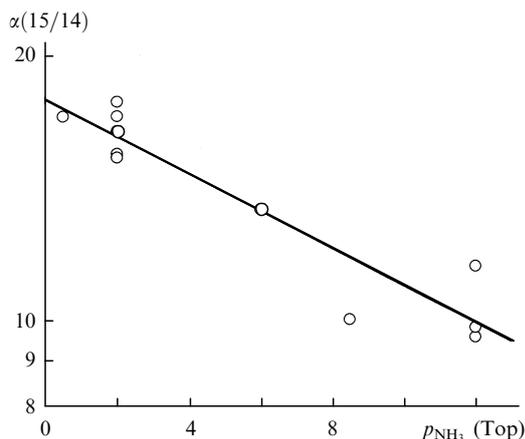


Рис. 5. Зависимость селективности ИК + УФ диссоциации $\alpha(15/14)$ молекул $^{15}\text{NH}_3$ от давления аммиака. Содержание $^{15}\text{NH}_3$ равно 4.8 %, $p_{\text{N}_2} = 70$ Тор, $\Delta t = 200$ нс, $\Phi_{\text{IR}} = 220$ мДж/см², $\Phi_{\text{UV}} = 9$ мДж/см². Линия CO_2 -лазера – 9R(10).

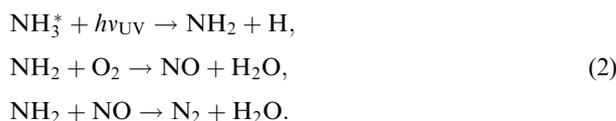
облучении смеси $^{15}\text{NH}_3 : ^{14}\text{NH}_3 \approx 1 : 20$ достигает 18. Отметим, что это значительно меньше ожидаемого максимального значения $\alpha \approx 45 - 50$. Кроме того, максимальный абсолютный выход диссоциации $^{15}\text{NH}_3$ составил 0.66 %, а не 1 %, как при возбуждении $^{14}\text{NH}_3$ (ср. рис. 4 и 2). Мы полагаем, что основные причины этого заключаются в следующем. Во-первых, анализ спектров ИК поглощения молекул $^{14}\text{NH}_3$ и $^{15}\text{NH}_3$ показал, что для выбранных частот возбуждения доля q взаимодействующих с ИК полем молекул меньше для $^{15}\text{NH}_3$. Соответственно при фиксированном давлении буферного газа более низким оказывается и уровень насыщения колебательного перехода, что приводит к уменьшению β_{15} . В пользу заметного вклада эффекта «недонасыщенности» резонансного перехода $0 \rightarrow 1$ говорят также измерения наведенного поглощения УФ излучения в природном аммиаке (6 Тор $\text{NH}_3 + 70$ Тор N_2). При резонансном ИК возбуждении $^{15}\text{NH}_3$ коэффициент поглощения УФ излучения k возрастал в 1.36 раза по сравнению со случаем отсутствия ИК возбуждения. Легко показать, что при селективности $\alpha = 17$ измеренному значению k соответствует населенность n_1 уровня с $v = 1$ в $^{15}\text{NH}_3$, равная 0.24. Во-вторых, помимо неполного срабатывания вращательной релаксации свой вклад может давать расселение уровня с $v = 1$ в $^{15}\text{NH}_3$ за счет уже упоминавшегося многофотонного возбуждения. В-третьих, еще один вклад может быть связан с тем, что оптическая селективность ИК возбуждения, по-видимому, имеет конечную величину, что приводит к увеличению β_{14} и уменьшению селективности. Действительно, линия ИК излучения на 9R(10), находясь в хорошем резонансе с возбуждаемым переходом в $^{15}\text{NH}_3$ ($aR(J=6, K=0)$ на частоте 1071.888 см⁻¹), одновременно попадает в дальние крылья полос $aR(J=6, K=4, 5)$ молекул $^{14}\text{NH}_3$, тем самым обеспечивая ненулевую вероятность возбуждения этого изотопа.

Отметим, что примечательной особенностью зависимости селективности от давления NH_3 на рис. 5 является сохранение достаточно высокого значения $\alpha \approx 10$ и для относительно больших (вплоть до 12 Тор) собственных давлений аммиака. Это позволяет, увеличивая давление, не слишком сильно (в 1.8 раза) потерять в селективности процесса и значительно (в 6 раз) выиграть в производительности. Что касается обсуждения причин такой сравнительно слабой зависимости $\alpha = \alpha(p)$, то это выходит за

рамки данной работы и станет предметом отдельной публикации.

Одним из путей повышения селективности ИК + УФ диссоциации аммиака является понижение температуры газа. Так, в случае использования аммиака с природной концентрацией изотопа ^{15}N , составляющей 0.37 %, при селективности $\alpha = 18$ и малом расходе целевого компонента можно достичь содержания ^{15}N в продукте диссоциации ~ 6 %. Чтобы удвоить содержание ^{15}N , необходимо увеличить селективность ИК + УФ диссоциации примерно в 2 раза. Этого можно добиться путем снижения термической населенности первого колебательного уровня моды v_2 для нецелевого компонента, понизив температуру газа с $+20^\circ\text{C}$ до -70°C . Такие температуры могут обеспечивать стандартные промышленные холодильники.

Отметим, что выход диссоциации возбуждаемого изотопа в условиях наших экспериментов не превышал 1 %. Это связано с низкой интенсивностью УФ излучения, которая была много меньше интенсивности насыщения электронного перехода. Что же касается квантового выхода УФ диссоциации ϕ_{UV} , то он оказался больше ожидаемого*. Если проанализировать цепочку реакций (1), можно увидеть, что в результате диссоциации четырех молекул аммиака должны образоваться молекула азота и две молекулы аммиака, т.е. максимальное значение ϕ_{UV} не может превышать 0.5. В наших экспериментах характерное значение ϕ_{UV} составляло ~ 0.8 (при диссоциации молекул $^{14}\text{NH}_3$). Это обстоятельство заставляет предположить, что в наших условиях (парциальные давления аммиака и буферного газа, геометрические размеры кюветы) схема вторичных химических реакций отличается от схемы (1) и сам состав конечных продуктов несколько иной. В пользу этого предположения говорит и тот факт, что выход диссоциации слабо зависит от сорта буферного газа (N_2 , O_2 , Ar , см. выше). В работе [6] отмечается, что фотолиз аммиака в присутствии кислорода проходит по схеме



В этом случае молекулы аммиака в продуктах диссоциации отсутствуют, и «измеряемый» выход диссоциации должен быть вдвое больше, чем при наличии азота или аргона (при прочих равных условиях), что не согласуется с нашими измерениями. Вопросы о влиянии условий проведения эксперимента на ход вторичных химических реакций, о выборе возможного акцептора радикалов и т.д. являются предметом отдельного исследования.

При помощи магнитного статического масс-спектрометра МИ-1309 нам удалось зарегистрировать нарабатанный в процессе диссоциации аммиака (в смеси с аргоном) азот и измерить в нем обогащение по ^{15}N . Качественный вывод по результатам этих измерений таков: конверсия элементарного азота из молекулы аммиака в молекулу азота близка к 100 %, а нарабатанный азот обогащен по ^{15}N . Вместе с тем для преодоления упоми-

*Квантовый выход ϕ_{UV} мы определяем здесь как отношение числа убывших из газа молекул аммиака к числу поглотившихся в газе квантов УФ излучения.

навшихся выше трудностей работы с аммиаком требуется дальнейшая отработка методики масс-спектрометрических измерений с целью получения количественных результатов.

4. Перспективы масштабирования процесса разделения

Используя полученные экспериментальные результаты, оценим перспективы создания процесса разделения изотопов азота на основе метода двухступенчатой (ИК + УФ) диссоциации молекул аммиака. В принципе это многопараметрическая задача (см. [8]), которая включает, в частности, оптимизацию элементарного акта разделения, выбор оптической схемы и источников излучения, химический цикл и т. д. В данной работе мы остановимся лишь на оценке возможной производительности процесса и реализуемой степени обогащения целевого изотопа ^{15}N . Сформулируем вначале требования к излучению для обеих ступеней.

ИК возбуждение. Из изложенного выше следует, что для получения максимальных выходов и селективностей УФ диссоциации необходимо обеспечить насыщение колебательного перехода $0 \rightarrow 1$ в целевом изотопе по всей длине фотохимического реактора.

Как уже отмечалось, для преодоления «вращательно-узкого горла» и насыщения всего колебательного перехода предлагается использовать достаточное давление буферного газа. Можно оценить плотность энергии ИК излучения, требуемую в этом случае. Из измеренных нами спектров высокого разрешения $^{15}\text{NH}_3$ (в присутствии азота при давлении 70 Тор) следует, что коэффициент поглощения (в максимуме) на использованной линии $\nu_6(6, 0)$ равен $0.115 \text{ см}^{-1} \cdot \text{Тор}^{-1}$, а соответствующее сечение поглощения (в расчете на все молекулы) $\sigma_{\text{tot}} = 3.23 \times 10^{-18} \text{ см}^2$. Как следует из [13], при выполнении условия $qk_{\text{tot}} \times p_{\text{buf}} \tau_{\text{IR}} \gg 1$ плотность энергии насыщения всего перехода $\Phi_s^{\text{IR}} = h\nu_{\text{IR}}/2\sigma_{\text{tot}}$ и составляет 3 мДж/см². Это минимальная оценка, поскольку ширина спектра лазерного излучения в нашем эксперименте не измерялись. Мы полагаем, что реальное значение Φ_s^{IR} ближе к 10 мДж/см², тем более что в [17] $\Phi_s^{\text{IR}} \approx 16 \text{ мДж/см}^2$ (правда, для другого перехода). На самом деле Φ_s^{IR} может быть еще больше, поскольку при проведении оценок не учитывались конечная селективность возбуждения, межизотопный V–V-обмен и т. д. Но в любом случае мы полагаем, что плотности энергии $\Phi_s^{\text{IR}} \sim 100 \text{ мДж/см}^2$ вполне достаточно для сильного насыщения всего колебательного перехода, и такой уровень плотности потока энергии могут легко обеспечить стандартные CO₂-лазеры даже без фокусировки излучения.

УФ диссоциация. Аналогично можно оценить плотность потока энергии УФ излучения, требующуюся для насыщения распадного электронного перехода $v' = 0, A \leftarrow v'' = 1, X$): $\Phi_s^{\text{UV}} = h\nu_{\text{UV}}/\sigma_{\text{UV}}$, где σ_{UV} – сечение поглощения. Из наших измерений поглощения лазерного излучения на использованной длине волны 221.1 нм при комнатной температуре следует, что $\sigma_{\text{UV}} = 8.4 \times 10^{-18} \text{ см}^2$ и соответственно $\Phi_s^{\text{UV}} \approx 110 \text{ мДж/см}^2$.

Оценим теперь производительность и другие параметры возможного процесса лазерного разделения изотопов азота, считая, что начальное содержание ^{15}N является природным (0.37%). Для определенности предположим, что длина фотохимического реактора со-

ставляет 100 см, поперечное сечение зоны облучения $S = 1 \text{ см}^2$, а реакции протекают по схеме (1), т. е. из двух диссоциировавших молекул аммиака в итоге образуется один атом азота.

Используя приведенные выше результаты измерения поглощения УФ излучения в аммиаке после предварительного ИК возбуждения, легко получить, что при давлении аммиака в реакторе 2 Тор значение $\Phi_s^{\text{UV}} \geq 110 \text{ мДж/см}^2$ будет обеспечено по всей длине реактора при плотности энергии на входе в реактор $\Phi_0^{\text{UV}} \approx 220 \text{ мДж/см}^2$. При этом в газе поглотится 110 мДж УФ излучения, т. е. 50% от E_0^{UV} ($E_0^{\text{UV}} = \Phi_0^{\text{UV}} S$). Если считать, что для природного аммиака селективность диссоциации по крайней мере не ниже измеренного значения $\alpha \approx 17$, то производительность процесса при частоте повторения лазерных импульсов 100 Гц составит 4.9×10^{16} атомов азота за один импульс, или $\sim 0.4 \text{ г/ч}$ азота с концентрацией x_1 изотопа ^{15}N , равной 5.9%. Затраты УФ энергии на получение одного атома азота ^{15}N ориентировочно составят 0.5 кэВ.

Отметим, что приведенные выше оценки сделаны на основе реально измеренных параметров. Мы полагаем, что дальнейшая оптимизация условий облучения, в частности согласование длительностей ИК и УФ импульсов и задержек между ними, а также обеспечение полного насыщения возбуждаемого ИК перехода позволят увеличить как селективность, так и производительность процесса. Вместе с тем предельная селективность процесса, как уже отмечалось, определяется в основном тепловой населенностью состояния с $v = 1$ нецелевого изотопа, и возможности ее увеличения в пределах выбранной схемы достаточно ограничены. Один из потенциальных путей преодоления этого ограничения – прямое многофотонное ИК возбуждение более высоких колебательных уровней (для аммиака, например, уровня с $v = 2$) целевого изотопа. Аналогичный подход был ранее продемонстрирован в экспериментах по ИК + УФ диссоциации молекулы CF₃I [18], когда на первой ступени было реализовано ее ИК многофотонное возбуждение.

Остановимся теперь на источниках излучения. Для ИК ступени наиболее подходящим является импульсно-периодический CO₂-лазер. Это один из самых эффективных и технологичных лазеров ИК диапазона, высокие характеристики которого подтвердились при создании опытной промышленной установки лазерного разделения изотопов углерода [19]. В качестве источника УФ излучения на $\lambda \sim 220 \text{ нм}$ в принципе могут быть использованы KгCl-лазеры либо эксимерные KгCl-лампы, спектр излучения которых хорошо совпадает со спектром используемого электронного перехода аммиака.

В последнее время эксимерные лампы с возбуждением различными типами электрического разряда становятся одним из наиболее простых источников УФ излучения. Для ламп, возбуждаемых разрядом постоянного тока или переменного тока с частотой до $\sim 20 \text{ кГц}$, а также электрическими импульсами большой длительности (десятки микросекунд и более) средние мощности излучения на длине волны $\lambda \sim 220 \text{ нм}$ (KгCl-лампы) достигают 1.5 кВт при КПД $\eta \geq 10\%$ (см., напр., [20–22]). При всей привлекательности подобные источники УФ излучения малоприспособны для целей разделения изотопов ввиду большой длительности импульса излучения, форма которого совпадает, как правило, с формой импульса накачки.

Световые импульсы длительностью 50–200 нс по полувысоте удается получить при накачке эксимерных смесей высоковольтными импульсами соответствующей длительности. Для KrCl-лампы на основе объемного разряда с УФ предионизацией достигнуты плотности световой мощности $W \sim 0.5$ кВт/см² в импульсах длительностью 50–200 нс при диаметре светового пучка не менее 10 см [23]. Для KrCl-ламп с разрядом барьерного типа [24] получены значения $W \sim 1.1$ кВт/см², т. е. плотности энергии $\Phi_{UV} \sim 12$ мДж/см² (диаметр светового пучка на выходе из лампы составляет здесь около 8 см, а длительность импульса УФ излучения равна ~ 100 нс). Согласно оценкам полная излучаемая в телесный угол 4π мощность в устройстве [24] составляет около 400 кВт, а η равно $\sim 5\%$ относительно излучения в угол 4π и $\sim 0.6\%$ для излучения, выводимого из лампы.

Хотя рассмотренные KrCl-лампы и обладают сравнительно неплохими энергетическими характеристиками и необходимой шириной линии излучения, их использование для разделения изотопов требует, из-за отсутствия пространственной когерентности, разработки специальных оптических схем для эффективного использования УФ излучения. Одной из таких схем является коаксиальная схема УФ облучения, аналогичная применяемой для фотохимического разделения изотопов ртути излучением ртутных ламп [25]. Тем не менее, на наш взгляд, использование когерентного лазерного излучения по сравнению с излучением ламп с принципиальной точки зрения более перспективно.

Прогресс, достигнутый в последние годы в области создания мощных и эффективных эксимерных лазеров, не особенно коснулся лазеров на KrCl. Вследствие относительно высокой эффективности, а также в связи со спецификой применений наибольшее развитие получили ArF-, KrF- и XeCl-лазеры. Нам не удалось найти сведений о серийно выпускаемых KrCl-лазерах, однако ряд описанных в литературе лабораторных установок имеет вполне удовлетворительные параметры, в особенности при использовании в качестве буфера в лазерной смеси неона. В работе [26] были получены импульсы лазерного излучения длительностью ~ 100 нс с энергией $E = 600$ мДж.

Лазер [27] с энергией излучения 250 мДж в импульсе длительностью 20 нс и полным КПД $\eta \geq 0.8\%$ мог работать с частотой следования импульсов до 10 Гц. Авторы [27] прогнозируют возможность увеличения КПД установки до 2.5%. С другой стороны, важным параметром является стоимость эксплуатации лазера, которая зависит в основном от частоты смены лазерной смеси и стоимости ее компонентов. Использование в качестве буферного газа гелия вместо неона значительно снижает стоимость эксплуатации установки, однако при этом снижаются и энергетические параметры лазера. Максимальная энергия излучения для KrCl-лазера с гелийсодержащей смесью была достигнута в работе [28] и составила 740 мДж при $\eta_e = 0.09\%$ (η_e – КПД от запасенной в конденсаторе энергии). По-видимому, лучший результат по совокупности параметров достигнут в [29]: $\eta_e = 0.5\%$ при $E = 320$ мДж и длительности импульса излучения 22 нс.

Можно заключить, что при условии реализации импульсно-периодического режима работы существующие лабораторные KrCl-лазеры вполне могут быть использованы в составе установок для лазерного разделения

изотопов азота методом ИК + УФ диссоциации молекул аммиака.

С другой стороны, преимущественным спросом на рынке пользуются соединения с концентрацией изотопа ¹⁵N, составляющей 90% и более. Рассмотренный в работе метод принципиально не может обеспечить получение продукта с такой концентрацией за одну стадию лазерного обогащения (по крайней мере, для молекул аммиака в рассмотренной схеме его возбуждения). То же можно отнести, очевидно, и к двухстадийному лазерному процессу, в котором на второй стадии обогащения облучается аммиак, синтезированный из обогащенного азота, полученного на первой стадии.

Перспективной в этой связи представляется разработка так называемого комбинированного процесса с использованием на первой стадии обогащения лазерного метода, а на второй – одного из классических методов, например метода низкотемпературной ректификации NO. При этом на первой стадии в полной мере реализуется главное преимущество лазерного метода – возможность высокоселективного извлечения из сырья минорного целевого изотопа при минимальном взаимодействии излучения с основным компонентом. На второй стадии массовые потоки сырья в десятки раз меньше, чем на первой, поэтому применение здесь классических методов разделения энергетически и экономически вполне оправданно. Такой комбинированный процесс был успешно реализован в промышленном масштабе для изотопов углерода (комплекс «Углерод», [19, 30]). На первой стадии в [19, 30] использован лазерный метод (многофотонная ИК диссоциация молекул CF₂HCl), а на второй – центробежный.

Результаты, полученные в настоящей работе, а также опыт эксплуатации комплекса «Углерод» (см., напр., [31, 32]) позволяют сделать вывод о перспективности применения комбинированного метода разделения и для изотопов азота. Что же касается экономической эффективности крупномасштабного процесса, то она прежде всего связана с наличием соответствующих источников УФ излучения.

5. Заключение

В работе изучена селективная по изотопам азота двухступенчатая (ИК + УФ) диссоциация молекул аммиака. Исследованы факторы, определяющие механизм формирования селективности процесса и его производительность. Определены параметры элементарного акта разделения в зависимости от условий эксперимента. Основные результаты работы сводятся к следующему.

1. Измерена зависимость селективности от собственного давления аммиака. При малых давлениях NH₃ (0.5–2 Тор) селективность по ¹⁵N достигает ~ 17 . Установлено, что селективность $\alpha \approx 10$ сохраняется и для достаточно высоких (вплоть до 12 Тор) давлений аммиака.

2. Для преодоления эффекта «вращательного узкого горла» и реализации высоких значений ПЭАР двухступенчатую диссоциацию аммиака целесообразно проводить в смеси с буферным газом при давлении не менее 70–80 Тор. В этом случае при достаточной интенсивности УФ излучения возможно достижение $\sim 40\%$ -ного выхода диссоциации по целевому изотопу.

3. Полученные значения ПЭАР подтверждают возможность создания крупномасштабного процесса лазер-

ного разделения изотопов азота методом двухступенчатой диссоциации молекул аммиака с применением на ступени ИК возбуждения CO₂-лазера, а на ступени УФ диссоциации – KrCl-лазера. Для реализации высокой степени конечного обогащения азота ¹⁵N целесообразно использовать комбинацию лазерного и классических методов разделения.

Авторы благодарны Г.Н.Макарову за полезные обсуждения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 05-08-18005).

1. Логинов Ю.М., Похлебкина Л.П. В кн.: *Изотопы: свойства, получение, применение*. Под ред. В.Ю.Баранова (М.: ИздАТ, 2005, т. 2, с. 538).
2. Чабак А.Ф., Полевой А.С. В кн.: *Изотопы: свойства, получение, применение*. Под ред. В.Ю.Баранова (М.: ИздАТ, 2005, т. 2, с. 192).
3. Андреев Б.М. Магомедбеков Э.П., Райтман А.А., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. *Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах* (М.: ИздАТ, 2003).
4. Ambartzumian R.V., Letokhov V.S. *IEEE J. Quantum Electron.*, **7**, 305 (1971).
5. Ambartzumian R.V., Letokhov V.S. *Appl. Opt.*, **11** (2), 354 (1972).
6. Амбарцумян Р.В., Летохов В.С., Макаров Г.Н., Пурецкий А.А. *Письма в ЖЭТФ*, **15**, 709 (1972).
7. Tarasenko V. *Pure Appl. Chem.*, **74**, 465 (2002).
8. Велихов Е.П., Баранов В.Ю., Летохов В.С., Рябов Е.А., Старостин А.Н. *Импульсные CO₂-лазеры и их применение для разделения изотопов* (М.: Наука, 1983).
9. Wold H.H., Price W.C., Wilkinson C.E. *Spectrochim. Acta*, **5**, 313 (1959).
10. Urban S., Rapousek D., Kauppinen J., Yamada K., Winnewisser G. *J. Molec. Spectr.*, **101**, 1 (1983).
11. Romola D'Cuhna, Urban S., Rao K.N., Henry L., Valentin A. *J. Molec. Spectr.*, **111**, 352 (1985).
12. Окабе Х. *Фотохимия малых молекул* (М.: Мир, 1981).
13. Макаров А.А., Летохов В.С., Рябов Е.А. *ДАН СССР*, **212**, 75 (1973).
14. Карве Р.С., Лохман В.Н., Макаров Г.Н., Сотников М.В. *ЖЭТФ*, **107**, 1190 (1995).
15. R.S., Lohkhan V.N., Makarov G.N. *Appl. Phys. B*, **63**, 355 (1996).
16. Bass H.E., Winter T.C. *J. Chem. Phys.*, **56**, 3619 (1972).
17. Пурецкий А.А. *Канд. дис.* (М., Ин-т спектроскопии АН СССР, 1976).
18. Князев И.Н., Кудрявцев Ю.А., Кузьмина Н.П., Летохов В.С. *ЖЭТФ*, **76**, 1281 (1979).
19. Баранов В.Ю., Дядькин А.П., Летохов В.С., Рябов Е.А. В кн.: *Изотопы: свойства, получение, применение*. Под ред. В.Ю.Баранова (М.: ИздАТ, 2005, т. 1, с. 460).
20. Панченко А.Н., Скакун В.С., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф., Ломаев М.И. *Письма в ЖТФ*, **21** (20), 77 (1995).
21. Ломаев М.И., Скакун В.С., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф., Шитц Д.В. *Письма в ЖТФ*, **25** (21), 27 (1999).
22. Ломаев М.И., Тарасенко В.Ф., Шитц Д.В. *Письма в ЖТФ*, **28** (21), 42 (2002).
23. Коваль Б.А., Скакун В.С., Тарасенко В.Ф., Фомин Е.А., Янкевич Е.Б. *ПТЭ*, **4**, 244 (1992).
24. Ерофеев М.В., Ломаев М.И., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф., Шитц Д.В. *ЖТФ*, **71** (10), 137 (2001).
25. Вязовецкий Ю.В., Сенченков А.П. *ЖТФ*, **57**, 1643 (1998).
26. Rancheiko A.N., Tarasenko V.F. *IEEE J. Quantum Electron.*, **31**, 1231 (1995).
27. Панченко А.Н., Тарасенко В.Ф. *Квантовая электроника*, **28**, 136 (1999).
28. Andrew J.E., Dyer P.E., Roebuck P.J. *Opt. Commun.*, **49**, 189 (1984).
29. Ражев А.М., Жутиков А.А., Каргапольцев Е.С. *Квантовая электроника*, **34**, 95 (2004).
30. Varanov V.Yu., Dyad'kin A.P., Mal'yuta D.D., Kuzmenko V.A., Pigul'sky S.V., Mezhevov V.S., Letokhov V.S., Laptev V.B., Ryabov E.A., Yarovoi I.V., Zarin V.B., Podoryashy A.S. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4165**, 314, (2000).
31. Дядькин А.П., Зарин В.Б., Лаптев В.Б., Макаров Г.Н., Пигульский С.В., Подорящий А.С., Попов В.А., Рябов Е.А. *Сб. докл. VIII Всероссийской (международной) научной конференции «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул»* (Звенигород, 2003, с. 121).
32. Богданец А.Д., Дядькин А.П., Кузьменко В.А., Межевов В.С., Пигульский С.В. *Сб. докл. VIII Всероссийской (международной) научной конференции «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул»* (Звенигород, 2003, с. 89).