

Индукцированное мощным ИК лазером радиационно-столкновительное вовлечение молекул, не поглощающих лазерное излучение, в резонанс с лазерным полем в двухкомпонентной молекулярной среде

Г. Н. Макаров¹⁾, А. Н. Петин

Институт спектроскопии РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия

Поступила в редакцию 17 января 2022 г.

После переработки 17 января 2022 г.

Принята к публикации 17 января 2022 г.

Обнаружено эффективное радиационно-столкновительное вовлечение молекул, не поглощающих лазерное излучение, в резонанс с лазерным полем при их облучении с поглощающими излучение лазера молекулами мощным лазерным ИК излучением в двухкомпонентной молекулярной среде. Эксперименты проводились на примере смеси молекул $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br}$ (при соотношении давлений 1/1), находящихся в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения (ударной волны), который формировался перед твердой поверхностью при падении на нее интенсивного импульсного газодинамически охлажденного молекулярного потока. Возбуждение молекул осуществлялось импульсным излучением CO_2 -лазера. Описан метод и приведены первые результаты исследований. Обнаружена эффективная диссоциация молекул CF_2HCl (с выходом диссоциации $\beta \geq 10\text{--}15\%$) при облучении смеси $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br}$ в случае отстройки частоты CO_2 -лазера от центра полосы ИК поглощения колебательно охлажденных в скачке уплотнения молекул CF_2HCl более чем на $15\text{--}25\text{ см}^{-1}$, причем, при довольно низких плотностях энергии возбуждения ($\Phi \leq 0.5\text{--}1.0\text{ Дж/см}^2$), т.е. в условиях, когда в чистом газе CF_2HCl диссоциация молекул практически не имела место. Результаты работы могут найти практическое применение при использовании метода изотопно-селективной лазерной ИК диссоциации молекул для разделения изотопов.

DOI: 10.31857/S1234567822050032

1. Введение. Сегодня проводится много исследований, направленных на разработку низкоэнергетических методов молекулярного лазерного разделения изотопов (МЛРИ, MLIS – *molecular laser isotope separation*) [1–15], а также альтернативных им методов [1, 2, 16]. Основной целью этих исследований является поиск эффективных и экономичных методов разделения изотопов различных элементов, включая изотопы урана. Наиболее хорошо изученный метод инфракрасной (ИК) многофотонной диссоциации (МФД) молекул [17] был успешно применен на практике для разделения изотопов углерода с использованием молекул CF_2HCl [18]. Однако широкое применение этого метода для разделения изотопов сдерживается из-за высокой энергоемкости процесса [1, 2]. Кроме того, в этом методе требуются довольно высокие плотности энергии для диссоциации молекул ($\Phi \geq 3\text{--}5\text{ Дж/см}^2$) [17–20]. Это во многих случаях приводит к уменьшению изотопической селективности процесса, что особенно критично в случае се-

лективной диссоциации молекул, характеризующихся небольшими изотопическими сдвигами в спектрах ИК поглощения (WF_6 , MoF_6 , UF_6).

В недавних работах [21–24] исследовалась изотопно-селективная ИК диссоциация молекул CF_3Br и CF_2HCl в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения, который формируется при падении интенсивного импульсного газодинамически охлажденного молекулярного потока на твердую поверхность. Указанные молекулы имеют небольшие изотопические сдвиги (по отношению к изотопам брома и хлора) в спектрах ИК поглощения ($\Delta\nu_{is} \approx 0.25\text{ см}^{-1}$ в случае молекул CF_3Br [25] и $\Delta\nu_{is} \approx 0.05\text{ см}^{-1}$ в случае молекул CF_2HCl [26]), что представляет большой интерес в плане изотопно-селективной ИК многофотонной диссоциации молекул UF_6 . Показано, что при небольших плотностях энергии возбуждения можно реализовать изотопно-селективную диссоциацию указанных молекул.

В данной работе на примере CF_2HCl и CF_3Br нами представлены результаты по наблюдению эффек-

¹⁾e-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

тивного вовлечения молекул, не поглощающих лазерное ИК излучение, в резонанс с лазерным полем при их облучении в двухкомпонентной молекулярной среде. Описана также суть метода и рассматриваются причины наблюдаемого явления. Результаты работы демонстрируют возможность проведения изотопно-селективной ИК диссоциации молекул, находящихся первоначально вне резонанса с лазерным излучением, в смеси с поглощающими излучение лазера молекулами при сравнительно низких плотностях энергии возбуждения и значительного повышения, вследствие этого, селективности диссоциации [21, 22].

2. Эксперимент и метод. Экспериментальная установка (рис. 1) и метод исследования довольно

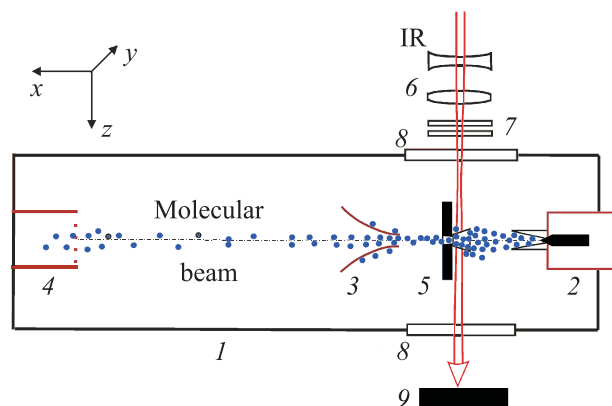


Рис. 1. (Цветной онлайн) Схема экспериментальной установки. 1 – высоковакуумная камера; 2 – импульсное сопло; 3 – скиммер; 4 – квадрупольный масс-спектрометр; 5 – подложка с усеченной тетраэдрической пирамидой для формирования ударной волны; 6 – цилиндрические линзы; 7 – ослабители; 8 – окна из NaCl;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

подробно описаны в недавних работах [21, 22, 24]. Здесь мы рассмотрим их кратко. В экспериментах использовались интенсивные импульсные молекулярные потоки (пучки) для формирования скачка уплотнения перед твердой поверхностью и квадрупольный масс-спектрометр для детектирования их состава до и после облучения лазером. Эксперименты проводились со смесью молекул $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br}$ (при соотношении давлений 1/1), находящихся в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения [21, 22, 24]. Молекулы облучались импульсом CO_2 -лазера. Импульс излучения лазера состоял из пика длительностью на полувысоте ≈ 100 нс и хвостовой части длительностью (на полувысоте) около 500 нс, в которой содержалось примерно 50% полной энергии импульса. С целью сопоставления ре-

зультатов, полученных со смесью молекул, проводилось также облучение молекул CF_2HCl и CF_3Br отдельно друг от друга.

Заметим, что в газодинамически охлажденном молекулярном потоке для поступательной, вращательной и колебательной температур многоатомных молекул реализуются [27] условия: $T_{1,\text{tr}} \leq T_{1,\text{rot}} \leq T_{1,\text{vib}}$. В скачке уплотнения [28], из-за разницы в скоростях поступательной, вращательной и колебательной релаксаций [29], реализуются обратные неравновесные условия, а именно: $T_{2,\text{tr}} \geq T_{2,\text{rot}} \geq T_{2,\text{vib}}$ [1, 21, 22]. При этом, из-за большого времени колебательно-поступательной релаксации молекул (например, для CF_3Br $p\tau_{V-T} \approx 135$ мкс · торр [30], для CF_2HCl $p\tau_{V-T} \approx 65$ мкс · торр [31]), 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. В условиях наших экспериментов колебательная температура молекул CF_2HCl и CF_3Br в падающем на поверхность потоке, вероятно, составляла ≤ 150 К [1, 32].

Суть метода поясняется рис. 2. На нем показаны полосы ИК поглощения колебания ν_1 (частота ≈ 1084.5 cm^{-1} [25]) резонансно поглощающих излучение CO_2 -лазера молекул CF_3Br при низкой ($T \approx 50$ К) температуре [25], а также полосы ИК поглощения колебаний ν_3 (≈ 1100 cm^{-1}) и ν_8 (≈ 1118 cm^{-1}) [33] молекул CF_2HCl в жидком аргоне при температуре $T \approx 110$ К. На рисунке 2 стрелкой показано также расположение линии генерации CO_2 -лазера (9R(30), частота – 1084.635 cm^{-1}), на которой осуществлялось облучение молекул. Частота излучения лазера находится в резонансе с полосой ИК поглощения колебания ν_1 молекул CF_3Br (попадает между Q-ветвями молекул $\text{CF}_3^{80}\text{Br}$ и $\text{CF}_3^{78}\text{Br}$), и она довольно далеко отстроена от ближайшей полосы ИК поглощения молекул CF_2HCl (отстройки от полос поглощения колебаний ν_3 и ν_8 молекул CF_2HCl составляют соответственно ≥ 15 cm^{-1} и ≥ 33 cm^{-1}).

Резонансное возбуждение лазером молекул CF_3Br в смеси с молекулами CF_2HCl приводит к колебательному возбуждению молекул CF_2HCl за счет процесса колебательно-колебательного $V-V$

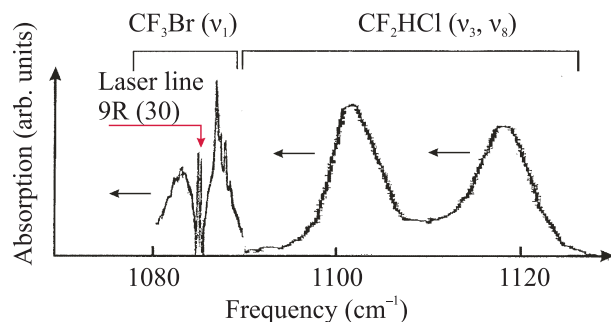


Рис. 2. (Цветной онлайн) Полоса ИК поглощения колебания ν_1 (частота $\approx 1084.5 \text{ см}^{-1}$ [25]) резонансно поглощающих излучение CO_2 -лазера молекул CF_3Br при температуре $T \approx 50 \text{ K}$ [25] и полосы ИК поглощения колебаний ν_3 ($\approx 1100 \text{ см}^{-1}$) и ν_8 ($\approx 1118 \text{ см}^{-1}$) молекул CF_2HCl в жидком аргоне при температуре $T \approx 110 \text{ K}$ [33]. Вертикальной стрелкой показано расположение линии генерации CO_2 -лазера (9R(30), частота – 1084.635 см^{-1}), на которой осуществлялось облучение молекул в экспериментах. Горизонтальными стрелками показано направление смещения полос ИК поглощения молекул в низкочастотную область при их колебательном возбуждении

обмена энергией с возбужденными молекулами CF_3Br . В результате этого полосы ИК поглощения молекул CF_2HCl смещаются из-за ангармонизма колебаний в красную область (в сторону частоты излучения лазера, возбуждающего молекулы) [17, 19]. Это приводит к тому, что изначально не поглощающие излучение лазера молекулы CF_2HCl за счет столкновений с возбужденными молекулами CF_3Br начинают вовлекаться в резонанс с лазерным полем. В дальнейшем становится возможным их радиационное резонансное возбуждение и диссоциация лазерным излучением.

При лазерной ИК диссоциации молекул CF_2HCl образуются радикалы CF_2 и молекулы HCl . В результате последующей рекомбинации радикалов CF_2 образуются молекулы C_2F_4 [34]. Энергия диссоциации молекул CF_2HCl составляет $47.9 \pm 4.0 \text{ ккал/моль}$ [35]. При диссоциации молекул CF_3Br образуются радикалы CF_3 и атомы Br , а конечными продуктами диссоциации и последующих химических реакций являются молекулы C_2F_6 и Br_2 [36]. Энергия диссоциации молекул CF_3Br значительно больше, чем у молекул CF_2HCl . Она составляет $66.9 \pm 3.0 \text{ ккал/моль}$ [35].

Выходы диссоциации β_{35} и β_{79} молекул CF_2HCl и CF_3Br при облучении в скачке уплотнения 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 отсутствии возбуждения молекул в формирующемся перед поверхностью скачке уплотнения, так и при их возбуждении лазером. В случае молекул CF_2HCl :

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

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. Γ – отношение облучаемого объема ко всему объему молекулярного потока. В экспериментах нами анализировался состав лишь облучаемой лазерным излучением части молекулярного потока. Поэтому в нашем случае реализовывалось условие $\Gamma = 1$.

3. Результаты и их обсуждение. При облучении смеси молекул $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br}$ в скачке уплотнения нами наблюдалось вовлечение молекул CF_2HCl , не находящихся в резонансе с ИК излучением CO_2 -лазера, в резонанс с лазерным полем и их эффективная диссоциация. В то же время при облучении чистого газа CF_2HCl при такой же плотности энергии излучения лазера (при $\Phi \leq 0.5 \text{ Дж/см}^2$) диссоциация молекул практически не имела место. На рисунке 3 приведены зависимости выхода диссоциации β_{35} молекул $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}$ от плотности энергии

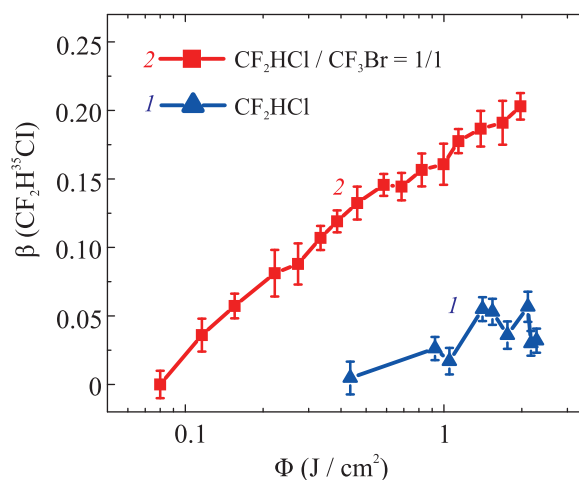


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимости выхода диссоциации молекул $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}$ от плотности энергии лазерного излучения в случае облучения молекул CF_2HCl в ударной волне в чистом газе (1) и в случае их облучения в смеси $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br} = 1/1$ (2). Молекулы возбуждались на линии 9R(30) лазера (на частоте 1084.635 см^{-1}). В обоих случаях давление газа над соплом составляло 4 атм. Длительность импульса открывания сопла – 410 мкс

Φ возбуждающего лазерного излучения. Эти зависимости 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 CF_2HCl , 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 атм. Видно, что в широком диапазоне плотностей энергии ($\Phi = 0.1\text{--}2.5 \text{ Дж/см}^2$) выход диссоциации молекул CF_2HCl намного (в 5–8 раз) больше, когда они возбуждаются в смеси с молекулами CF_3Br , чем при возбуждении чистого газа CF_2HCl . Увеличение выхода диссоциации молекул CF_2HCl в смеси с CF_3Br обусловлено [37] эффективной передачей им колебательной энергии от молекул CF_3Br , возбужденных лазером, и дальнейшим их радиационным возбуждением.

В случае облучения молекул в смеси резонансно поглощенная молекулами CF_3Br энергия лазерного излучения за счет колебательно-колебательного обмена энергией с молекулами CF_2HCl уже в течение возбуждающего лазерного импульса приводит к колебательному возбуждению молекул CF_2HCl и довольно сильному красному смещению полос их ИК поглощения [17, 19]. Константы ангармонизма колебаний ν_3 и ν_8 CF_2HCl составляют соответственно $X_{33} = -5.0 \text{ см}^{-1}$ и $X_{88} = -3.5 \text{ см}^{-1}$ [33]. В результате смещения полос поглощения молекул CF_2HCl в низкочастотную область они вовлекаются в резонанс с лазерным полем. Последующее радиационно-столкновительное возбуждение молекулярной смеси приводит к эффективной ИК диссоциации преимущественно молекул CF_2HCl , поскольку они имеют более низкую энергию диссоциации, чем молекулы CF_3Br . Поэтому при небольших плотностях энергии возбуждения ($\Phi \leq 1.0 \text{ Дж/см}^2$) реализуются условия, когда молекулы CF_2HCl будут диссоциировать, в то время как молекулы CF_3Br не будут подвергаться диссоциации [23, 24].

Оценки показывают [22, 32], что концентрации молекул CF_2HCl в падающем потоке и скачке уплотнения в условиях проведенных 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 $\approx 5.2 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $\approx 6.3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Следовательно, уже при небольшом давлении газа в скачке уплотнения ($\approx 1.5\text{--}2.0$ торр) происходит довольно быстрый обмен энергией между молекулами (за времена, меньшие длительности лазерного им-

пульса ≈ 1 мкс), приводящий к эффективному вовлечению в процесс поглощения излучения лазера нерезонансных молекул. Столь быстрый процесс обмена энергией может быть связан с довольно высокой поступательной и вращательной температурой газа в скачке уплотнения ($T_{2,\text{tr}} \approx T_{2,\text{rot}} \approx 550\text{--}620 \text{ К}$ [32]) и дальнедействующим дипольно-дипольным взаимодействием колебательно-возбужденных молекул [24, 37].

4. Заключение. Обнаружено (на примере молекул CF_2HCl и CF_3Br) индуцированное мощным ИК лазером эффективное вовлечение молекул, не поглощающих излучение лазера, в резонанс с лазерным полем за счет их облучения в смеси с резонансно поглощающим газом в двухкомпонентной молекулярной среде. Можно полагать, что обнаруженный эффект распространяется также и на другие молекулы. Это особенно важно при селективной лазерной ИК диссоциации молекул, имеющих небольшие изотопные сдвиги в спектрах ИК поглощения.

Полученные результаты демонстрируют возможность проведения изотопно-селективной лазерной ИК диссоциации молекул, находящихся первоначально вне резонанса с лазерным излучением, в смеси с молекулами, поглощающими излучение лазера, при сравнительно низких плотностях энергии возбуждения и повышения, вследствие этого, селективности диссоциации.

Результаты работы представляют интерес в плане селективного воздействия лазерным излучением на молекулы и могут найти практическое применение при использовании метода изотопно-селективной лазерной ИК диссоциации молекул для разделения изотопов.

-
1. Г. Н. Макаров, УФН **185**, 717 (2015).
 2. Г. Н. Макаров, УФН **192** (2022), в печати; <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.02.038942>.
 3. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Письма в ЖЭТФ **93**, 123 (2011).
 4. K. A. Lyakhov, H. J. Lee, and A. N. Pechen, Separat. Purificat. Technol. **176**, 402 (2017).
 5. K. A. Lyakhov and A. N. Pechen, Appl. Phys. B **126**(8), 141 (2020).
 6. J. Guo, Y.-J. Li, J.-P. Ma, X. Tang, and X.-S. Liu, Chem. Phys. Lett. **773**, 138572 (2021).
 7. P. M. B. Sai, A. Ghosh, T. Dwivedi, G. Chakraborty, R. C. Das, D. J. Biswas, and J. P. Nilaya, Chem. Phys. Lett. **787**, 139262 (2022).
 8. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, ЖЭТФ **152**, 627 (2017).

9. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, *Квантовая электроника* **48**, 157 (2018).
10. В. М. Апатин, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, А. Н. Петин, Е. А. Рябов, *ЖЭТФ* **154**, 287 (2018).
11. V. N. Likhman, G. N. Makarov, A. L. Malinovskii, A. N. Petin, D. G. Poydashev, and E. A. Ryabov, *Laser Phys.* **28**, 105703 (2018).
12. Г. Н. Макаров, Н. Д. Д. Огурок, А. Н. Петин, *Квантовая электроника* **48**, 667 (2018).
13. В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Д. Г. Пойдашев, Е. А. Рябов, *ЖЭТФ* **155**, 216 (2019).
14. А. Н. Петин, Г. Н. Макаров, *Квантовая электроника* **49**, 593 (2019).
15. Г. Н. Макаров, *УФН* **190**, 264 (2020).
16. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *Квантовая электроника* **46**, 248 (2016).
17. 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).
18. 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.
19. А. В. Евсеев, А. А. Пурецкий, В. В. Тяхт, *ЖЭТФ* **88**, 60 (1985).
20. В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Е. А. Рябов, М. В. Сотников, *Квантовая электроника* **23**, 81 (1996).
21. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *Письма в ЖЭТФ* **111**, 361 (2020).
22. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *Письма в ЖЭТФ* **112**, 226 (2020).
23. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *Квантовая электроника* **50**, 1036 (2020).
24. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *ЖЭТФ* **159**, 281 (2021).
25. A. Pietropolli Charmet, P. Stoppa, P. Toninello, A. Baldacci, and S. Giorgiani, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 2491 (2006).
26. M. Snels, and G. D'Amico, *J. Mol. Spectrosc.* **209**, 1 (2001).
27. J. V. Anderson, *Molecular beams from nozzle sources, in Gasdynamics, Molecular Beams and Low Density Gasdynamics*, ed. P. P. Wegener, Marcel Dekker, N.Y. (1974).
28. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер, *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*, Наука, М. (1966).
29. Е. В. Ступоченко, С. А. Лосев, А. И. Осипов, *Релаксационные процессы в ударных волнах*, Наука, М. (1965).
30. R. Kadibelban, R. Ahrensbotzong, and P. Hess, *Z. Naturforsch.* **37a**, 271 (1982).
31. V. Tosa, R. Bruzzese, C. De Listo, and D. Tescione, *Laser Chem.* **15**, 47 (1994).
32. Г. Н. Макаров, *УФН* **173**, 913 (2003).
33. J. G. McLaughlin, M. Poliakoff, and J. J. Turner, *J. Mol. Struct.* **82**, 51 (1982).
34. D. S. King, and J. C. Stephenson, *Chem. Phys. Lett.* **66**, 33 (1979).
35. В. Н. Кондратьев (ред.), *Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и средство к электрону*, Наука, М. (1974).
36. M. Drouin, M. Gauthier, R. Pilon, P. A. Hackett, and C. Willis, *Chem. Phys. Lett.* **60**, 16 (1978).
37. R. S. Karve, S. K. Sarkar, K. V. S. Rama Rao, and J. P. Mittal, *Appl. Phys. B* **53**, 108 (1991).