

02;03;07;12

Селективная ИК многофотонная диссоциация молекул CF_3I в импульсном газодинамическом потоке. Зависимость фактора обогащения в продукте C_2F_6 изотопом ^{13}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 CF_3I в импульсном газодинамическом потоке. Обнаружена сильная зависимость коэффициента обогащения в продукте C_2F_6 изотопом ^{13}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 (UF_6 , OsO_4 , 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 CF_3I в импульсном потоке. Эта молекула была выбрана в связи с тем, что процессы ИК многофотонного возбуждения и диссоциации CF_3I довольно хорошо изучены [6–10], в том числе в молекулярном пучке [11], и при ее диссоциации образуются устойчивые продукты (C_2F_6 и 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

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

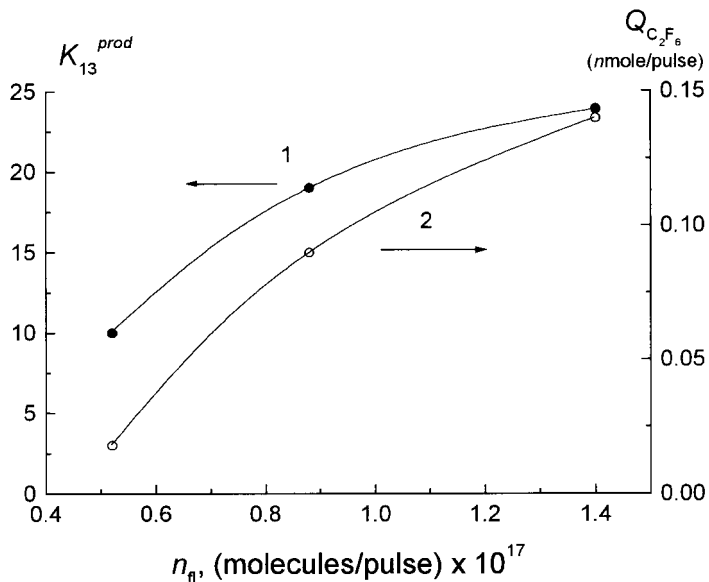


Рис. 1. Зависимости коэффициента обогащения в C_2F_6 изотопом ^{13}C (1) и выхода C_2F_6 (2) от полного числа молекул CF_3I в потоке n_{fl} . Молекулы облучались на частоте 1043.16 cm^{-1} (линия 9Р (24) лазера) при плотности энергии $\Phi = 1.6\text{ J/cm}^2$. Время задержки между импульсом сопла и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

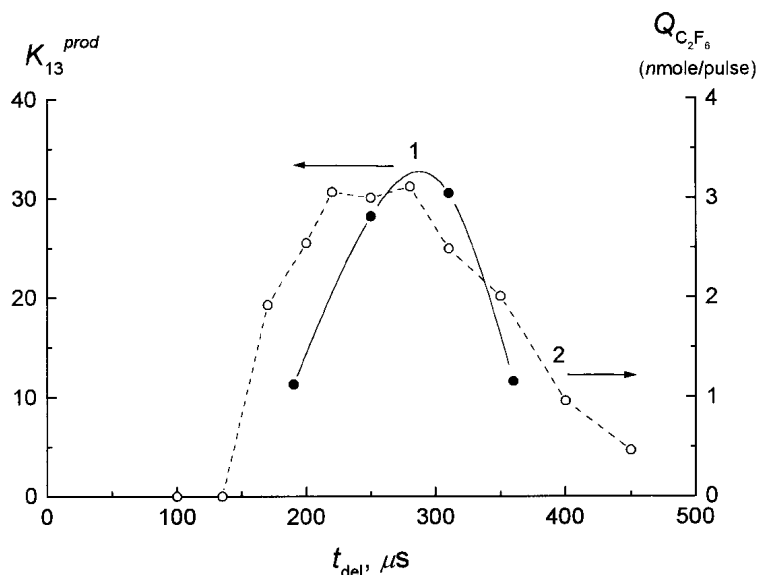


Рис. 2. Зависимость коэффициента обогащения в C_2F_6 изотопом ^{13}C от времени задержки t_{del} между импульсом сопла и возбуждающим лазерным импульсом (1). Молекулы CF_3I облучались на частоте 1043.16 cm^{-1} (линия 9R(24) лазера) при плотности энергии $\Phi = 1.6\text{ J/cm}^2$ и давлении CF_3I над 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 cm^{-1} (линия 9R(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 cm^{-1} (линия 9R(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 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.