

# Сильное увеличение эффективности изотопно-селективной лазерной ИК диссоциации молекул в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения за счет использования смеси с резонансно поглощающим газом

Г. Н. Макаров<sup>1)</sup>, А. Н. Петин

Институт спектроскопии РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия

Поступила в редакцию 7 июля 2020 г.

После переработки 7 июля 2020 г.

Принята к публикации 8 июля 2020 г.

Обнаружено сильное увеличение эффективности лазерной изотопно-селективной ИК диссоциации молекул (на примере  $\text{CF}_2\text{HCl}$ ) в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения за счет использования смеси с резонансно поглощающим газом ( $\text{CF}_3\text{Br}$ ). Показано, что выход диссоциации молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}$  сильно (более чем в 5–10 раз) возрастает при их облучении в смеси с молекулами  $\text{CF}_3\text{Br}$  по сравнению со случаем их облучения в чистом газе. Порог диссоциации молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}$  в смеси с молекулами  $\text{CF}_3\text{Br}$  также значительно снижается (от  $\approx 1.5\text{--}2.0$  до  $0.2\text{--}0.3$  Дж/см<sup>2</sup>). Это дает возможность проводить эффективную изотопно-селективную ИК диссоциацию молекул при низких плотностях энергии возбуждения ( $\Phi \leq 1.0\text{--}1.5$  Дж/см<sup>2</sup>), а также повысить селективность процесса. Описан метод и приведены первые результаты. Реализована селективная по отношению к изотопам хлора <sup>35</sup>Cl и <sup>37</sup>Cl диссоциация молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}$  с коэффициентом обогащения  $K_{\text{енг}}(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}) = 0.90 \pm 0.05$  при облучении смеси  $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br} = 1/1$   $\text{CO}_2$ -лазером на линии 9R(30) ( $1084.635$  см<sup>-1</sup>) при плотности энергии  $\Phi \approx 1.3$  Дж/см<sup>2</sup>.

DOI: 10.31857/S1234567820160028

**1. Введение.** В настоящее время проводится много исследований с использованием молекулярных и кластерных пучков по разработке низкоэнергетических методов молекулярного лазерного разделения изотопов (МЛРИ) [1–15]. Основной целью этих исследований является поиск эффективных и экономичных методов разделения изотопов урана, а также других элементов. Метод инфракрасной (ИК) многофотонной диссоциации (МФД) молекул [16] был успешно применен на практике для разделения изотопов углерода с использованием молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}$  [17]. Применение этого метода для разделения изотопов тяжелых элементов сдерживается из-за высокой энергоемкости процесса (для диссоциации молекулы  $\text{UF}_6$  требуется поглощение  $\approx 40\text{--}50$  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.

Как было показано в работах [1, 18], альтернативу низкоэнергетическим методам МЛРИ может составить подход, в котором изотопно-селективная ИК диссоциация молекул проводится в импульсном газодинамически охлажденном молекулярном потоке, взаимодействующем с твердой поверхностью, в том числе в скачке уплотнения (ударной волне), формирующемся перед поверхностью при падении на нее интенсивного молекулярного потока. В этом подходе реализуются новые термодинамические условия для облучаемых молекул в скачке уплотнения, а процессы столкновений возбужденных молекул друг с другом приводят, наряду с радиационным возбуждением, к эффективной диссоциации молекул [1, 18]. Этот подход был предложен и развит в работах [19–22], в которых в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения исследовалась изотопно-селективная лазерная ИК диссоциация молекул  $\text{SF}_6$  [19–21] и  $\text{CF}_3\text{I}$  [22, 23]. Высокие значения выхода продуктов и селективности были получены при относительно низкой плотности энергии возбуждения ( $\Phi \leq 1.5\text{--}2$  Дж/см<sup>2</sup>) [19–23].

В случае молекул  $\text{SF}_6$  и  $\text{CF}_3\text{I}$  изотопные сдвиги в спектрах ИК поглощения возбуждаемых лазером

<sup>1)</sup>e-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

колебаний  $\nu_3$  ( $\text{SF}_6$ ) и  $\nu_1$  ( $\text{CF}_3\text{I}$ ) составляют, соответственно,  $\Delta\nu_{\text{is}} \approx 17 \text{ см}^{-1}$  (относительно изотопов  $^{32}\text{S}$  и  $^{34}\text{S}$ ) [24, 25] и  $\approx 27 \text{ см}^{-1}$  (относительно изотопов  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$ ) [26]. Эти величины значительно превышают ширины полос ИК поглощения молекул в газодинамически охлажденном молекулярном потоке. Принципиально иная ситуация реализуется в случае молекул, имеющих небольшие изотопные сдвиги, когда спектры ИК поглощения разных изотопмеров 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 [16], а именно,  $\text{CF}_2\text{HCl}$  и  $\text{CF}_3\text{Br}$ . Указанные молекулы характеризуются весьма малыми (менее  $0.25 \text{ см}^{-1}$ ) изотопными сдвигами в спектрах ИК поглощения, возбуждаемых  $\text{CO}_2$ -лазером колебаний по отношению к изотопам, соответственно, хлора и брома. Так, изотоп-сдвиг в спектре поглощения колебания  $\nu_3$  ( $\approx 1109 \text{ см}^{-1}$  [27]) молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}$  составляет  $\Delta_{\text{is}} \approx 0.048 \text{ см}^{-1}$  [27], а изотоп-сдвиг в спектре поглощения колебания  $\nu_1$  ( $\approx 1085 \text{ см}^{-1}$  [28]) молекул  $\text{CF}_3\text{Br}$  –  $\Delta_{\text{is}} \approx 0.248 \text{ см}^{-1}$  [28]. 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 изотопмеров  $^{235}\text{UF}_6$  и  $^{238}\text{UF}_6$  изотопический сдвиг в спектрах колебания  $\nu_3$  ( $\approx 627 \text{ см}^{-1}$  [29]) также мал и составляет около  $0.65 \text{ см}^{-1}$  [29].

В исследованиях с молекулами  $\text{CF}_2\text{HCl}$  нами обнаружено сильное увеличение эффективности изотопно-селективной лазерной ИК диссоциации молекул в случае их облучения в смеси с резонансно поглощающими излучение лазера молекулами  $\text{CF}_3\text{Br}$ . Полученные результаты важны, на наш взгляд, как в научном, так и практическом плане, поскольку обнаруженный эффект характерен для любых других молекул, а конкретно молекулы  $\text{CF}_2\text{HCl}$  используются в технологии лазерного разделения изотопов углерода на практике [17]. В данном Письме излагается метод и приведены первые результаты исследований.

Молекула  $\text{CF}_2\text{HCl}$  имеет сравнительно большой изотопический сдвиг по отношению к изотопам углерода ( $\Delta\nu_{\text{is}} \approx 24 \text{ см}^{-1}$  [30]), и поэтому в процессе ИК МФД молекул была реализована довольно высокая селективность ( $\alpha \geq 10^2$  [31]). В то же время эффек-

тивная ИК диссоциация молекул происходит только при довольно высоких плотностях энергии возбуждения ( $\Phi \geq 3\text{--}4 \text{ Дж/см}^2$ ) [31, 32]. Это связано с особенностями энергетического спектра колебательных состояний молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}$  [32] и большим ангармонизмом возбуждаемого колебания  $\nu_3$  молекулы (константа ангармонизма  $X_{33}$  составляет  $\approx -5 \text{ см}^{-1}$  [30]). При многофотонном ИК возбуждении  $\text{CF}_2\text{HCl}$  происходит накопление (“прилипание”) молекул на нижних колебательных уровнях [32]. Это существенно ограничивает выход диссоциации молекул при умеренных плотностях энергии возбуждения. Эффект “прилипания” преодолевается либо в результате возбуждения молекул двух- или многочастотным ИК лазерным излучением, либо за счет использования относительно высоких давлений собственного газа  $\text{CF}_2\text{HCl}$  или буферного газа [32]. В данной работе нами показано, что эффективность ИК МФД молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}$  в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения можно существенно увеличить за счет использования резонансно поглощающих излучение лазера на частоте возбуждения  $\text{CF}_2\text{HCl}$  молекул  $\text{CF}_3\text{Br}$ , что позволило наблюдать также изотопно-селективную диссоциацию молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}$  по отношению к изотопам хлора  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$ .

**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 реализуются [33] условия:  $T_{1,\text{tr}} \leq T_{1,\text{rot}} \leq T_{1,\text{vib}}$ .

В скачке уплотнения [34], формирующемся при взаимодействии импульсного газодинамически охлажденного молекулярного потока с поверхностью, из-за разницы в скоростях поступательной, вращательной и колебательной релаксаций [35], реализуются обратные неравновесные 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  $\text{CF}_3\text{Br}$   $\rho\tau_{V-T} \approx 135 \text{ мкс} \cdot \text{торр}$  [36], для  $\text{CF}_2\text{HCl}$   $\rho\tau_{V-T} \approx 65 \text{ мкс} \cdot \text{торр}$  [37]), 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 время как 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.

**3. Эксперимент и метод.** *Экспериментальная установка.* Схема установки показана на рис. 1. Она включает [15] высоковакуумную камеру с

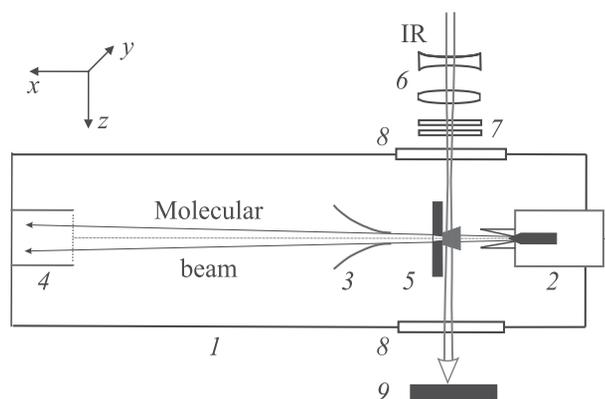


Рис. 1. (Цветной онлайн) Схема экспериментальной установки. 1 – Высоковакуумная камера; 2 – импульсное сопло; 3 – скиммер; 4 – квадрупольный масс-спектрометр; 5 – подложка с усеченной тетраэдрической пирамидой для формирования ударной волны; 6 – цилиндрические линзы; 7 – ослабители; 8 – окна из NaCl; 9 – поглотитель

импульсным источником молекулярного пучка, квадрупольный масс-спектрометр для детектирования частиц пучка и перестраиваемый по частоте импульсный  $\text{CO}_2$ -лазер с энергией в импульсе до 4 Дж для возбуждения молекул. Установка включает также персональный компьютер для управления масс-спектрометром, систему синхронизации лазерного импульса с импульсом молекулярного пучка и систему сбора и обработки данных. Камеры источника молекулярного пучка и квадрупольного масс-спектрометра откачивались турбомолекулярными насосами до давления не более  $10^{-5}$  и  $\sim 10^{-7}$  торр соответственно.

Молекулярный пучок  $\text{CF}_2\text{HCl}$  (или смеси молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br}$ ) генерировался в камере источника пучка 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  $15^\circ$ . Частота повторения импульсов сопла составляла 0.7 Гц, а длительность импульса варьировалась от 390 до 475 мкс (на поло-

вине максимума). Давление газа над соплом составляло от 4.0 до 8.0 атм. Расстояние от выхода сопла до ионизационной камеры масс-спектрометра составляло 350 мм. Камера источника пучка отделялась от ионизационной камеры масс-спектрометра скиммером с диаметром отверстия 1.05 мм, расположенном на расстоянии 150 мм от сопла. ИК лазерное излучение с использованием двух фокусирующих цилиндрических линз с фокусным расстоянием 240 и 180 мм фокусировалось в камеру молекулярного пучка через окно из NaCl. Лазерное излучение пересекало молекулярный пучок под углом около  $90^\circ$ . Размеры лазерного пучка на пересечении с молекулярным пучком составляли  $\sim 8 \times 6 \text{ мм}^2$ . Для резонансного возбуждения колебания  $\nu_3$  молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}$   $\text{CO}_2$ -лазер был настроен на частоту генерации  $1084.635 \text{ см}^{-1}$  (линия излучения 9R(30)).

На расстоянии  $x = 50 \text{ мм}$  от сопла располагалась перпендикулярно направлению молекулярного потока 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) [34] с неоднородными, нестационарными и неравновесными условиями [20, 21]. Характерный размер фронта скачка уплотнения, который по порядку величины равен длине свободного пробега молекул [34], в условиях рассматриваемых экспериментов составлял 5–7 мм [20–22]. 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 образующиеся в результате возбуждения лазером и последующей диссоциации молекул продукты, находящиеся в скачке уплотнения, выходили через конусное отверстие в пластинке, формировали вторичный молекулярный пучок [23] и попадали в ионизатор масс-спектрометра.

*Метод.* При лазерной ИК диссоциации молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}$  образуются радикалы  $\text{CF}_2$  и молекулы HCl. В результате последующей рекомбинации радикалов  $\text{CF}_2$  образуются молекулы  $\text{C}_2\text{F}_4$  [38]. Энергия диссоциации молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}$  составляет  $47.9 \pm 4.0 \text{ ккал/моль}$  [39]. При лазерной ИК диссоциации молекул  $\text{CF}_3\text{Br}$  образуются радикалы  $\text{CF}_3$  и атомы Br, а конечными продуктами диссоциации и последующих химических реакций являются молекулы  $\text{C}_2\text{F}_6$

и  $\text{Br}_2$  [40]. Энергия диссоциации молекул  $\text{CF}_3\text{Br}$  значительно больше, чем у молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}$ . Она составляет  $66.9 \pm 3.0$  ккал/моль [39].

Выходы диссоциации  $\beta_{35}$  и  $\beta_{79}$  молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}$  и  $\text{CF}_3\text{Br}$  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 молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}$ :

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

где  $S_0$  и  $S_L$  – соответственно времяпролетные ионные сигналы  $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^+$  в отсутствие возбуждения молекул и при их возбуждении лазером.  $\Gamma$  – 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  $\text{CF}_2\text{HCl}$  (изотопом  $^{35}\text{Cl}$  по отношению к изотопу  $^{37}\text{Cl}$ ) определялся как отношение концентраций изотопов  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$  в остаточном после облучения газе  $\text{CF}_2\text{HCl}$  к аналогичному отношению концентраций изотопов хлора в исходном (природном) газе  $\text{CF}_2\text{HCl}$  на основе соотношения:

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

Отношение концентраций изотопов хлора в облученном газе  $\text{CF}_2\text{HCl}$  при каждой фиксированной плотности энергии возбуждения определялось в результате усреднения пяти измеренных масс-спектров.

**4. Результаты и их обсуждение.** На рисунке 2 показана временная зависимость (времяпролетный спектр) ионного сигнала  $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^+$  без облучения молекул в ударной волне (1) и при их облучении лазерным импульсом на линии 9R(30) (на частоте  $1084.635 \text{ см}^{-1}$ ) при плотности энергии возбуждающего излучения  $2.2 \text{ Дж/см}^2$  (2). Для формирования молекулярного потока использовалась смесь  $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br}$  при соотношении давлений 1/1 и суммарном давлении газа над соплом  $8.0 \text{ атм}$ . Видно, что при облучении молекул во временной зависимости молекулярного ионного сигнала  $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^+$  “выжигается” провал. Глубина провала, равная выходу диссоциации молекул  $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}$ , зависит от плотно-

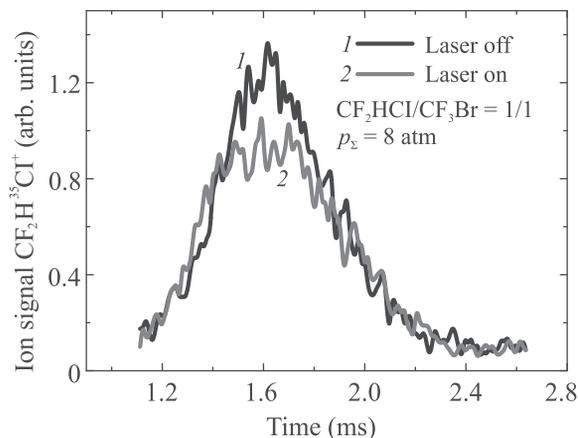


Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимости величины ионных сигналов  $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^+$  от времени без облучения молекул в скачке уплотнения (1) и в случае их облучения  $\text{CO}_2$ -лазером на линии 9R(30) (на частоте  $1084.635 \text{ см}^{-1}$ ) при плотности энергии  $2.2 \text{ Дж/см}^2$  (2). Давление смеси  $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br} = 1/1$  над соплом  $8 \text{ атм}$ . Длительность импульса открывания сопла –  $475 \text{ мкс}$

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

На рисунке 3 приведены зависимости выхода диссоциации  $\beta_{35}$  молекул  $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}$  от плотности энергии  $\Phi$  возбуждающего лазерного излучения, которые измерялись по величине молекулярного ионного сигнала  $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^+$  при возбуждении молекул в ударной волне в двух различных случаях. В первом случае (1) ударная волна формировалась молекулярным потоком чистого газа  $\text{CF}_2\text{HCl}$ , а во втором случае (2) – молекулярным потоком смеси газов  $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br} = 1/1$ . В обоих случаях общее давление газа над соплом составляло  $4.0 \text{ атм}$ . Видно, что в широком диапазоне плотностей энергии ( $\Phi = 0.2\text{--}3.0 \text{ Дж/см}^2$ ) выход диссоциации молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}$  намного больше, когда они возбуждаются в смеси с молекулами  $\text{CF}_3\text{Br}$ , чем при возбуждении чистого  $\text{CF}_2\text{HCl}$ . Например, при плотности энергии возбуждения  $\approx 2 \text{ Дж/см}^2$  выход диссоциации молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}$  при облучении в смеси с молекулами  $\text{CF}_3\text{Br}$  примерно в 4–5 раз больше, чем в случае облучения чистого газа  $\text{CF}_2\text{HCl}$ . Эта разница еще больше при плотностях энергии менее  $1 \text{ Дж/см}^2$ . Увеличение выхода диссоциации молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}$  в смеси с  $\text{CF}_3\text{Br}$  обусловлено [41] эффективной передачей им колебательной энергии за счет дальнедействующего дипольно-дипольного взаимодействия от молекул  $\text{CF}_3\text{Br}$ , возбужденных лазером.

При облучении молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}$  в смеси с молекулами  $\text{CF}_3\text{Br}$  значительно (примерно в 3–5 раз) умень-

шается также порог их диссоциации (см. рис. 3). Это позволяет проводить эффективную изотопно-

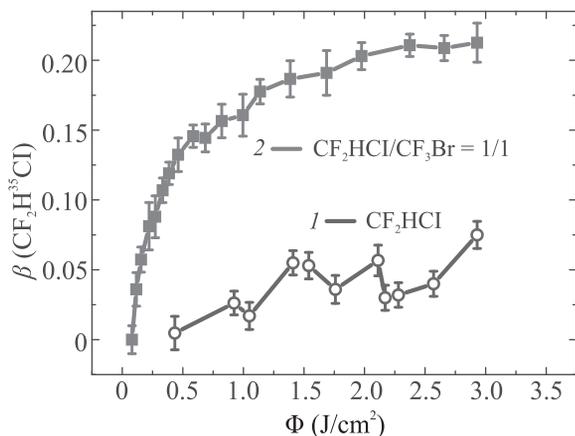


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимости выхода диссоциации молекул  $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}$  от плотности энергии лазерного излучения в случае облучения молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}$  в ударной волне в чистом газе (1) и в случае их облучения в смеси  $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br} = 1/1$  (2). Молекулы возбуждались на линии 9R(30) лазера. В обоих случаях давление газа над соплом 4 атм. Длительность импульса открывания сопла – 410 мкс

селективную диссоциацию молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}$  при низких плотностях энергии возбуждения и тем самым повысить селективность процесса [31]. Благодаря столкновениям и обмену энергией с молекулами  $\text{CF}_2\text{HCl}$ , молекулы  $\text{CF}_3\text{Br}$  устраняют эффект “прилипания” молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}$  на нижних колебательных уровнях и способствуют их более эффективному возбуждению вплоть до границы диссоциации.

Поскольку энергия диссоциации молекул  $\text{CF}_3\text{Br}$  намного больше, чем у молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}$ , при облучении смеси  $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br}$  диссоциация молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}$  происходит при значительно более низкой колебательной энергии смеси, т.е. при более низкой плотности энергии возбуждения, чем диссоциация молекул  $\text{CF}_3\text{Br}$ . В результате при небольших плотностях энергии возбуждения реализуются условия, когда молекулы  $\text{CF}_2\text{HCl}$  будут эффективно диссоциировать, в то время как молекулы  $\text{CF}_3\text{Br}$  не будут подвергаться диссоциации.

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

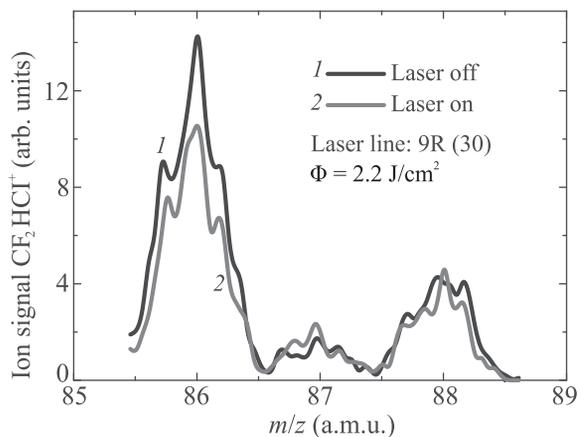


Рис. 4. (Цветной онлайн) Масс-спектры молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}$  ( $m/z = 86, 87, 88$ ) до облучения (1) и после облучения смеси  $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br} = 1/1$  в ударной волне (2). Молекулы возбуждались на линии 9R(30) лазера при плотности энергии  $2.2 \text{ Дж/см}^2$ .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

молекул  $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}$  по сравнению с диссоциацией молекул  $\text{CF}_2\text{H}^{37}\text{Cl}$ .

На рисунке 5 приведена зависимость коэффициента обогащения  $K_{\text{enr}}(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl})$  в остаточном

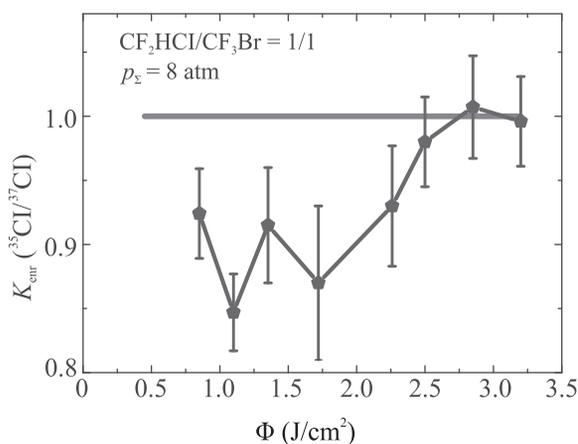


Рис. 5. (Цветной онлайн) Зависимость коэффициента обогащения  $K_{\text{enr}}(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl})$  в остаточном газе  $\text{CF}_2\text{HCl}$  от плотности энергии возбуждающего излучения в случае облучения смеси молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br} = 1/1$  в скачке уплотнения на линии 9R(30) лазера (на частоте  $1084.635 \text{ см}^{-1}$ ). Давление газа над соплом 8 атм. Длительность импульса открывания сопла – 475 мкс

газе  $\text{CF}_2\text{HCl}$  от плотности энергии возбуждающего излучения в случае облучения смеси  $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br} = 1/1$  на линии 9R(30) лазера (на частоте  $1084.635 \text{ см}^{-1}$ ). Из рисунка 5 следует, что селективная диссоциация молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}$

реализуется только при низких плотностях энергии возбуждения ( $\Phi \leq 1\text{--}2.0$  Дж/см<sup>2</sup>). Следовательно, селективная диссоциация молекул CF<sub>2</sub>HCl возможна только в смеси с молекулами CF<sub>3</sub>Br, поскольку при столь низких плотностях энергии возбуждения диссоциация молекул CF<sub>2</sub>HCl в чистом газе практически не происходит (см. рис. 3). При высоких плотностях энергии возбуждения селективная диссоциация молекул CF<sub>2</sub>HCl, как и молекул CF<sub>3</sub>Br, имеющих небольшие изотопические сдвиги в спектрах ИК поглощения, не реализуется [15] из-за динамического поперечного уширения возбуждаемых переходов молекул (частоты Раби).

Сделанные нами оценки [15] показывают, что концентрации молекул CF<sub>2</sub>HCl в падающем потоке и ударной волне в условиях наших экспериментов (давление газа над соплом 4.2 атм, длительность импульса открывания сопла 410 мкс, число молекул, выходящих из сопла за импульс,  $\approx 1.7 \times 10^{17}$ ) составляют  $\approx 5.2 \times 10^{15}$  см<sup>-3</sup> и  $\approx 6.3 \times 10^{16}$  см<sup>-3</sup> соответственно.

Результаты, представленные на рис. 3–5, показывают, что благодаря совместному действию радиационного и столкновительного механизмов возбуждения резонансно поглощающих молекул обоих типов, которые имеют место при их облучении в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения [20, 21], можно существенно увеличить как выход диссоциации молекул, так и формирование продуктов. Это дает возможность проводить ИК диссоциацию молекул при значительно более низких плотностях энергии возбуждения и повысить селективность процесса диссоциации.

**5. Заключение.** В работе продемонстрировано сильное увеличение эффективности индуцированной ИК лазером изотопно-селективной диссоциации молекул (на примере CF<sub>2</sub>HCl) в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения за счет использования смеси с резонансно поглощающим газом (CF<sub>3</sub>Br). Установлено, что выход диссоциации молекул CF<sub>2</sub>HCl сильно (более, чем в 5–10 раз) увеличивается при их облучении в смеси с молекулами CF<sub>3</sub>Br по сравнению со случаем их облучения в чистом газе CF<sub>2</sub>HCl. Показано, что порог диссоциации молекул CF<sub>2</sub>HCl в смеси с молекулами CF<sub>3</sub>Br также значительно снижается (примерно от 1.5–2.0 Дж/см<sup>2</sup> до 0.2–0.3 Дж/см<sup>2</sup>). Наблюдена селективная по изотопам хлора <sup>35</sup>Cl и <sup>37</sup>Cl диссоциация молекул CF<sub>2</sub>HCl с коэффициентом обогащения в остаточном газе  $K_{\text{enr}}(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}) = 0.90 \pm 0.05$ . Полученные результаты дают основание полагать, что обнаруженный эффект распространяется также и на

другие молекулы, что особенно важно при селективной лазерной ИК диссоциации молекул, имеющих небольшие изотопные сдвиги в спектрах ИК поглощения.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант # 18-02-00242).

1. Г. Н. Макаров, УФН **185**, 717 (2015).
2. J. W. Eerkens and J. Kim, *AIChE Journal* **56**(9), 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. K. A. Lyakhov and H. J. Lee, *J. Laser Appl.* **27**(2), 022008 (2015).
6. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, ЖЭТФ **152**, 627 (2017).
7. Г. Н. Макаров, УФН **188**, 689 (2018).
8. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, *Квантовая электроника* **48**, 157 (2018).
9. В. М. Апатин, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, А. Н. Петин, Е. А. Рябов, ЖЭТФ **154**, 287 (2018).
10. V. N. Likhman, G. N. Makarov, A. L. Malinovskii, A. N. Petin, D. G. Poydashev, and E. A. Ryabov, *Laser Phys.* **28**, 105703 (2018).
11. Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, А. Н. Петин, *Квантовая электроника* **48**, 667 (2018).
12. В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Д. Г. Пойдашев, Е. А. Рябов, ЖЭТФ **155**, 216 (2019).
13. А. Н. Петин, Г. Н. Макаров, *Квантовая электроника* **49**, 593 (2019).
14. Г. Н. Макаров, УФН **190**, 264 (2020).
15. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Письма в ЖЭТФ **111**, 361 (2020).
16. 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).
17. В. Ю. Баранов, А. П. Дядькин, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, *Лазерное разделение изотопов углерода*, в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение*, под ред. В. Ю. Баранова, Физматлит, М. (2005), т. I, с. 460.
18. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *Квантовая электроника* **46**, 248 (2016).
19. G. N. Makarov and A. N. Petin, *Chem. Phys. Lett.* **323**, 345 (2000).
20. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, ЖЭТФ **119**, 5 (2001).
21. G. N. Makarov and A. N. Petin, *Chem. Phys.* **266**, 125 (2001).
22. Г. Н. Макаров, С. А. Мочалов, А. Н. Петин, *Квантовая электроника* **31**, 263 (2001).

23. Г. Н. Макаров, УФН **173**, 913 (2003).
24. R. S. McDowell, B. J. Krohn, H. Flicker, and M. C. Vasquez, Spectrochim. Acta **42A**, 351 (1986).
25. G. Baldacchini, S. Marchetti, and V. Montelatici, J. Mol. Spectrosc. **91**, 80 (1982).
26. W. Fuss, Spectrochim. Acta A **38**, 829 (1982).
27. M. Snels and G. D'Amico, J. Mol. Spectrosc. **209**, 1 (2001).
28. A. Pietropolli Charmet, P. Stoppa, P. Toninello, A. Baldacci, and S. Giorgiani, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 2491 (2006).
29. D. M. Cox and J. Elliot, Spectrosc. Lett. **12**, 275 (1979).
30. J. G. McLaughlin, M. Poliakoff, and J. J. Turner, J. Mol. Struct. **82**, 51 (1982).
31. В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Е. А. Рябов, М. В. Сотников, Квантовая электроника **23**, 81 (1996).
32. А. В. Евсеев, А. А. Пурецкий, В. В. Тяхт, ЖЭТФ **88**, 60 (1985).
33. J. B. Anderson, *Molecular beams from nozzle sources*, in *Gasdynamics, Molecular Beams and Low Density Gasdynamics*, ed. by P. P. Wegener, Marcel Dekker, N.Y. (1974).
34. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер, *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*, Наука, М. (1966).
35. Е. В. Ступоченко, С. А. Лосев, А. И. Осипов, *Релаксационные процессы в ударных волнах*, Наука, М. (1965).
36. R. Kadibelban, R. Ahrensbotzong, and P. Hess, Z. Naturforsch. **37a**, 271 (1982).
37. V. Tosa, R. Bruzzese, C. De Listo, and D. Tescione, Laser Chem. **15**, 47 (1994).
38. D. S. King and J. C. Stephenson, Chem. Phys. Lett. **66**, 33 (1979).
39. *Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и средство к электрону*, ред. В. Н. Кондратьев, Наука, М. (1974).
40. M. Drouin, M. Gauthier, R. Pilon, P. A. Hackett, and C. Willis, Chem. Phys. Lett. **60**, 16 (1978).
41. R. S. Karve, S. K. Sarkar, K. V. S. Rama Rao, and J. P. Mittal, Appl. Phys. B **53**, 108 (1991).