

ЛАЗЕРНАЯ ИЗОТОПНО-СЕЛЕКТИВНАЯ ИК-ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ С НЕБОЛЬШИМ ИЗОТОПИЧЕСКИМ СДВИГОМ В СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ В НЕРАВНОВЕСНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ СКАЧКА УПЛОТНЕНИЯ

Г. Н. Макаров*, А. Н. Петин

Институт спектроскопии Российской академии наук
108840, Троицк, Москва, Россия

Поступила в редакцию 26 августа 2020 г.,
после переработки 10 сентября 2020 г.
Принята к публикации 17 сентября 2020 г.

Представлены результаты исследований лазерной изотопно-селективной ИК-диссоциации молекул (на примере CF_3Br и CF_2HCl), характеризующихся небольшим (менее 0.25 см^{-1}) изотопическим сдвигом в спектрах ИК-поглощения, в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения (ударной волны), формирующегося перед твердой поверхностью при падении на нее интенсивного импульсного газодинамически охлажденного молекулярного потока. Исследования проводились с использованием для формирования молекулярного потока и скачка уплотнения как чистых газов CF_3Br и CF_2HCl , так и смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{CF}_2\text{HCl}$ при соотношении давлений 1/1. Установлено, что эффективность диссоциации молекул в скачке уплотнения, а также в падающем на поверхность потоке существенно больше, чем в невозмущенном потоке. Показано (на примере CF_3Br), что при возбуждении молекул в скачке уплотнения и в падающем на поверхность потоке сильно (в 5–10 раз) увеличивается выход диссоциации по сравнению с выходом диссоциации в невозмущенном потоке и значительно (в 3–5 раз) уменьшается порог диссоциации. Установлено также, что в случае облучения молекул в смеси имеет место взаимное сильное увеличение эффективности их диссоциации по сравнению со случаем облучения молекул в отдельности, что позволяет проводить изотопно-селективную лазерную ИК-диссоциацию молекул при небольших плотностях энергии возбуждения ($\Phi \leq 1.0\text{--}1.5 \text{ Дж/см}^2$) и тем самым увеличить селективность процесса. Это показано на примере селективной по изотопам хлора и брома диссоциации указанных молекул в скачке уплотнения. Получены коэффициенты обогащения $K_{\text{enr}}(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}) = 0.90 \pm 0.05$ в остаточном газе CF_2HCl и $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) = 1.20 \pm 0.09$ в сформировавшемся продукте Br_2 при облучении соответственно смеси молекул $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br} = 1/1$ и молекул CF_3BrCO_2 лазером на линии $9R(30)$ (на частоте 1084.635 см^{-1}) при плотности энергии $\Phi \approx 1.3 \text{ Дж/см}^2$. Обсуждается применение полученных результатов для лазерного разделения изотопов на практике.

DOI: 10.31857/S0044451021020085

1. ВВЕДЕНИЕ

Сегодня проводится много исследований с использованием молекулярных и кластерных пучков, направленных на разработку низкоэнергетических методов молекулярного лазерного разделения изотопов (МЛРИ) (molecular laser isotope separation, MLIS) [1–18]. Основной целью этих исследований является поиск эффективных и экономичных методов

разделения изотопов урана, а также других тяжелых элементов. Из большого числа предложенных на сегодня лазерных методов разделения изотопов наилучшие результаты были получены с применением метода инфракрасной (ИК) многофотонной диссоциации молекул излучением мощных импульсных CO_2 -лазеров [19–25]. На основе этого метода в России (в г. Калининграде) в недавнем прошлом было открыто и успешно функционировало производство по разделению изотопов углерода с использованием молекул CF_2HCl (фреона-22) [23–25]. Развитие этого метода для разделения изотопов тяжелых элементов, в том числе урана, сдерживается из-за

* E-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

высокой энергоемкости процесса, отсутствия высокоэффективных и мощных лазерных систем и ряда других факторов [1, 9]. Так, для диссоциации молекулы UF_6 необходимо поглощение около 40–50 квантов ИК-излучения с длиной волны 16 мкм, т. е. поглощение энергии около 3.2–4.0 эВ. Поэтому актуальны и востребованы исследования, направленные на разработку низкоэнергетических методов МЛРИ (с энергией активации процесса не более 0.5–1 эВ [1]), а также альтернативных им методов.

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, 5–16], а также ряд других, менее изученных методов [1, 3, 4]. В настоящее время в США разрабатывается технология разделения изотопов урана SILEX (separation of isotopes by laser excitation) [26–28]. Принципы этой технологии не раскрываются, однако с большой вероятностью можно полагать, что в ее основе лежат низкоэнергетические процессы [29]. Технология SILEX, по утверждениям разработчиков, применима также для разделения изотопов других элементов (кремния, бора, серы, углерода, кислорода и др.) [1, 26].

В работах [1, 30] было показано, что альтернативу низкоэнергетическим методам МЛРИ может составить подход, в котором изотопно-селективная диссоциация молекул проводится в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения, формирующегося перед твердой поверхностью при падении на нее интенсивного импульсного газодинамически охлажденного молекулярного потока (пучка). Этот подход был предложен и развит в работах [31–35], в которых в неравновесных термодинамических условиях исследовалась селективная ИК-диссоциация молекул SF_6 [31–34] и CF_3I [35] (см. обзор [36]).

В указанных работах [31–36] установлено, что в случае возбуждения молекул SF_6 [31–34] и CF_3I [35, 36] 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 Дж/см²). Такие плотности энергии значительно (в 3–5 раз) меньше плотностей энергии, необходимых для диссоциации молекул в невозмущенных струях и потоках. Поэтому, хотя в основе развитого в работах [31–35] подхода лежит диссоциация молекул, из-за умеренной плот-

ности энергии, необходимой для этого, его можно рассматривать как альтернативу низкоэнергетическим методам МЛРИ [1, 30].

В случае молекул SF_6 и CF_3I изотопические сдвиги в спектрах ИК-поглощения возбуждаемых лазером колебаний ν_3 (SF_6) и ν_1 (CF_3I) составляют соответственно $\Delta\nu_{is} \approx 17 \text{ см}^{-1}$ (относительно изотопов ^{32}S и ^{34}S) [37, 38] и $\Delta\nu_{is} \approx 27 \text{ см}^{-1}$ (относительно изотопов ^{12}C и ^{13}C) [39]. Эти величины значительно превышают ширины полос ИК-поглощения молекул в охлажденном молекулярном потоке. Принципиально другая ситуация реализуется в случае молекул, имеющих небольшой изотопический сдвиг в спектрах ИК-поглощения возбуждаемых лазером колебаний, когда спектры поглощения разных изотопомеров практически полностью перекрываются. Малая величина изотопического сдвига в спектрах ИК-поглощения молекул, содержащих изотопы тяжелых элементов, является одной из основных проблем в контексте получения высоких значений селективности при лазерном разделении изотопов методом ИК-диссоциации молекул.

Недавно нами были выполнены эксперименты по изотопно-селективной ИК-диссоциации в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения других хорошо изученных в плане многофотонного ИК-возбуждения и диссоциации молекул [19], а именно, CF_3Br и CF_2HCl . Некоторые результаты, полученные с этими молекулами, приведены соответственно в работах [17] и [18]. Указанные молекулы характеризуются очень малыми (менее 0.25 см^{-1}) изотопическими сдвигами в спектрах ИК-поглощения возбуждаемых CO_2 -лазером колебаний по отношению к изотопам соответственно брома и хлора. Так, изотопический сдвиг в спектре поглощения колебания $\nu_1 \approx 1085 \text{ см}^{-1}$ [40] молекул CF_3Br составляет $\Delta_{is} \approx 0.248 \text{ см}^{-1}$ [40], а изотопический сдвиг в спектре поглощения колебания $\nu_3 \approx 1109 \text{ см}^{-1}$ [41] молекул CF_2HCl — $\Delta_{is} \approx 0.048 \text{ см}^{-1}$ [41]. Поэтому полученные с этими молекулами 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 $\nu_3 \approx 627 \text{ см}^{-1}$ [42, 43] также мал и составляет около 0.65 см^{-1} [42, 43].

В данной работе нами представлены результаты более детального исследования лазерной ИК-диссо-

циации указанных молекул в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения и проведен их анализ. Подробно описаны экспериментальная установка и метод исследования. Приведены результаты измерений основных характеристик изотопно-селективной ИК-диссоциации молекул — выхода и селективности диссоциации — при облучении молекул в скачке уплотнения, а также в потоке, падающем на поверхность, и в невозмущенном потоке. Представлены результаты исследований по взаимному сильному увеличению эффективности изотопно-селективной ИК-диссоциации молекул (на примере CF_2HCl и CF_3Br) в случае их облучения резонансным лазерным излучением в бимолекулярной смеси по сравнению со случаем их облучения в отдельности. Обсуждаются возможные причины сильного взаимного влияния на возбуждение и диссоциацию молекул. Подчеркивается значение наблюдаемого эффекта для лазерного разделения изотопов на практике. Показано, что указанный эффект открывает возможность проводить изотопно-селективную ИК-диссоциацию молекул при небольших ($1.0\text{--}1.5$ Дж/см²) плотностях энергии возбуждения и тем самым увеличить селективность процесса, что также продемонстрировано в работе.

2. НЕРАВНОВЕСНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ В СКАЧКЕ УПЛОТНЕНИЯ

В процессе быстрого охлаждения молекулярного газа при расширении из сопла термодинамическое равновесие между различными степенями свободы молекул нарушается из-за разницы во временах поступательной, вращательной и колебательной релаксации, $\tau_{tr} \leq \tau_{rot} \leq \tau_{vib}$. Степень отклонения от локального равновесия зависит от числа столкновений z_{col} , необходимых для релаксации данной степени свободы. Для многоатомных молекул обычно выполняется соотношение $z_{tr} \leq z_{rot} \leq z_{vib}$. Поэтому для эффективных температур в потоке реализуется [44] условие

$$T_{1,tr} \leq T_{1,rot} \leq T_{1,vib}. \quad (1)$$

В скачке уплотнения [45, 46], который формируется при взаимодействии интенсивного импульсного газодинамически охлажденного молекулярного потока с поверхностью, из-за разницы в скоростях поступательной, вращательной и колебательной релаксаций [47] реализуются обратные соотношению (1) неравновесные условия:

$$T_{2,tr} \geq T_{2,rot} \geq T_{2,vib}. \quad (2)$$

При этом из-за большого времени колебательно-поступательной релаксации (например, $\tau_{v-tr} \approx \approx 135$ мкс·Торр для CF_3Br [48], $\tau_{v-tr} \approx \approx 65$ мкс·Торр для CF_2HCl [49]) колебательная температура молекул в скачке уплотнения в случае использования импульсного потока разреженного газа может практически не отличаться от колебательной температуры молекул в падающем потоке ($T_{2,vib} \approx T_{1,vib}$), в то время как поступательная и вращательная температуры молекул в скачке уплотнения значительно выше, чем в невозмущенном потоке:

$$T_{2,tr} > T_{1,tr}, \quad T_{2,rot} > T_{1,rot}. \quad (3)$$

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 в данной работе исследовалась селективная диссоциация молекул CF_3Br и CF_2HCl . Ранее [34] на примере SF_6 нами было показано, что колебательная температура значительно сильнее влияет на формирование селективности диссоциации молекул, чем вращательная.

3. ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1. Экспериментальная установка

Схема установки показана на рис. 1. Она включает высоковакуумную камеру с импульсным источником молекулярного пучка, квадрупольный масс-спектрометр КМС-01/250 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 около 100 нс (на полувисоте) и хвостовой части длительностью около 0.5 мкс, в которой содержалось примерно 50 % полной энергии импульса. Экспериментальная установка включает также персональный компьютер для управления масс-спектрометром, систему синхронизации лазерного импульса с импульсом молекулярного пучка и систему сбора и обработки данных. Верхний предел диапазона регистрируемых массовых чисел масс-спектрометра $m/z = 300$ а.е.м. В качестве регистратора ионов в масс-спектрометре использовался вторичный электронный умножитель

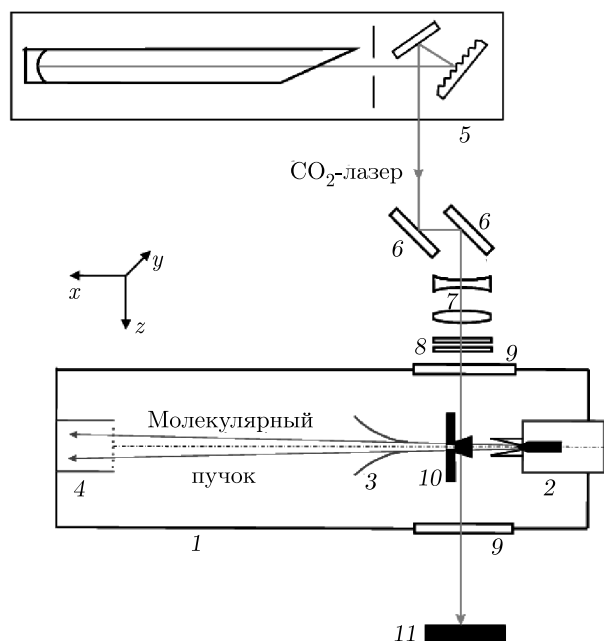


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — высоковакуумная камера; 2 — импульсное сопло; 3 — коническая диафрагма; 4 — квадрупольный масс-спектрометр; 5 — импульсный CO_2 -лазер; 6 — зеркала; 7 — цилиндрические линзы; 8 — ослабители ИК-излучения; 9 — окна из NaCl ; 10 — подложка с усеченным конусом для формирования скачка уплотнения; 11 — поглотитель

ВЭУ-6. Камеры источника молекулярного пучка и квадрупольного масс-спектрометра откачивались турбомолекулярными насосами до давления не более соответственно 10^{-5} Торр и 10^{-7} Торр.

Молекулярный пучок CF_3Br (либо CF_2HCl или смеси молекул $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br}$) генерировался в камере источника в результате сверхзвукового расширения указанных газов 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 и углом раствора 15° . Частота повторения импульсов сопла была 0.7 Гц. Длительность импульса открывания сопла изменялась в диапазоне от 310 до 475 мкс (на полувысоте). Давление газа над соплом изменялось в диапазоне от 3.9 до 8.0 атм. Камера масс-спектрометра отделялась от камеры источника пучка скиммером (конусной диафрагмой) диаметром 1.05 мм, расположенным 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 двух фокусиру-

ющих 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 около 8×6 мм². Расстояние от сопла до середины зоны облучения молекулярного потока составляло 3.5 см. С целью обнаружения и изучения селективности процесса диссоциации молекул CF_3Br CO_2 -лазер был настроен на частоту генерации 1084.635 см⁻¹ (линия излучения $9R(30)$). Эта линия излучения лазера попадает между Q -ветвями спектра поглощения колебания ν_1 молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ (1084.769 см⁻¹) и $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$ (1084.521 см⁻¹) [40]. Отстройки линии лазера от Q -ветвей составляют соответственно 0.134 см⁻¹ и 0.114 см⁻¹. Указанная линия генерации лазера сильно поглощается также молекулами CF_2HCl ; она попадает в P -ветвь колебания ν_3 молекулы. Отстройка этой линии от Q -ветви колебания ν_3 CF_2HCl составляет около 24.4 см⁻¹ [41]. Для ослабления энергии лазера использовались плоскопараллельные пластинки из CaF_2 . Настройка частоты генерации CO_2 -лазера осуществлялась по линиям поглощения аммиака с помощью оптико-акустического приемника. Из-за сравнительно небольшой апертуры лазерного пучка в зоне пересечения с молекулярным потоком облучению подвергалась примерно $1/20$ часть (вдоль направления оси x) потока.

В экспериментах с молекулярным потоком, падающим на поверхность, на расстоянии $x = 50$ мм от сопла располагалась перпендикулярно направлению потока полированная подложка из дюралюминия толщиной 6 мм и диаметром 50 мм. В центре подложки имелось полированное конусное отверстие с диаметром на входе 1.2 мм (со стороны сопла) и 5.0 мм на выходе. При падении интенсивного импульсного молекулярного потока на эту пластинку перед ней формировался скачок уплотнения (ударная волна) [45, 46] с неоднородными, нестационарными и неравновесными условиями [32, 33]. Характерный размер фронта скачка уплотнения, который по порядку величины равен длине свободного пробега молекул [45, 46], в условиях рассматриваемых экспериментов составлял 5–7 мм [32, 33, 35]. С целью получения более интенсивного скачка уплотнения к пластинке прикреплялась со стороны сопла сходящая усеченная четырехгранная пирамида высотой 12 мм. Две грани пирамиды были изготовлены из тонких пластинок NaCl , прозрачных для излучения лазера. Молекулы пучка, а также образующи-

еся в результате возбуждения лазером и последующей диссоциации молекул продукты, находящиеся в скачке уплотнения, выходили через конусное отверстие в пластинке, формировали вторичный молекулярный пучок [32, 36] и попадали в ионизатор масс-спектрометра.

3.2. Метод исследования

При лазерной 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 [50]. 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 [51]. Энергия диссоциации молекул CF_3Br составляет 66.9 ± 3.0 ккал/моль [52]. Энергия диссоциации молекул CF_2HCl значительно меньше, чем у молекул CF_3Br . Она составляет 47.9 ± 4.0 ккал/моль [52]. Отметим, что обе молекулы включают в себя изотопмеры: первая — изотопмеры $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ (с содержанием в природе около 50.56 %) и $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$ (с содержанием около 49.44 %), а вторая — изотопмеры $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}$ (с содержанием по хлору 75 %) и $\text{CF}_2\text{H}^{37}\text{Cl}$ (25 %).

Селективность диссоциации молекул CF_3Br относительно изотопов брома определялась нами на основе измерений коэффициента обогащения в продукте Br_2 . В экспериментах измерялись ионные сигналы $^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}^+$, $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$, $^{81}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$ ($m/z = 158, 160, 162$), возникающие в масс-спектре в результате облучения молекулярного потока лазером. 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 изотопов брома в природе (50.56 % $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ и 49.44 % $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$), отношение концентраций изотопов брома в необлученном газе CF_3Br составляет $R_0 = ^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br} \approx 1.023$. С целью 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 нами гауссовыми функциями. Проводилось также интегрирование ионных сигналов в диапазоне указанных массовых пиков. Полученные обоими методами результаты хорошо совпадали между собой. Коэффициент обогащения в продукте Br_2 определялся как

$$K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) = \frac{R_L}{R_0} = \frac{(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br})_{\text{inBr}_2}}{(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br})_{\text{inCF}_3\text{Br}}}. \quad (4)$$

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

$$S_L = S_0(1 - \beta_{35}\Gamma), \quad (5)$$

где S_0 и S_L — времяпролетные ионные сигналы $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^+$ соответственно в отсутствие возбуждения молекул и при их возбуждении лазером, 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 реализовывалось условие $\Gamma = 1$.

Коэффициент обогащения $K_{\text{enr}}(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl})$ в остаточном после облучения газе CF_2HCl (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 из соотношения

$$K_{\text{enr}}(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}) = \frac{1 - \beta_{35}}{1 - \beta_{37}}. \quad (6)$$

На основе соотношений, аналогичных соотношениям (5) и (6), определялись также выход диссоциации β_{79} и коэффициент обогащения $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br})$ в остаточном после облучения газе CF_3Br .

Отношение концентраций атомов ^{79}Br к атомам ^{81}Br в образовавшемся продукте Br_2 при каждой фиксированной плотности энергии возбуждающего излучения определялось в результате усреднения десяти циклов измерений интенсивностей указанных выше ионных пиков молекулярного брома. Отношение концентраций изотопов хлора в остаточном газе CF_2HCl определялось путем усреднения пяти измеренных масс-спектров.

Синхронизация импульса лазерного излучения с импульсом молекулярного пучка контролировалась по временному положению максимума амплитуды «выжигания» провала в ионных сигналах $\text{CF}_2^{79}\text{Br}^+$ или $\text{CF}_2^{35}\text{Cl}^+$ (рис. 2).

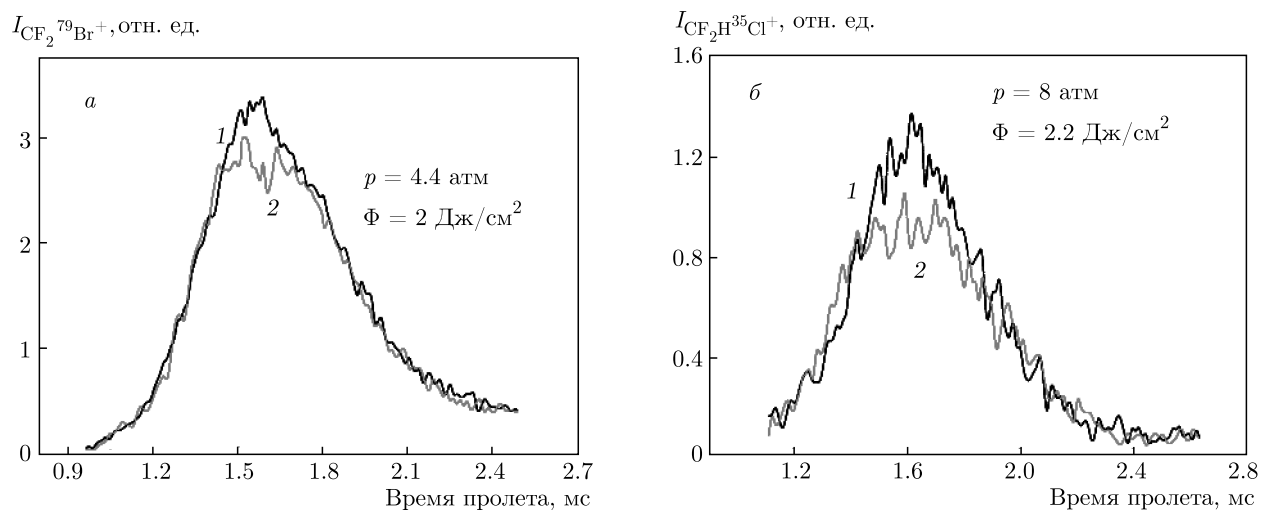


Рис. 2. (В цвете онлайн) Временные зависимости величин ионных сигналов $\text{CF}_2^{79}\text{Br}^+$ (а) и $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^+$ (б) без облучения молекулярного потока в скачке уплотнения (1) и в случае облучения CO_2 -лазером (2) на линии $9R(30)$ (на частота 1084.635 см⁻¹) при плотностях энергии 2 Дж/см² (а) и 2.2 Дж/см² (б). Давление CF_3Br над соплом 4.4 атм (а). Давление смеси $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br} = 1/1$ над соплом 8 атм (б). Длительности импульсов открывания сопла 350 мкс (а) и 475 мкс (б)

Эксперименты проводились в режиме онлайн, что позволяло получать информацию о диссоциации молекул и образующихся продуктах в каждом отдельном импульсе возбуждения. Основной целью работы было исследование возможности реализации селективной относительно изотопов брома и хлора диссоциации молекул CF_3Br и CF_2HCl с использованием нового подхода. В рамки работы входило измерение зависимостей выхода и селективности диссоциации молекул CF_3Br и CF_2HCl как в чистом газе, так и в бимолекулярной смеси от плотности энергии возбуждающего излучения при облучении молекул в невозмущенном потоке, а также в потоке, падающем на поверхность, и в скачке уплотнения.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. Изотопно-селективная диссоциация молекул CF_3Br

На рис. 2а показаны временные зависимости (времяпролетные спектры) ионного сигнала $\text{CF}_2^{79}\text{Br}^+$ без облучения молекулярного потока и при его облучении лазерным импульсом на линии $9R(30)$ (на частоте 1084.635 см⁻¹) при плотности энергии возбуждающего излучения 2.0 Дж/см². Давление газа над соплом 4.4 атм. Видно, что при облучении потока лазерным импульсом во временной зависимости молекулярного ионного сигнала $\text{CF}_2^{79}\text{Br}^+$ «выжигается» провал. Глубина прова-

ла, равная выходу диссоциации молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$, зависит от плотности энергии возбуждающего излучения и определяется на основе приведенного выше соотношения (5). В случае возбуждения молекул в невозмущенном потоке по положению и ширине провала можно оценить облучаемую лазером часть молекулярного потока. При возбуждении молекул в падающем потоке, а также в скачке уплотнения ширина провала увеличивается из-за перемешивания возбужденных и невозбужденных молекул в результате столкновений в скачке уплотнения. В случае возбуждения молекул непосредственно в скачке уплотнения лазерным импульсом облучается также большая доля молекул падающего потока.

На рис. 2б приведены временные зависимости (времяпролетные спектры) ионного сигнала $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^+$ без облучения молекул в скачке уплотнения и при их облучении лазерным импульсом на линии $9R(30)$ (на частоте 1084.635 см⁻¹) при плотности энергии возбуждающего излучения 2.2 Дж/см². Над соплом смесь газов $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br}$ при соотношении давлений $1/1$ и суммарном давлении 8.0 атм. На этом рисунке также видно, что при облучении молекул лазерным импульсом во временной зависимости ионного сигнала $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^+$ «выжигается» провал. Отметим довольно большую глубину провала в случае облучения молекул CF_2HCl в смеси с молекулами $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ даже при сравнительно небольшой плотности энергии возбуждающего лазерного излучения.

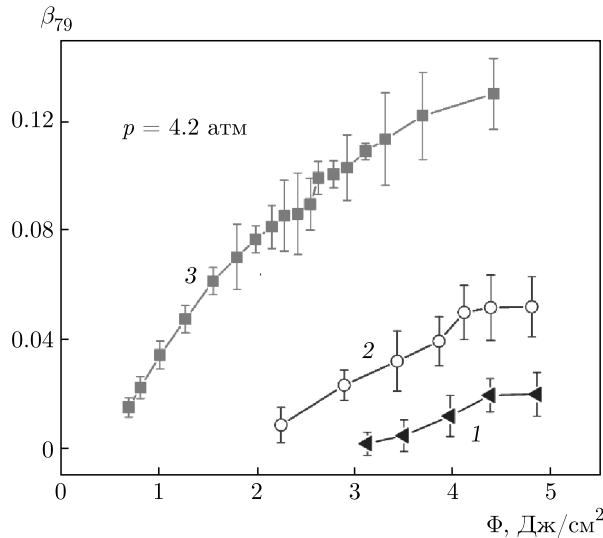


Рис. 3. Зависимости выхода диссоциации молекул CF_3Br от плотности энергии лазерного излучения в случае возбуждения молекул в невозмущенном молекулярном потоке (1), в потоке, падающем на поверхность (2), и в скачке уплотнения (в ударной волне) (3). Молекулы возбуждались на линии $9R(30)$ лазера. Давление газа над соплом 4.2 атм. Длительность импульса открывания сопла 310 мкс

Эксперименты по диссоциации молекул CF_3Br проводилась при трех различных условиях: 1) в невозмущенном молекулярном потоке; 2) в потоке, падающем на поверхность; 3) в скачке уплотнения. На рис. 3 представлены измеренные нами по ионному сигналу $\text{CF}_2^{79}\text{Br}^+$ зависимости выхода диссоциации β_{79} молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ от плотности энергии Φ лазерного излучения в случае возбуждения молекул в невозмущенном молекулярном потоке, в потоке, падающем на поверхность, и в скачке уплотнения. Молекулы возбуждались на линии $9R(30)$ лазера. Видно, что в широком диапазоне плотностей энергии ($\Phi = 0.75\text{--}4.9$ Дж/см²) выход диссоциации молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ в случае их возбуждения в скачке уплотнения, а также в потоке, падающем на поверхность, существенно больше, чем в случае их возбуждения в невозмущенном потоке. Так, например, при плотности энергии возбуждения $\Phi \approx 3$ Дж/см² выход диссоциации молекул в потоке, падающем на поверхность, примерно в 4 раза, а в скачке уплотнения более чем в 10 раз превышает выход диссоциации молекул в невозмущенном потоке.

Это различие еще больше при плотностях энергии возбуждения менее 2 Дж/см². При таких плотностях энергии выход диссоциации молекул в скачке уплотнения более чем на порядок больше выхода диссоциации в потоке, падающем на поверхность, в

то время как в невозмущенном потоке диссоциация молекул вообще не наблюдается. На рис. 3 видно также, что в случае возбуждения молекул в скачке уплотнения и в потоке, падающем на поверхность, значительно (в 3–5 раз) уменьшается порог диссоциации. Полученные результаты указывают на то, что при возбуждении молекул в скачке уплотнения, а также в потоке, падающем на поверхность, весьма большой вклад в суммарный выход диссоциации вносят процессы возбуждения и диссоциации молекул за счет столкновений в формирующемся перед поверхностью скачке уплотнения [26, 27, 30].

Плотность ρ_2 газа CF_3Br в формирующемся перед поверхностью прямом скачке уплотнения можно оценить [45, 46] из соотношения

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}, \quad (7)$$

где ρ_1 — плотность газа CF_3Br в падающем на поверхность потоке, а $\gamma = c_p/c_v = 1.14$ — отношение удельных теплоемкостей CF_3Br . Проведенные нами с использованием этого соотношения (и с учетом геометрии потока) оценки показывают, что в условиях наших экспериментов (давление газа над соплом 4.2 атм, длительность импульса открывания сопла 350 мкс, число молекул, вытекающих из сопла за импульс, примерно $1.54 \cdot 10^{17}$) концентрация молекул в невозмущенном потоке составляла около $5.2 \cdot 10^{15}$ см⁻³, а в скачке уплотнения — примерно в 15.3 раза больше, т.е. около $7.9 \cdot 10^{16}$ см⁻³, что соответствует давлению примерно 2.2 Торр.

Увеличение выхода диссоциации молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ в случае их возбуждения в потоке, падающем на поверхность, а также в скачке уплотнения (по сравнению с таковым при возбуждении в невозмущенном потоке) объясняется следующими обстоятельствами. При облучении молекул в невозмущенном потоке их диссоциация происходит только за счет радиационного возбуждения (столкновений молекул в потоке нет), в то время как при облучении молекул в потоке, падающем на поверхность, и в скачке уплотнения — за счет радиационного и столкновительного механизмов возбуждения [31–35]. Кроме того, в случае облучения молекул непосредственно в скачке уплотнения существенно возрастает эффективность их возбуждения из-за более высоких плотности и температуры газа в нем по сравнению с таковыми в невозмущенном потоке. Последнее обстоятельство способствует также более эффективному формированию конечных продуктов диссоциации — молекул C_2F_6 и Br_2 .

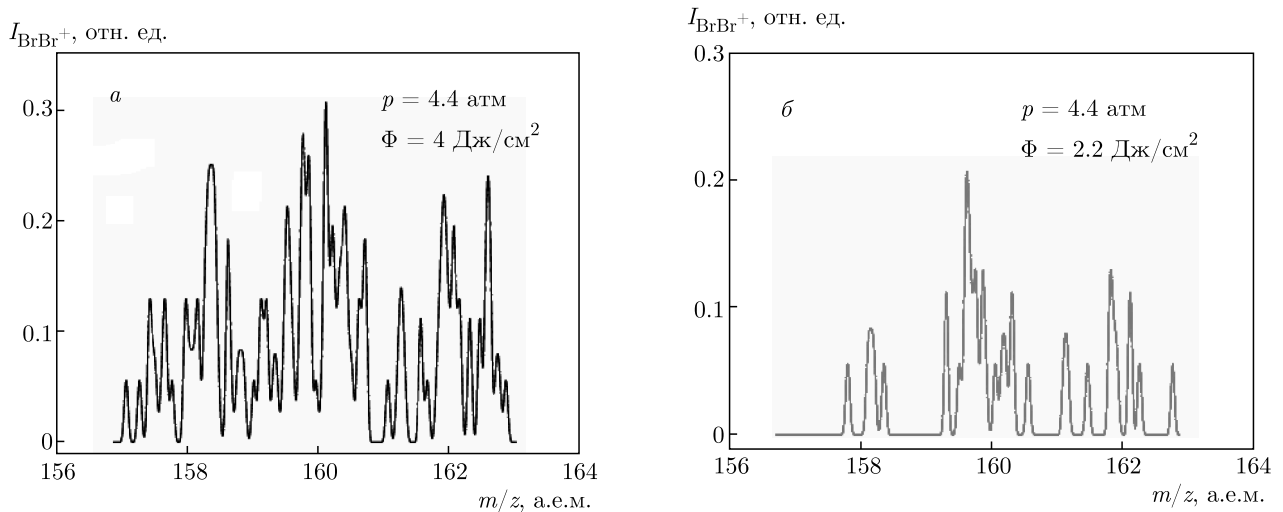


Рис. 4. Масс-спектры ионов молекулярного брома $^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}^+$, $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$, $^{81}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$ ($m/z = 158, 160, 162$), образующегося при лазерной ИК-диссоциации CF_3Br в падающем на поверхность потоке при плотностях энергии возбуждающего излучения 4 Дж/см^2 (а) и 2.2 Дж/см^2 (б). Молекулы возбуждались на линии $9R(30)$ лазера. Давление газа над соплом 4.4 атм . Длительность импульса открывания сопла 350 мкс

Из представленных на рис. 3 результатов следует также, что незначительная диссоциация молекул CF_3Br в случае их возбуждения в невозмущенном потоке происходит на данной частоте облучения только при очень высоких плотностях энергии ($\Phi \geq 4.5\text{--}5 \text{ Дж/см}^2$), в то время как при плотностях энергии $\Phi \leq 3.5\text{--}4 \text{ Дж/см}^2$ диссоциация молекул практически не имеет места. В то же время при высоких плотностях энергии возбуждения селективная диссоциация молекул не реализуется из-за большого динамического полевого уширения возбуждаемых переходов молекулы (частоты Раби) и малого изотопического сдвига в спектрах ИК-поглощения изотопомеров CF_3Br .

Поэтому в случае молекул CF_3Br наблюдать изотопическую селективность диссоциации возможно только при небольших плотностях энергии возбуждения — при $\Phi \leq 1.5\text{--}2 \text{ Дж/см}^2$, т. е. в случае возбуждения молекул в потоке, падающем на поверхность, или в скачке уплотнения. В первом из этих случаев условия возбуждения молекул лазером не отличаются от условий возбуждения в невозмущенном потоке, в то время как в случае возбуждения молекул в скачке уплотнения эти условия совершенно другие (см. соотношение (3)). В скачке уплотнения значительно более высокие, чем в невозмущенном потоке, как концентрация, так и вращательная температура молекул [32, 33]. При небольших изотопических сдвигах в спектрах ИК-поглощения это может привести не только к уменьшению селектив-

ности диссоциации молекул по сравнению с селективностью диссоциации в невозмущенном и падающем на поверхность потоках, но даже к изменению ее значения относительно единицы.

На рис. 4 показаны масс-спектры молекул Br_2 , образующихся при диссоциации молекул CF_3Br в потоке, падающем на поверхность, при плотностях энергии возбуждения, $\Phi = 4 \text{ Дж/см}^2$ и $\Phi = 2.2 \text{ Дж/см}^2$. В первом случае никакого обогащения в продукте Br_2 нами не наблюдалось (в пределах ошибки измерений), в то время как во втором случае наблюдалось обогащение продукта Br_2 изотопом ^{81}Br , и коэффициент обогащения в продукте Br_2 составил $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) \approx 0.85 \pm 0.07$. При увеличении плотности энергии возбуждения до $\Phi \approx 3\text{--}3.5 \text{ Дж/см}^2$ коэффициент обогащения принимал значение $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) \approx 1.00 \pm 0.05$.

Основной причиной уменьшения селективности диссоциации молекул CF_3Br с увеличением плотности энергии возбуждения является увеличение динамического полевого уширения переходов молекулы, которое определяется выражением $\Delta\nu_R = \mu E/\hbar c$ (частота Раби), где μ — дипольный момент перехода, E — напряженность электрического поля лазерного импульса, c — скорость света. Так, при плотности энергии возбуждения $\Phi \approx 2.5 \text{ Дж/см}^2$ и $\mu \approx 0.23 \text{ Д}$ [53] частота Раби достигает величины $\Delta\nu_R \approx 0.53 \text{ см}^{-1}$. Она превышает как отстройки частоты лазера от частот Q -ветвей возбуждаемых переходов, так и величину изотопиче-

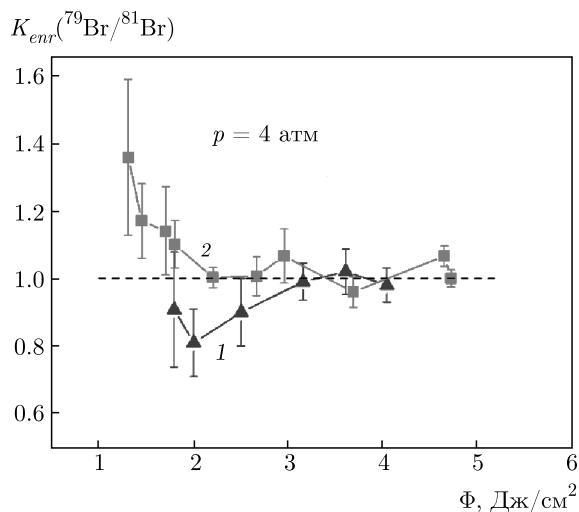


Рис. 5. Зависимости коэффициентов обогащения $K_{enr}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br})$ в продукте Br_2 от плотности энергии возбуждающего излучения в случае облучения молекул CF_3Br в потоке, падающем на поверхность (1), и в скачке уплотнения (в ударной волне) (2). Молекулы возбуждались на линии $9R(30)$ лазера (на частоте 1084.635 см^{-1}). Давление газа над соплом 4 атм. Длительность импульса открывания сопла 350 мкс

ского сдвига в спектрах ИК-поглощения молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ и $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$ (около 0.245 см^{-1}). Поэтому при таких плотностях энергии пиковой частью лазерного импульса, вероятно, эффективно возбуждаются оба изотомера CF_3Br .

На рис. 5 приведены зависимости коэффициентов обогащения в продукте Br_2 от плотности энергии в диапазоне $\Phi = 1.25\text{--}4.75 \text{ Дж/см}^2$ в случае возбуждения молекул в потоке, падающем на поверхность (1), и непосредственно в скачке уплотнения (2). В обоих случаях молекулы облучались на линии $9R(30)$ лазера (на частоте 1064.635 см^{-1}). На рис. 5 видно, что при сравнительно высоких плотностях энергии возбуждения ($\Phi \approx 2.5\text{--}4.75 \text{ Дж/см}^2$) коэффициенты обогащения практически равны единице. Диссоциация молекул CF_3Br происходит не селективно. Селективность диссоциации молекул наблюдается лишь при небольших плотностях энергии ($\Phi \leq 2.0 \text{ Дж/см}^2$), и она увеличивается с уменьшением плотности энергии возбуждения. Так, при $\Phi \approx 1.75 \text{ Дж/см}^2$ коэффициент обогащения в продукте Br_2 в случае облучения молекул в скачке уплотнения составляет $K_{enr}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) \approx 1.20 \pm 0.09$, а в потоке, падающем на поверхность, — $K_{enr}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) \approx 0.85 \pm 0.07$. Наблюдается также тенденция к дальнейшему увеличению селективности диссоциации молекул CF_3Br при последующем уменьшении плотности энергии возбуждения. Раз-

ные значения коэффициентов обогащения по отношению к единице в указанных двух случаях связаны, вероятно, с совершенно разными термодинамическими условиями, которые реализуются в потоке, падающем на поверхность, и в скачке уплотнения (см. соотношения (1)–(3)).

Отметим здесь, что увеличение селективности ИК-диссоциации молекул в газодинамически охлажденных молекулярных пучках и струях, по сравнению с селективностью диссоциации молекул при комнатной температуре газа в кювете, связано, главным образом, с сильным уменьшением ширины полос ИК-поглощения молекул в результате уменьшения их колебательной и вращательной температур [1, 22]. Сравнительно высокая селективность ИК-диссоциации молекул в скачке уплотнения является следствием того, что колебательная температура молекул в нем довольно низкая. В работе [15] на примере молекул SF_6 было показано, что именно колебательная, а не вращательная температура молекул является определяющим фактором при формировании изотопической селективности процесса их диссоциации.

4.2. Взаимное увеличение эффективности диссоциации молекул CF_2HCl и CF_3Br в скачке уплотнения при облучении в бимолекулярной смеси

В ходе проводимых исследований по диссоциации молекул CF_2HCl и CF_3Br в скачке уплотнения нами было обнаружено взаимное сильное увеличение эффективности их диссоциации в случае облучения в бимолекулярной смеси, в отличие от таковой при их облучении в отдельности. Отметим, что многоатомные молекулы (SF_6 , CF_3Cl , CF_2Cl_2 и др.), сильно поглощающие излучение мощных CO_2 -лазеров, использовались в ряде работ как сенсibilизаторы для колебательного возбуждения и диссоциации молекул, которые не поглощают излучение CO_2 -лазера, в том числе молекул UF_6 (см., например, работу [54] 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 [54]. В отличие от этих работ, наши исследования проводились со смесью молекул, каждая из которых резонансно поглощала излучение лазера и поэтому являлась сенсibilизатором для другого типа молекул в смеси.

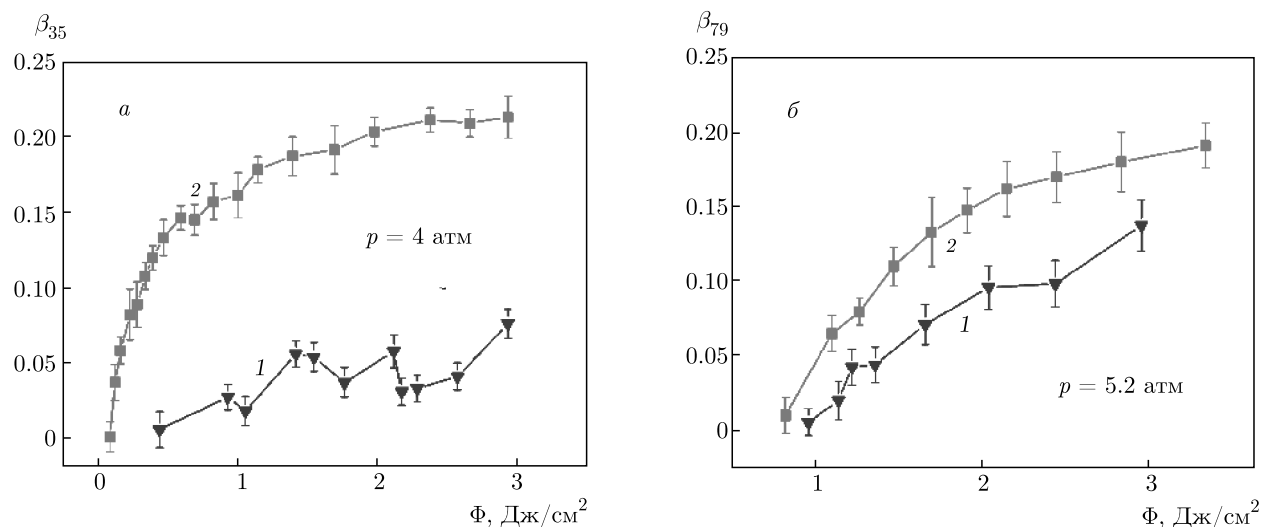


Рис. 6. а) Зависимости выхода диссоциации молекул $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}$ от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения при облучении молекул в скачке уплотнения в случае использования молекулярного потока CF_2HCl (1) и молекулярного потока смеси газов $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br} = 1/1$ (2). б) Зависимости выхода диссоциации молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ от плотности энергии лазерного излучения в случае облучения чистого газа CF_3Br в ударной волне (1) и в случае облучения смеси молекул $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br} = 1/1$ (2). В обоих случаях (а и б) молекулы возбуждались на линии $9R(30)$ лазера. Давление газа над соплом 4.0 атм (а) и 5.2 атм (б). Длительность импульса открывания сопла 400 мкс (а) и 390 мкс (б)

Полученные нами результаты представлены на рис. 6. На рис. 6а показаны измеренные по ионному молекулярному сигналу $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^+$ зависимости выхода диссоциации β_{35} молекул $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}$ от плотности энергии Φ возбуждающего лазерного излучения при облучении молекул в скачке уплотнения в случаях использования молекулярного потока CF_2HCl и молекулярного потока смеси газов $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br} = 1/1$. Суммарное давление газа над соплом в обоих случаях составляло 4.0 атм. Молекулы возбуждались на линии $9R(30)$ лазера. Видно, что в широком диапазоне плотностей энергии ($\Phi \approx 0.2\text{--}3.0$ $\text{Дж}/\text{см}^2$) выход диссоциации молекул CF_2HCl в случае возбуждения в смеси с молекулами CF_3Br существенно (в 4–7 раз) больше, чем в случае возбуждения без CF_3Br . Так, например, при плотности энергии возбуждения $\Phi \approx 1.5$ $\text{Дж}/\text{см}^2$ выход диссоциации молекул CF_2HCl в первом случае примерно в 5 раз больше, чем во втором. Это различие еще больше при меньших плотностях энергии возбуждения. При $\Phi \leq 1.0$ $\text{Дж}/\text{см}^2$ в чистом газе CF_2HCl выход диссоциации молекул практически не наблюдается, а при облучении в смеси с молекулами CF_3Br выход диссоциации составляет $\beta_{35} \geq 0.15$.

На рис. 6б показаны измеренные по ионному сигналу $\text{CF}_2^{79}\text{Br}^+$ зависимости выхода диссоциации β_{79} молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ от плотности энергии возбуж-

дающего лазерного излучения в случае использования молекулярного потока CF_3Br и молекулярного потока смеси газов $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br} = 1/1$. Суммарное давление газа над соплом составляло 5.2 атм. Молекулы возбуждались на линии $9R(30)$ лазера. Видно, что в исследуемом диапазоне плотностей энергии ($\Phi \approx 0.75\text{--}3.0$ $\text{Дж}/\text{см}^2$) выход диссоциации молекул CF_3Br в случае возбуждения в смеси с молекулами CF_2HCl значительно (в 1.5–2 раза) больше, чем в случае возбуждения без CF_2HCl . Так, например, при плотности энергии возбуждения $\Phi \approx 1.5$ $\text{Дж}/\text{см}^2$ выход диссоциации молекул CF_3Br в смеси с молекулами CF_2HCl примерно в 2 раза больше, чем в потоке без CF_2HCl , и это различие еще больше при плотностях энергии возбуждения менее 1.2 $\text{Дж}/\text{см}^2$. При $\Phi \leq 1.0$ $\text{Дж}/\text{см}^2$ 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. 6 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 их диссоциации в смеси по сравнению с выходами диссоциации в беспримес-

ных газах различаются еще больше, чем это следует из представленных на этих рисунках данных.

Как следует из рис. 6, в случае использования 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 в случае диссоциации молекул CF_2HCl , имеющих значительно меньшую, чем молекулы CF_3Br , энергию диссоциации. Так, в случае облучения чистого газа CF_2HCl порог диссоциации молекул (плотность энергии, при которой выход диссоциации составляет примерно 1%) находится в области около 1.0 Дж/см^2 , в то время как при облучении CF_2HCl в смеси с CF_3Br — в области $0.15\text{--}0.2 \text{ Дж/см}^2$. Различие в пороговых значениях энергии диссоциации заметно меньше в случае молекул CF_3Br , имеющих более высокую, чем CF_2HCl , энергию диссоциации. Так, при облучении чистого газа CF_3Br порог диссоциации молекул находится в области $1.0\text{--}1.2 \text{ Дж/см}^2$, в то время как при облучении CF_3Br в смеси с CF_2HCl — в области около 0.75 Дж/см^2 .

Следует отметить, что в случае облучения молекул в скачке уплотнения весьма большой вклад в суммарный выход диссоциации вносят процессы возбуждения и диссоциации молекул за счет столкновений и обмена энергией в результате колебательно-колебательной $V\text{--}V$ -релаксации, которые происходят в условиях сравнительно высокой плотности газа (давление $1.5\text{--}2.5 \text{ Торр}$) [17, 32, 33].

По нашему мнению, именно быстрые процессы столкновений возбужденных молекул между собой, включая взаимные столкновения двух типов молекул в смеси, приводят совместно с процессами резонансного для обоих типов молекул радиационного возбуждения к столь сильному увеличению выходов диссоциации при облучении молекул в смеси по сравнению со случаем их облучения в отдельности. Роль колебательно-колебательного обмена энергией между молекулами, в том числе разного типа, особенно велика в условиях наличия почти резонансных колебательных уровней молекул [55], что и реализовывалось в наших экспериментах. Отметим, что вероятность перехода из состояния 1 в состояние 2, индуцированная зависящим от времени возмущением $V(t)$, в первом порядке приближения Борна – Оппенгеймера дается [56] выражением

$$P_{12}(t) = \hbar^{-2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} V_{12}(t) e^{i\Delta\omega t} dt \right|^2, \quad (8)$$

где $V_{12}(t) = \langle 1|V(t)|2\rangle$.

В отличие от процессов колебательно-поступательной $V\text{--}T$ -релаксации, когда разность частот $\Delta\omega$ между состояниями 1 и 2 велика (релаксация колебательной энергии молекулы в поступательные степени свободы происходит через низкочастотные моды молекулы), в процессах колебательно-колебательного $V\text{--}V$ -обмена энергией разность частот $\Delta\omega$ переходов между состояниями может быть незначительной или даже равной нулю для резонансных переходов. Такие дальнедействующие дипольно-дипольные взаимодействия могут индуцировать почти резонансные процессы колебательно-колебательного $V\text{--}V$ -обмена энергией [55]. Это приводит к эффективной передаче энергии между сталкивающимися молекулами (см., например, работу [54] и приведенные в ней ссылки).

Быстрые процессы почти резонансного колебательно-колебательного $V\text{--}V$ -обмена энергией между молекулами в результате дальнедействующего дипольно-дипольного взаимодействия [54] 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 этого, сравнительно большая концентрация молекул в скачке уплотнения и их высокая поступательная и вращательная температуры [32, 33] способствуют более эффективному процессу образования конечных продуктов.

4.3. Изотопно-селективная диссоциация молекул CF_2HCl

Использование неравновесных термодинамических условий скачка уплотнения и эффекта взаимного увеличения эффективности диссоциации молекул в смеси позволили нам реализовать изотопно-селективную лазерную ИК-диссоциацию исследуемых молекул CF_2HCl и CF_3Br при умеренных плотностях энергии возбуждения. На рис. 7а показан масс-спектр молекул CF_2HCl в области $m/z = 86, 87, 88$ (ионные сигналы соответствен-

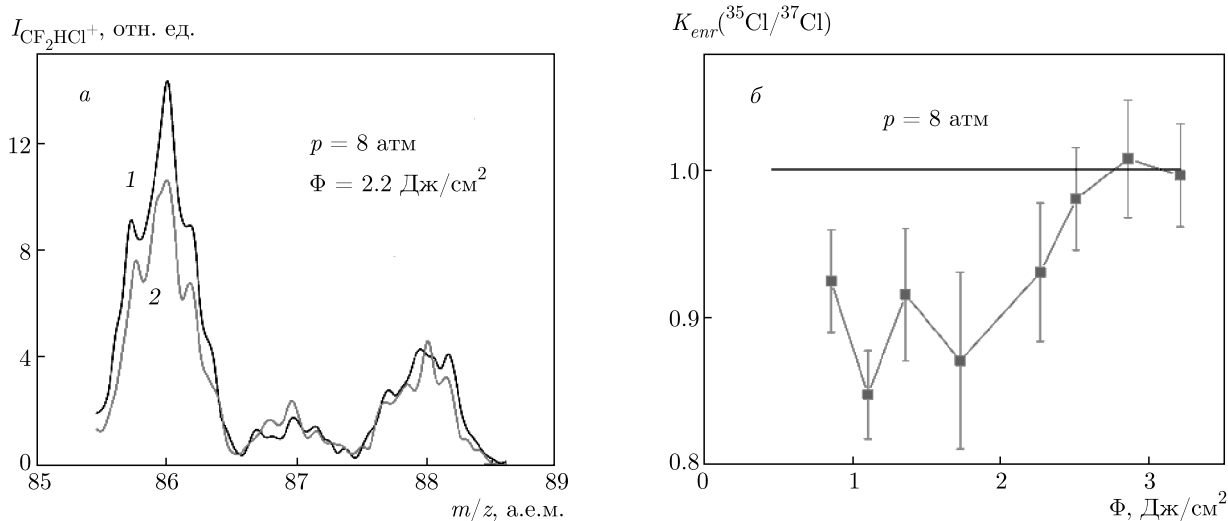


Рис. 7. а) Масс-спектры молекул CF_2HCl ($m/z = 86, 87, 88$) до облучения (1) и после облучения смеси $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br} = 1/1$ в ударной волне (2). Молекулы возбуждались на линии $9R(30)$ лазера (на частоте 1084.635 см⁻¹) при плотности энергии 2.2 Дж/см². б) Зависимость коэффициента обогащения $K_{\text{enr}}(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl})$ в остаточном газе CF_2HCl при облучении смеси молекул $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br} = 1/1$ на линии $9R(30)$ лазера. В обоих случаях (а и б) давление газа над соплом 8 атм, длительность импульса открывания сопла 475 мкс

но $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^+$, $\text{CF}_2^{37}\text{Cl}^+$, $\text{CF}_2\text{H}^{37}\text{Cl}^+$) без облучения смеси $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br} = 1/1$ и при ее облучении лазером. Молекулы возбуждались в скачке уплотнения на частоте линии $9R(30)$ лазера (1084.635 см⁻¹) при плотности энергии $\Phi = 2.2$ Дж/см². На рис. 7а видно, что имеет место преимущественная 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. 7б приведена зависимость коэффициента обогащения $K_{\text{enr}}(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl})$ в остаточном газе CF_2HCl при облучении смеси молекул $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br} = 1/1$ от плотности энергии возбуждающего излучения. Молекулы облучались на линии $9R(30)$ лазера. Видно, что при сравнительно высоких плотностях энергии возбуждения ($\Phi \geq 2.5$ Дж/см²) диссоциация молекул CF_2HCl происходит не селективно. Селективная диссоциация молекул наблюдается только при низких плотностях энергии возбуждения ($\Phi \leq 1.5$ – 2.0 Дж/см²). При $\Phi \approx 1.3$ Дж/см² получен коэффициент обогащения $K_{\text{enr}}(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}) = 0.90 \pm 0.05$.

Из рис. 7б следует также, что селективная диссоциация молекул CF_2HCl в скачке уплотнения 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. 6а).

Одной из причин сравнительно небольших коэффициентов обогащения, полученных нами при диссоциации молекул CF_2HCl , по сравнению с полученными при диссоциации молекул CF_3Br , является очень маленький изотопический сдвиг в ИК-спектре поглощения возбуждаемого лазером колебания ν_3 молекулы CF_2HCl .

Отметим, что именно молекулы CF_2HCl используются на практике для лазерного разделения изотопов углерода [23–25]. Они имеют сравнительно большой изотопический сдвиг в спектрах ИК-поглощения по отношению к изотопам углерода ($\Delta\nu_{is} \approx 24$ см⁻¹ [57]), и поэтому в процессе многофотонной ИК-диссоциации молекул была реализована довольно высокая селективность ($\alpha \geq 10^2$ [58]). Однако эффективная ИК-диссоциация молекул CF_2HCl в условиях комнатной температуры газа в кювете происходит также лишь при довольно высоких плотностях энергии возбуждения ($\Phi \geq 3$ – 4 Дж/см²) [58, 59]. Это связано с особенностями энергетического спектра колебательных состояний молекул CF_2HCl [59] и со сравнительно большим ангармонизмом возбуждаемого колебания ν_3 молекулы (константа ангармонизма X_{33} составляет примерно -5 см⁻¹ [57]). При многофотонном ИК-возбуждении CF_2HCl происходит накопление («застревание») молекул на нижних колебательных уровнях [59]. Это существенно ограничивает выход диссоциации мо-

лекул при умеренных плотностях энергии возбуждения. Эффект застревания преодолевается либо в результате возбуждения молекул двух- или много-частотным лазерным ИК-излучением, либо за счет использования относительно высоких давлений собственного газа CF_2HCl или буферного газа [59]. В данной работе нами показано, что эффективность многофотонной ИК-диссоциации молекул CF_2HCl в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения можно существенно увеличить за счет использования резонансно-поглощающих излучение лазера на частоте возбуждения CF_2HCl молекул CF_3Br , что позволило наблюдать также изотопно-селективную диссоциацию молекул CF_2HCl по отношению к изотопам хлора ^{35}Cl и ^{37}Cl .

Отметим, что в работе [30] (см. также обзор [1]) выполнены оценки эффективности (производительности) для ряда методов МЛРИ в плане получения обогащенных продуктов. На основе приведенных оценок можно сравнить эффективности различных методов МЛРИ. Вместе с тем следует заметить, что сделать оценки эффективности различных методов на основе объективных критериев представляется довольно сложным. Это связано главным образом с недостатком необходимых для этого экспериментальных данных об основных параметрах разделения, в частности, одновременно о селективности и выходе продуктов, а также о геометрии облучения и параметрах лазерного излучения. Оценки сделаны, в частности, для метода изотопно-селективной ИК-диссоциации молекул в неравновесных условиях скачка уплотнения, а также в падающем на поверхность потоке, для методов изотопно-селективного подавления кластеризации молекул и селективной диссоциации кластеров ИК-излучением лазеров, а также для метода изотопно-селективной многофотонной ИК-диссоциации молекул UF_6 в газодинамически охлажденных струях и потоках. На примере ИК-диссоциации молекул SF_6 в скачке уплотнения и получения обогащенного изотопом ^{34}S продукта $^{34}\text{SF}_4$ показано [1, 30], что метод лазерной изотопно-селективной ИК-диссоциации молекул в неравновесных условиях скачка уплотнения (а также в падающем на поверхность потоке) является наиболее эффективным из рассмотренных методов МЛРИ.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена лазерная изотопно-селективная ИК-диссоциация молекул (на примере CF_3Br и CF_2HCl), характеризующихся небольшим (не более

0.25 см^{-1}) изотопическим сдвигом в спектрах ИК-поглощения, в неравновесных термодинамических условиях, которые формируются при взаимодействии интенсивного импульсного газодинамически охлажденного молекулярного потока с твердой поверхностью.

Установлено (на примере CF_3Br), что при возбуждении молекул в скачке уплотнения и в падающем на поверхность потоке сильно (в 5–10 раз) увеличивается выход диссоциации молекул по сравнению с выходом диссоциации в невозмущенном потоке, а также значительно (в 3–5 раз) уменьшается порог диссоциации. Это позволяет проводить эффективную изотопно-селективную ИК-диссоциацию молекул при сравнительно низких плотностях энергии возбуждающего лазерного импульса ($\Phi \leq 1.5\text{--}2.0 \text{ Дж/см}^2$) и тем самым увеличить селективность процесса диссоциации. Измерены коэффициенты обогащения в продукте Br_2 . Получены их зависимости от плотности энергии. При $\Phi \approx 1.5\text{--}1.75 \text{ Дж/см}^2$ получены величины $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) = 0.85 \pm 0.07$ и $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) = 1.20 \pm 0.09$ в случаях соответственно облучения молекул в потоке, падающем на поверхность, и в скачке уплотнения.

Полученные результаты четко показывают, что за счет совместного действия радиационного и столкновительного механизмов возбуждения молекул, которое реализуется в случае облучения молекул в потоке, падающем на поверхность, и в скачке уплотнения, можно существенно увеличить выход диссоциации и образование продуктов при лазерном ИК-возбуждении молекул, а также значительно понизить порог диссоциации. Это особенно важно при разделении изотопов в молекулах, характеризующихся небольшим изотопным сдвигом в спектрах ИК-поглощения, поскольку в этом случае из-за динамического полевого уширения колебательных переходов молекул селективность диссоциации можно наблюдать лишь при небольших плотностях энергии возбуждающего лазерного импульса.

Изучена изотопно-селективная лазерная ИК-диссоциация молекул CF_2HCl и CF_3Br в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения при их облучении резонансным лазерным ИК-излучением в бимолекулярной смеси. Обнаружено взаимное сильное (в 2–5 раз) увеличение выходов диссоциации молекул и значительное (в 1.5–3 раза) уменьшение порогов диссоциации при их облучении в смеси по сравнению со случаем облучения в отдельности.

Использование неравновесных термодинамических условий скачка уплотнения и эффекта взаимного увеличения эффективности диссоциации молекул в смеси открывает возможность проводить эффективную лазерную ИК-диссоциацию молекул при умеренных плотностях энергии возбуждения ($\Phi \leq 1.0\text{--}1.5$ Дж/см²) и тем самым увеличить селективность диссоциации. Это продемонстрировано на примере селективной по изотопам хлора и брома диссоциации молекул CF₂HCl и CF₃Br. При сравнительно низкой плотности энергии возбуждения $\Phi \approx 1.3$ Дж/см² получен коэффициент обогащения $K_{enr}(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}) = 0.90 \pm 0.05$ при облучении смеси молекул CF₂HCl/CF₃Br = 1/1 CO₂-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 (из-за небольшого изотопического сдвига в спектрах ИК-поглощения) проводить диссоциацию при низких плотностях энергии возбуждения. Так, например, при изотопно-селективной ИК-диссоциации молекул UF₆ (лазером возбуждается колебание ν_3 , частота 627 см⁻¹ [42]) в качестве сенсбилизатора можно использовать молекулы SF₆, которые поглощают излучение также в области 16 мкм (колебание ν_4 , частота 625 см⁻¹ [37]). Отметим, что изотопно-селективная многофотонная ИК-диссоциация молекул UF₆ с коэффициентом обогащения в продуктах $\alpha \approx 4\text{--}5$ была реализована в Институте физических и химических исследований (RIKEN, Япония) [60, 61].

Результаты исследований демонстрируют, что эффективность лазерной изотопно-селективной ИК-диссоциации молекул можно существенно увеличить, если их облучать в смеси с резонансно-поглощающим излучением лазера молекулярным газом. Совместное действие радиационного и столкновительного механизмов возбуждения молекул в условиях значительного увеличения резонансных с излучением лазера колебательно-вращательных переходов взаимодействующих между собой молекул приводит к сильному увеличению эффективности их диссоциации.

Полученные результаты по наблюдению сильного увеличения эффективности лазерной изотопно-селективной ИК-диссоциации молекул CF₂HCl в смеси с молекулами CF₃Br актуальны и важны, на наш взгляд, как в научном, так и в практическом

плане, поскольку именно молекулы CF₂HCl используются в технологии лазерного разделения изотопов углерода на практике [23–25].

Благодарности. Авторы выражают благодарность Д. Г. Пойдашеву и Е. А. Рябову за содействие и полезные обсуждения.

Финансирование. Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 18-02-00242).

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Макаров, УФН **185**, 717 (2015).
2. J. W. Eerkens and J. Kim, AIChE J. **56**, 2331 (2010).
3. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Письма в ЖЭТФ **93**, 123 (2011).
4. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Письма в ЖЭТФ **97**, 82 (2013).
5. К. А. Lyakhov, H. J. Lee, and A. N. Pechen, Separation and Purification Technol. **176**, 402 (2017).
6. К. А. Lyakhov, A. N. Pechen, and H. J. Lee, AIP Adv. **8**, 095325 (2018).
7. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, ЖЭТФ **152**, 627 (2017).
8. Г. Н. Макаров, УФН **188**, 689 (2018).
9. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, КЭ **48**, 157 (2018).
10. В. М. Апатин, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, А. Н. Петин, Е. А. Рябов, ЖЭТФ **154**, 287 (2018).
11. V. N. Likhman, G. N. Makarov, A. L. Malinovskii, A. N. Petin, D. G. Poydashev, and E. A. Ryabov, Laser Phys. **28**, 105703 (2018).
12. Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, А. Н. Петин, КЭ **48**, 667 (2018).
13. В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Д. Г. Пойдашев, Е. А. Рябов, ЖЭТФ **155**, 216 (2019).
14. А. Н. Петин, Г. Н. Макаров, КЭ **49**, 593 (2019).
15. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, А. Л. Малиновский, А. Н. Петин, Н.-Д. Д. Огурок, Д. Г. Пойдашев, Е. А. Рябов, Опт. и спектр. **127**, 66 (2019).
16. Г. Н. Макаров, УФН **190**, 264 (2020).

17. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Письма в ЖЭТФ **111**, 361 (2020).
18. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Письма в ЖЭТФ **112**, 226 (2020).
19. V. N. Bagratashvili, V. S. Letokhov, A. A. Makarov, and E. A. Ryabov, *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry*, Harwood Acad. Publ., Chur (1985).
20. *Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules*, Topics in Current Physics, Vol. 35, ed. by C. D. Cantrell, Springer-Verlag, Berlin (1986).
21. J. L. Lyman, G. P. Quigley, and O. P. Judd, *Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules*, ed. by C. D. Cantrell, Springer, Berlin (1986), p. 34.
22. Г. Н. Макаров, УФН **175**, 41 (2005).
23. В. С. Летохов, Е. А. Рябов, в сб. *Изотопы: свойства, получение, применение*, под ред. В. Ю. Баранова, Физматлит, Москва (2005), т. I, с. 445.
24. В. Ю. Баранов, А. П. Дядькин, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, в сб. *Изотопы: свойства, получение, применение*, под ред. В. Ю. Баранова, Физматлит, Москва (2005), т. I, с. 460.
25. V. Yu. Baranov, A. P. Dyadkin, D. D. Malynta, V. A. Kuzmenko, S. V. Pigulsky, V. S. Letokhov, V. B. Laptev, E. A. Ryabov, I. V. Yarovoi, V. B. Zarin, and A. S. Podorashy, Proc. SPIE (Progress in Research and Development of High-Power Industrial CO₂-lasers) **4165**, 314 (2000).
26. <http://www.silex.com.au>.
27. SILEX Process, www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Silex_Process.html.
28. SILEX Uranium Enrichment, SILEX Annual Report 2019, <http://www.silex.com.au>.
29. J. L. Lyman, Report LA-UR-05-3786, Los Alamos Nat. Lab. (2005).
30. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, КЭ **46**, 248 (2016).
31. G. N. Makarov and A. N. Petin, Chem. Phys. Lett. **323**, 345 (2000).
32. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, ЖЭТФ **119**, 5 (2001).
33. G. N. Makarov and A. N. Petin, Chem. Phys. **266**, 125 (2001).
34. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, А. Н. Петин, Опт. и спектр. **91**, 910 (2001).
35. Г. Н. Макаров, С. А. Мочалов, А. Н. Петин, КЭ **31**, 263 (2001).
36. Г. Н. Макаров, УФН **173**, 913 (2003).
37. R. S. McDowell, B. J. Krohn, H. Flicker, and M. C. Vasquez, Spectrochim. Acta A **42**, 351 (1986).
38. G. Baldacchini, S. Marchetti, and V. Montelatici, J. Mol. Spectr. **91**, 80 (1982).
39. W. Fuss, Spectrochim. Acta A **38**, 829 (1982).
40. A. Pietropolli Charmet, P. Stoppa, P. Toninello, A. Baldacci, and S. Giorgiani, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 2491 (2006).
41. M. Snels and G. D'Amico, J. Mol. Spectr. **209**, 1 (2001).
42. D. M. Cox and J. Elliot, Spectr. Lett. **12**, 275 (1979).
43. В. Ю. Баранов, Е. И. Козлова, Ю. А. Колесников, А. А. Котов, в сб. *Изотопы: свойства, получение, применение*, под ред. В. Ю. Баранова, Физматлит, Москва (2005), т. I, с. 474.
44. J. B. Anderson, in *Gasdynamics, Molecular Beams and Low Density Gasdynamics*, ed. by P. P. Wegener, Marcel Dekker, New York (1974).
45. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер, *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*, Наука, Москва (1966).
46. Г. Н. Абрамович, *Прикладная газовая динамика*, ч. 1, Наука, Москва (1991).
47. Е. В. Ступоченко, С. А. Лосев, А. И. Осипов, *Релаксационные процессы в ударных волнах*, Наука, Москва (1965).
48. R. Kadibelban, R. Ahrens-Botzong, and P. Hess, Z. Naturforsch. **37a**, 271 (1982).
49. V. Tosa, R. Bruzzese, C. De Listo, and D. Tescione, Laser Chem. **15**, 47 (1994).
50. M. Drouin, M. Gauthier, R. Pilon, P. A. Hackett, and C. Willis, Chem. Phys. Lett. **60**, 16 (1978).
51. D. S. King and J. C. Stephenson, Chem. Phys. Lett. **66**, 33 (1979).
52. *Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и средство к электрону*, под ред. В. Н. Кондратьева, Наука, Москва (1974).
53. K. Narahari Rao, *In Molecular Spectroscopy: Modern Research*, Vol. 3, Acad. Press, New York (1985), Ch. 3.
54. R. S. Karve, S. K. Sarkar, K. V. S. Rama Rao, and J. P. Mittal, Appl. Phys. B **53**, 108 (1991).

55. В. Н. Mahan, *J. Chem. Phys.* **46**, 98 (1967).
56. J. T. Yardley, in *Introduction to Molecular Energy Transfer*, Acad. Press, New York (1980), p. 130.
57. J. G. McLaughlin, M. Poliakoff, and J. J. Turner, *J. Mol. Struct.* **82**, 51 (1982).
58. В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Е. А. Рябов, М. В. Сотников, *КЭ* **23**, 81 (1996).
59. А. В. Евсеев, А. А. Пурецкий, В. В. Тяхт, *ЖЭТФ* **88**, 60 (1985).
60. S. Kato, S. Satooka, T. Oyama et al., in *Proc. Intern. Symp. Advanced Nuclear Energy Research. Near-Future Chemistry in Nuclear Energy Field*, February 15–16, 1989, Ibaraki, Japan the Institute, Tokyo (1989) p. 53.
61. K. Takeuchi, H. Tashiro, S. Kato et al., *J. Nucl. Sci. Technol.* **26**, 301 (1989).