

02

© 1990

ИЗООПТИЧЕСКАЯ СЕЛЕКЦИЯ МОЛЕКУЛ ГЕКСАФТОРИДА СЕРЫ ПРИ ДИФфуЗИИ ЧЕРЕЗ МЕТАЛЛИЗИРОВАННУЮ ПОРИСТУЮ МЕМБРАНУ В ПОЛЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ВОЛНЫ

В.Г. Б о р д о , И.А. Е р ш о в ,
В.А. К р а в ч е н к о , И.К. М е ш к о в с к и й ,
Ю.Н. П е т р о в , А.М. П р о х о р о в ,
В.А. С ы ч у г о в

Экспериментальные и теоретические данные свидетельствуют о том, что различные гетерогенные процессы в присутствии резонансного лазерного излучения могут протекать селективно (см., например, [1]). Привлекательным с точки зрения инициирования резонансных гетерогенных процессов является использование поверхностной электромагнитной волны (ПЭВ) [2, 3]. Особый интерес при этом представляет возможность разделения газа по изотопному составу. ПЭВ позволяет реализовать условия, при которых молекулы, взаимодействующие с волной, практически не испытывают столкновений друг с другом, и сохраняется селективность их возбуждения. Мы провели экспериментальное исследование изотопического разделения молекул SF_6 при их диффузии через стеклянную мелкопористую мембрану, по поверхности которой распространяется ПЭВ от CO_2 -лазера, которая резонансна колебанию ν_3 молекулы $^{32}SF_6$.

Э к с п е р и м е н т а л ь н а я у с т а н о в к а. Кювета с мелкопористой мембраной подсоединена к магнитному масс-спектрометру МИ-1201 В. Со стороны входа газа на металлизированной поверхности мембраны с помощью решетки осуществлялось возбуждение ПЭВ. Решетка размером 10×4 мм² имела период 5.9 мкм, глубину 0.4 мкм. С обратной стороны мембраны по центру высверлено углубление диаметром 3 мм. Утонченное место (0.7 мм) являлось рабочим участком мембраны. Диаметр пор мембраны 80 Å, толщина алюминиевого покрытия 0.15 мкм. При такой толщине покрытия отверстия пор оставались открытыми. Эффективность преобразования энергии объемной волны в энергию ПЭВ, коэффициент затухания ПЭВ на поверхности алюминиевого покрытия в вакууме и дополнительное затухание, вносимое пористостью поверхности, по нашим оценкам составляли 0.53, 1.2 и 0.1 см⁻¹ соответственно. Измерения проводились при комнатной температуре, потоки газов через мембраны достигали нескольких мГ/час. Эксперименты проводились как с естественной изотопной смесью молекул гексафторида серы, так и со смесью $^{34}SF_6 : SF_6 = 1 : 6$.

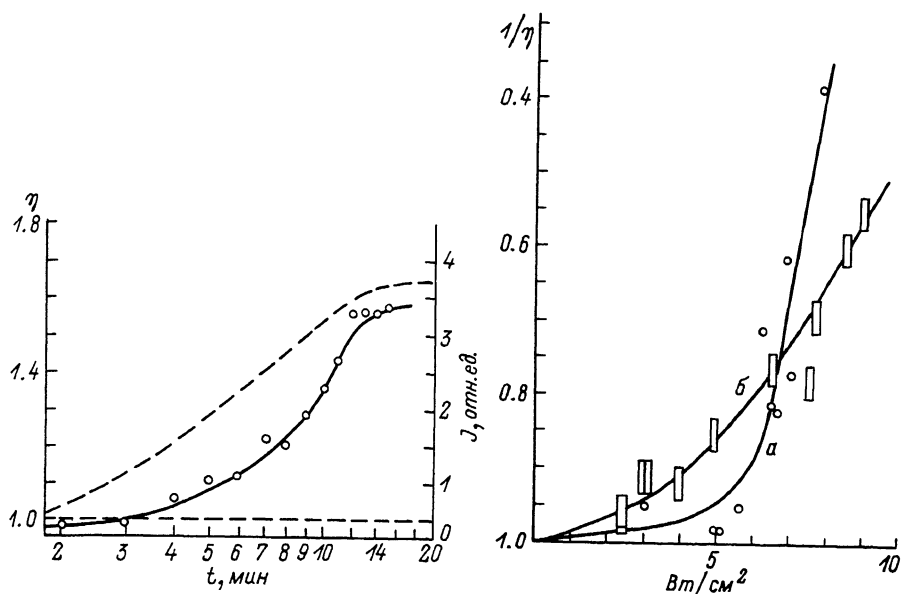


Рис. 1. Зависимость коэффициента разделения SF_6 от времени облучения (на входе мембраны смесь $^{34}SF_6 : ^{32}SF_6 = 1 : 6$, давление 0,1 Тор, интенсивность падающего излучения $9 \text{ Вт}/\text{см}^2$, $\nu = 944,2 \text{ см}^{-1}$). Пунктиром показан ход установления стационарного потока $J SF_6$ через мембрану при изменении давления на ее входе.

Рис. 2. Зависимость коэффициента разделения SF_6 от интенсивности лазерного облучения при давлении на входе мембраны 0,1 Тор: а - природная смесь SF_6 , б - исходная смесь $^{34}SF_6 : ^{32}SF_6 = 1 : 6$.

Результаты эксперимента. При включении лазерного излучения изотопный состав потока гексафторида серы на выходе мембраны изменяется. На рис. 1 представлена временная зависимость коэффициента разделения $\eta = (^{34}SF_6 / ^{32}SF_6)^* / (^{34}SF_6 / ^{32}SF_6)$, где звездочкой помечены значения потоков при воздействии лазерного излучения. Пунктиром показана кривая установления потока при изменении давления газа на входе. Сравнение кривых показывает, что времена установления стационарного газового потока и выхода на стационар изотопического состава одинаковы. На рис. 2 показаны зависимости коэффициентов разделения от интенсивности падающего на мембрану излучения. Меньшая концентрация нерезонансного компонента в смеси вызывает более крутой подъем этой зависимости. На рис. 3 приведены зависимости тех же коэффициентов от давления на входе мембраны как для чистого газа, так и для газа с добавками гелия и криптона. Коэффициент разделения убывает с ростом давления смеси и даже становится меньше единицы, причем убывает быстрее, когда в смесь добавлен инертный газ.

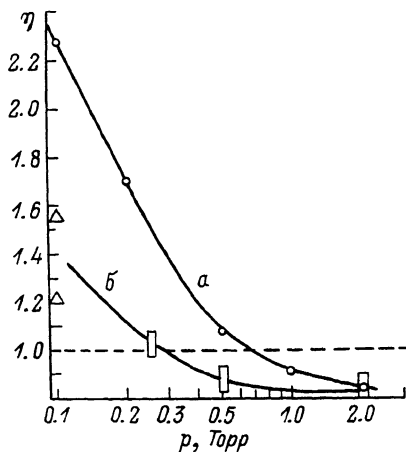


Рис. 3. Зависимость коэффициента разделения SF_6 от давления смеси на входе мембраны при интенсивности облучения 7 Вт/см^2 : а - природная смесь SF_6 , б - природная смесь SF_6 , с добавкой инертных газов He (Δ) и Kr (\square).

Обсуждение результатов. Объяснить результаты экспериментов возможно исходя из представления о трехэтапном процессе

прохождения молекул через мембрану [4]: осаждение молекул газа на входную поверхность мембраны и их диффузия по поверхности ко входам в поры, а также влет молекул в поры непосредственно из газовой фазы; диффузия молекул внутри пор; диффузия молекул по выходной поверхности мембраны с последующей десорбцией в вакуум, а также вылет молекул из пор в вакуум. Оценки показывают, что основной вклад в перенос молекул через мембрану вносит поверхностная диффузия на входной поверхности.

Поле ПЭВ может оказывать влияние как на адсорбцию, так и на десорбцию молекул и изменять их поверхностную концентрацию. Можно показать, что наиболее вероятным процессом является следующий. Колебательно возбужденная молекула адсорбируется без $V-T$ релаксации, и вероятность прилипания не зависит от ее состояния. При этом молекула, адсорбированная в возбужденном состоянии, имеет два пути релаксации. Это переход молекулы в состояние непрерывного спектра, соответствующее движению от поверхности [5], и возбуждение фононов в пленке алюминия.

Об относительной скорости процессов можно судить по коэффициенту аккомодации колебательного возбуждения на поверхности ξ и вероятности $V-T$ релаксации в поле адсорбционных сил φ . Известно, что для аккомодации энергии колебаний молекул, физически адсорбированных на поверхности окислов металлов, $\xi \sim 10^{-3}$ [6]. При столкновении молекулы SF_6 с поверхностью $\varphi \sim 10^{-2}$. Поэтому можно ожидать, что $V-T$ релаксация на поверхности идет быстрее, чем возбуждение фононов, т.е. молекула, адсорбированная в возбужденном состоянии, может десорбироваться за счет передачи энергии внутренних колебаний в поступательные степени свободы. Расчеты показывают, что в этом случае коэффициент разделения изотопов, обусловленный действием поля ПЭВ, можно записать в виде: $\eta = n + n^*(\beta^*/\beta)$, где n, n^* - населенности состояний молекулы на поверхности; β, β^* - скорости десорбции; индекс * относится к возбужденным молекулам.

Монотонный рост η с увеличением интенсивности ПЭВ указывает на то, что $\beta^* > \beta$. При больших давлениях ($\gg 0.1$ Тор) происходит передача колебательного возбуждения с резонансной молекулы на нерезонансную другого изотопического состава, что приводит к уменьшению коэффициента разделения (рис. 3). Такой же результат дает увеличение относительного содержания нерезонансных молекул в смеси (рис. 2).

Интересно отметить, что при давлениях газа ≥ 1 Тор коэффициент разделения становится меньше 1 (рис. 3). Можно предположить, что при таких давлениях $V-V$ обмен идет настолько эффективно, что устанавливается термодинамическое равновесие между колебательными модами резонансных и нерезонансных молекул. В этом случае $\eta \sim n/n^* = \exp(-\Delta/kT) \approx 0.92$, где $\Delta = 17 \text{ см}^{-1}$ - изотопический сдвиг.

Добавка к смеси изотопов буферного газа (10 Тор) увеличивает скорость $V-T$ релаксации в газовой фазе и уменьшает населенность возбужденного состояния молекулы. Это приводит к уменьшению коэффициента разделения, что и наблюдалось в эксперименте (рис. 3).

Таким образом, проведенные исследования показывают, что селекция молекул при диффузии через мелкопористую мембрану в поле поверхностной электромагнитной волны может явиться эффективным методом гетерогенного лазерного разделения изотопов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] К р а в ч е н к о В.А., О р п о в А.Н., П е т р о в Ю.Н., П р о х о р о в А.М. Резонансные гетерогенные процессы в лазерном поле. Труды ИОФАН, т. 11. М.: Наука, 1988.
- [2] К а р л о в Н.В., К р а в ч е н к о В.А., П е т р о в Ю.Н., П р о х о р о в А.М. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. В. 1. С. 59-63.
- [3] К р а в ч е н к о В.А., П е т р о в Ю.Н., С у р о в С.П., С ы ч у г о в В.А. // Высокочистые вещества. 1987. № 3. С. 94-98.
- [4] К а р л о в Н.В., О р п о в А.Н., П е т р о в Ю.Н., П р о х о р о в А.М. // ЖТФ. 1985. Т. 54. В. 2. С. 343-347.
- [5] B a t e s R.D., Jr. K n u d s t o n J.T., F l y n n G.W., R o o n A.M. // Chem. Phys. Lett. 1971. V. 8. P. 103-107.
- [6] Ж д а н о в В.П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. Новосибирск: Наука, 1988. 320 с.

Поступило в Редакцию
6 декабря 1989 г.