

02;03;07;12

## **Селективная ИК многофотонная диссоциация молекул $\text{CF}_3\text{I}$ в импульсном газодинамическом потоке. Зависимость фактора обогащения в продукте $\text{C}_2\text{F}_6$ изотопом $^{13}\text{C}$ от концентрации молекул в потоке**

© Г.Н. Макаров

Институт спектроскопии РАН, Троицк

Поступило в Редакцию 17 июня 1998 г.

Исследовалась изотопически-селективная ИК многофотонная диссоциация молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  в импульсном газодинамическом потоке. Обнаружена сильная зависимость коэффициента обогащения в продукте  $\text{C}_2\text{F}_6$  изотопом  $^{13}\text{C}$  от концентрации молекул в потоке. Обсуждаются причины наблюдаемого результата.

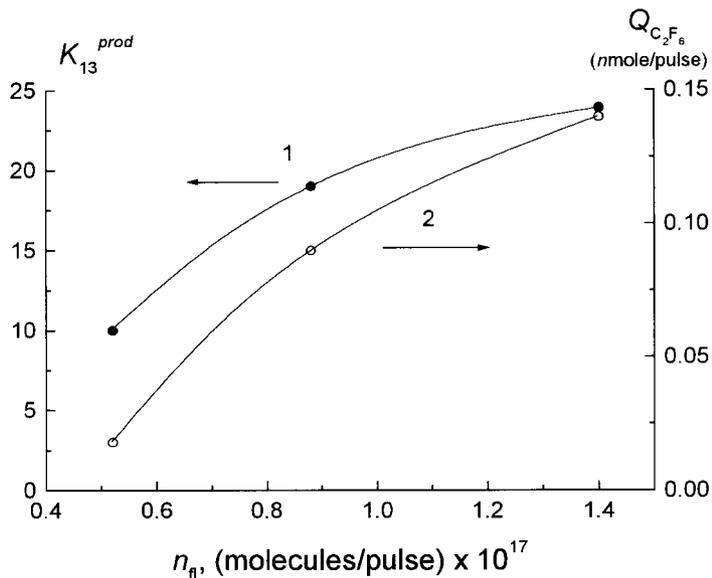
При лазерном разделении изотопов тяжелых элементов (U, Os, W, . . .) методом ИК многофотонной диссоциации (МФД) молекул ( $\text{UF}_6$ ,  $\text{OsO}_4$ ,  $\text{WF}_6$ , . . .) [1] высокую селективность можно получить только в условиях глубокого охлаждения молекул в газодинамических струях или потоках [2,3]. Это связано с малой величиной изотоп-сдвига в спектрах ИК поглощения указанных молекул ( $\Delta\nu_{is} \leq 1 \text{ cm}^{-1}$ ). Однако при использовании газодинамических струй и потоков возникают большие проблемы, связанные со сбором продуктов. С целью понять процессы, которые имеют место при ИК МФД молекул в газодинамических струях и потоках, и отработать метод получения и эффективного сбора обогащенных целевым изотопом продуктов, в [4,5] нами исследовалась диссоциация  $\text{CF}_3\text{I}$  в импульсном потоке. Эта молекула была выбрана в связи с тем, что процессы ИК многофотонного возбуждения и диссоциации  $\text{CF}_3\text{I}$  довольно хорошо изучены [6–10], в том числе в молекулярном пучке [11], и при ее диссоциации образуются устойчивые продукты ( $\text{C}_2\text{F}_6$  и  $\text{I}_2$ ). Первоначально она рассматривалась как исходное вещество для крупномасштабного лазерного разделения изотопов

углерода [12]. В [4] разработан подход, который позволяет получать высокообогащенный остаточный газ в одном цикле облучения, а в [5] была изучена возможность получения обогащенных целевым изотопом продуктов ( $C_2F_6$  и  $COF_2$ ). В [5] было показано, что выход  $C_2F_6$  резко падает при уменьшении концентрации молекул  $CF_3I$  в потоке, что связано с потерей радикалов  $CF_3$  на стенках камеры, в которой формируется молекулярный поток. Чтобы уменьшить потери радикалов, было предложено использовать в камере буферный (акцепторный) газ при давлении 3–5 мТорг. Это позволило значительно увеличить выход продуктов, в особенности в случае использования в камере акцептора радикалов — кислорода. Однако влияние концентрационных эффектов на коэффициент обогащения в продуктах в [5] не исследовалось. Вместе с тем коэффициент обогащения является, наряду с величиной выхода целевого продукта, важным параметром разделительного процесса [13]. В данной работе изучено влияние концентрации молекул  $CF_3I$  в потоке на коэффициент обогащения в продукте  $C_2F_6$  изотопом  $^{13}C$ .

Экспериментальная установка, методика измерений, процедура сбора продуктов и остаточного газа и их анализ подробно описаны в [4,5]. Кратко, в экспериментах использовалось импульсное сопло типа "токовая петля" [14,15] с длительностью импульса открывания сопла  $\tau_{nozzle} \cong 150 \mu s$  (по полувысоте). Вакуумная камера, в которой формировался молекулярный поток, имела объем  $V_{ch} \cong 20 l$ . Она откачивалась до давления  $\cong 10^{-5}$  Торг турбомолекулярным насосом. Поток формировался с помощью двух тонких ( $100 \mu m$ ) металлических полосок, прикрепленных к стенке сопла. Молекулы возбуждались импульсом ТЕА  $CO_2$ -лазера. Во время облучения молекул в потоке основной канал откачки вакуумной камеры закрывался. Образующиеся продукты и остаточный после облучения газ  $CF_3I$  собирались в криогенную ловушку, подсоединенную к камере. После окончания цикла облучения газ из ловушки собирался в оптическую кювету для ИК и масс-анализа.

Исследовалась зависимость коэффициента обогащения в  $C_2F_6$  изотопом  $^{13}C$ ,  $K_{13}^{prod}$  от полного числа молекул в потоке  $n_{fl}$ , а также от времени задержки  $t_{del}$  между импульсом сопла и возбуждающим лазерным импульсом. Коэффициент обогащения определялся как

$$K_{13}^{prod} = (2I_{121} + I_{120}) / (I_{120} + 2I_{119}) \xi, \quad (1)$$

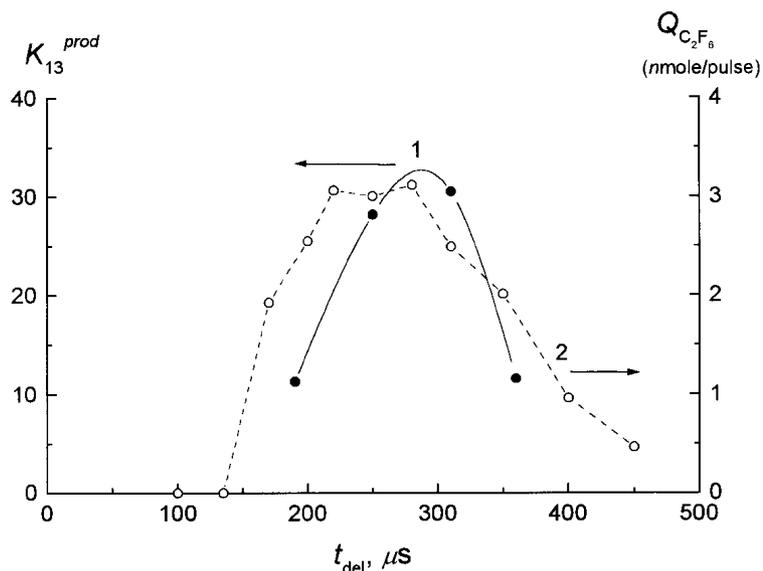


**Рис. 1.** Зависимости коэффициента обогащения в  $C_2F_6$  изотопом  $^{13}C$  (1) и выхода  $C_2F_6$  (2) от полного числа молекул  $CF_3I$  в потоке  $n_{fl}$ . Молекулы облучались на частоте  $1043.16\text{ cm}^{-1}$  (линия 9Р (24) лазера) при плотности энергии  $\Phi = 1.6\text{ J/cm}^2$ . Время задержки между импульсом сопла и возбуждающим лазерным импульсом  $t_{del} = 250\text{ }\mu\text{s}$ .

где  $I_{121}$ ,  $I_{120}$  и  $I_{119}$  — интенсивности масс-пиков иона  $C_2F_5^+$ , а  $\xi = ^{13}C/^{12}C \cong 0.011$  — отношение процентного содержания изотопов углерода в исходном газе  $CF_3I$ . Число молекул в потоке  $n_{fl}$  определялось по приращению давления  $\Delta p$  в вакуумной камере за  $n$  импульсов сопла, произведенных при закрытой откачке:

$$n_{fl} = (p_{fin} - p_{in})V_{ch}/nkT = \Delta p V_{ch}/nkT \quad (Y \cong 300\text{ K}), \quad (2)$$

а также по ИК спектру поглощения молекул  $CF_3I$ , собранных из вакуумной кеамеры в оптическую кювету после  $n$  импульсов сопла. Поскольку импульсный поток был ограничен в пространстве и имел фиксированный объем ( $V_{fl} \cong 50\text{ cm}^3$ ) [5], изменение как  $n_{fl}$ , так и  $t_{del}$



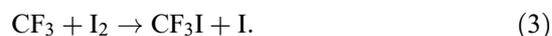
**Рис. 2.** Зависимость коэффициента обогащения в  $C_2F_6$  изотопом  $^{13}C$  от времени задержки  $t_{del}$  между импульсом сопла и возбуждающим лазерным импульсом (1). Молекулы  $CF_3I$  облучались на частоте  $1043.16\text{ cm}^{-1}$  (линия 9Р (24) лазера) при плотности энергии  $\Phi = 1.6\text{ J/cm}^2$  и давлении  $CF_3I$  над соплом 2 Bar. Для сравнения показана также зависимость выхода  $C_2F_6$  от  $t_{del}$  (2), полученная в случае облучения молекул на частоте  $1071.9\text{ cm}^{-1}$  (линия 9Р (10) лазера) при плотности энергии  $\Phi = 3\text{ J/cm}^2$  и давлении  $CF_3I$  над соплом 4 Bar.

приводило к изменению концентрации облучаемых молекул в потоке, а следовательно, и концентрации образующихся радикалов  $CF_3$ .

На рис. 1 приведена зависимость  $K_{13}^{prod}(n_{fl})$ . Молекулы облучались на частоте  $1043.16\text{ cm}^{-1}$  (линия 9Р(24) лазера), резонансной с колебанием  $\nu_1^{13}CF_3I$  [16]. Именно на этой частоте наблюдался [5] максимальный коэффициент обогащения в продукте  $C_2F_6$ . Показана также зависимость выхода  $C_2F_6$  от  $n_{fl}$ ,  $Q_{C_2F_6}(n_{fl})$ . Видно, что с уменьшением  $n_{fl}$  уменьшается не только выход, но и  $K_{13}^{prod}$ . Так, при уменьшении  $n_{fl}$  от  $\cong 1.4 \cdot 10^{17}$  molecules/pulse до  $\cong 5.2 \cdot 10^{16}$  molecules/pulse.  $K_{13}^{prod}$  уменьшается от  $\cong 25$  до  $\cong 10$ . На рис. 2 показана зависимость

$K_{13}^{prod}(t_{del})$ . Для сравнения показана также зависимость  $Q_{C_2F_6}(t_{del})$ , полученная в случае возбуждения молекул  $^{12}CF_3I$  на частоте  $1071.9\text{ cm}^{-1}$  (линия 9R(10) лазера) [5], которая характеризует временную эволюцию интенсивности молекулярного потока. Видно, что  $K_{13}^{prod}$  довольно сильно уменьшается как при увеличении, так и при уменьшении  $t_{del}$  относительно величины  $t_{del} \cong 280\ \mu\text{s}$ , при которой облучалась наиболее интенсивная часть молекулярного потока. Таким образом, этот результат еще раз подтверждает, что  $K_{13}^{prod}$  сильно уменьшается с уменьшением концентрации образующихся радикалов  $CF_3$  в потоке.

Основной причиной уменьшения  $K_{13}^{prod}$  с уменьшением концентрации облучаемых молекул  $CF_3I$  в потоке является, на наш взгляд, потеря радикалов  $CF_3$  на стенках камеры. Возможным механизмом потери радикалов является реакция:



Как было показано в [5], с уменьшением концентрации образующихся радикалов  $CF_3$  все большая их относительная доля теряется на стенках, не образуя  $C_2F_6$ . Поскольку величина селективности диссоциации в данных экспериментах была меньше отношения содержаний изотопов  $^{12}C$  и  $^{13}C$  в исходном газе  $CF_3I$  ( $\alpha_{13} < ^{12}C/^{13}C$ ), то количество образующихся радикалов  $^{13}CF_3$  было всегда меньше количества радикалов  $^{12}CF_3$  и, следовательно, относительно большая часть именно радикалов  $^{13}CF_3$  терялась на стенках. Это и приводило к уменьшению  $K_{13}^{prod}$  с уменьшением концентрации облучаемых молекул в потоке.

Итак, в работе показано, что коэффициент обогащения в  $C_2F_6$  изотопом  $^{13}C$ ,  $K_{13}^{prod}$  резко падает при уменьшении концентрации молекул  $CF_3I$  в потоке. Уменьшение  $K_{13}^{prod}$  связано с потерей радикалов  $CF_3$  на стенках камеры, в которой формируется молекулярный поток. Следовательно, для получения обогащенных изотопом  $^{13}C$  продуктов необходимо реализовать сравнительно высокую концентрацию радикалов  $^{13}CF_3$  в потоке ( $N \geq 10^{13}\text{ cm}^{-3}$ ) и/или использовать акцептор радикалов (например,  $O_2$ ) в камере.

Автор выражает благодарность В.Н. Лохману, Д.Е. Малиновскому и Д.Д. Огурку за техническую помощь. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 96-02-16421-а.

## Список литературы

- [1] *Bagrashvili V.N., Letokhov V.S., Makarov A.A., Ryabov E.A.* Multiple photon infrared laser photophysics and photochemistry. N.Y.: Gordon and Breach. Harwood Acad. Publ. XII. 512 p.
- [2] *Anderson J.B.* // in Gasdynamics. (Molecular Beams and Low Density Gas Dynamics/Ed. by P.P. Wegener). Marcel Dekker, New York, 1974. V. 4. P. 1–91.
- [3] *Makarov G.N., Ronander E., Van Heerden S.P., Gouws M., Van der Merwe K.* // Appl. Phys. 1997. V. B65. N 4–5. P. 583–587.
- [4] *Макаров Г.Н., Малиновский Д.Е., Огурок Д.Д.* // ЖТФ (в печати).
- [5] *Макаров Г.Н., Лохман В.Н., Малиновский Д.Е., Огурок Д.Д.* // Квантовая электроника. 1998. Т. 25. № 6.
- [6] *Bittenson S., Houston P.L.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. N 11. P. 4819–4824.
- [7] *Drouin M., Gauthier M., Pilson R., Hackett P.* // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 60. P. 16–18.
- [8] *Gauthier M., Hackett P.A., Willis C.* // Chem. Phys. 1980. V. 45. N 1. P. 39–46.
- [9] *Bagrashvili V.N., Doljikov V.S., Letokhov V.S., Ryabov E.A.* // Appl. Phys. 1979. V. 20. N 3. P. 231–235.
- [10] *Баграшвили В.Н., Должиков В.С., Летохов В.С., Макаров А.А., Рябов Е.А., Тяхт В.В.* // ЖЭТФ. 1979. Т. 77. В. 6(12). С. 2238–2253.
- [11] *Апатин В.М., Макаров Г.Н.* // Квантовая электроника. 1983. Т. 10. В. 7. С. 1435–1441.
- [12] *Абдушелишвили Г.И., Авотков О.Н., Баграшвили В.Н.* и др. // Квантовая электроника. 1982. Т. 9. В. 4. С. 743–759.
- [13] *Лохман В.Н., Макаров Г.Н., Рябов Е.А., Сотников М.В.* // Квантовая электроника. 1995. Т. 22. В. 6. С. 633–640.
- [14] *Димов Г.И.* // ПТЭ. 1968. В. 5. С. 168–171.
- [15] *Gentry W.R., Giese C.F.* // Rev. Sci. Instrum. 1978. V. 49. N 5. P. 595–600.
- [16] *Fuss W.* // Spectrochimica Acta. 1982. V. 38A. N 8. P. 829–840.