

02;03;07;12

Селективная инфракрасная многофотонная диссоциация молекул в импульсном газодинамическом потоке малой протяженности

© Г.Н. Макаров, Д.Е. Малиновский, Д.Д. Огурок

Институт спектроскопии РАН,
142092 Троицк, Московская обл., Россия

(Поступило в Редакцию 28 октября 1997 г.)

Приведены результаты исследования изотопически-селективной ИК многофотонной диссоциации молекул (на примере CF_3I) в импульсном газодинамическом потоке малой протяженности (длина потока в пространстве $\Delta x_{\text{fl}} \leq 1 \text{ см}$) в условиях, когда весь поток подвергался облучению высокоинтенсивным ИК лазерным излучением. Использование потока малой протяженности позволяет достигать высоких значений выхода диссоциации резонансно возбуждаемых молекул во всем объеме потока и за счет этого получать высокообогащенный остаточный газ в одном цикле облучения. Описанным методом получено примерно 400-кратное обогащение остаточного газа изотопом ^{13}C при облучении импульсного молекулярного потока CF_3I естественного изотопического состава всего одним лазерным импульсом. При этом был достигнут практически равный единице выход диссоциации, а селективность составила $\alpha \geq 10$.

Введение

При разделении изотопов методом ИК многофотонной диссоциации (МФД) молекул актуальной является проблема повышения изотопической селективности процесса диссоциации, в особенности в случае разделения изотопов в молекулах с малым изотоп-сдвигом (например, OsO_4 , UF_6 , ...).

Эффективным способом повышения селективности диссоциации является охлаждение газа в газодинамических струях или потоках [1–3]. Однако при этом возникают проблемы, связанные со сбором образующихся продуктов. Из-за высокой химической активности радикалов, образующихся при диссоциации молекул, и малой их концентрации в условиях газодинамической струи трудно реализовать получение и эффективный сбор продуктов диссоциации и последующих химических реакций. Реакции на стенках могут превалировать и существенно изменить кинетику и каналы образования продуктов. Кроме того, в случае диссоциации молекул с малым изотоп-сдвигом достигаемые селективности, как правило, невелики ($\alpha \leq 2-5$). В результате невозможно получить высокообогащенный продукт в одном цикле облучения исходного газа. Поэтому во многих случаях целесообразно "выжигать" нецелевой компонент в исходной смеси и обогащать целевым изотопом остаточный газ.

Однако в случае использования газодинамических струй или потоков высокий коэффициент обогащения в остаточном газе получить невозможно, если не реализован процесс циркуляции газа с целю его многократного облучения. Из-за сравнительно малой скважности лазерных импульсов в одном цикле можно облучить лишь незначительную часть η молекул в потоке, определяемую соотношением

$$\eta = \frac{\Delta x_L f}{v_x}, \quad (1)$$

где Δx_L — размер лазерного пучка в направлении оси x , f — частота следования лазерных импульсов, v_x — средняя скорость потока.

Здесь мы полагаем, что лазерный луч направлен перпендикулярно оси x , а поток в направлении осей y и z ограничен и полностью облучается лазерным излучением.

При использовании для разделения изотопов мощных импульсно-периодических CO_2 лазеров [4] можно реализовать параметры $\Delta x_L \approx 1 \text{ см}$ и $f \approx 500 \text{ Нз}$. При характерной средней скорости молекулярного потока $v_x \approx 5 \cdot 10^4 \text{ см/с}$ доля облучаемых молекул составит величину $\eta \approx 10^{-2}$ (здесь мы приняли, что длительность импульса TEA CO_2 лазера $\tau_p \leq 1 \mu\text{с} \ll \Delta x_L/v_x$, поэтому за время лазерного импульса положение потока в пространстве практически не изменяется). Если выход диссоциации составляет величину $\beta \approx 0.2$, то доля продиссоциировавших молекул в потоке за время облучения составит величину $\eta_\beta \approx \eta\beta \approx 2 \cdot 10^{-3}$. Следовательно, за один цикл облучения коэффициент обогащения в остаточном газе будет ничтожно малым.

В этом отношении ситуация лучше в случае использования импульсных молекулярных потоков. При характерной длительности импульса открывания сопла $\tau_{\text{noz}} \approx 200 \mu\text{с}$ молекулярный поток будет иметь в пространстве протяженность $\Delta x_{\text{fl}} \approx v_x \tau_{\text{noz}} \approx 10 \text{ см}$. В этом случае одним лазерным импульсом можно облучить $\eta = \Delta x_L/\Delta x_{\text{fl}} \approx 0.1$ часть молекул в потоке. При $\beta \approx 0.2$ получим $\eta_\beta \approx 2 \cdot 10^{-2}$. Однако это тоже сравнительно малая доля, и, следовательно, коэффициент обогащения в остаточном газе будет также небольшим.

Принципиально иная ситуация реализуется в случае использования импульсного молекулярного потока малой протяженности ($\Delta x_{\text{fl}} \leq 1 \text{ см}$), который может получить с помощью сопла с малым временем открывания ($\tau_{\text{noz}} \leq 20 \mu\text{с}$). В этом случае весь поток можно облучить высокоинтенсивным ИК лазерным излучением. Коэффи-

циент обогащения в остаточном газе будет определяться при этом главным образом выходом диссоциации резонансно возбуждаемых молекул. При выходе диссоциации $\beta \approx 1$ даже при умеренной селективности $\alpha \geq 3$ можно получить высокообогащенный остаточный газ в результате облучения смеси изотопомеров всего одним лазерным импульсом. Поскольку при охлаждении в газодинамическом потоке спектры поглощения молекул значительно сужаются [3], то даже при больших плотностях энергии лазерного излучения можно получить сравнительно высокую селективность $\alpha \geq 5-10$ и тем самым ограничить расход целевого изотопического компонента. Именно такой подход развит в данной работе.

Выбор объекта исследования

Молекула CF_3I была выбрана в качестве объекта исследования по следующим соображениям. Она имеет довольно низкую энергию диссоциации ($\approx 2.3 \text{ eV}$ [5]) и эффективно диссоциирует при умеренных плотностях потока энергии лазерного излучения $\Phi \leq 4 \text{ J/cm}^2$ [6–9]. Поэтому для нее легко реализовать условия, при которых достигается практически равный единице выход диссоциации. При ее диссоциации образуются устойчивые продукты (C_2F_6 и I_2). Довольно хорошо изучены процессы ИК многофотонного возбуждения и диссоциации CF_3I [6–10], в том числе в молекулярном пучке [11]. Первоначально молекула CF_3I рассматривалась как исходное вещество для крупномасштабного лазерного разделения изотопов углерода [12]. Хорошо изучены также ИК спектры поглощения изотопомеров $^{12}\text{CF}_3\text{I}$ и $^{13}\text{CF}_3\text{I}$ и измерены изотоп-сдвиги в этих спектрах [13], что облегчает выбор частот при диссоциации молекул.

Связь между параметрами элементарного акта разделения в условиях данного эксперимента

В условиях, когда весь молекулярный поток облучается лазерным излучением, концентрации молекул в двухкомпонентной смеси после воздействия лазерным импульсом будут равны

$$N_1 = N_{10}(1 - \beta_1), \quad N_2 = N_{20}(1 - \beta_2), \quad (2), (3)$$

где N_{10} и N_{20} — концентрации изотопических молекул в исходной смеси, β_1 и β_2 — выходы диссоциации этих молекул соответственно.

Пусть лазерное излучение настроено в резонанс с молекулярными колебаниями таким образом, что преимущественно диссоциируют молекулы, обозначенные индексом 1, т.е. $\beta_1 > \beta_2$. Селективность диссоциации определим как обычно

$$\alpha = \beta_1/\beta_2. \quad (4)$$

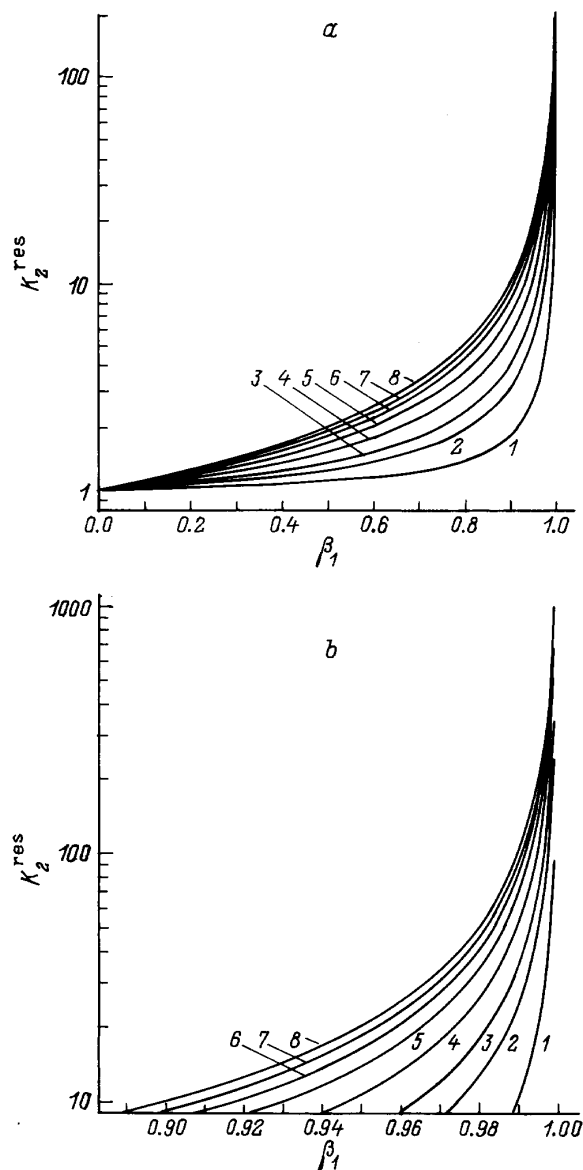


Рис. 1. Зависимость коэффициента обогащения K_2^{res} в остаточном газе от выхода диссоциации β_1 при различных значениях селективности в случае облучения двухкомпонентной смеси изотопомеров в условиях $\beta_1 > \beta_2$: *a* — $0 \leq \beta_1 < 1$, *b* — $0.9 \leq \beta_1 < 1$; α : 1 — 1.1, 2 — 1.3, 3 — 1.5, 4 — 2, 5 — 3, 6 — 5, 7 — 10, 8 — 100.

Коэффициент обогащения в остаточном газе будет определяться выражением

$$K_2^{\text{res}} = \frac{N_2/N_1}{N_{20}/N_{10}} = \frac{N_2 N_{10}}{N_{20} N_1} \quad (5)$$

или с учетом (2), (3) и (4)

$$K_2^{\text{res}} = \frac{1 - \beta_2}{1 - \beta_1} = \frac{1 - \beta_1/\alpha}{1 - \beta_1}. \quad (6)$$

Коэффициент обогащения в продуктах диссоциации будет равен

$$K_1^{\text{prod}} = \frac{N_{1\text{prod}}/N_{10}}{N_{2\text{prod}}/N_{20}} = \frac{\beta_1 N_{10}/N_{10}}{\beta_2 N_{20}/N_{20}} = \beta_1/\beta_2 = \alpha. \quad (7)$$

Таким образом, для получения высокообогащенного каким-либо изотопом продукта необходимо реализовать довольно высокую селективность диссоциации, что не всегда удается, в особенности в случае молекул с малым изотоп-сдвигом. В то же время можно получить (даже при сравнительно небольшой селективности $\alpha \geq 3$) высокообогащенный остаточный газ, если диссоциацию молекул проводить в условиях, когда весь молекулярный поток облучается интенсивным лазерным излучением и выход диссоциации резонансно возбуждаемых молекул достигает значений, близких к единице.

Как следует из соотношения (6), коэффициент обогащения в остаточном газе K_2^{res} слабо зависит от селективности α (если $\alpha \geq 3$) и очень сильно зависит от выхода диссоциации в области $\beta \approx 1$. Это хорошо видно из приведенных на рис. 1 зависимостей $K_2^{\text{res}}(\beta_1)$. Например, если $\beta_1 \approx 0.95$, то при изменении α от 2 до 10^3 K_2^{res} изменяется от ≈ 10 до ≈ 20 , т.е. всего примерно в 2 раза. Однако практически независимо от величины α (если $\alpha \geq 3$) K_2^{res} достигает довольно больших значений при $\beta \rightarrow 1$. Так, при $\alpha = 5$ увеличение β_1 от 0.9 до 0.99 приводит к увеличению K_2^{res} от ≈ 10 до ≈ 100 . При $\beta_1 \rightarrow 1$ $K_2^{\text{res}} \rightarrow \infty$. Следовательно, в условиях, когда весь поток подвергается облучению лазерным излучением и выход диссоциации резонансно возбуждаемых молекул достигает единицы ($\beta_1 \approx 1$), можно получить высокообогащенный остаточный газ всего за один импульс облучения. Именно такие условия и были реализованы нами в данных экспериментах.

Эксперимент

Схема эксперимента приведена на рис. 2, *a*. Для получения молекулярного потока в экспериментах использовалось импульсное сопло типа токовая петля [14,15]. Длительность импульса открывания сопла составляла $\approx 18 \mu\text{s}$ (по полувысоте). Диаметр отверстия сопла был равен 0.75 mm. Давление газа над соплом могло изменяться в диапазоне от ≈ 1 до 5 atm. Число молекул N , истекающих из сопла за один импульс, зависело от давления газа над соплом. При давлении CF_3I над соплом ≈ 2 atm оно составляло $N \approx 10^{16}$ mol/imp. Сопло могло работать как в режиме одиночных импульсов, так и с частотой до 1 Hz.

Вакуумная камера (объемом $V_{\text{ch}} = 201$), в которой формировался молекулярный поток, откачивалась до давления $\leq 10^{-5}$ Torr турбомолекулярным насосом ТМН-500 (скорость откачки 500 l/s). Давление в камере контролировалось с помощью ионизационного преобразователя ПМИ-10. Число молекул N , истекающих из сопла за один импульс, определялось по приращению

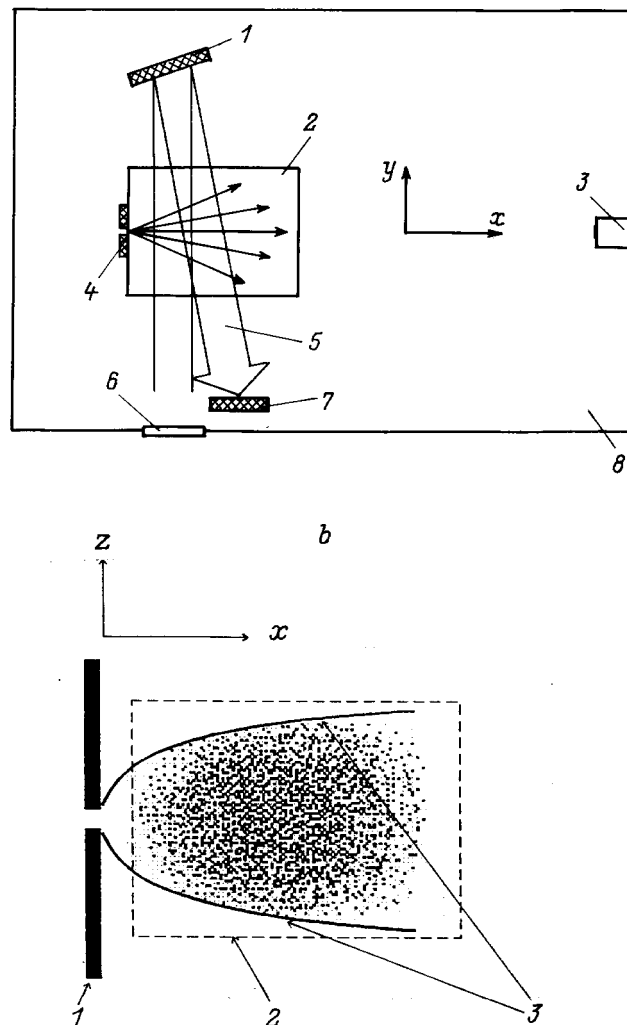


Рис. 2. Схема эксперимента (*a*: 1 — зеркало; 2 — полосы, формирующие поток; 3 — пироприемник; 4 — импульсное сопло; 5 — лазерный луч; 6 — окно; 7 — поглотитель; 8 — вакуумная камера) и геометрия облучения молекулярного потока лазерным излучением (*b*: 1 — импульсное сопло; 2 — сечение лазерного пучка; 3 — полосы, формирующие молекулярный поток).

давлений Δp в вакуумной камере за n импульсов сопла, произведенных при закрытой откатке,

$$N = (p_{\text{fin}} - p_{\text{in}})V_{\text{ch}}/nkT = \Delta p V_{\text{ch}}/nkT \quad (T \approx 300 \text{ K}). \quad (8)$$

Длительность импульса открывания сопла τ_{noz} и средняя скорость потока v_x определялись с помощью пирорезистивного приемника по времяпролетной методике, описанной в [16,17]. Средняя скорость молекулярного потока CF_3I в зоне возбуждения была $v_x = (400 \pm 20) \text{ m/s}$ [18].

Молекулярный поток формировался (рис. 2, *b*) с помощью двух тонких ($100 \mu\text{m}$) металлических полосок. Полоски были прикреплены непосредственно на выходе

сопла таким образом, что образовывали двугранный угол с ребром, параллельным оси u . В плоскости xz они имели переменный радиус кривизны. Максимальный угол раствора полосок (у среза сопла) составлял $\approx 60^\circ$. Размер полосок был 2.5×2.5 см. Минимальное расстояние между ними (у отверстия сопла) было ≈ 1.5 мм, а максимальное — ≈ 8 мм. Поскольку "сгусток" молекул, истекающих из сопла, имел длину $\Delta x_{\text{пл}} = v_x \tau_{\text{поз}} \leq 7.5$ мм (по поперечности), то он целиком помещался в пространстве между полосками. Именно в этой области молекулы подвергались облучению.

Возбуждение молекул производилось перестраиваемым по частоте излучением TEA CO_2 лазера. Импульс излучения состоял из пика длительностью ≈ 100 нс (по поперечности) и хвостовой части длительностью ≈ 0.5 мкс, в которой содержалось $\approx 50\%$ полной энергии импульса. Полная энергия в импульсе была до 3 Дж. Энергия лазера измерялась с помощью абсолютного измерителя энергии ТПИ-1. Излучение лазера фокусировалось линзой ($f_L = 1$ м) и направлялось в вакуумную камеру в область между полосками, ограничивающими молекулярный поток. Луч лазера был перпендикулярен направлению потока. Минимальное расстояние от среза сопла до края зоны возбуждения было ≈ 3 мм. В области взаимодействия с потоком сечение лазерного пучка было $\approx 6 \times 6$ мм. В вертикальном направлении (вдоль оси z) лазерный пучок полностью засвечивал пространство между полосками, ограничивающими поток, в то время как вдоль оси x его размер $\Delta x_L \approx 6$ мм был меньше длины потока $\Delta x_{\text{пл}} \approx 7.5$ мм. Чтобы полностью засветить поток, лазерный пучок с помощью зеркала отражался под небольшим углом в обратном направлении. При этом размер засвечиваемой области в направлении оси x составлял $\Delta x_L \approx 12$ мм. Таким образом, в условиях эксперимента весь молекулярный поток мог облучаться высокоинтенсивным лазерным излучением. Плотность потока энергии лазера в области возбуждения молекул была до 8 Дж/см². При такой плотности потока энергии выход диссоциации молекул CF_3I практически равен единице [9,12].

Запуск сопла CO_2 -лазера и системы регистрации молекулярного потока, которая включала пироприемник, усилитель ($\times 100$) и цифровой осциллограф С9-8, осуществлялся генератором задержанных импульсов ГИ-1. Синхронизация лазерного импульса с молекулярным потоком контролировалась с помощью пироприемника по сигналу, наведенному на приемнике возбужденными молекулами CF_3I [17,18].

Процедура сбора остаточного газа и продуктов и их анализа

Вакуумная камера, в которой формировался молекулярный поток, имела, кроме основного канала, дополнительный канал откачки (рис. 3), в котором располагались охлаждаемая жидким азотом криогенная ловушка (сразу

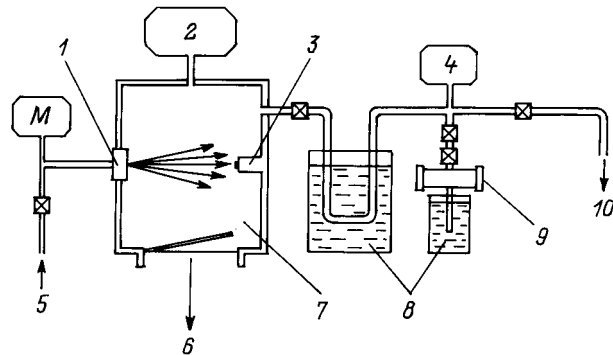


Рис. 3. Схема сбора остаточного газа и продуктов: 1 — вакуумное сопло, 2 — ПМИ-10, 3 — пироприемник, 4 — ПМТ-6, 5 — система напуска, 6 — диффузионный насос, 7 — вакуумная камера, 8 — жидкий азот, 9 — оптическая кювета, 10 — откачка.

на выходе из камеры), оптическая кювета, снабженная ловушкой-"аппендиксом" и измеритель давления ПМТ-6.

Процедура облучения и сбора газа состояла в следующем. Сначала вакуумная камера и криогенная ловушка откачивались турбомолекулярным насосом до давления $\approx 10^{-5}$ Торр. Затем канал откачки камеры закрывался, криогенная ловушка заливалась жидким азотом, включались сопло и CO_2 лазер и начинался процесс облучения газа в потоке. Остаточный после облучения газ CF_3I и образующиеся продукты (в основном C_2F_6) собирались в ловушку. Цикл облучения состоял из нескольких десятков или сотен импульсов (от 50 до 500). За время облучения давление в вакуумной камере не поднималось выше 10^{-2} Торр. Действительно, например, за 500 импульсов в камеру истекало из сопла $N_{\Sigma} \approx N \cdot n \cdot 10^{16} \cdot 500 \approx 5 \cdot 10^{18}$ частиц. При объеме камеры $V_{\text{ch}} \approx 2 \cdot 10^4$ см³ приращение давления составляло $\Delta p_{\text{ch}} \approx \Delta NkT/V_{\text{ch}} \approx 2.5 \cdot 10^{14} kT \approx 7 \cdot 10^{-3}$ Торр. Эффективное давление молекул в потоке в зоне облучения было $p_{\text{eff}} \approx NkT/V_{\text{пл}} \approx 0.2$ Торр ($V_{\text{пл}} \approx 1$ см³ — объем потока).

После окончания цикла облучения, чтобы полностью собрать остаточный газ и продукты в криогенную ловушку, в камеру напускался кислород до давления ≈ 1 Торр. Затем газ из камеры медленно откачивался через ловушку. При этом кислород откачивался, а CF_3I и C_2F_6 конденсировались в ловушке. Время откачивания составляло ≤ 30 мин. Камера откачивалась до давления $\approx 3 \cdot 10^{-3}$ Торр. После этого откачка прекращалась, газ из ловушки собирался в оптическую кювету для ИК и масс-анализа. Процесс размораживания криогенной ловушки и сбора газа в оптическую кювету контролировался с помощью измерителя давления ПМТ-6. Поскольку давление насыщенных паров CF_3I и C_2F_6 при температуре жидкого азота довольно низкое ($< 10^{-4}$ Торр), то с помощью описанной процедуры удавалось собирать в оптическую кювету практически весь CF_3I и C_2F_6 из камеры.

ИК анализ газа производился с помощью ИК спектрофотометра Specord 75 1R. Измерялось поглощение газов в области $680\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$, в которой лежат наиболее интенсивные полосы поглощения молекул CF_3I и C_2F_6 [19]. Регистрация поглощения в нескольких полосах была необходима для более точного определения количества собранного газа. По ИК спектру поглощения молекул CF_3I в полосе колебания ν_4 (1187 cm^{-1} [13]), где спектры поглощения изотопомеров $^{12}\text{CF}_3\text{I}$ и $^{13}\text{CF}_3\text{I}$ довольно хорошо разрешены ($\Delta\nu_{\text{is}} = 33\text{ cm}^{-1}$), определялось обогащение остаточного газа изотопом ^{13}C или ^{12}C . Более точно обогащение определялось по масс-спектрам. Масс-анализ газа проводился с помощью масс-спектрометра МХ-7303. Изотопный состав CF_3I определялся по ионным пикам CF_3I^+ ($m/e = 196$ и 197), а C_2F_6 — по ионным пикам C_2F_5^+ ($m/e = 119, 120$ и 121).

Результаты и обсуждение

Возбуждение молекул CF_3I производилось в полосе колебания ν_1 (1075 cm^{-1} для $^{12}\text{CF}_3\text{I}$ и 1047.1 cm^{-1} для $^{13}\text{CF}_3\text{I}$ [13]). Изотоп-сдвиг в этой полосе составляет $\Delta\nu_{\text{is}} = 27.9\text{ cm}^{-1}$ [13]. Молекулы $^{12}\text{CF}_3\text{I}$ возбуждались линией $9R(10)$ лазера (1071.9 cm^{-1}) либо линией $9R(12)$ лазера (1073.3 cm^{-1}), а молекулы $^{13}\text{CF}_3\text{I}$ — линией $9P(24)$, (1043.2 cm^{-1}). Как было установлено в [11], линии $9R(10)$ и $9R(12)$ являются оптимальными для диссоциации молекул $^{12}\text{CF}_3\text{I}$, охлажденных в импульсной газодинамической струе. Линия $9P(24)$ смещена от линии $9R(10)$ в красную сторону примерно на величину изотоп-сдвига.

Полученные результаты приведены на рис. 4, *a–e*. На рис. 4, *a* показан спектр поглощения молекул CF_3I , истекающих в молекулярном потоке из сопла в камеру, но не облученных лазером. Как и следовало ожидать, соотношение изотопомеров в смеси естественное (содержание $^{13}\text{C} \approx 1.1\%$, $^{12}\text{C}/^{13}\text{C} \approx 99\%$). На рис. 4, *b* приведен спектр поглощения молекул CF_3I , облученных в потоке линией $9R(10)$ лазера при плотности потока энергии лазерного излучения $\Phi \approx 8\text{ J/cm}^2$. В этом эксперименте лазерное излучение пересекало поток только в одном направлении. Зеркало, отражающее лазерный пучок в обратном направлении, не было установлено. Поэтому не все молекулы в потоке подвергались облучению ($\Delta x_L < \Delta x_{\text{п}}$, $\Delta x_L \approx 6\text{ mm}$, $\Delta x_{\text{п}} \approx 7.5\text{ mm}$ по полувысоте). Получено почти 7-кратное обогащение остаточного газа изотопом ^{13}C ($K_{13}^{\text{res}} \approx 6.8$). На рис. 4, *c* приведен спектр поглощения молекул, облученных в потоке линией $9R(12)$ лазера при $\Phi \approx 3.5\text{ J/cm}^2$ в условиях, когда весь поток засвечивался лазерным излучением (установлено отражающее зеркало, $\Delta x_L \approx 12\text{ mm}$). Получено примерно 5-кратное обогащение остаточного газа CF_3I изотопом ^{13}C ($K_{13}^{\text{res}} \approx 5.2$). При используемой плотности энергии возбуждающего излучения выход диссоциации CF_3I близок к единице [9,12], но не достигает ее. Наконец, на рис. 4, *d* приведен спектр поглощения молекул,

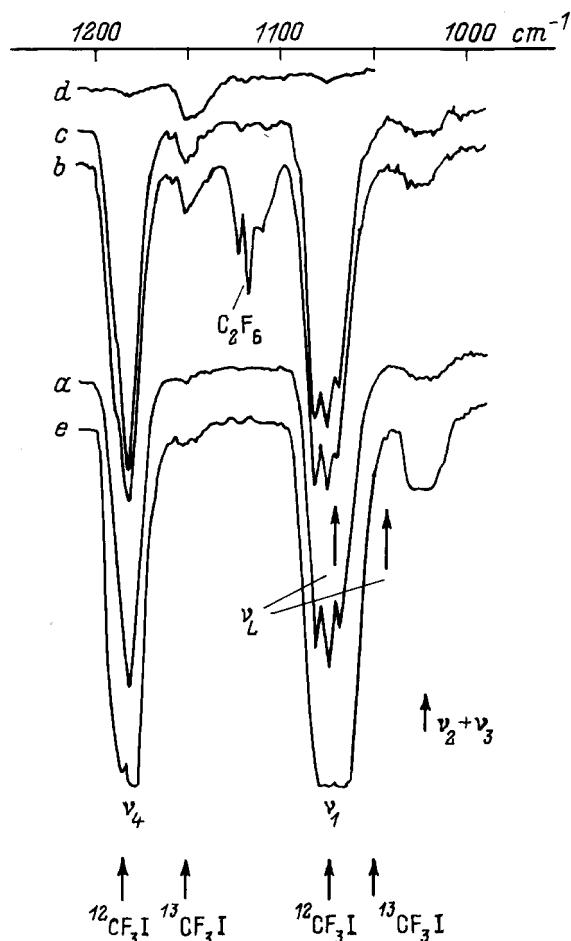


Рис. 4. ИК спектры поглощения молекул CF_3I естественного изотопического состава до облучения (*a*) и после облучения в молекулярном потоке при резонансном возбуждении молекул $^{12}\text{CF}_3\text{I}$ (*b–d*) и $^{13}\text{CF}_3\text{I}$ (*e*).

облученных линией $9R(10)$ лазера в условиях, когда весь поток засвечивался высокоинтенсивным лазерным излучением ($\Phi \approx 7.5\text{ J/cm}^2$, $\Delta x_L \approx 12\text{ mm}$). Видно, что практически все молекулы $^{12}\text{CF}_3\text{I}$, которые содержались в естественной смеси ($\approx 99\%$), продиссоциировали. Остаточный газ CF_3I в основном состоит из молекул $^{13}\text{CF}_3\text{I}$ ($\geq 82\%$). В этом эксперименте получено почти 400-кратное обогащение остаточного газа CF_3I изотопом ^{13}C . Измеренная по продукту C_2F_6 , а также оцененная по ИК спектрам поглощения CF_3I (с учетом доли продиссоциировавших молекул $^{12}\text{CF}_3\text{I}$) селективность составила $\alpha \geq 10$. Более точно величину селективности мы не могли определить, поскольку диапазон измеряемых интенсивностей масс-пиков используемого нами масс-спектрометра был $< 10^3$. Выход диссоциации молекул $^{12}\text{CF}_3\text{I}$ в этом эксперименте составил $\beta_{12} \approx 99.8\%$.

Как было отмечено выше, в данных экспериментах селективность и выход диссоциации, а также обогащение остаточного газа не зависят от числа импульсов облучения, а характеризуют процесс разделения в каждом

отдельном импульсе. Серию импульсов необходимо было производить лишь для получения большего количества обогащенного газа. Следовательно, указанные выше коэффициенты обогащения в остаточном газе достигались в результате облучения молекулярного потока CF_3I всего одним лазерным импульсом.

На рис. 4, *e* показан спектр поглощения молекул CF_3I , облученных в потоке линией 9P(24) лазера, которая попадает в резонанс с молекулами $^{13}\text{CF}_3\text{I}$ при плотности потока энергии лазерного излучения $\Phi \approx 8 \text{ J/cm}^2$. Как и в случае рис. 4, *b*, в этом эксперименте не было реализовано полное перекрытие молекулярного потока лазерным излучением (не было возвратного зеркала). Видно, что содержание молекул $^{13}\text{CF}_3\text{I}$ в остаточном газе значительно меньше, чем в исходном. Получено примерно 2-кратное обогащение остаточного газа изотопом ^{12}C ($K_{12}^{\text{res}} \cong 2.2$). Измеренная по продукту C_2F_6 селективность диссоциации при этом была $\alpha_{13} \approx 11$. Сравнительно небольшая величина селективности при диссоциации молекул $^{13}\text{CF}_3\text{I}$ связана с тем, что вблизи возбуждаемого колебания ν_1 $^{13}\text{CF}_3\text{I}$ локализована полоса колебания $\nu_2 + \nu_3$ молекул $^{12}\text{CF}_3\text{I}$ ($\approx 1028 \text{ cm}^{-1}$ [13]). Следует отметить, что при возбуждении молекул $^{13}\text{CF}_3\text{I}$ достигаемое обогащение в остаточном газе (при одинаковых условиях облучения) было в 1.5–2 раза меньше, чем при возбуждении молекул $^{12}\text{CF}_3\text{I}$. Это, вероятно, связано с тем, что имеет место обменная реакция между радикалами $^{13}\text{CF}_3$ и исходными молекулами $^{12}\text{CF}_3\text{I}$. Обнаружено также, что количество образующегося продукта C_2F_6 резко падает при уменьшении концентрации молекул CF_3I в потоке. Несомненно, это обусловлено механизмом образования C_2F_6 за счет парных столкновений радикалов CF_3 .

Оценим, исходя из полученного в эксперименте коэффициента обогащения $K_{13}^{\text{res}} \approx 6.8$ (случай рис. 4, *b*), долю η молекул в потоке, которая облучалась лазером. В случае, когда поток не полностью облучается лазерным излучением, в соотношении (6) β_1 необходимо заменить на величину $\beta_{1\text{eff}}$ ($\beta_{1\text{eff}} = \beta_1 \eta$). Подставив в (6) значения $\alpha = 10$ и $K_{13}^{\text{res}} = 6.8$, получим $\beta_{1\text{eff}} = 0.86$. Поскольку $\beta_1 = \beta_{12} \approx 1$, то $\eta \approx 0.86$.

Используя соотношение (6), можно определить также выход диссоциации молекул $^{12}\text{CF}_3\text{I}$ в случае облучения при $\Phi \approx 3.5 \text{ J/cm}^2$ (случай рис. 4, *c*). Подставив в (6) значения $\alpha_{12} = 10$ и $K_{13}^{\text{res}} = 5.2$, получим $\beta_{12} \approx 0.82$.

Заключение

В работе развит подход, который позволяет получать при изотопически-селективной ИК многофотонной диссоциации молекул высокообогащенный остаточный газ в одном цикле облучения. В основе подхода лежит использование импульсного молекулярного потока малой протяженности ($\Delta x_{\text{fl}} \leq 1 \text{ cm}$).

Изучена изотопически-селективная ИК многофотонная диссоциация молекул CF_3I в импульсном газоди-

намическом потоке малой протяженности. Были реализованы условия, при которых весь поток подвергался облучению высокоинтенсивным лазерным излучением и достигался практически равный единице выход диссоциации резонансно возбуждаемых молекул. Получено примерно 400-кратное обогащение остаточного газа изотопом ^{13}C в результате облучения молекулярного потока CF_3I природного изотопического состава всего одним лазерным импульсом.

Поскольку в описанном подходе высокие коэффициенты обогащения в остаточном газе достижимы при умеренных селективностях ($\alpha \geq 2-3$), то, возможно, он применим также к молекулам с малым изотопсдвигом. Указанный подход можно применить для глубокой очистки веществ в газовой фазе от примесей. С целью увеличения производительности установки и более эффективного использования лазерного излучения целесообразно использовать импульсные щелевые сопла.

Авторы выражают благодарность Е.А. Рябову за ценные советы при постановке задачи, В.Н. Лохману и А.Г. Умнову за полезную дискуссию, М.В. Сотникову и Д.Ю. Петрову за помощь, оказанную при проведении экспериментов, и А.П. Свиридову за предоставление образца CF_3I .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант № 96-02-16421-а.

Список литературы

- [1] Anderson J.B. // *Gasdynamics*. New York: Marcel Dekker, 1974. Vol. 4. P. 1–91.
- [2] *Atomic and Molecular Beam Methods* / Ed. by G. Scoles. New York: Oxford: Oxford University Press, 1988.
- [3] Levy D.H., Wharton L., Smalley R.E. // *Chemical and Biochemical Applications of Lasers* / Ed. by C.B. Moore. New York; London: Academic Press, 1977. Vol. 11. P. 1–41.
- [4] Велихов Е.П., Баранов В.Ю., Летохов В.С. и др. // Импульсные CO_2 лазеры и их применение для разделения изотопов. М.: Наука, 1983. С. 304.
- [5] Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. // Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. С. 351.
- [6] Drouin M., Gauthier M., Pilson R., Hackett P. // *Chem. Phys. Lett.* 1978. Vol. 60. P. 16–18.
- [7] Gauthier M., Hackett P.A., Willis C. // *Chem. Phys.* 1980. Vol. 45. N 1. P. 39–46.
- [8] Bagratashvili V.N., Doljikov V.S., Letohov V.S., Ryabov E.A. // *Appl. Phys.* 1979. Vol. 20. N 3. P. 231–235.
- [9] Баграшвили В.Н., Должиков В.С., Летохов В.С. и др. // *ЖЭТФ*. 1979. Т. 77. Вып. 6(12). С. 2238–2253.
- [10] Bittenson S., Houston P.L. // *J. Chem. Phys.* 1977. Vol. 67. N 11. P. 4819–4824.
- [11] Апатин В.М., Макаров Г.Н. // *Квантовая электроника*. 1983. Т. 10. Вып. 7. С. 1435–1441.
- [12] Абдушелишвили Г.И., Авоткин О.Н., Баграшвили В.Н. и др. // *Квантовая электроника*. 1982. Т. 9. Вып. 4. С. 743–759.

- [13] *Fuss W.* // *Spectrochimica Acta*. 1982. Vol. 38A. N 8. P. 829–840.
- [14] *Димов Г.И.* // *ПТЭ*. 1968. № 5. С. 168–171.
- [15] *Gentry W.R. and Giese C.F.* // *Rev. Sci. Instr.* 1978. Vol. 49. N 5. P. 595–600.
- [16] *Апатин В.М., Макаров Г.Н.* // *ЖЭТФ*. 1983. Т. 84. Вып. 1. С. 15–29.
- [17] *Apatin V.M., Dorozhkin L.M., Makarov G.N., Pleshkov G.M.* // *Appl. Phys.* 1982. Vol. B29. N 4. P. 273–278.
- [18] *Макаров Г.Н.* // *ЖЭТФ*. 1995. Т. 108. Вып. 2(8). С. 404–414.
- [19] *Вейблен Д.Г.* // *Фтор и его соединения* / Под ред. Д. Саймонга. М.: ИЛ, 1956. С. 431–483.