

ЛАЗЕРНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ

Взаимное сильное увеличение эффективности изотопно-селективной лазерной ИК диссоциации молекул в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения при облучении в бимолекулярной смеси

Г.Н.Макаров, А.Н.Петин

Обнаружено взаимное сильное (в 2–5 раз) увеличение выхода ИК диссоциации молекул (на примере CF_2HCl и CF_3Br) и значительное (в 1.5–3 раза) уменьшение порогов диссоциации в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения при облучении молекул резонансным лазерным ИК излучением в бимолекулярной смеси по сравнению со случаем их облучения в отдельности. В результате открывается возможность проводить эффективную изотопно-селективную ИК диссоциацию молекул при более низких плотностях энергии возбуждения ($\Phi \leq 1.5 - 2.0 \text{ Дж/см}^2$) и тем самым увеличить селективность диссоциации. Это показано на примере селективной по изотопам хлора и брома диссоциации указанных молекул, которые характеризуются весьма малыми (менее 0.25 см^{-1}) изотопными сдвигами в спектрах ИК поглощения возбуждаемых лазерным излучением колебаний. Получены коэффициенты обогащения $K_{\text{enr}}(^{35}Cl/^{37}Cl) = 0.90 \pm 0.05$ в остаточном газе CF_2HCl и $K_{\text{enr}}(^{79}Br/^{81}Br) = 1.20 \pm 0.09$ в сформировавшемся продукте Br_2 при облучении соответственно смеси молекул $CF_2HCl : CF_3Br = 1 : 1$ и молекул CF_3Br CO_2 -лазером на линии $9R(30)$ (на частоте 1084.635 см^{-1}) при плотности энергии $\Phi \approx 1.3 \text{ Дж/см}^2$.

Ключевые слова: кластеры, молекулярные и кластерные пучки, лазерная спектроскопия, индуцированные лазером селективные процессы, лазерное разделение изотопов.

1. Введение

В последнее время проводится много исследований с использованием молекулярных и кластерных пучков, направленных на разработку низкоэнергетических методов молекулярного лазерного разделения изотопов (МЛРИ), а также альтернативных им методов [1–17]. Основной целью этих исследований является поиск эффективных и экономичных методов для разделения изотопов урана, а также других тяжелых элементов. Метод ИК многофотонной диссоциации (МФД) молекул [18] успешно применен на практике для разделения изотопов углерода с использованием молекул CF_2HCl [19]. Применение этого метода для разделения изотопов тяжелых элементов сдерживается из-за высокой энергоемкости процесса (для диссоциации молекулы UF_6 требуется поглощение примерно 40–50 квантов ИК излучения с длиной волны 16 мкм, т. е. около 3.2–4.0 эВ), отсутствия высокоэффективных и мощных лазерных систем и ряда других факторов. Поэтому разработка низкоэнергетических методов МЛРИ и альтернативных им методов является важной и актуальной задачей. В качестве низкоэнергетических методов МЛРИ сегодня рассматриваются хорошо изученные методы изотопно-селективного подавления кластеризации молекул и изотопно-селективной диссоциации небольших ван-дер-ваальсовых кластеров [1, 2, 5–15], а также ряд других менее изученных методов [1, 3, 4].

Г.Н.Макаров, А.Н.Петин. Институт спектроскопии РАН, Россия, 108840 Троицк, Москва, ул. Физическая, 5; e-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

Поступила в редакцию 15 июля 2020 г.

В работах [1, 20] было показано, что альтернативу низкоэнергетическим методам МЛРИ может составить подход, в котором изотопно-селективная ИК диссоциация молекул проводится в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения, формирующегося перед твердой поверхностью при падении на нее интенсивного импульсного газодинамически охлажденного молекулярного потока (пучка), а также в падающем на поверхность потоке. Этот подход предложен и развит в [21–25], где исследовалась изотопно-селективная ИК диссоциация молекул SF_6 [21–24] и CF_3I [25] (см. также обзор [26]).

В работах [21–26] установлено, что в случае возбуждения молекул SF_6 и CF_3I в неравновесных условиях формирующегося перед поверхностью скачка уплотнения, а также в падающем на поверхность потоке достигаются высокие значения выхода продуктов и селективности при сравнительно низкой плотности энергии возбуждения (менее $1.5-2.0 \text{ Дж/см}^2$). Такие плотности энергии значительно (в 3–5 раз) меньше плотностей энергии, необходимых для диссоциации молекул в невозмущенных струях и потоках, поэтому данный подход можно рассматривать как альтернативу низкоэнергетическим методам МЛРИ [1, 20].

В случае молекул SF_6 и CF_3I изотопические сдвиги $\Delta\nu_{is}$ в спектрах ИК поглощения в полосах возбуждаемых лазерным излучением колебаний ν_3 (SF_6) и ν_1 (CF_3I) составляют соответственно около 17 см^{-1} (для изотопов ^{32}S и ^{34}S) [27, 28] и 27 см^{-1} (для ^{12}C и ^{13}C) [29]. Эти величины значительно превышают ширины полос ИК поглощения молекул в газодинамически охлажденном молекулярном потоке. Принципиально другая ситуация реализуется в случае молекул, имеющих небольшой изотопический сдвиг в полосах поглощения возбуждаемых лазером колебаний, когда спектры ИК поглощения разных изотопов практически полностью перекрываются.

Недавно мы начали исследование селективной ИК диссоциации в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения других хорошо изученных в плане ИК многофотонного возбуждения и диссоциации молекул, а именно CF_2HCl и CF_3Br [18]. Некоторые результаты, полученные для этих молекул, приведены в работах [16, 17]. Указанные молекулы, содержащие соответственно изотопы ^{35}Cl , ^{37}Cl и ^{79}Br , ^{81}Br , характеризуются очень малыми (менее 0.25 см^{-1}) изотопическими сдвигами в полосах поглощения возбуждаемых CO_2 -лазером колебаний. Так, сдвиг $\Delta\nu_{\text{is}}$ в полосе колебания ν_3 ($\sim 1109\text{ см}^{-1}$) молекул CF_2HCl составляет примерно 0.048 см^{-1} [30], а $\Delta\nu_{\text{is}}$ в полосе колебания ν_1 ($\sim 1085\text{ см}^{-1}$) молекул CF_3Br – 0.248 см^{-1} [31]. Полученные результаты представляют особый интерес в контексте выяснения возможности применения рассматриваемого подхода для разделения изотопов в молекулах, имеющих небольшой изотопический сдвиг в спектрах возбуждаемых колебаний, что характерно для молекул, содержащих изотопы тяжелых элементов. Например, для изотопомеров $^{235}\text{UF}_6$ и $^{238}\text{UF}_6$ изотопический сдвиг в спектре колебания ν_3 ($\sim 627\text{ см}^{-1}$) также мал и составляет около 0.65 см^{-1} [32].

В настоящей работе обнаружено взаимное сильное увеличение эффективности изотопно-селективной лазерной ИК диссоциации молекул (на примере CF_2HCl и CF_3Br) в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения при облучении молекул резонансным лазерным излучением в бимолекулярной смеси по сравнению со случаем их облучения в отдельности. Это позволяет проводить селективную ИК диссоциацию молекул при небольших ($1.0\text{--}1.5\text{ Дж/см}^2$) плотностях энергии возбуждения и тем самым увеличить селективность процесса, что также продемонстрировано в данной работе.

Отметим, что многоатомные молекулы (SF_6 , CF_3Cl , CF_2Cl_2 и др.), сильно поглощающие излучение мощных CO_2 -лазеров, использовались рядом авторов как сенсibilизаторы для колебательного возбуждения и диссоциации молекул, которые не поглощают излучение CO_2 -лазера, в том числе молекул UF_6 (см., напр., работу [33] и приведенные в ней ссылки). В указанных исследованиях установлено, что передача поглощенной молекулами сенсibilизатора энергии лазерного излучения акцепторным молекулам приводит к уменьшению колебательной энергии и выхода диссоциации молекул сенсibilизатора [33]. В отличие от этих работ, наши исследования проводились со смесью молекул, в которой молекулы каждого типа резонансно поглощали излучение лазера, и в этом качестве являлись сенсibilизаторами для другого типа молекул в смеси.

2. Термодинамические условия в скачке уплотнения

В процессе быстрого охлаждения молекулярного газа при расширении из сопла термодинамическое равновесие между различными степенями свободы молекул нарушается. Для поступательной, вращательной и колебательной температур многоатомных молекул в потоке реализуется условие $T_{1,\text{tr}} \leq T_{1,\text{rot}} \leq T_{1,\text{vib}}$ [34].

В скачке уплотнения [35, 36], формирующемся при взаимодействии импульсного газодинамически охлажденного молекулярного потока с поверхностью, из-за разницы в скоростях поступательной, вращательной и колебательной релаксаций [37], реализуются обратные неравно-

весные условия, а именно $T_{2,\text{tr}} \geq T_{2,\text{rot}} \geq T_{2,\text{vib}}$. При этом из-за большого времени колебательно-поступательной релаксации (например, для CF_3Br $\rho\tau_{\text{v-T}} \approx 135\text{ мкс} \cdot \text{Тор}$ [38], а для CF_2HCl $\rho\tau_{\text{v-T}} \approx 65\text{ мкс} \cdot \text{Тор}$ [39]) колебательная температура молекул в скачке уплотнения в случае использования импульсного потока разреженного газа может практически не отличаться от колебательной температуры молекул в падающем потоке ($T_{2,\text{vib}} \approx T_{1,\text{vib}}$). В то же время поступательная и вращательная температуры молекул в скачке уплотнения значительно выше, чем в невозмущенном потоке: $T_{2,\text{tr}} > T_{1,\text{tr}}$ и $T_{2,\text{rot}} > T_{1,\text{rot}}$.

Таким образом, в скачке уплотнения создаются новые неравновесные условия, которые характеризуются тем, что колебательная температура молекул существенно меньше поступательной и вращательной температур. Именно в таких условиях нами исследовалась изотопно-селективная лазерная ИК диссоциация молекул CF_2HCl и CF_3Br в данной работе. Как было показано на примере молекул SF_6 в работе [24], колебательная температура значительно сильнее влияет на формирование селективности процесса ИК диссоциации молекул, чем вращательная.

3. Эксперимент и метод исследования

3.1. Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки приведена на рис.1. Она включает в себя высоковакуумную камеру с импульсным источником молекулярного пучка, квадрупольный масс-спектрометр (КМС) для детектирования частиц пучка и перестраиваемый по частоте импульсный CO_2 -лазер с энергией в импульсе до 4 Дж для возбуждения молекул. Импульс излучения лазера состоял из пика длительностью (на полувысоте) около 100 нс и хвостовой части длительностью $\sim 0.5\text{ мкс}$, в которой содержалось около 50% полной энергии импульса. В состав установки входят также персональный компьютер для управления масс-спектрометром, система синхронизации лазерного импульса с импульсом молекулярного пучка и система сбора и обработки данных. Камеры источника молекулярного пучка и квадрупольного масс-спектрометра откачивались турбомолекулярными насосами до давления

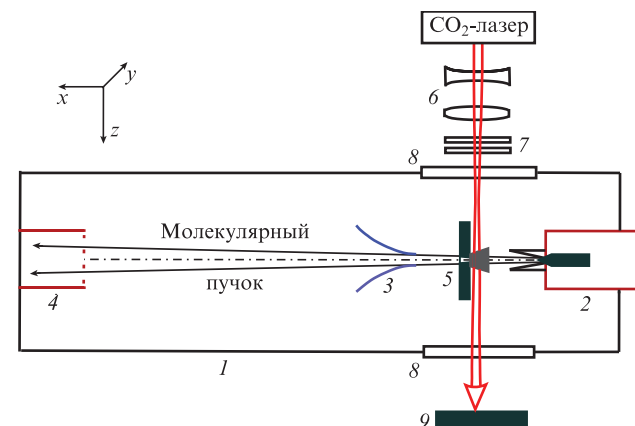


Рис.1. Схема экспериментальной установки:

1 – высоковакуумная камера; 2 – импульсное сопло; 3 – скиммер; 4 – квадрупольный масс-спектрометр; 5 – подложка с усеченной тетраэдрической пирамидой для формирования ударной волны; 6 – цилиндрические линзы; 7 – ослабители; 8 – окна из NaCl ; 9 – поглотитель.

не более 10^{-5} и $\sim 10^{-7}$ Тор соответственно. Эксперименты проводились в режиме онлайн, что позволяло получать информацию о диссоциации молекул и образующихся продуктах в каждом отдельном импульсе возбуждения.

Молекулярный пучок CF_2HCl (либо CF_3Br или смеси молекул $\text{CF}_2\text{HCl}-\text{CF}_3\text{Br}$) генерировался в камере источника пучка в результате сверхзвукового расширения указанных газов или их смеси через импульсное сопло General Valve с диаметром выходного отверстия 0.8 мм. С целью увеличения интенсивности молекулярного пучка к соплу прикреплялся расходящийся конус длиной 20 мм с углом раствора 15° . Частота повторения импульсов сопла была 0.7 Гц. Длительность импульса открывания сопла составляла от 350 до 475 мкс (на полувысоте). Давление газа над соплом изменялось в диапазоне 4–8 атм. Камера масс-спектрометра отделялась от камеры источника пучка конусной диафрагмой (скиммером) диаметром около 1 мм, расположенной на расстоянии 150 мм от сопла. Сформированный таким образом пучок попадал в ионизационную камеру КМС. Расстояние от среза сопла до ионизационной камеры КМС составляло 350 мм. ИК излучение лазера с помощью медных зеркал и фокусирующих цилиндрических линз с фокусными расстояниями 240 и 180 мм фокусировалось и вводилось в камеру молекулярного пучка через окно из NaCl. Лазерное излучение пересекало молекулярный пучок под углом примерно 90° . Размеры лазерного пучка в области пересечения с молекулярным пучком составляли $\sim 8 \times 6$ мм. С целью более эффективного возбуждения молекул CO_2 -лазер был настроен на частоту генерации 1084.625 см^{-1} (линия излучения 9R(30)), резонансную с колебанием как молекул CF_2HCl , так и молекул CF_3Br .

На расстоянии $x = 50$ мм от сопла перпендикулярно направлению молекулярного потока располагалась полированная металлическая подложка толщиной 6 мм и диаметром 50 мм. В центре подложки имелось полированное конусное отверстие с входным диаметром (со стороны сопла) 1.2 мм и выходным – 5.0 мм. При падении интенсивного импульсного молекулярного потока на эту пластинку перед ней формировался скачок уплотнения (ударная волна) [35, 36] с неоднородными, нестационарными и неравновесными условиями [22, 23]. Характерный размер фронта скачка уплотнения, который по порядку величины равен длине свободного пробега молекул [35, 36], в рассматриваемых условиях составлял 5–7 мм [22, 23, 26]. С целью получения более интенсивного скачка уплотнения к пластинке прикреплялась со стороны сопла сходящаяся усеченная четырехгранная пирамида высотой 12 мм. Две грани пирамиды были изготовлены из тонких пластинок NaCl, прозрачных для излучения лазера. Молекулы пучка, а также образующиеся в результате возбуждения лазером и последующей диссоциации молекул продукты, находящиеся в скачке уплотнения, выходили через конусное отверстие в пластинке, формировали вторичный молекулярный пучок [22, 26] и попадали в ионизатор масс-спектрометра.

3.2. Метод

При лазерной ИК диссоциации молекул CF_2HCl образуются радикалы CF_2 и молекулы HCl. В результате последующей рекомбинации радикалов CF_2 образуются молекулы C_2F_4 [40]. Энергия диссоциации молекул CF_2HCl составляет 47.9 ± 4.0 ккал/моль [41]. При лазер-

ной ИК диссоциации молекул CF_3Br образуются радикалы CF_3 и атомы Br, а конечными продуктами диссоциации и последующих химических реакций являются молекулы C_2F_6 и Br_2 [42]. Энергия диссоциации молекул CF_3Br (66.9 ± 3.0 ккал/моль [41]) значительно больше, чем у молекул CF_2HCl . Отметим, что обе молекулы включают в себя изотопомеры: первая – изотопомеры $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}$ (с содержанием по хлору 75%) и $\text{CF}_2\text{H}^{37}\text{Cl}$ (25%), а вторая – изотопомеры $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ (с содержанием в природе около 50.56%) и $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$ (с содержанием $\sim 49.44\%$).

Выходы диссоциации β_{35} и β_{79} молекул CF_2HCl и CF_3Br определялись на основе измерений интенсивности времяпролетных спектров молекулярного иона $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^+$ ($m/z = 86$) и ионного фрагмента $\text{CF}_2^{79}\text{Br}^+$ ($m/z = 129$) соответственно. Времяпролетные спектры указанных ионов измерялись как в отсутствие возбуждения молекул в формирующемся перед поверхностью скачка уплотнения, так и при их возбуждении лазерным излучением. Так, в случае CF_2HCl

$$S_L = S_0(1 - \beta_{35}\Gamma), \quad (1)$$

где S_0 и S_L – времяпролетные ионные сигналы $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^+$ соответственно в отсутствие и при наличии возбуждения молекул; Γ – отношение облучаемого объема ко всему объему молекулярного потока. В экспериментах мы анализировали с помощью масс-спектрометра состав лишь облучаемой лазерным излучением части молекулярного потока, поэтому в нашем случае $\Gamma = 1$.

Коэффициент обогащения $K_{\text{enr}}(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl})$ (изотопом ^{35}Cl по отношению к изотопу ^{37}Cl) определялся как отношение концентраций изотопов ^{35}Cl и ^{37}Cl в остаточном после облучения газе CF_2HCl к аналогичному отношению концентраций изотопов хлора в исходном (природном) газе CF_2HCl :

$$K_{\text{enr}}(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}) = \frac{1 - \beta_{35}}{1 - \beta_{37}}. \quad (2)$$

Аналогичным образом определялись выход диссоциации β_{79} и коэффициент обогащения $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br})$ в остаточном после облучения газе CF_3Br .

В случае молекулы CF_3Br коэффициент обогащения $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br})$ определялся нами также в формирующемся продукте Br_2 . В экспериментах измерялись ионные сигналы $^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}^+$, $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$ и $^{81}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$ ($m/z = 158, 160$ и 162), возникающие в масс-спектре в результате лазерного облучения молекул. Отношение концентраций атомов ^{79}Br к атомам ^{81}Br в образовавшемся продукте Br_2 ($R_L = ^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$) сопоставлялось с аналогичным отношением концентраций изотопов брома в необлученном молекулярном газе CF_3Br . Исходя из процентного содержания изотопомеров CF_3Br в природе, отношение концентраций изотопов брома в необлученном газе CF_3Br ($R_0 = ^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$) составляет ~ 1.023 . Для более точного определения отношения концентраций изотопов брома в формирующемся продукте Br_2 экспериментально измеренные ионные массовые пики $^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}^+$, $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$ и $^{81}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$ аппроксимировались гауссовыми функциями. Проводилось также интегрирование ионных сигналов в области указанных массовых пиков [16]. Полученные обоими методами результаты хорошо согласуются между собой. Коэффициент обогащения в продукте Br_2 определялся как

$$K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) = \frac{R_L}{R_0}. \quad (3)$$

Отношение концентраций атомов ^{79}Br к атомам ^{81}Br в образовавшемся продукте Br_2 при каждой фиксированной плотности энергии возбуждающего излучения вычислялось в результате усреднения десяти циклов измерений интенсивностей указанных выше ионных пиков молекулярного брома [16]. Отношение концентраций изотопов хлора в остаточном газе $\text{CF}_2\text{HCl}-\text{CF}_3\text{Br}$ определялось на основе усреднения пяти измеренных масс-спектров, аналогичных приведенным ниже (см. рис.4).

4. Результаты и их обсуждение

На рис.2 представлены временные зависимости (временнo-пролетные спектры) ионных сигналов $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^+$ (рис.2,а) и $\text{CF}_2^{79}\text{Br}^+$ (рис.2,б) без облучения молекул в скачке уплотнения (кривые 1) и при их облучении лазерным импульсом на линии 9R (30) (на частоте 1084.635 см^{-1}) при плотности энергии возбуждающего излучения 1.43 Дж/см^2 (кривые 2). Видно, что при облучении молекул лазерным импульсом амплитуды временных зависимостей ионных сигналов $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^+$ и $\text{CF}_2^{79}\text{Br}^+$ уменьшаются. Разности этих амплитуд, пропорциональные выходам диссоциации молекул $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}$ и $\text{CF}_2^{79}\text{Br}$, зависят от плотности

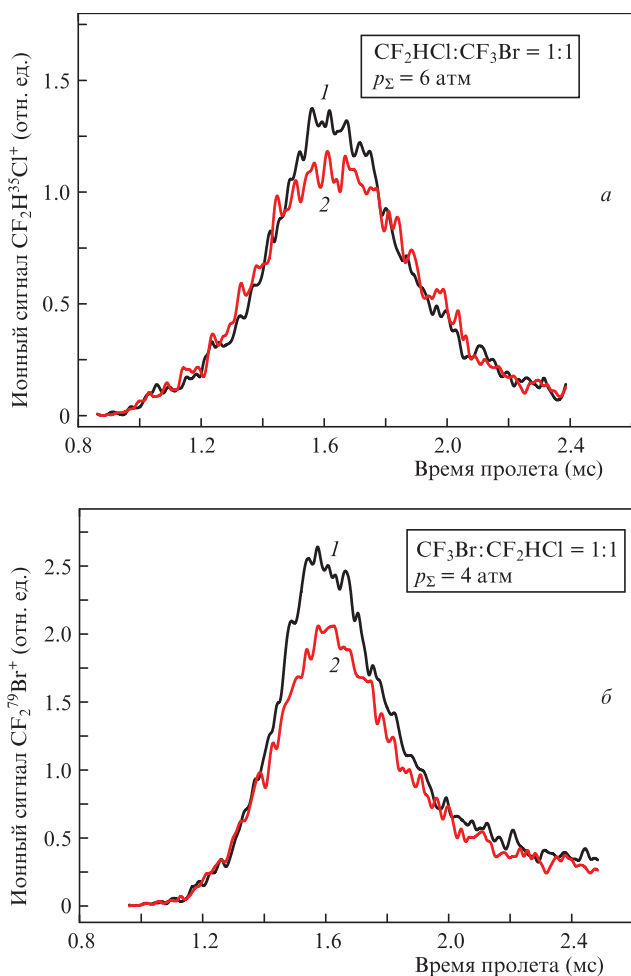


Рис.2. Временные зависимости (временнo-пролетные спектры) ионного сигнала $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^+$ (а) и $\text{CF}_2^{79}\text{Br}^+$ (б) без облучения молекул в скачке уплотнения (1) и при их облучении лазерным импульсом на линии 9R(30) (на частоте 1084.635 см^{-1}) при плотности энергии 1.43 Дж/см^2 (2). Над соплом суммарное давление смеси газов $\text{CF}_2\text{HCl}:\text{CF}_3\text{Br} = 1:1$ составило 6.0 (а) и 4 атм (б). Длительность импульса открывания сопла – 475 (а) и 390 мкс (б).

энергии возбуждающего излучения и определяются на основе приведенного выше соотношения (1).

На рис.3,а приведены зависимости выхода диссоциации β_{35} молекул $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}$, измеренные по ионному молекулярному сигналу $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^+$, от плотности энергии Φ возбуждающего лазерного излучения при облучении молекул в скачке уплотнения в случае использования молекулярного потока CF_2HCl (кривая 1) и потока смеси газов $\text{CF}_2\text{HCl}:\text{CF}_3\text{Br} = 1:1$ (кривая 2). Суммарное давление газа над соплом составляло 4.0 атм. Молекулы возбуждались на линии 9R(30) лазера. Видно, что в широком диапазоне плотностей энергии ($\Phi \approx 0.2-3.0\text{ Дж/см}^2$) выход диссоциации молекул CF_2HCl при возбуждении в смеси с молекулами CF_3Br существенно (в $4-7$ раз) больше, чем при возбуждении в отсутствие молекул CF_3Br . Так, например, при плотности энергии возбуждения $\Phi \approx 1.5\text{ Дж/см}^2$ выход диссоциации молекул CF_2HCl в первом случае примерно в 5 раз больше, чем во втором. Это различие увеличивается при меньших плотностях энергии возбуждения. При $\Phi \leq 1.0\text{ Дж/см}^2$ выход диссоциации молекул в чистом газе CF_2HCl практически не наблюдается, а при облучении в смеси с молекулами $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ выход $\beta_{35} \geq 0.15$.

На рис.3,б представлены измеренные по ионному сигналу $\text{CF}_2^{79}\text{Br}^+$ зависимости выхода диссоциации β_{79} молекул

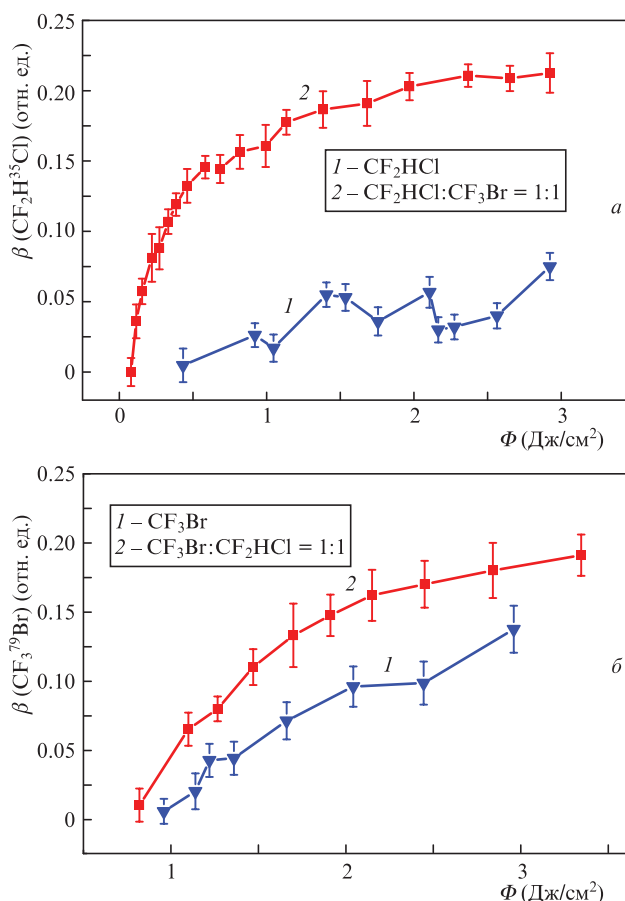


Рис.3. Зависимости от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения выхода диссоциации: молекул $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}$ при облучении в скачке уплотнения в случае использования молекулярного потока CF_2HCl (1) и смеси газов $\text{CF}_2\text{HCl}:\text{CF}_3\text{Br} = 1:1$ (2) (а) и молекул $\text{CF}_2^{79}\text{Br}$ при облучении чистого газа CF_3Br в ударной волне (1) и смеси газов $\text{CF}_2\text{HCl}:\text{CF}_3\text{Br} = 1:1$ (2) (б). Молекулы возбуждались на линии 9R(30). Суммарное давление газа над соплом – 4 (а) и 5.2 атм (б). Длительность импульса открывания сопла – 400 (а) и 390 мкс (б).

кул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения при использовании молекулярного потока CF_3Br (кривая 1) и смеси газов $\text{CF}_2\text{HCl}:\text{CF}_3\text{Br} = 1:1$ (кривая 2). Суммарное давление газа над соплом в обоих случаях составляло 5.2 атм. Молекулы возбуждались на линии 9R(30) лазера. Видно, что в исследуемом диапазоне плотностей энергии ($\Phi \approx 0.75 - 3.0$ Дж/см²) выход диссоциации молекул CF_3Br в случае возбуждения в смеси с молекулами CF_2HCl в 1.5–2 раза выше, чем при возбуждении без CF_2HCl . При $\Phi \leq 1.0$ Дж/см² диссоциация молекул CF_3Br в беспримесном потоке практически не наблюдается, в то время как в смеси с CF_2HCl их диссоциация происходит.

Отметим, что результаты, приведенные на рис.3 для смеси молекул, не нормированы на парциальное содержание молекул CF_2HCl и CF_3Br в потоке. Содержание обоих типов молекул в случае их облучения в смеси примерно в два раза меньше, чем в случае их облучения в отдельности. Поэтому в расчете на молекулу выходы диссоциации в молекулярной смеси по сравнению с выходами диссоциации в беспримесных газах различаются еще больше, чем это следует из представленных на рисунке данных.

Как видно из рис.3, при использовании смеси $\text{CF}_2\text{HCl}-\text{CF}_3\text{Br}$ значительно уменьшаются пороги ИК диссоциации как молекул CF_2HCl , так и молекул CF_3Br по сравнению со случаем их облучения в отдельности. Это особенно сильно проявляется при диссоциации молекул CF_2HCl , имеющих значительно меньшую, чем молекулы CF_3Br , энергию диссоциации. Так, порог диссоциации молекул (плотность энергии, при которой выход диссоциации равен $\sim 1\%$) в случае облучения чистого газа CF_2HCl составляет около 1.0 Дж/см², в то время как при облучении CF_2HCl в смеси с CF_3Br – примерно 0.15–0.2 Дж/см². Различие в пороговых значениях энергии диссоциации заметно меньше для молекул CF_3Br , имеющих более высокую, чем CF_2HCl , энергию диссоциации. Так, в случае облучения чистого газа CF_3Br порог диссоциации молекул находится в области 1.0–1.2 Дж/см², в то время как при облучении CF_3Br в смеси с CF_2HCl порог составляет около 0.75 Дж/см².

Селективная диссоциация молекул CF_2HCl и CF_3Br , имеющих по отношению к изотопам хлора и брома небольшие изотопические сдвиги в спектрах ИК поглощения, при высоких плотностях энергии возбуждения не реализуется из-за динамического полевого уширения возбуждаемых переходов молекул (частоты Раби). Полевое уширение определяется выражением $\Delta\nu_R = \mu E/\hbar c$, где μ – дипольный момент перехода; E – напряженность электрического поля лазерного импульса; \hbar – постоянная Планка и c – скорость света. Например, в случае диссоциации молекул CF_3Br при плотности энергии возбуждения $\Phi \approx 2.5$ Дж/см² и $\mu \approx 0.23 D$ [43] частота Раби $\Delta\nu_R \approx 0.53$ см⁻¹. Она превышает как отстройки частоты лазера от частот Q-ветвей возбуждаемых переходов [16], так и величину изотопического сдвига ($\Delta\nu_{is} \approx 0.245$ см⁻¹) в спектрах ИК поглощения молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ и $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$. Поэтому при таких плотностях энергии пиковой частью лазерного импульса, вероятно, эффективно возбуждаются оба изотомера CF_3Br . В случае молекул CF_2HCl изотопический сдвиг в спектрах возбуждаемых переходов еще меньше. Следовательно, осуществить селективную диссоциацию этих молекул возможно только при небольших плотностях энергии возбуждения ($\Phi \leq 1 - 1.5$ Дж/см²).

Использование неравновесных термодинамических условий скачка уплотнения [16] и эффекта взаимного увеличения эффективности диссоциации молекул в смеси позволили нам наблюдать изотопно-селективную лазерную ИК диссоциацию исследуемых молекул CF_2HCl и CF_3Br при умеренных плотностях энергии возбуждения.

На рис.4 показан масс-спектр молекул CF_2HCl в области $m/z = 86, 87$ и 88 (ионные сигналы $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^+$, $\text{CF}_2\text{H}^{37}\text{Cl}^+$ и $\text{CF}_2\text{H}^{37}\text{Cl}^+$ соответственно) без облучения смеси $\text{CF}_2\text{HCl}:\text{CF}_3\text{Br} = 1:1$ (кривая 1) и при ее облучении лазерным импульсом (кривая 2). Молекулы возбуждались в скачке уплотнения на частоте линии 9R(30) лазера при плотности энергии $\Phi = 2.2$ Дж/см². Видно, что преимущественно имеет место диссоциация молекул $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}$ по сравнению с диссоциацией молекул $\text{CF}_2\text{H}^{37}\text{Cl}$.

На рис.5 приведены зависимости коэффициента обогащения $K_{\text{enr}}(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl})$ в остаточном газе CF_2HCl при облучении смеси молекул $\text{CF}_2\text{HCl}:\text{CF}_3\text{Br} = 1:1$ (кривая 1) и коэффициента обогащения $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br})$ в формирующей

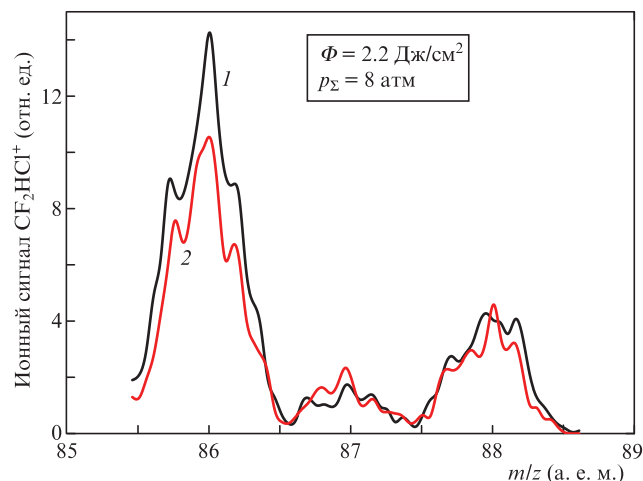


Рис.4. Масс-спектры молекул CF_2HCl ($m/z = 86, 87, 88$) до облучения (1) и после облучения смеси $\text{CF}_2\text{HCl}:\text{CF}_3\text{Br} = 1:1$ в ударной волне (2). Молекулы возбуждались на линии 9R(30) при плотности энергии лазерного излучения 2.2 Дж/см². Давление газа над соплом – 8 атм. Длительность импульса открывания сопла – 475 мкс.

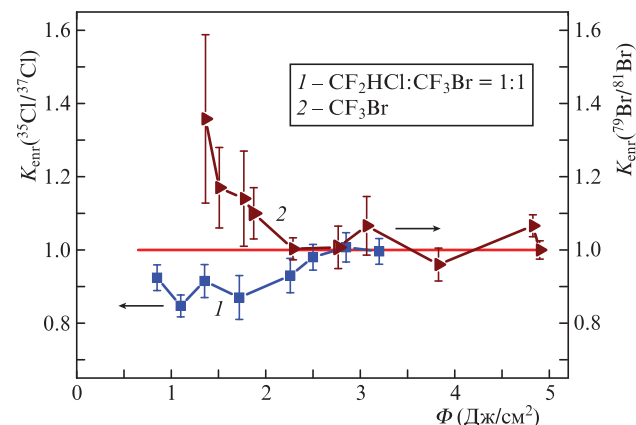


Рис.5. Зависимости коэффициента обогащения $K_{\text{enr}}(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl})$ в остаточном газе CF_2HCl при облучении смеси молекул $\text{CF}_2\text{HCl}:\text{CF}_3\text{Br} = 1:1$ (1) и коэффициента обогащения $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br})$ в формирующемся продукте Br_2 при облучении молекул CF_3Br (2) от плотности энергии возбуждающего излучения. Молекулы облучались на линии 9R(30) (на частоте 1084.635 см⁻¹). Давление газа над соплом – 8 (1) и 4 атм (2). Длительность импульса открывания сопла – 475 (1) и 350 мкс (2).

щемся продукте Br_2 при облучении молекул CF_3Br (кривая 2) от плотности энергии возбуждающего излучения. В обоих случаях молекулы облучались на линии 9R(30) лазера (на частоте 1084.635 см^{-1}). Видно, что при сравнительно высоких плотностях энергии возбуждения ($\Phi \geq 2.5 \text{ Дж/см}^2$) диссоциация как молекул CF_2HCl , так и молекул CF_3Br происходит не селективно. Селективная диссоциация молекул наблюдается только при низких плотностях энергии возбуждения ($\Phi \leq 1.5\text{--}2.0 \text{ Дж/см}^2$). При $\Phi \approx 1.3 \text{ Дж/см}^2$ получены коэффициенты обогащения $K_{\text{enr}}(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}) = 0.90 \pm 0.05$ при облучении смеси молекул $\text{CF}_2\text{HCl}:\text{CF}_3\text{Br} = 1:1$ и $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) = 1.20 \pm 0.09$ при облучении молекул CF_3Br . Из рис.5 также следует, что селективная диссоциация молекул CF_2HCl возможна только в смеси с молекулами CF_3Br , поскольку при низких плотностях энергии возбуждения диссоциация молекул CF_2HCl в чистом газе практически не происходит (см. рис.3,а).

Отметим, что в случае облучения молекул в скачке уплотнения весьма большой вклад в суммарный выход диссоциации вносят процессы возбуждения и диссоциации молекул за счет столкновений, которые происходят в условиях сравнительно высокого давления газа [22, 23]. Плотность газа (например, CF_2HCl) ρ_2 в скачке уплотнения перед поверхностью можно оценить на основе соотношения $\rho_2/\rho_1 = (\gamma + 1)/(\gamma - 1)$, где ρ_1 – плотность газа CF_2HCl в падающем на поверхность потоке, а $\gamma = c_p/c_v = 1.18$ – отношение удельных теплоемкостей CF_2HCl [22, 23]. Проведенные с учетом геометрии потока оценки показали, что в условиях наших экспериментов (давление газа над соплом 4.2 атм, длительность импульса открывания сопла 450 мкс, число молекул, вытекающих из сопла за импульс, около 1.7×10^{17}) концентрация молекул в падающем на поверхность потоке составляет $\sim 5.7 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, а в скачке уплотнения – примерно в 12.1 раза больше, т. е. около $6.9 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, что соответствует давлению $\sim 1.9 \text{ Тор}$. Сопоставимые с приведенными величинами плотности газа в скачке уплотнения получены и в случае экспериментов со смесью молекул $\text{CF}_2\text{HCl}-\text{CF}_3\text{Br}$, а также с молекулами CF_3Br [16].

По нашему мнению, именно быстрые процессы столкновений возбужденных молекул между собой, включая взаимные столкновения молекул двух типов в смеси, приводят совместно с процессами резонансного для обоих типов молекул радиационного возбуждения к столь сильному увеличению выходов диссоциации при облучении в смеси по сравнению со случаем их облучения в отдельности. Быстрые столкновительные процессы почти резонансного колебательно-колебательного обмена энергией между молекулами в результате дипольно-дипольного взаимодействия [33] уже в течение возбуждающего лазерного импульса как бы создают очень плотную «сетку» заселенных колебательно-вращательных уровней, состоящую из энергетических уровней обоих типов молекул. В результате возникают дополнительные резонансные каналы для возбуждения молекул через последовательность колебательно-вращательных переходов обоих типов молекул, что приводит к более эффективному их возбуждению вплоть до границы диссоциации. Кроме того, сравнительно большая концентрация молекул в скачке уплотнения и их высокие поступательная и вращательная температуры [22, 23] способствуют более эффективному процессу образования конечных продуктов.

5. Заключение

Изучена изотопно-селективная лазерная ИК диссоциация молекул CF_2HCl и CF_3Br в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения, формирующегося при взаимодействии интенсивного импульсного газодинамически охлажденного молекулярного потока с твердой поверхностью, при их облучении резонансным лазерным ИК излучением в бимолекулярной смеси, а также в отдельности. Обнаружено взаимное сильное (в 2–5 раз) увеличение выходов диссоциации молекул и значительное (в 1.5–3 раза) уменьшение порогов диссоциации при облучении молекул в смеси по сравнению с отдельным их облучением.

Обнаруженный эффект открывает возможность для проведения эффективной лазерной ИК диссоциации молекул при умеренных плотностях энергии возбуждения ($\Phi \leq 1.5 \text{ Дж/см}^2$), что позволяет увеличить селективность диссоциации. Это продемонстрировано на примере селективной по изотопам хлора и брома диссоциации исследуемых молекул. При сравнительно низкой плотности энергии возбуждения, $\Phi \approx 1.3 \text{ Дж/см}^2$, получены коэффициенты обогащения $K_{\text{enr}}(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}) = 0.90 \pm 0.05$ при облучении смеси молекул $\text{CF}_2\text{HCl}:\text{CF}_3\text{Br} = 1:1$ и $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) = 1.20 \pm 0.09$ при облучении молекул CF_3Br CO_2 -лазером на линии 9R(30) (на частоте 1084.635 см^{-1}).

Полученные результаты дают основание полагать, что наблюдаемый эффект распространяется также и на другие молекулы. Мы имеем в виду прежде всего молекулы, содержащие изотопы тяжелых элементов, которые имеют небольшой изотопический сдвиг в спектрах ИК поглощения и для которых желательно проводить диссоциацию при низких плотностях энергии возбуждения. Так, например, при изотопно-селективной ИК диссоциации молекул UF_6 (лазерным излучением возбуждаются колебания ν_3 , частота примерно равна 627 см^{-1} [27]) в качестве сенсбилизатора можно использовать молекулы SF_6 , которые также поглощают излучение в области 16 мкм (колебание ν_4 , частота около 625 см^{-1} [27]).

Результаты исследований четко показывают, что эффективность лазерной ИК диссоциации молекул можно существенно увеличить, если их облучать в смеси с резонансно поглощающим лазерное излучение молекулярным газом. К эффекту увеличения эффективности диссоциации приводит совместное действие радиационного и столкновительного механизмов возбуждения молекул в условиях значительного увеличения резонансных с излучением лазера колебательно-вращательных переходов взаимодействующих между собой молекул.

Полученные результаты, в особенности касающиеся наблюдения сильного увеличения эффективности изотопно-селективной лазерной ИК диссоциации молекул CF_2HCl в смеси с молекулами CF_3Br , на наш взгляд, весьма актуальны и важны как в научном, так и в практическом плане, поскольку именно молекулы CF_2HCl используются в технологии лазерного разделения изотопов углерода на практике [19].

Авторы выражают благодарность Д.Г.Пойдашеву и Е.А.Рябову за содействие и полезные обсуждения. Работа частично поддержана РФФИ (грант №18-02-00242).

1. Макаров Г.Н. *УФН*, **185**, 717 (2015) [*Phys.-Usp.*, **58**, 670 (2015)].
2. Eerkens J.W., Kim J. *AIChE J.*, **56** (9), 2331 (2010).

3. Макаров Г.Н., Петин А.Н. *Письма в ЖЭТФ*, **93**, 123 (2011) [*JETP Lett.*, **93**, 109 (2011)].
4. Макаров Г.Н., Петин А.Н. *Письма в ЖЭТФ*, **97**, 82 (2013) [*JETP Lett.*, **97**, 76 (2013)].
5. Lyakhov K.A., Lee H.J. *J. Laser Appl.*, **27** (2), 022008 (2015).
6. Апатин В.М., Лохман В.Н., Макаров Г.Н., Огурок Н.-Д.Д., Рябов Е.А. *ЖЭТФ*, **152**, 627 (2017) [*JETP*, **125**, 531 (2017)].
7. Макаров Г.Н. *УФН*, **188**, 689 (2018) [*Phys.-Usp.*, **61**, 617 (2018)].
8. Апатин В.М., Лохман В.Н., Макаров Г.Н., Огурок Н.-Д.Д., Рябов Е.А. *Квантовая электроника*, **48**, 157 (2018) [*Quantum Electron.*, **48**, 157 (2018)].
9. Апатин В.М., Макаров Г.Н., Огурок Н.-Д.Д., Петин А.Н., Рябов Е.А. *ЖЭТФ*, **154**, 287 (2018) [*JETP*, **127**, 244 (2018)].
10. Lokhman V.N., Makarov G.N., Malinovskii A.L., Petin A.N., Roydashev D.G., Ryabov E.A. *Laser Phys.*, **28**, 105703 (2018).
11. Макаров Г.Н., Огурок Н.-Д.Д., Петин А.Н. *Квантовая электроника*, **48**, 667 (2018) [*Quantum Electron.*, **48**, 667 (2018)].
12. Лохман В.Н., Макаров Г.Н., Петин А.Н., Пойдашев Д.Г., Рябов Е.А. *ЖЭТФ*, **155**, 216 (2019) [*JETP*, **128**, 188 (2019)].
13. Петин А.Н., Макаров Г.Н. *Квантовая электроника*, **49**, 593 (2019) [*Quantum Electron.*, **49**, 593 (2019)].
14. Апатин В.М., Лохман В.Н., Макаров Г.Н., Малиновский А.Л., Петин А.Н., Огурок Н.-Д.Д., Пойдашев Д.Г., Рябов Е.А. *Оптика и спектроскопия*, **127**, 66 (2019) [*Opt. Spectrosc.*, **127**, 61 (2019)].
15. Макаров Г.Н. *УФН*, **190**, 264 (2020) [*Phys.-Usp.*, **63**, 245 (2020)].
16. Макаров Г.Н., Петин А.Н. *Письма в ЖЭТФ*, **111**, 361 (2020) [*JETP Lett.*, **111**, 325 (2020)].
17. Макаров Г.Н., Петин А.Н. *Письма в ЖЭТФ*, **112**, 226 (2020) [*JETP Lett.*, **112**, 213 (2020)].
18. Bagratashvili V.N., Letokhov V.S., Makarov A.A., Ryabov E.A. *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry* (Chur: Harwood Acad. Publ., 1985).
19. Баранов В.Ю., Дядькин А.П., Летохов В.С., Рябов Е.А. В кн. *Изотопы: свойства, получение, применение* (М.: Физматлит, 2005, т. I, с. 460).
20. Макаров Г.Н., Петин А.Н. *Квантовая электроника*, **46**, 248 (2016) [*Quantum Electron.*, **46**, 248 (2016)].
21. Makarov G.N., Petin A.N. *Chem. Phys. Lett.*, **323**, 345 (2000).
22. Макаров Г.Н., Петин А.Н. *ЖЭТФ*, **119**, 5 (2001) [*JETP*, **92**, 1 (2001)].
23. Makarov G.N., Petin A.N. *Chem. Phys.*, **266**, 125 (2001).
24. Апатин В.М., Лохман В.Н., Макаров Г.Н., Огурок Н.-Д.Д., Петин А.Н. *Оптика и спектроскопия*, **91**, 910 (2001) [*Opt. Spectrosc.*, **91**, 852 (2001)].
25. Макаров Г.Н., Мочалов С.А., Петин А.Н. *Квантовая электроника*, **31**, 263 (2001) [*Quantum Electron.*, **31**, 263 (2001)].
26. Макаров Г.Н. *УФН*, **173**, 913 (2003) [*Phys.-Usp.*, **46**, 889 (2003)].
27. McDowell R.S., Krohn B.J., Flicker H., Vasquez M.C. *Spectrochimica Acta A*, **42**, 351 (1986).
28. Baldacchini G., Marchetti S., Montelatici V. *J. Mol. Spectrosc.*, **91**, 80 (1982).
29. Fuss W. *Spectrochimica Acta A*, **38**, 829 (1982).
30. Snels M., D'Amico G. *J. Mol. Spectrosc.*, **209**, 1 (2001).
31. Pietropoli Charmet A., Stoppa P., Toninello P., Baldacci A., Giorgiani S. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 2491 (2006).
32. Cox D.M., Elliot J. *Spectrosc. Lett.*, **12**, 275 (1979).
33. Karve R.S., Sarkar S.K., Rama Rao K.V.S., Mittal J.P. *Appl. Phys. B*, **53**, 108 (1991).
34. Anderson J.B., in *Gasdynamics. Molecular Beams and Low Density Gasdynamics*. Ed. by P.P.Wegener (New York: Marcel Dekker, 1974, pp 1 – 91).
35. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений* (М.: Наука, 1966).
36. Абрамович Г.Н. *Прикладная газовая динамика. Ч. 1* (М.: Наука, 1991).
37. Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И. *Релаксационные процессы в ударных волнах* (М.: Наука, 1965).
38. Kadibelban R., Ahrensbotzong R., Hess P. *Z. Naturforsch.*, **37a**, 271 (1982).
39. Tosa V., Bruzzese R., De Listo C., Tescione D. *Laser Chem.*, **15**, 47 (1994).
40. King D.S., Stephenson J.C. *Chem. Phys. Lett.*, **66**, 33 (1979).
41. *Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону*. Под ред. В.Н.Кондратьева (М.: Наука, 1974).
42. Drouin M., Gauthier M., Pilon R., Hackett P.A., Willis C. *Chem. Phys. Lett.*, **60**, 16 (1978).
43. Narahari Rao K., in *Molecular spectroscopy: Modern Research. Vol. 3* (New York: Academic Press, 1985, Ch.3).