

ЛАЗЕРНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ АЗОТА

*Р. В. Амбарцумян, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров,
А. А. Пурецкий*

1. В настоящей статье сообщается о первом высокоэффективном разделении изотопов методом селективной двухступенчатой фотодиссоциации молекул. В описываемых экспериментах были разделены изотопы азота ^{14}N и ^{15}N при фотодиссоциации молекул аммиака $^{14}\text{NH}_3$ и $^{15}\text{NH}_3$. Метод двухступенчатой фотодиссоциации молекул был предложен [1] как способ селективного воздействия излучения на вещество и заключается в следующем. Монохроматическое излучение частоты ν_1 селективно возбуждает колебательный переход молекул только одного изотопического состава. Одновременно молекулы освещаются светом частоты ν_2 , энергия кванта которого достаточна для фотодиссоциации только колебательно возбужденных молекул.

Схема эксперимента представлена на рис. 1. Источником монохроматического ИК излучения частоты ν_1 ($947,74 \text{ см}^{-1}$) служил импульсный CO_2 -лазер с поперечным разрядом (1). Энергия импульса излучения составляла 60 мдж, длительность импульса по полувысоте – 300 нсек.

Источником УФ излучения (2) на частоте ν_2 (45351 см^{-1}) служил разряд в воздухе ($C = 0,03 \text{ мкф}$, $U = 20 \text{ кВ}$). Длительность импульса УФ излучения составляла 400 нсек по основанию. Синхронизация лазерного импульса с импульсом УФ излучения осуществлялась путем поджига искрового промежутка частью ($\sim 30\%$) энергии лазерного луча, сфокусированного на один из электродов. Для полного устранения из сплошного спектра излучения искры ультрафиолетового излучения, которое могло поглощаться невозбужденными молекулами NH_3 в исследуемой кювете, перед ней устанавливался поглощающий аммиачный фильтр (3). Фильтр представлял собой кювету с окнами из кварца длиной 7,5 см, наполненную аммиаком до давления 1 атм. На частотах ν_1 и ν_2 облучалась кювета (4), которая заполнялась смесью аммиака $^{14}\text{NH}_3$ и $^{15}\text{NH}_3$ в соотношении 1:1 при суммарном давлении смеси 20 тор.

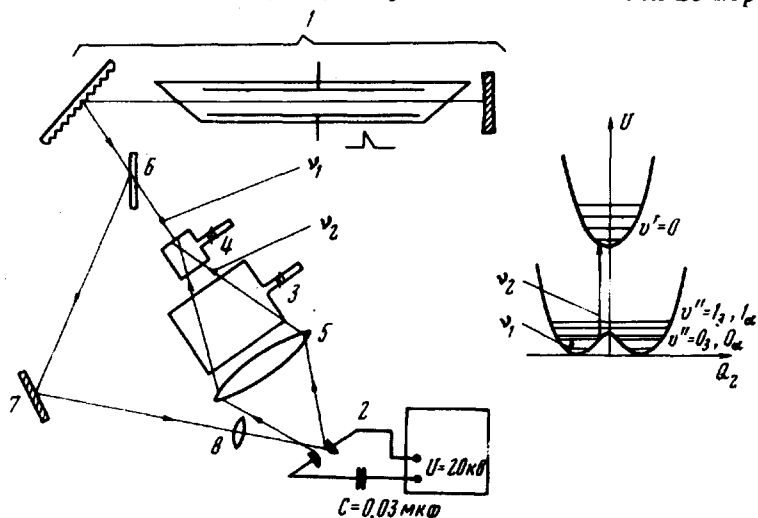
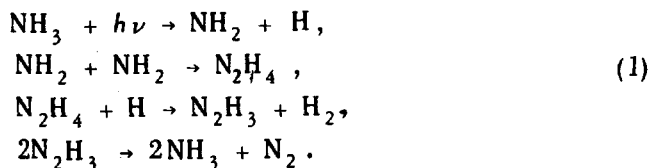


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: (1) — импульсный CO_2 -лазер с перестраиваемой частотой излучения, (2) — источник УФ излучения, (3) — поглощающий аммиачный фильтр, (4) — кювета с исследуемым газом, (5) — конденсатор, (6) — плоскопараллельная пластинка, (7) — поворотное зеркало, (8) — фокусирующая линза

3. Как показано в [2], при накачке аммиака CO_2 -лазером в электронно-колебательном спектре поглощения NH_3 возникает новая линия, соответствующая переходу $\nu' = 0 \leftarrow \nu'' = 1$. ν'' , ν' — колебательные числа основного и возбужденного электронного состояния соответственно. Частота новой линии поглощения равна 45351 см^{-1} . В описываемых экспериментах населенность первого колебательного уровня $\nu'' = 1$ основного электронного состояния молекулы $^{15}\text{NH}_3$ в момент действия лазерного импульса составляла $35 \pm 5\%$ [3]. При такой заселенности оптическая плотность аммиака в кювете (4) на новой линии поглощения составляла 0,8 (длина кюветы 3 см). УФ излучение, проходящее через фильтр, поглощалось на новой линии поглощения, возникающей в электронно-колебательном спектре поглощения аммиака при накачке CO_2 -лазером, и приводило к диссоциации колебательно возбужденных молекул.

Неселективный фотолитз аммиака хорошо изучен [4]. При этом происходит следующий цикл реакций:



Из (1) видно, что одним из конечных продуктов является азот.

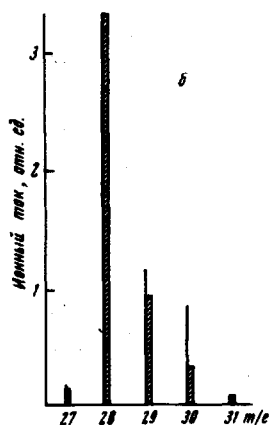
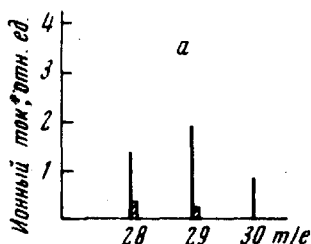


Рис.2. Масс-спектры N_2 при: а) неселективной фотодиссоциации смеси, б) селективной двухступенчатой фотодиссоциации смеси $^{14}\text{NH}_3 + ^{15}\text{NH}_3$. Заштрихованные линии соответствуют масс-спектрам смеси до облучения (фоновые линии)

Определим степень обогащения в продуктах реакции (в данном случае N_2) избранным изотопом (^{15}N) отношением полного числа атомов ^{15}N к ^{14}N :

$$S_{\text{обог}} = \frac{2[^{15}\text{N}_2] + [^{14}\text{N}^{15}\text{N}]}{2[^{14}\text{N}_2] + [^{14}\text{N}^{15}\text{N}]} = \frac{2I_{30} + I_{29}}{2I_{28} + I_{29}}, \tag{2}$$

где скобки обозначают концентрации указанных в них молекул, которые пропорциональны интенсивности соответствующих линий в масс-спектре. В данном случае отношение интенсивностей линий в масс-спектре из-за статистики столкновений всегда удовлетворяют соотношению:

$$\frac{I_{30}}{I_{29}} = \frac{1}{4} \frac{I_{29}}{I_{28}}. \tag{3}$$

Следовательно, степень обогащения связана с экспериментально измеряемым отношением интенсивностей линий I_{30} и I_{29} соотношением:

$$S_{\text{обог}} = \left(2 \frac{I_{30}}{I_{29}} + 1 \right) \left(\frac{1}{2} \frac{I_{29}}{I_{30}} + 1 \right)^{-1}. \quad (4)$$

4. Было проведено два типа экспериментов: а) во-первых, исследовалось отношение интенсивностей линий а. е. м. 29 и 30 при неселективной фотодиссоциации смеси изотопов аммиака (без лазерного облучения и без фильтра (3)). Как и ожидалось, отношение интенсивностей с точностью до ошибки измерений ($\pm 5\%$) оказалось равным $I_{29}/I_{30} = 2$ (рис. 2, а).

б) Проводилась селективная двухступенчатая фотодиссоциация смеси молекул $^{14}\text{NH}_3$ и $^{15}\text{NH}_3$, т. е. производилась накачка молекулы $^{15}\text{NH}_3$ лазерным излучением и ее фотодиссоциация из колебательно-возбужденного состояния ($\nu'' = 1$). Отношение интенсивности линий (за вычетом постоянного с точностью до 5% фона, указанного на рис. 2 заштрихованной линией) оказалось равным $I_{29}/I_{30} = 0,5 \pm 0,05$ (рис. 2, б). Достигнутая степень обогащения согласно (5), составляет $S_{\text{обог}} = 4$, т. е. молекулярный азот содержит 1% атомов ^{15}N и 20% атомов ^{14}N при равной их концентрации в исходной смеси молекул аммиака.

Число фотодиссоциированных молекул $^{15}\text{NH}_3$ определяется в основном интенсивностью УФ источника и временем облучения. В наших экспериментах диссоциировано несколько % молекул аммиака. Сохранение селективности в химических вторичных реакциях служит еще одним подтверждением, что фотодиссоциация аммиака происходит по схеме, предложенной в [4].

Институт спектроскопии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
18 декабря 1972 г.

Литература

- [1] R.V.Ambartzumian, V.S.Letokhov. IREE J.Quant. Electr, QE-7, 305, 1971; Appl. Optics, 11, 354, 1972.
- [2] Р.В.Амбарцумян, В.С.Летохов, Г.Н.Макаров, А.А.Пурецкий. Письма в ЖЭТФ, 15, 709, 1972.
- [3] R.V.Ambartzumian, V.S.Letokhov, G.N.Makarov, A.A.Puretzki. Chem. Phys. Lett., 16, 252, 1972.
- [4] J.R.McNesby, H. Okabe. Advances in Photochemistry. Vol. 3, New York, 1964.