

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ СПЕКТРОСКОПИИ РАН

На правах рукописи

Петин Алексей Николаевич

**СЕЛЕКТИВНАЯ МНОГОФОТОННАЯ ИК ДИССОЦИАЦИЯ
МОЛЕКУЛ SF₆ И CF₃I В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ
ИМПУЛЬСНОГО ГАЗОДИНАМИЧЕСКИ ОХЛАЖДЁННОГО
МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОТОКА, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩЕГО С
ТВЁРДОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ**

01.04.05-Оптика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Г.Н. Макаров

г. Москва, г. Троицк – 2014 г.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
В.1. Обзор ранних работ	5
В.2. Качественная модель изотопически-селективной многофотонной диссоциации (МФД) молекул	7
В.3. Неравновесные условия, реализуемые в газодинамически охлаждённом молекулярном потоке и в скачке уплотнения	12
В.4. Защищаемые положения	23
В.5. Краткое содержание диссертации	24
ГЛАВА 1. Селективная ИК многофотонная диссоциация молекул SF₆ и CF₃I в импульсном газодинамическом потоке	33
1.1. Ранние экспериментальные работы по ИК МФД молекул SF₆ и CF₃I	34
1.2. Экспериментальная установка	34
1.3. Измерение параметров сверхзвукового потока	38
1.4. Детектирование HF* люминесценции как метод измерения выхода продукта SF₄	46
1.5. Измерение и анализ продуктов диссоциации SF₄ и C₂F₆	50
1.6. Времяпролётные спектры молекул SF₆ и CF₃I	55
1.7. Основные результаты	58
ГЛАВА 2. Изучение ИК МФД молекул SF₆ и CF₃I в условиях импульсного потока, взаимодействующего с твёрдой поверхностью	59
2.1. Исследование диссоциации молекул SF₆ и CF₃I в импульсном молекулярном потоке, падающем на поверхность	61
2.2. Диссоциация молекул SF₆ и CF₃I в случае возбуждения в скачке уплотнения	65

2.3. Оценки плотности и температуры молекулярного газа в скачке уплотнения.....	76
2.4. Основные результаты.....	82
ГЛАВА 3. Спектральные характеристики многофотонной диссоциации молекул SF₆ и CF₃I.....	83
3.1. Спектры МФД SF ₆ , измеренные методом детектирования люминесценции HF*.....	87
3.2. Исследование спектральной зависимости выхода SF ₄ в случае возбуждения SF ₆ в невозмущённом потоке.....	93
3.3. Изучение селективности в продукте SF ₄	100
3.4. Исследование спектральной зависимости выхода C ₂ F ₆ и коэффициента обогащения его изотопом ¹³ C.....	102
3.5. Роль колебательной и вращательной температур в формировании изотопической селективности многофотонной диссоциации молекул SF ₆	105
3.6. Результаты и выводы.....	109
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	110
ЛИТЕРАТУРА.....	113

ВВЕДЕНИЕ

Изотопы химических элементов в настоящее время получили широкое применение в медицине, биологии, геологии, ядерной энергетике, микроэлектронике, научных исследованиях [1]. В химии стабильные изотопы используются для изучения механизмов и кинетики органических реакций, синтеза химических элементов, процессов катализа [1]. В медицине изотоп ^{13}C широко применяется для диагностики различных заболеваний [2]. На протяжении многих лет потребность в изотопах углерода, кислорода, азота с каждым годом только возрастала [2,3]. Быстро растущий спрос на стабильные изотопы стимулировал поиск новых высокопроизводительных экономичных методов разделения изотопов.

В настоящее время одним из перспективных методов для разделения изотопов средних масс считается метод, основанный на явлении селективной многофотонной диссоциации молекул интенсивным инфракрасным лазерным излучением. Основное достоинство метода – это высокая селективность α элементарного акта разделения. В традиционных методах селективность на одной ступени, как правило, не превышает 1,05. Лазерные методы обеспечивают получение селективности α в диапазоне от десятков единиц до десяти тысяч [2], что позволяет значительно сократить число ступеней разделения, и в ряде случаев довести их число до одной. К числу достоинств метода относится также использование импульсных CO_2 -лазеров (источник ИК излучения), работающих с частотой повторения импульсов до 400 Гц, при средней мощности излучения несколько киловатт, с коэффициентом полезного действия (КПД) 5-10%. CO_2 -лазер достаточно прост в эксплуатации и доступен по цене.

Для разделения изотопов углерода метод был доведён до практической реализации. Так, в недавнем прошлом в Калининграде был построен и успешно функционировал завод по разделению изотопов углерода на основе

изотопически-селективной многофотонной диссоциации молекул CF_2HCl [фреона-22] импульсно-периодическим CO_2 -лазером. Рассмотрим явление многофотонной диссоциации несколько подробнее.

В.1. Обзор ранних работ

Возможность возбуждения высоколежащих колебательных уровней молекулы мощным световым излучением была впервые рассмотрена в работах [4-6] на примере двухатомной молекулы. Как показали выполненные в них расчёты, для диссоциации двухатомной молекулы требуется интенсивность излучения порядка 10^{11} – 10^{12} Вт/см². Но даже сейчас, когда такие интенсивности вполне достижимы, многофотонная диссоциация двухатомной молекулы пока экспериментально не реализована.

Наиболее значительный прогресс в физике взаимодействия многоатомных молекул с ИК излучением тесно связан с созданием мощных импульсных CO_2 -лазеров. В ходе экспериментов, выполненных с применением таких лазеров в Институте спектроскопии РАН в 1974 году [7,8] была экспериментально обнаружена изотопически-селективная многофотонная диссоциация молекул BCl_3 в условиях, когда столкновения между молекулами практически отсутствуют. Явление заключается в следующем. Молекула при селективном по частоте поглощении десятков фотонов из инфракрасного лазерного поля, может быть возбуждена до высоколежащих колебательных уровней основного электронного состояния с последующей диссоциацией. Диссоциация наблюдалась при интенсивности лазерного излучения порядка 10 МВт/см² и плотности энергии порядка нескольких джоулей на квадратный сантиметр. Это открытие было несколько неожиданным, так как считалось, что для столь сильного многофотонного возбуждения нужны более интенсивные лазерные поля. Чуть ранее аналогичные эксперименты были выполнены с молекулой SiF_4 канадскими исследователями. Результаты этих экспериментов были опубликованы в [9].

В ходе дальнейших исследований было установлено, что это явление наблюдается и для других многоатомных молекул [10,11]. Так, были проведены эксперименты по изотопически-селективной диссоциации молекулы SF₆ и макроскопическому обогащению газа SF₆ изотопом ³⁴S [12]. Изотопически-селективная многофотонная диссоциация излучением импульсного CO₂-лазера была обнаружена и для молекулы OsO₄ [10].

В работе [13] был предложен столкновительно-радиационный метод возбуждения высоких колебательных уровней многоатомной молекулы. Сущность метода заключается в следующем. Многоатомная молекула под действием ИК лазерного излучения возбуждается только до первого колебательного уровня. Последующее возбуждение молекулы на более высокие уровни, как указано в работе, будет осуществляться за счёт столкновений, которые не только девозбуждают колебания, но и передают колебательную энергию между молекулами. В данной работе были найдены и условия, чтобы такой метод был реализуем в эксперименте. Интенсивности лазерного излучения в этом случае требуются совсем невысокие $\sim 10\text{-}10^3$ Вт/см². При этом эффективное возбуждение высоколежащих уровней молекул будет осуществляться лишь в том случае, когда скорость обмена колебательным возбуждением (*V-V*-обмена) значительно превышает скорость релаксации колебательной энергии в тепло (*V-T* - релаксации). Поэтому данный метод возбуждения применим лишь для тех молекул, для которых выполняется условие $\tau_{VV} \ll \tau_{VT}$.

В.2. Качественная модель изотопически-селективной многофотонной диссоциации (МФД) молекул

Физика взаимодействия многоатомных молекул с интенсивным инфракрасным лазерным излучением оказалась очень сложной. Теоретическое описание явлений многофотонного поглощения и диссоциации молекул очень сильно усложняется практически полным отсутствием информации о спектрах колебательно-вращательных переходов между высоковозбуждёнными колебательными состояниями многоатомных молекул. В настоящее время такую спектроскопическую информацию могли бы представить эксперименты по изучению многофотонного возбуждения (МФВ) и (МФД), в которых исследовались переходы между высоковозбуждёнными колебательными уровнями многоатомных молекул. Поэтому, несмотря на то, что процессы МФВ и МФД многоатомных молекул интенсивным лазерным излучением сейчас достаточно хорошо исследованы, исчерпывающая теория этих явлений до сих пор не создана.

Теоретики и экспериментаторы в настоящее время используют в своих расчётах довольно грубую качественную модель, которая была разработана, примерно двадцать пять лет назад [14-16]. Используя эту сравнительно простую, качественную модель, теоретикам удалось объяснить полученные в экспериментах основные закономерности МФВ и МФД. Дальнейшие многочисленные исследования подтвердили справедливость созданной модели и в настоящее время она принята всеми исследователями как основная.

Согласно этой модели при многофотонном возбуждении колебаний молекула последовательно проходит три качественно различные области колебательной энергии $E_{кол}$ (рис. 1.):

1) область низколежащих колебательных уровней ($E_{кол} \leq E_{кв}$, где $E_{кв}$ – нижняя граница колебательного квазиконтинуума);

2) область колебательного квазиконтинуума ($E_{кв} \leq E_{кол} \leq D$, где D – энергия диссоциации молекулы по наиболее слабой связи);

3) область реального континуума, лежащего выше границы диссоциации ($E_{кол} > D$).

В области нижних колебательных уровней очень низкая плотность колебательных состояний ($g(E_{кол})$). Так, в SF_6 $g(E_{кол})$ составляет примерно 100 состояний на 1 см^{-1} при $E_{кол} \approx 4000 \text{ см}^{-1}$ относительно энергии основного колебательного уровня молекулы [17]. Резонансное возбуждение молекулы в этой области происходит за счёт компенсации ангармонизма из-за изменения вращательной энергии молекулы, ангармонического расщепления возбуждённых вырожденных колебательных состояний и за счёт динамического уширения колебательно-вращательных линий полем лазерного импульса. Если на каком-либо из нижних переходов не происходит точной компенсации ангармонизма, то при больших интенсивностях лазерного поля включаются двухфотонные и трёхфотонные колебательные переходы с близкими к резонансу промежуточными уровнями. При этом поглощённая энергия остаётся локализованной преимущественно в накачиваемой резонансной моде. На этой стадии возможно изотопически-селективное возбуждение колебаний молекул.

Для области квазиконтинуума, в случае многоатомной молекулы, характерна высокая плотность колебательных уровней, (например, в SF_6 $g(E_{кол}) \approx 10^5$ уровней на 1 см^{-1} при $E_{кол} \approx 10000 \text{ см}^{-1}$ [17]), их взаимодействие и малое сечение поглощения на переходах между ними. Поэтому, если плотность энергии лазерного импульса достаточно высока, то многоатомная молекула может быть возбуждена до и даже выше границы диссоциации, несмотря на малое сечение поглощения. Но энергия возбуждения, из-за взаимодействия между уровнями, распределяется по многим колебательным степеням свободы, что и приводит к потере модовой селективности возбуждения. Следует отметить, что сравнительно недавно появились работы по возбуждению молекул фемтосекундными лазерными импульсами [18-20],

в которых наблюдалась модовая селективность возбуждения высоких колебательных уровней.

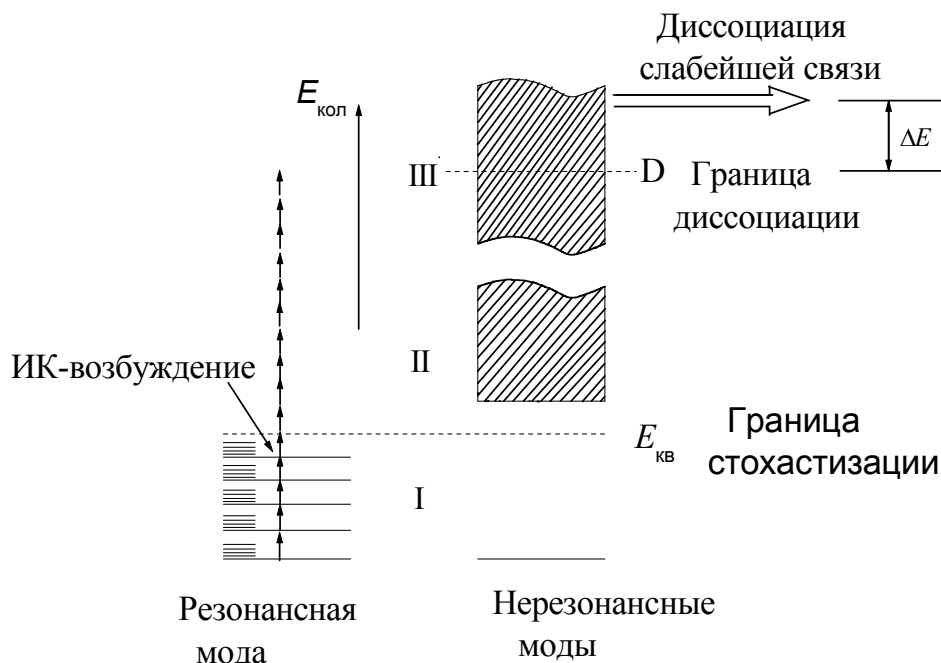


Рис. 1. Качественная модель процесса диссоциации многоатомной молекулы ИК лазерным полем.

Молекула из-за продолжающегося процесса возбуждения может набрать энергию, превышающую энергию стационарной диссоциации, известную из термохимических данных. Конечный уровень возбуждения в континууме будет определяться соотношением между скоростями радиационного возбуждения и диссоциации молекулы [21].

Процесс распада колебательно-перевозбуждённой молекулы хорошо описывает статистическая теория мономолекулярного распада – РРКМ-теория [22,23]. Согласно этой теории для того, чтобы молекула диссоциировала, путём разрыва слабой связи, колебательная энергия молекулы должна сконцентрироваться на этой связи. Если осколки диссоциации многоатомные, то они могут в дальнейшем участвовать в

многофотонном поглощении лазерного излучения и в результате диссоциации распадаться на более простые фрагменты.

Для описания многофотонной диссоциации молекул под действием ИК лазерного излучения в лазерной физике, как правило, используют такие характеристики диссоциации как: выход диссоциации, β , изотопическая селективность, α , и канал распада, определяющий продукты диссоциации. Выход диссоциации, определяется как вероятность распада молекулы за один импульс лазерного излучения. Так, в случае облучения лазерным импульсом потока SF_6 концентрации молекул в потоке после воздействия лазерным импульсом будут определяться выражениями:

$$N_{32} = N_{32}^0(1 - \beta_{32}\eta), \quad (1)$$

$$N_{34} = N_{34}^0(1 - \beta_{34}\eta), \quad (2)$$

где N_{32}^0 и N_{34}^0 - концентрации изотопомеров $^{32}\text{SF}_6$ и $^{34}\text{SF}_6$ в исходной смеси;

β_{32} и β_{34} - выходы диссоциации этих молекул соответственно; $\eta = \frac{N_{обл}}{N_n}$ - отношение числа облучаемых молекул к полному числу молекул в потоке.

Пусть лазерное излучение настроено в резонанс так, что преимущественно диссоциируют молекулы $^{34}\text{SF}_6$, т.е. $\beta_{34} > \beta_{32}$.

Изотопическую селективность многофотонной диссоциации определим как обычно [24]:

$$\alpha_{34} = \frac{\beta_{34}}{\beta_{32}}. \quad (3)$$

Коэффициент обогащения в остаточном газе будет определяться выражением

$$K_{32}^{ост} = \frac{N_{32}/N_{34}}{N_{32}^0/N_{34}^0} = \frac{N_{32}N_{34}^0}{N_{32}^0N_{34}}. \quad (4)$$

или, с учётом (1) - (3),

$$K_{32}^{осм} = \frac{1-\beta_{32}\eta}{1-\beta_{34}\eta} = \frac{1-\beta_{34}\eta/\alpha}{1-\beta_{34}\eta}, \quad (5)$$

а коэффициент обогащения в продуктах (без учёта потерь селективности в химических реакциях)

$$K_{34}^{прод} = \frac{N_{34}^{прод}/N_{32}^{прод}}{N_{34}^0/N_{32}^0} = \frac{\beta_{34}}{\beta_{32}} = \alpha_{34}. \quad (6)$$

Выход и селективность МФД, а также зависимость селективности от частоты и плотности энергии излучения и других условий эксперимента особенно важны для практических применений МФ диссоциации, в частности, для лазерного разделения изотопов. Так, например, хорошо известно [14], что спектральная зависимость выхода диссоциации $\beta(\Omega)$ определяет и максимальную, достижимую при диссоциации молекул с заданным изотопным составом величину селективности. Из измеренных в эксперименте зависимостей выходов ($\beta_i(\Omega), \beta_k(\Omega)$) от частоты лазерного излучения для каждой изотопной молекулы можно определить максимально возможное отношение этих величин (селективность) при каком-либо значении частоты Ω . Экспериментальное значение α , как правило, оказывается меньше из-за различных каналов потерь селективности при возбуждении и диссоциации.

Достаточно простой и эффективный путь увеличения селективности МФД заключается в уменьшении ширины спектра МФ поглощения. Как показано в работах [25-27], спектр многофотонного поглощения значительно сужается при сильном охлаждении облучаемого газа за счёт сокращения числа начальных состояний, из которых молекула поглощает ИК излучение. Например, в случае молекулярного газа SF_6 при комнатной температуре

($T=293$ K) в основном колебательном состоянии находится примерно 30 % молекул [14], в то время как 70 % распределены по высоким колебательным состояниям. Поэтому вклад „горячих полос” в уширение спектра МФ поглощения и диссоциации очень значителен.

При сильном понижении температуры газа практически все молекулы переходят в основное колебательное состояние, и поэтому горячие полосы исчезают.

В. 3. Неравновесные условия, реализуемые в газодинамически охлаждённом молекулярном потоке и в скачке уплотнения

Для охлаждения исследуемого молекулярного газа, как правило, применяют два метода: 1) охлаждение газа в кювете в статических условиях до температур $T \approx 190$ K [28], $T \approx 175$ K [29], $T \approx 140$ K [30], и 2) динамическое охлаждение, используя технику сверхзвуковых молекулярных потоков и пучков. Динамическое охлаждение является наиболее предпочтительным, так как в этом случае удаётся предотвратить конденсацию и кристаллизацию молекулярного газа. При динамическом способе охлаждения молекулярный газ охлаждается посредством его быстрого адиабатического расширения из области высокого давления в вакуум со сверхзвуковой скоростью [31]. В этом случае охлаждение происходит из-за того, что тепловая энергия молекул, запасённая в поступательных, вращательных и колебательных степенях свободы в значительной степени преобразуется в кинетическую энергию направленного движения газового потока [32]. При этом охлаждение каждой степени свободы молекулярного газа зависит от количества столкновений молекул за время расширения.

Для многоатомных молекул, как правило, сечения упругих столкновений больше, чем сечения столкновительных переходов между вращательными уровнями. Сечения столкновительных переходов между вращательными уровнями значительно превышают по величине сечения

колебательных переходов. Поэтому охлаждение поступательных степеней свободы происходит более эффективно, чем охлаждение вращательных и тем более колебательных степеней свободы. До расширения все степени свободы молекулы находятся в тепловом равновесии и имеют одинаковую температуру ($T_n = T_{вр} = T_{кол}$). В процессе истечения молекулярного газа из сопла это равновесие нарушается из-за разницы во временах релаксации: $\tau_n \leq \tau_{вр} < \tau_{кол}$. Конечные поступательная, вращательная и колебательная температуры молекул зависят от количества столкновений, необходимых для релаксации данной степени свободы. В случае многоатомных молекул, как правило, для числа столкновений выполняется соотношение $Z_n \leq Z_{вр} < Z_{кол}$. Поэтому после расширения в сверхзвуковой струе или потоке в области, где практически нет столкновений, для эффективных температур молекулярного газа выполняется соотношение:

$$T_{l,n} \leq T_{l,вр} < T_{l,кол}, \quad (7)$$

где $T_{l,n}$ – поступательная температура, $T_{l,вр}$ – вращательная температура, $T_{l,кол}$ – колебательная температура [32]. Таким образом, МФД молекул в импульсном сверхзвуковом потоке протекает в условиях, в которых для эффективных температур выполняется соотношение (7) и когда столкновения между молекулами практически отсутствуют.

Однако, несмотря на такие преимущества, которые обеспечивает глубокое охлаждение молекулярного газа для селективной многофотонной диссоциации, в сверхзвуковых струях и потоках эффективность химических процессов в них, как правило, очень низкая. Дело в том, что из-за малой концентрации и низкой температуры газа, химические реакции, приводящие к образованию конечных продуктов, протекают очень медленно. Например, в случае МФД молекул CF_3I в сверхзвуковом потоке значительная часть формирующихся CF_3 радикалов теряется на стенках камеры, не образуя конечные продукты [33-36].

Очевидно, что такое положение можно изменить к лучшему, если в область распространения молекулярного потока внести твёрдую поверхность, расположив её перпендикулярно распространению потока. В результате взаимодействия импульсного молекулярного потока с поверхностью протяжённый поток сильно сжимается в направлении движения до размера примерно равного фронту сформировавшейся перед поверхностью неподвижной ударной волны (скачка уплотнения) [31,37-39].

Поместив поверхность (использовались пластины из KBr, CaF₂, LiF, которые пропускали HF* люминесценцию) в область распространения молекулярного потока, мы получили две дополнительные возможности возбуждения молекул лазерным излучением: 1) в падающем на поверхность потоке во время, когда перед поверхностью ещё не сформировался скачок уплотнения и 2) в более поздний момент времени - в скачке уплотнения.

Для падающего на поверхность молекулярного потока влияние поверхности ещё довольно слабое. Молекулярный газ остаётся охлаждённым, концентрация молекул изменяется незначительно. В скачке же уплотнения из-за сильного сжатия в направлении движения молекулярного потока концентрация частиц значительно выше, чем в падающем на поверхность потоке. В процессе взаимодействия сверхзвукового молекулярного потока с поверхностью происходит также и разогрев поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы молекулярного газа. Так, кинетическая энергия направленного движения молекулярного потока посредством столкновений переходит в энергию хаотического поступательного движения молекул. Наряду с этим вследствие столкновений происходит увеличение вращательной и колебательной энергии молекул за счёт убыли поступательной энергии. Известно, что установление равновесного распределения энергии между поступательным и вращательным движением происходит очень быстро [25], а между поступательным и вращательным движением молекул, с одной стороны, и колебательным с другой, - гораздо медленнее [40-42]. Поэтому в ударной

волне вращательная и поступательная температура молекул могут достигать величин, значительно превышающих соответствующие значения в невозмущённом молекулярном потоке. При этом колебательная температура за время существования ударной волны увеличивается несущественно. Мы считаем, что увеличение колебательной температуры молекул в скачке уплотнения достаточно малое и им можно пренебречь и считать, что колебательная температура в ударной волне равна колебательной температуре в невозмущённом молекулярном потоке.

Из газодинамики известно [37-39], что при изоэнтропическом течении термодинамически идеальных газов (теплоёмкость газа не зависит от температуры) в потоках выполняются следующие соотношения:

$$\frac{T_0}{T_1} = 1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2, \quad (8)$$

$$\frac{\rho_0}{\rho_1} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}, \quad (9)$$

$$\frac{P_0}{P_1} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}. \quad (10)$$

Здесь T_0 , ρ_0 , P_0 , температура, плотность и давление газа над соплом, T_1 , ρ_1 , P_1 - локальная температура, плотность и давление газа в потоке, $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ - показатель адиабаты, равный отношению удельных теплоёмкостей, M - число Маха (отношение гидродинамической скорости потока к скорости звука).

В отличие от потоков идеальных газов в случае, сверхзвуковых молекулярных потоков, теплоёмкость зависит от температуры. Из термодинамики [43] известно, что в общем случае вклад в теплоёмкость вносят не все степени свободы молекулы, а только некоторые. Дело в том, что при понижении температуры некоторые степени свободы многоатомной молекулы становятся малоэффективными и, в конце концов, перестают

вносить вклад в теплоёмкость. Такие степени свободы молекулы считаются замороженными. При повышении же температуры молекулярного газа начинают активизироваться степени свободы, которые раньше были или малоэффективны или полностью заморожены. Из-за этого теплоёмкость и показатель адиабаты γ газа многоатомных молекул также изменяются с повышением температуры. Соотношения (8) – (10) для газа многоатомных молекул не верны. Расчёт, используя уравнения газодинамики, значений температуры, плотности и давления в скачке уплотнения газа многоатомных молекул представляет очень сложную задачу. Температуру и плотность газа в импульсном сверхзвуковом потоке и тем более в ударной волне можно оценить достаточно грубо, приближённо.

Чтобы упростить задачу исследования ИК многофотонной диссоциации молекул в скачке уплотнения SF_6 и CF_3I .

Известно, что для SF_6 и CF_3I времена колебательно-поступательной релаксации сравнительно большие. Для SF_6 скорость колебательно-поступательной релаксации определяется соотношением: $p\tau_{V-T} \approx 150$ мкс×Торр [40,41], для CF_3I - $p\tau_{V-T} \approx (350 \pm 100)$ мкс×Торр [40,42]. Поэтому колебательная температура молекул в скачке уплотнения, в случае использования импульсного потока разреженного молекулярного газа, может практически не отличаться от колебательной температуры молекул в падающем потоке ($T_{2,кол} \approx T_{1,кол}$), в то время как поступательная и вращательная температура молекул в скачке уплотнения значительно выше, чем в падающем потоке ($T_{2,n} > T_{1,n}$ и $T_{2,вр} > T_{1,вр}$). Например, для молекул SF_6 $T_{2,n} \approx T_{2,вр} \approx 40$ К [25]. Тогда как $T_{2,кол} \approx 150$ К [25]. Таким образом, в скачке уплотнения реализуются новые неравновесные условия для многофотонного возбуждения и диссоциации молекул, „обратные” неравновесным условиям в невозмущённом сверхзвуковом потоке. В таких условиях для эффективных температур молекулярного газа выполняется следующее соотношение:

$$T_{2,n} \geq T_{2,вр} > T_{2,кол}, \quad (11)$$

в то время как в сверхзвуковой струе или потоке в области, где практически нет столкновений, для эффективных температур молекул выполняется соотношение (7). В соотношении (11) $T_{2,n}$, $T_{2,вр}$, $T_{2,кол}$ - поступательная, вращательная и колебательная температуры, соответственно.

Цель диссертационной работы заключается в экспериментальном исследовании изотопически-селективной ИК многофотонной диссоциации молекул SF_6 и CF_3I в импульсном газодинамически охлаждённом молекулярном потоке и в потоке, взаимодействующем с поверхностью, в том числе в скачке уплотнения, где для эффективных температур молекулярного газа выполняются условия $T_{2,n} \geq T_{2,вр} > T_{2,кол}$, «обратные» условиям в невозмущённом сверхзвуковом молекулярном потоке: $T_{1,n} \leq T_{1,вр} < T_{1,кол}$.

Актуальность работы

В настоящее время наряду с существующими традиционными методами разделения изотопов (электромагнитный метод масс – сепарации, кинетические методы разделения, физико – химические методы разделения) широкое распространение получают методы с использованием лазерного излучения [14]. Этому в большой степени способствуют потенциальные преимущества лазерных методов: высокая селективность α элементарного акта разделения, малый срок пускового периода и универсальность. Для лазерных методов характерно малое время выхода на стационарный режим. В традиционных методах пусковой период может затягиваться на несколько месяцев. В ИК области от 0,2 мкм до 20 мкм сейчас разработаны источники когерентного излучения, с мощностью достаточной как для возбуждения атома или молекулы в выбранное квантовое состояние, так и для диссоциации молекулы. Поэтому лазерные методы применимы с достаточно

высокой эффективностью для разделения изотопов любых элементов – лёгких, средних и тяжёлых, в то время эффективность традиционных методов зависит от массы обогащаемого изотопа. Так, для лазерного разделения изотопов, молекулярные соединения которых имеют колебательные частоты в области $400\text{-}900\text{ см}^{-1}$, (например, в случае UF_6 $\nu_3 \approx 626\text{ см}^{-1}$) разработаны и успешно применены лазеры с оптической накачкой (NH_3 -лазер, CF_4 -лазер и лазер на пара-водороде) [44-46]. В случае исследования лазерного разделения изотопов кремния (Si_2F_6) и молибдена (MoF_6) используются лазеры на свободных электронах (рабочий диапазон частот излучения от 700 до 1000 см^{-1}) [47-48].

В настоящее время исследования многофотонной диссоциации молекул в условиях газодинамически охлаждённого потока важны в связи с потенциальной возможностью применения МФД для лазерного разделения изотопов, в том числе, для изотопов тяжёлых элементов. В спектрах ИК поглощения молекул, содержащих тяжёлые элементы или, например, кремний, изотопические сдвиги Δ_{is} малы. Так, для кремнийсодержащих молекул $\Delta_{is} \leq 5\text{-}10\text{ см}^{-1}$, для молекул UF_6 , WF_6 , OsO_4 - $\Delta_{is} \leq 1\text{ см}^{-1}$ [16]. Поэтому измеренные при комнатной температуре спектры линейного и многофотонного поглощения (МФП) молекул, содержащих разные изотопы, практически полностью перекрываются. Глубокое же охлаждение, достигаемое в условиях сверхзвуковых струй и потоков, приводит к резкому сужению полос линейного и многофотонного поглощения. Из-за этого селективность многофотонного возбуждения и диссоциации молекул, содержащих тяжёлые элементы, в условиях сверхзвуковых струй и потоков значительно возрастает [16,25]. В частности, использование охлаждения молекул UF_6 в смеси с газом – носителем в газодинамических потоках лежит в основе одного из развиваемых в настоящее время лазерных методов разделения изотопов урана [45,46]. В работе [46] сообщается о лазерном разделении изотопов урана в условиях, когда переохлаждённая смесь UF_6 с CH_4 , Ar или Kr облучалась на выходе из сверхзвукового сопла

(температура ~ 100 К). В качестве источника лазерного излучения был использован пара-водородный рамановский лазер. Достигнутая селективность разделения $\alpha \approx 4$.

Молекулярные струи использовались также для разделения изотопов серы, предотвращая лазерным излучением образование кластеров $^i\text{SF}_6\text{Ar}_n$ с нежелательным изотопом ^iS в сверхзвуковой струе смеси газов SF_6 и Ar [49]. В условиях газодинамического расширения смеси газов в вакуум часто происходит образование димеров и кластеров. Так, в сверхзвуковой струе смеси газов SF_6 и Ar наблюдается образование кластеров $^i\text{SF}_6\text{Ar}_n$. Было обнаружено, что возбуждая непрерывным CO_2 -лазером изотопмер $^i\text{SF}_6$ на выходе из сверхзвукового сопла (в зоне кластеризации), можно эффективно препятствовать возникновению кластеров $^i\text{SF}_6\text{Ar}_n$. Так как скорость диффузии в радиальном направлении зависит от молекулярной массы, $^i\text{SF}_6$ выталкивается из центра сверхзвуковой струи, и в центре струи происходит обеднение SF_6 изотопом ^iS . Преимущество метода заключается в том, что для предотвращения кластеризации требуется гораздо меньше энергии (не более одного ИК фотона на молекулу SF_6), чем для МФД. Поэтому можно использовать лазер довольно низкой мощности. В настоящее время этот метод рассматривается как один из потенциальных методов разделения изотопов урана [50].

К настоящему времени разработаны и опробованы также другие схемы лазерного разделения изотопов с использованием газодинамических молекулярных потоков. Например, в работах [51,52] представлены результаты экспериментов, в которых исследовалось взаимодействие колебательно возбуждённых молекул SF_6 и CF_3I ($0,3 \text{ эВ} \leq E_{\text{кол}} \leq 2 \text{ эВ}$) с конденсированными на холодной поверхности ($T_{\text{п}} \approx 80\text{-}85$ К) молекулами (кластерами). Установлено, что колебательно-возбуждённые CO_2 -лазером молекулы SF_6 и CF_3I значительно эффективнее проходят через охлаждённые до $T_{\text{п}} \approx 80\text{-}85$ К металлические многоканальные пластинки и конусы по сравнению с невозбуждёнными молекулами. Поэтому возбуждая молекулы с

нужным изотопом, можно разделить их по изотопному составу. Преимущество предложенного метода - низкие энергетические затраты по сравнению с методом МФД. Например, доля прошедших через охлаждённые металлические пластинки и конус молекул SF_6 очень слабо зависит от плотности энергии при плотностях энергии $\Phi \geq 0,6-0,7$ Дж/см², что соответствует поглощению 4-5 квантов лазерного излучения на молекулу.

Рассматривался также метод разделения изотопов серы, основанный на селективном захвате молекул SF_6 кластерами Хе в пересекающихся кластерном и молекулярном пучках [53]. Недостаток этих методов – довольно низкая производительность. Так, через пластинки или конус проходит не более 10 % падающих на них молекул.

Благодаря сравнительно высоким значениям селективности и выхода продукта диссоциации, рассматриваемый в диссертации метод разделения изотопов является довольно эффективным. Новые же термодинамически неравновесные условия, реализуемые в скачке уплотнения, представляют самостоятельный научный интерес. Многофотонные процессы в таких условиях ранее не изучались. Исследования МФД молекул в скачке уплотнения, во-первых, позволяют выяснить роль колебательной и вращательной температур молекул в процессе формирования изотопической селективности МФД молекул. Во-вторых, изучить влияние концентрации молекулярного газа и столкновений молекул на выход продуктов многофотонной диссоциации молекул SF_6 и CF_3I .

Результаты исследований МФД молекул в скачке уплотнения важны и в связи с разработками новых низкоэнергетических методов лазерного разделения изотопов. Так, значительный вклад в выход продуктов обеспечивает столкновительная диссоциация молекул, возбуждённых значительно ниже порога диссоциации. В случае возбуждения молекул SF_6 в ударной волне при плотности энергии лазерного излучения ≤ 1 Дж/см² наблюдаются довольно большие выходы продуктов диссоциации. Такие

выходы продуктов в 30-50 раз превышают выход продуктов диссоциации в невозмущённом потоке.

Предложенный нами метод (МФД в скачке уплотнения) представляет интерес в случае селективной многофотонной диссоциации больших многоатомных молекул, имеющих достаточно большие времена жизни ($\geq 100-200$ мкс) по отношению к мономолекулярному распаду даже при уровнях колебательного возбуждения, значительно превышающих энергию диссоциации. Например, молекулы $(CF_3)_3CX$, где X - атом галогена или водорода. При больших временах жизни по отношению к распаду такие перевозбуждённые молекулы долетают до стенок камеры и релаксируют на них, не образуя конечных продуктов. Формирование же скачка уплотнения для молекулярного газа таких молекул может существенно увеличить вклад столкновительной диссоциации и тем самым увеличить выход продуктов.

В процессе выполнения диссертационной работы были решены следующие задачи:

1. Выбраны и отработаны методики исследования многофотонной диссоциации молекул: метод детектирования люминесценции HF^* и метод сбора и анализа продуктов диссоциации SF_4 и C_2F_6 .
2. Измерены и проанализированы зависимости выходов продуктов ИК многофотонной диссоциации молекул SF_6 и CF_3I в различных экспериментальных условиях.
3. Исследованы спектральные и энергетические характеристики многофотонной диссоциации молекул SF_6 и CF_3I в невозмущённом газодинамически охлаждённом потоке и в потоке, взаимодействующем с поверхностью.

4. Изучена селективность в продуктах SF_4 и C_2F_6 , образующихся в результате ИК МФД молекул SF_6 и CF_3I в невозмущённом потоке и в потоке, взаимодействующем с поверхностью

Научная новизна работы

1. Впервые изучена селективная ИК многофотонная диссоциация молекул SF_6 и CF_3I в новых термодинамически неравновесных условиях скачка уплотнения ($T_{2,n} \geq T_{2,вр} > T_{2,кол}$), обратных неравновесным условиям, реализуемым в сверхзвуковых струях и потоках ($T_{1,n} \leq T_{1,вр} < T_{1,кол}$).
2. Получены спектральные и энергетические характеристики ИК МФД молекул SF_6 и CF_3I , а также измерены селективности в продуктах SF_4 и C_2F_6 при возбуждении молекул в неравновесных условиях: невозмущённого молекулярного потока и потока, взаимодействующего с поверхностью.
3. Установлено, что за счёт формирования скачка уплотнения перед твёрдой поверхностью можно существенно увеличить выход продуктов МФД молекул в газодинамически охлаждённых струях и потоках без значительного снижения селективности.
4. Выявлена роль колебательной и вращательной температур в формировании изотопической селективности МФД молекул SF_6 .

В. 4. ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. Первая реализация изотопически-селективной ИК МФД молекул в новых термодинамически неравновесных условиях ($T_{2,n} \geq T_{2,вр} > T_{2,кол}$), обратных неравновесным условиям, реализуемым в сверхзвуковых струях и потоках ($T_{1,n} \leq T_{1,вр} < T_{1,кол}$).
2. Спектральные и энергетические характеристики ИК МФД молекул SF₆ и CF₃I, полученные при возбуждении в импульсном газодинамически охлаждённом молекулярном потоке, взаимодействующем с поверхностью, существенно отличаются от таковых полученных в невозмущённом потоке.
3. Выход продуктов ИК многофотонной диссоциации молекул SF₆ и CF₃I при возбуждении в скачке уплотнения возрастает более чем на порядок по сравнению со случаем, когда молекулы возбуждаются в невозмущённом молекулярном потоке. При этом селективность в продуктах падает не более чем на 25 %.
4. В формировании изотопической селективности процесса ИК многофотонной диссоциации SF₆ основную роль играет колебательная температура молекул, а не вращательная.

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 10 печатных работах. Из них 9 статей - в рецензируемых журналах [54-62] и 1 работа - тезисы доклада на Всероссийской научной конференции [63].

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения и списка цитируемой литературы. Полный объём диссертации составляет 125 страниц, включая 26 рисунков, 3 таблицы и список литературы из 117 наименований.

Каждая глава начинается с введения с постановкой задачи и с указанием основных работ автора. В конце главы представлены результаты и выводы. В заключении приведены результаты и выводы по диссертации в целом. Ниже приведено краткое изложение содержания глав диссертации.

В. 5. Краткое содержание диссертации

ГЛАВА 1. Данная глава посвящена исследованию диссоциации молекул SF_6 и CF_3I , охлаждённых в сверхзвуковом импульсном молекулярном потоке. Многофотонная диссоциация молекул SF_6 изучалась в работах [64-68], а диссоциация молекул CF_3I - в работах [69-76].

Рассмотрим молекулу SF_6 . По типу симметрии она относится к сферическим волчкам. Энергия её диссоциации $D(SF_6)=32000 \text{ см}^{-1}$, что примерно равняется 36 квантам излучения CO_2 -лазерах [77]. В молекулах, относящихся к типу симметрии сферических волчков (симметрии T_d и O_h) дипольно-активными являются лишь две трёхкратно вырожденные моды (ν_3 и ν_4). Диссоциация молекулы SF_6 происходит при воздействии ИК лазерного импульса на трёхкратно вырожденную моду ν_3 (частота Q -ветви - 948 см^{-1}), когда плотность энергии облучения составляет примерно один джоуль на квадратный сантиметр [77].

Молекула CF_3I по симметрии относится к симметричным волчкам. Энергия диссоциации CF_3I $D(CF_3I=CF_3+I)=18865 \pm 1000 \text{ см}^{-1}$ [77], что составляет примерно 20 квантов излучения CO_2 -лазера. Возбудить молекулу можно воздействуя на колебание ν_1 , частота Q - ветви которой равняется $1074,5 \text{ см}^{-1}$. Молекула диссоциирует при плотности энергии ИК излучения примерно $0,2 \text{ Дж/см}^2$ [77]. При её диссоциации образуются устойчивые продукты ($C_2F_6+I_2$) по схеме:





Уже в ранних работах по МФД CF_3I были достигнуты высокая изотопическая селективность и значительный выход диссоциации при умеренной плотности энергии возбуждения. Были также хорошо изучены ИК спектры поглощения изотопомеров $^{12}\text{CF}_3\text{I}$ и $^{13}\text{CF}_3\text{I}$ и измерен изотопический сдвиг для колебания ν_1 ($\Delta_{is} = 27,9 \text{ см}^{-1}$ [78]). Всё это позволяло считать CF_3I наиболее приемлемой молекулой при масштабировании лазерного разделения изотопов углерода.

Большинство из перечисленных выше работ было выполнено в условиях, когда газ из молекул SF_6 или CF_3I облучался в кювете при достаточно большом давлении ($P \geq 0,2$ Торр) и комнатной температуре ($T \approx 300$ К). В этих условиях на процессы МФВ и МФД очень сильно влияют столкновения молекул между собой. Как показано в работе [79], влияние столкновений на МФД в случае возбуждения импульсом CO_2 -лазера молекул SF_6 начинает проявляться уже при давлениях газа примерно 0,01 Торр.

Известно также [14], что при комнатной температуре значительная часть молекул SF_6 равновесно распределена по низколежащим колебательным уровням. Такое тепловое заселение уровней ν_6 и сильная ангармоническая связь колебательных мод ν_3 и ν_6 приводит к возникновению в спектре поглощения отчётливо выраженных („горячих полос“) [14]. В случае же сильного понижения температуры все молекулы сосредотачиваются в основном колебательном состоянии и горячие полосы исчезают.

Поэтому, чтобы устранить влияние столкновений на МФД и уменьшить ширину колебательного поглощения, в лазерной физике широко применяется техника сверхзвуковых струй и потоков. Селективность

многофотонной диссоциации молекул при этом значительно повышается из-за того, что спектр МФД молекул при понижении температуры сильно сужается. Такое увеличение селективности особенно важно в случае практического применения МФД для лазерного разделения изотопов.

Эксперименты, результаты которых изложены в данной главе, были выполнены чтобы: изучить процессы, имеющие место при диссоциации молекул SF_6 и CF_3I в сверхзвуковых потоках, выявить факторы, формирующие выход конечного продукта и отработать методику сбора продуктов. Данные эксперименты также очень важны и для сопоставления полученных в них результатов с результатами по исследованию многофотонной диссоциации молекул SF_6 и CF_3I в условиях, когда сверхзвуковой молекулярный поток взаимодействует с поверхностью. Такое сравнение необходимо как для более глубокого понимания физических процессов, имеющих место в скачке уплотнения, так и для понимания процесса формирования скачка уплотнения во времени.

Для решения этих задач использовалась установка, которая включала вакуумную камеру с системой откачки, импульсное сопло типа “токовая петля”, импульсный CO_2 -лазер, детектор HF^* люминесценции и пироэлектрический приёмник (пироприёмник) с усилителем.

Многофотонная диссоциация молекул SF_6 исследовалась методом детектирования люминесценции HF^* ($\lambda \approx 2,5$ мкм) и путём сбора и анализа продукта SF_4 . В работе [59] было показано, что интенсивность люминесценции HF^* хорошо коррелирует с выходом продукта SF_4 и в настоящей главе приводится краткое описание этой методики.

Из курса газодинамики [32] хорошо известно, что основными параметрами импульсного молекулярного потока являются: длительность и скорость потока, плотность газа в нём, а также поступательная, вращательная и колебательная температуры молекул в потоке. Длительность и средняя скорость молекулярного потока SF_6 определялись нами методом детектирования люминесценции HF^* , а также используя в качестве детектора

пироприёмник по времяпролётной методике. Из полученных времяпролётных спектров были сделаны также оценки поступательной и вращательной температур молекул SF_6 . Для оценки колебательной температуры молекул была использована формула (20) для баланса энергии, которая приведена в разделе 1.3 главы 1. Надо отметить, что в работах, на основе которых написана диссертация, методика с применением пироприёмника не используется. Но поскольку для рассматриваемых в диссертации задач параметры молекулярного потока имеют принципиальное значение, в данной главе кратко описывается устройство пироэлектрического приёмника.

В продукте SF_4 нами был измерен коэффициент обогащения его редким изотопом ^{34}S . В экспериментах с молекулой CF_3I измерялся выход продукта C_2F_6 и коэффициент обогащения его изотопом ^{13}C .

ГЛАВА 2. Эта глава посвящена изучению диссоциации молекул SF_6 и CF_3I в сверхзвуковом молекулярном потоке, взаимодействующем с твёрдой поверхностью. На самом раннем этапе эти исследования ставили перед собой следующие задачи:

1) поиск экспериментальных условий, обеспечивающих высокий выход продуктов МФД молекул SF_6 и CF_3I без значительного снижения селективности.

2) изучение ИК многофотонной диссоциации молекул SF_6 и CF_3I в новых неравновесных условиях скачка уплотнения, обратных условиям, реализуемым в невозмущённом потоке.

Глава начинается кратким описанием экспериментальных условий, в которых была сформирована ударная волна (скачок уплотнения). Затем кратко описана физика ударной волны и методика исследования. Результаты первых экспериментов, в которых исследовалась многофотонная диссоциация молекул SF_6 в скачке уплотнения, были изложены в работах [55-59].

В этих экспериментах нами было показано, что интенсивность HF^* люминесценции в потоке, взаимодействующем с поверхностью, в $5\div 10$ раз больше, чем в невозмущённом потоке. В области малых плотностей энергии ($\Phi \leq 2 \text{ Дж/см}^2$) это различие ещё больше. В работах [55,58] многофотонная диссоциация SF_6 изучалась также методом сбора и анализа продукта SF_4 , и был определён коэффициент обогащения в нём изотопом ^{34}S .

Чтобы проследить развитие скачка уплотнения во времени, мы измерили зависимости выхода продуктов диссоциации для молекул SF_6 и CF_3I от времени задержки между импульсом сопла и импульсом CO_2 -лазера. Такие зависимости интенсивности HF^* люминесценции и выхода продукта C_2F_6 от времени задержки τ_z между импульсом сопла и импульсом излучения CO_2 -лазера (времяпролётные спектры) отражают соотношение выхода продуктов диссоциации в падающем на поверхность потоке (максимум при малых временах задержки) к выходу продуктов диссоциации в скачке уплотнения (максимум при больших временах задержки).

В экспериментах с молекулой CF_3I мы измерили выход продукта C_2F_6 и коэффициент обогащения в нём изотопом ^{13}C . Мы получили, что выход C_2F_6 существенно в (2-3) раза больше в случае диссоциации в потоке, взаимодействующем с поверхностью, по сравнению с диссоциацией в невозмущённом потоке. При этом, как было установлено в последующих работах, селективность (коэффициент обогащения в продуктах диссоциации) лишь незначительно меньше.

В первых работах мы не ставили цель получить максимальную селективность. Поэтому эксперименты были выполнены в неоптимизированных экспериментальных условиях. Более детальные исследования ИК многофотонной диссоциации в молекулярном потоке, взаимодействующем с поверхностью, были сделаны в последующих работах [59-62]. Однако уже на основании полученных в наших ранних работах данных можно сделать следующий вывод. В случае возбуждения молекул SF_6 и CF_3I в потоке, падающем на поверхность, и в скачке уплотнения имеет

место значительное увеличение выхода продуктов многофотонной диссоциации молекул SF_6 и CF_3I по сравнению со случаем возбуждения их в невозмущённом сверхзвуковом потоке.

Такое существенное увеличение выхода продуктов МФД происходит по следующим причинам. При многофотонном возбуждении, как было показано в работе [80], в облучаемом лазерным излучением объёме формируется ансамбль высоковозбуждённых молекул с достаточно широким распределением по колебательным уровням. Поэтому часть молекул диссоциирует радиационно, а часть высоковозбуждённых молекул - за счёт столкновений между собой. В невозмущённом потоке, из-за отсутствия столкновений, имеет место только радиационная диссоциация, а диссоциация с участием столкновений практически отсутствует. В скачке же уплотнения происходит не только увеличение концентрации частиц, но также имеет место значительное возрастание вращательной и поступательной температур молекул по сравнению с падающим и невозмущённым потоками [58,59]. Из-за повышения концентрации частиц и увеличения вращательной и поступательной температур, в скачке уплотнения скорости химических реакций, приводящих к образованию целевых продуктов, а также выход продуктов диссоциации молекул значительно увеличиваются.

Далее в главе представлены результаты экспериментов, в которых был измерен выход многофотонной диссоциации молекул в скачке уплотнения в зависимости от расстояния Δx от зоны возбуждения до поверхности. В случае молекул SF_6 измерялась зависимость интенсивности NF^* люминесценции от расстояния Δx , а в экспериментах с молекулами CF_3I - зависимость выхода продукта C_2F_6 . Из полученных зависимостей были сделаны оценки величины фронта скачка уплотнения.

Надо отметить, что из-за сильно неоднородных и нестационарных во времени условий, которые реализуются в скачке уплотнения, количественный расчёт температуры и плотности газа в скачке уплотнения представляет очень сложную задачу. Поэтому температуру и плотность газа

в скачке уплотнения мы оценили довольно грубо. Для SF_6 $\frac{\rho_2}{\rho_1} \approx 14$, для CF_3I $\frac{\rho_2}{\rho_1} \approx 11$, где ρ_1 и ρ_2 - плотности газа в падающем потоке и в скачке уплотнения, соответственно.

Для оценки температуры молекулярного газа в скачке уплотнения мы считаем, что колебательные степени свободы молекулы за время существования скачка уплотнения не успевают разогреться. Поэтому для молекул SF_6 можно считать, что $T_{2,n} \approx T_{2,вр} \approx T_{1,n} + \Delta T \approx 570$ К, где ΔT - приращение вращательной и поступательной температуры в скачке уплотнения по сравнению с невозмущённым потоком. Колебательная же температура в скачке уплотнения составляет $T_{2,кол} \approx T_{1,кол} \leq 150$ К. Для молекул CF_3I - $T_{2,n} \approx T_{2,вр} \approx 620$ К, $T_{2,кол} \approx T_{1,кол} \leq 150$ К.

Далее следует отметить, что в ходе дальнейших исследований [58,62] было выяснено, что селективность МФД при возбуждении молекул в скачке уплотнения не сильно отличается от селективности в невозмущённом потоке. Такой предварительный вывод был сделан нами на основе сравнения спектральных зависимостей многофотонной диссоциации молекул SF_6 и CF_3I в скачке уплотнения с аналогичными спектральными зависимостями в невозмущённом потоке. Из полученных же коэффициентов обогащения в продуктах SF_4 и C_2F_6 изотопами ^{34}S и ^{13}C мы сделали вывод, что изотопическая селективность МФД молекул в скачке уплотнения падает не более чем на 25 % по сравнению с коэффициентом обогащения в невозмущённом потоке.

ГЛАВА 3. Данная глава посвящена исследованию спектральных характеристик многофотонной ИК диссоциации молекул SF_6 и CF_3I . Эти характеристики интересны, прежде всего, в случае применения МФД для лазерного разделения изотопов. Дело в том, что ими определяется такой важный параметр разделения как селективность [14]. В этой главе представлены результаты экспериментов, цель которых заключалась в

изучении спектральных характеристик МФД в случае возбуждения молекул SF_6 и CF_3I в неравновесных условиях скачка уплотнения, формирующегося при взаимодействии импульсного молекулярного потока с твёрдой поверхностью, в потоке, падающем на поверхность, и в невозмущённом потоке. При этом особое внимание уделяется качественному сравнению результатов между собой и сопоставлению их с существующими данными по диссоциации SF_6 и CF_3I в сверхзвуковых струях и потоках.

Глава начинается кратким обзором ранних работ, посвящённых изучению спектральных характеристик диссоциации молекул SF_6 и CF_3I излучением импульсного CO_2 -лазера. Далее приводится описание экспериментальных условий и метода исследования. Затем представлены результаты экспериментальных исследований спектров многофотонной ИК диссоциации молекулы SF_6 для трёх различных случаев возбуждения молекул: 1) в скачке уплотнения, 2) в падающем потоке и 3) в невозмущённом потоке. Для изучения спектральных характеристик МФД SF_6 мы также использовали две методики: 1) метод детектирования люминесценции HF^* и 2) метод сбора и анализа конечного продукта диссоциации SF_4 . Селективность диссоциации SF_6 нами определялась на основе измерения коэффициента обогащения в продукте SF_4 изотопом ^{34}S . С этой целью молекулы SF_6 возбуждались на частоте 929 см^{-1} (линия 10P(36) CO_2 -лазера), резонансной с колебанием ν_3 молекулы $^{34}\text{SF}_6$.

Для молекул CF_3I мы получили зависимости выхода продукта диссоциации C_2F_6 от частоты возбуждающего лазерного излучения в случае облучения молекул в скачке уплотнения и в невозмущённом потоке. Для этих случаев и в случае возбуждения молекул в падающем на поверхность потоке мы также исследовали селективность диссоциации путём измерения коэффициента обогащения в продукте C_2F_6 изотопом ^{13}C . При этом молекулы CF_3I возбуждались на частоте $1046,85\text{ см}^{-1}$ (линия 9P(20) CO_2 -лазера), резонансной с колебанием ν_1 $^{13}\text{CF}_3\text{I}$.

В главе также описываются эксперименты, целью которых было выяснение роли вращательной и колебательной температур молекул SF_6 в формировании изотопической селективности многофотонной диссоциации. Для этого мы измерили зависимость интенсивности HF^* люминесценции от частоты лазерного излучения в случае, когда газ SF_6 был при комнатной температуре ($T \approx 300$ К) и давлении 0,025 Торр. Такое давление нами было выбрано затем, чтобы концентрация молекул в вакуумной камере соответствовала средней концентрации в невозмущённом сверхзвуковом потоке при давлении газа SF_6 над соплом равном 1 атм. Полученная спектральная зависимость была сопоставлена с аналогичной спектральной зависимостью, для непрерывного молекулярного пучка и со спектральной зависимостью в скачке уплотнения. На основании этого сопоставления и выполненных ранее оценок вращательной и колебательной температур молекул в скачке уплотнения мы сделали вывод о том, что колебательная температура, а не вращательная является доминирующим фактором в формировании изотопической селективности процесса многофотонной диссоциации SF_6 .

ГЛАВА 1. Селективная ИК многофотонная диссоциация молекул SF₆ и CF₃I в импульсном газодинамическом потоке

Настоящая глава посвящена изучению многофотонной диссоциации молекул SF₆ и CF₃I в импульсном сверхзвуковом потоке (в невозмущённом потоке). В таких экспериментальных условиях плотность облучаемого газа сравнительно низкая. Длина свободного пробега молекул гораздо больше характерного размера облучаемого объёма. Время возбуждающего лазерного импульса оказывается меньше среднего времени между столкновениями, поэтому за время облучения молекулы не успевают сталкиваться друг с другом. МФД молекул под действием лазерного излучения в этом случае происходит практически без участия столкновений, то есть имеет чисто радиационный характер.

Как хорошо известно, конечные температуры молекулярного газа, достигаемые за счёт охлаждения в сверхзвуковых струях и потоках, как правило, очень низкие ($T_n \approx 20$ К, $T_{вр} \approx 20$ К, $T_{кол} \approx 150$ К) [81]. Из-за такого глубокого охлаждения существенно уменьшается сечение поглощения в длинноволновой области спектра линейного ИК поглощения. Спектры многофотонного поглощения и диссоциации также значительно сужаются и их максимумы смещаются в сторону высоких частот [25]. Поэтому изотопическая селективность диссоциации в струях и потоках значительно возрастает, что представляет особый интерес для разделения изотопов методом МФД.

Для нас исследования многофотонной диссоциации SF₆ и CF₃I в невозмущённом потоке были особенно важны ещё и потому, что полученные результаты можно сопоставить с данными по многофотонной диссоциации молекул в падающем на поверхность потоке и в скачке уплотнения. Такое сопоставление способствовало бы более глубокому пониманию физических закономерностей ИК многофотонной диссоциации многоатомных молекул в

новых неравновесных условиях, реализуемых в скачке уплотнения. Глава написана на основе работ [54,56-58].

1.1. Ранние экспериментальные работы по ИК МФД молекул SF₆ и CF₃I

Работы по изучению изотопически-селективной МФД молекул SF₆ и CF₃I с момента открытия явления селективной ИК диссоциации молекул и по настоящее время проводились во многих лабораториях, как в нашей стране, так и за рубежом. Результаты этих исследований отражены в целом ряде оригинальных статей и обзоров [26-28,30,40,58-62]. По экспериментальным условиям, в которых выполнены эти работы, их можно разбить на две группы. Первую группу составляют эксперименты, выполненные в статических условиях - в кювете. Ко второй группе можно отнести работы, для выполнения которых использовалась техника сверхзвукового молекулярного пучка, струи или потока. Для молекулы SF₆ исследования ИК МФД в кювете были проведены в условиях, когда температура облучаемого газа была комнатной [11,12,64] и в условиях, когда температура газа была ниже комнатной [29,30]. Многофотонной ИК диссоциации молекулы CF₃I в кювете посвящены работы [69-76,83], а результаты исследований МФД SF₆ и CF₃I в условиях газодинамического сверхзвукового потока и струи изложены в работах [25,26,66-68,82] и в [27, 33-36], соответственно.

1.2. Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2. Установка включает в себя вакуумную камеру, импульсное сопло, импульсный CO₂-лазер и систему регистрации. Вакуумная камера (объёмом $V \approx 20$ л), в которой формировался молекулярный поток, откачивалась до давления $(1-2) \times 10^{-6}$ Торр диффузионным насосом (скорость откачки 500 л/с).

Для получения сверхзвукового молекулярного потока использовалось импульсное сопло типа “токовая петля” [84]. Конструкция сопла показана на рис. 3. Верхний и нижний электроды представляют плоские металлические пластины, соединённые между собой так, что они образуют замкнутую цепь (“токовую петлю”). Сопло работает следующим образом. В состоянии, когда сопло закрыто, верхний электрод, прижимается к уплотнительному кольцу, (орифису, сделанному из витона) силой упругой деформации и закрывает выходное отверстие. При этом газ не вытекает из сопла (рис. 3. а).

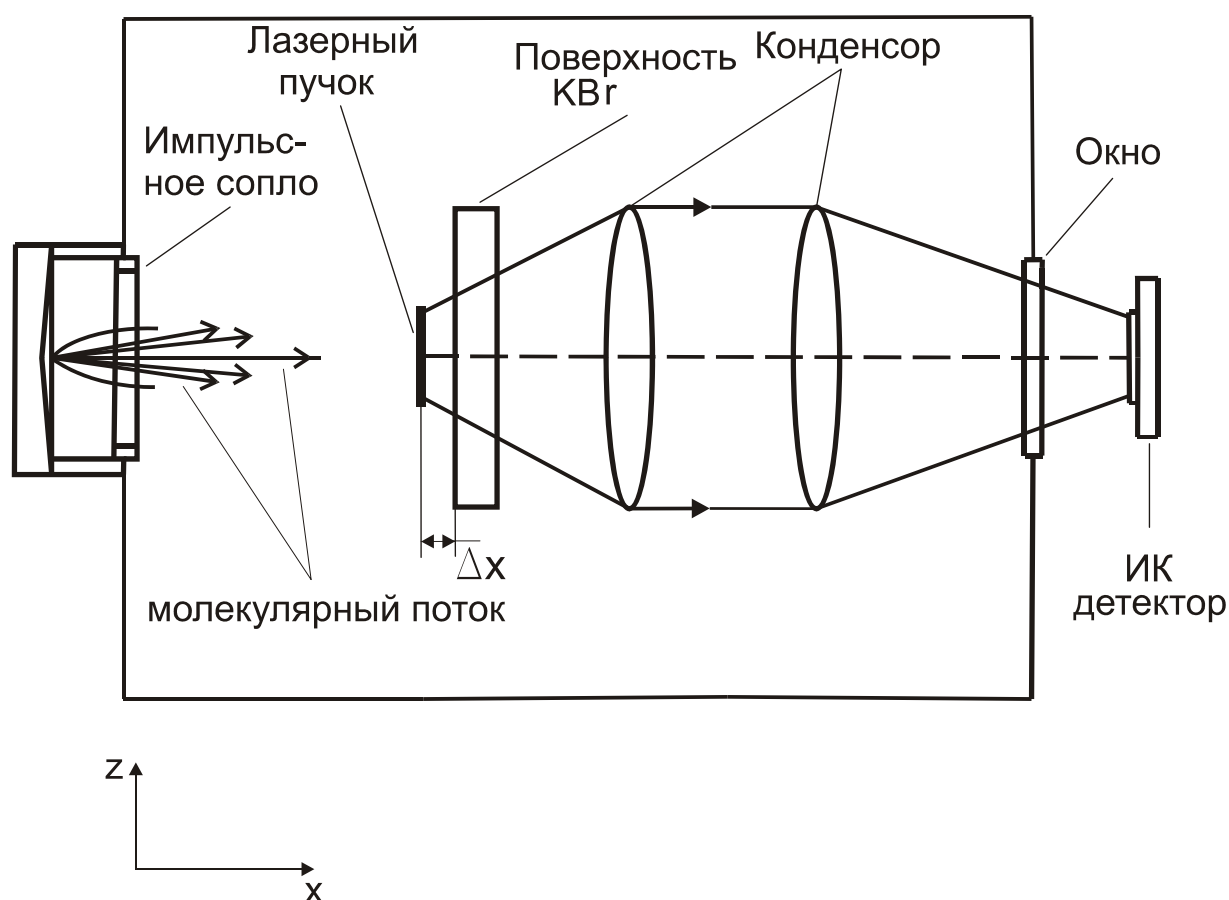


Рис. 2. Схема экспериментальной установки [58].

При пробое разрядника по электродам протекают импульсные токи противоположного направления, что приводит к возникновению между электродами силы отталкивания. Эта сила отбрасывает верхний электрод от

уплотнительного кольца, и сопло открывается (рис. 3.б). Диаметр выходного отверстия сопла был равен 0,75 мм. Длительность импульса открывания сопла составляла примерно 100 мкс (на полувысоте). Давление газа над соплом могло изменяться примерно от 0 до 5 атм.

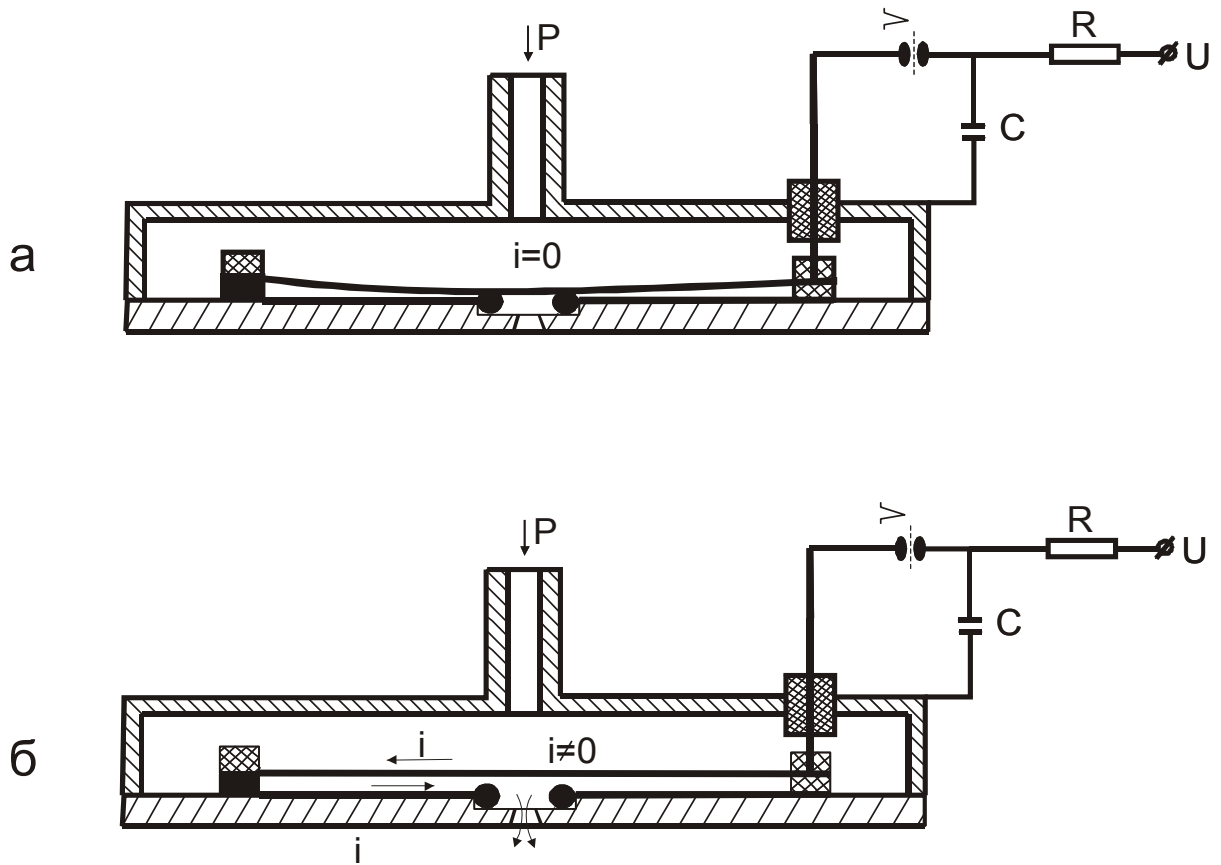


Рис. 3. Схема импульсного сопла [84].

Выпускное отверстие сопла имело форму конуса с углом раствора 60° . Число молекул N_n , истекающих из сопла за один импульс, зависело от давления газа над соплом и от напряжения на накопительной ёмкости электрической схемы сопла и в наших экспериментах изменялось примерно от 5×10^{15} до $1,5 \times 10^{17}$ мол/имп. Экспериментальная установка могла работать как в режиме одиночных импульсов, так и с частотой повторения 1 Гц. Молекулярный поток формировался при помощи двух тонких металлических полосок,

которые были прикреплены к выходному конусу сопла таким образом, что образовывали двухгранный угол с ребром, параллельным оси y (рис. 2). В плоскости xz они имели переменный радиус кривизны.

Для того чтобы сформировать ударную волну (скачок уплотнения), на расстоянии $x \approx 50-150$ мм от сопла располагалась перпендикулярно направлению молекулярного потока твёрдая поверхность. Мы использовали пластинки из кристаллов KBr , CaF_2 и LiF , так как они имеют полосу пропускания в спектральной области, включающей длину волны HF^* люминесценции ($\lambda \approx 2,5$ мкм).

В результате взаимодействия сверхзвукового молекулярного потока с поверхностью перед ней формировался скачок уплотнения (ударная волна). Характерный размер фронта ударной волны, равный по порядку величины длине свободного пробега молекул в падающем на поверхность потоке, в условиях наших экспериментов составлял 0,2-5 мм. При малых расстояниях ($\Delta x < 5$ мм), изменяя время задержки между импульсом открывания сопла и лазерным импульсом, можно было возбуждать молекулы, как в падающем потоке, так и в скачке уплотнения.

Для возбуждения молекул мы использовали мощный импульсный CO_2 -лазер атмосферного давления, перестраиваемый по частоте излучения, с накачкой поперечным электрическим разрядом. Энергия в импульсе измерялась измерителем энергии ТПИ-1 и достигала 3,5 Дж. Импульс излучения состоял из пика длительностью около 100 нс (на полувысоте) и хвостовой части длительностью примерно 1,5 мкс. В хвостовой части импульса содержалось примерно 50% полной энергии импульса. Генерация лазера осуществлялась на газовой смеси двуокиси углерода, азота и гелия в соотношении $CO_2:N_2:He=1:1:4$. Такое соотношение компонентов в смеси было выбрано с целью получения максимальной энергии излучения.

Молекулы возбуждались вблизи поверхности на расстоянии $\Delta x \approx 1,5-8$ мм от неё. Излучение лазера фокусировалось в эту область цилиндрической линзой с фокусным расстоянием 12 см в случае исследования диссоциации

молекулы SF_6 и 25см в экспериментах с молекулой CF_3I . Поперечное сечение лазерного пучка в фокусе линзы было $1,8 \times 12,5 \text{ мм}^2$ и $2,4 \times 12,5 \text{ мм}^2$, соответственно. Система регистрации включала детектор люминесценции HF^* (либо пироприёмник с усилителем) и цифровой осциллограф С9-8. Сопло, CO_2 -лазер, система регистрации и осциллограф С9-8 запускались генератором задержанных импульсов ГИ-1. Временная задержка между импульсом сопла и импульсом CO_2 -лазера устанавливалась при помощи генератора задержанных импульсов Г5-54. Синхронизация лазерного импульса с молекулярным потоком контролировалась с помощью пироприёмника по сигналу, наведённому колебательно возбуждёнными молекулами SF_6 или CF_3I , либо (в случае SF_6) по сигналу HF^* люминесценции.

1.3. Измерение параметров сверхзвукового потока

Исследование характеристик молекулярных пучков с помощью неохлаждаемого пироэлектрического приёмника и импульсного CO_2 -лазера было впервые осуществлено в работах [26,85]. В более ранней работе такой приёмник был применён для измерения многофотонного ИК-поглощения молекулярного газа SF_6 в кювете [86]. Опишем кратко устройство пироэлектрического приёмника [86]. Принцип работы пироприёмника основан на явлении изменения спонтанного дипольного момента или спонтанной поляризации пироактивного элемента в случае увеличения или уменьшения его температуры.

В устройство пироэлектрического приёмника входит стеклянная или рубиновая подложка размером примерно $10 \times 10 \text{ мм}^2$ (толщиной 2-3 мм), на которую последовательно нанесены путём напыления нижний электрод, пироактивная плёнка и верхний электрод. Пироактивная плёнка (толщина $\leq 1 \text{ мкм}$) представляет собой конгломерат из мелких пространственно ориентированных кристалликов полициклического органического

соединения. Электроды представляют собой две взаимно перпендикулярные полоски шириной 4 мм, сделанные из алюминия. Толщина электродов не более 1 мкм. Размеры активного элемента пироприёмника - $4 \times 4 \text{ мм}^2$.

Внутреннее сопротивление такого приёмника составляет примерно 1 Гом, ёмкость – около 100 пф. По конструкции такой пироприёмник существенно отличается от пироприёмников, выпускаемых промышленностью и описанных в литературе. Однако используемый нами приёмник имеет несомненное преимущество - хорошее временное разрешение, определяемое быстрым остыванием пироприёмника после мгновенного импульсного разогрева ($\tau_T = 3 \div 5 \text{ мкс}$). Время остывания τ_T определяется теплоёмкостью пироэлектрического элемента и скоростью передачи тепла от него на массивную подложку. К достоинствам такого пироэлектрического приёмника относится также и то, что он имеет очень маленькие акустические шумы.

В настоящее время диагностика молекулярных пучков достаточно хорошо разработана и наряду с пироэлектрическими приёмниками используется множество других методик. Так, среди детекторов молекулярных пучков наиболее широко используемым является электронный ионизатор [87,88], работающий совместно с квадрупольным масс-спектрометром. Такой ионизатор имеет достаточно хорошее временное разрешение ($\approx 10 \text{ мкс}$) и является масс-селективным детектором. Он, в принципе, может быть использован для времяпролётных измерений, из которых возможно определить распределение молекул в пучке по кинетической энергии. Однако из-за того, что эффективность ионизации молекул электронным ударом практически не зависит от внутренней энергии, такой ионизационный детектор не может быть применён для количественного анализа распределения энергии во внутренних степенях свободы.

Другим распространённым детектором для исследования молекулярных пучков является болометр [89]. Болометр обычно охлаждается

жидким гелием. Постоянная времени полупроводниковых болометров, как правило, составляет около 10^{-3} секунды. Эта величина слишком велика для времяпролётных измерений. Её можно уменьшить, если использовать в качестве чувствительных (активных) элементов тонкие плёнки сверхпроводящих материалов [90,91]. Такие болометры, в принципе, могут быть использованы в экспериментах, в которых измеряется энергия ИК-лазерного излучения, поглощённого молекулами в пучке, в зависимости от частоты излучения лазера. Из таких измерений можно проанализировать распределение энергии во внутренних степенях свободы молекул. Этот лазерно-болометрический метод уже использовался в различных исследованиях таких как: инфракрасная внутридоплеровская спектроскопия [93] и колебательная преддиссоциация ван-дер-ваальсовых молекул

Диагностику молекулярных пучков можно производить также и методом детектирования флуоресценции, индуцированной лазерным излучением (laser-induced fluorescence, LIF) [93-95]. Так, при помощи этого метода можно изучать распределение молекул (главным образом двухатомных) как по кинетической энергии, так и по внутренней энергии. В измерениях внутренней энергии молекул широко используется метод, в котором флуоресценция возбуждается при помощи электронного пучка (electron-beam fluorescence, EBF). Этот метод используется также и для времяпролётных измерений.

Надо заметить, что кроме перечисленных выше методов существует множество других методик для диагностики молекулярных пучков и струй. Однако, несмотря на их высокую чувствительность, технически их реализовать довольно трудно (необходимы электронные пушки, перестраиваемые лазеры видимого или УФ диапазона и т.д.). Метод же исследования молекулярных пучков, основанный на использовании пироэлектрического приёмника и импульсного CO_2 -лазера, обладает тем несомненным преимуществом, что его достаточно просто реализовать на практике. Поэтому применяя пироприёмник с хорошим временным

разрешением ($\tau_T = 3 \div 5$ мкс), можно получать времяпролётные спектры молекул в струе или потоке и из них извлекать информацию о кинетической и внутренней энергии молекул.

Исследование молекулярных пучков с помощью пироприёмника основано [25,40] на измерении энергии молекул, попадающих на пироактивный элемент приёмника, где энергия молекул преобразуется в тепло, что приводит к индуцированию электрического сигнала. В наших экспериментах индуцированный молекулами пучка сигнал усиливался примерно в сто раз и подавался на цифровой запоминающий осциллограф С9-8. В случае, когда нет возбуждающего молекулы лазерного импульса, сигнал с детектора пропорционален величине:

$$S \sim nV(E_a + E + \frac{mV^2}{2}) \sim nVE_0, \quad (15)$$

где n -плотность числа молекул на поверхность пироприёмника V -скорость молекулы, m -масса молекулы, E -энергия молекулы ($E = E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}} + E_n$, где $E_{\text{кол}}$ – колебательная энергия, $E_{\text{вр}}$ -вращательная энергия и E_n -поступательная энергия в системе координат, движущейся со средней скоростью пучка), E_a -теплота адсорбции на молекулу и:

$$E_0 = E_a + E + \frac{mV^2}{2}. \quad (16)$$

При колебательном возбуждении молекул лазерным полем сигнал на пироприёмнике пропорционален величине:

$$S \sim nV(E_0 + E_n), \quad (17)$$

где E_n - энергия, поглощённая молекулой из лазерного импульса. При анализе полученных экспериментальных времяпролётных распределений

использовалось стандартное выражение для распределения числа молекул по скоростям в сверхзвуковом молекулярном пучке [32]:

$$n(V) \sim \left(\frac{U}{V}\right)^2 \exp\left[-\frac{(V-U)^2}{\alpha^2}\right], \quad (18)$$

где подгоночными параметрами являлись U - скорость потока, и $\alpha = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}$ - наиболее вероятная скорость молекул в системе координат, связанной с центром масс молекулярного потока. В выражении для α T обозначает локальную поступательную температуру молекул в пучке, m - масса молекулы.

Кратко опишем, как определялось распределение плотности числа молекул по скоростям. Молекулы пучка возбуждались на расстоянии $L=10,8$ см от пироприёмника. Время задержки между импульсом сопла и лазерным импульсом выбиралось так, чтобы интенсивность пучка в точке пересечения в момент прохождения лазерного импульса была максимальной. При этом величина сигнала с пироприёмника также была максимальной. Характерный размер области возбуждения, равный $\Delta \approx 2 \div 3$ мм был выбран так, что он был мал по сравнению с пролётным расстоянием L . При таких экспериментальных условиях временная форма добавочного сигнала, индуцированного возбуждающим лазерным импульсом, с большой точностью определяется функцией распределения плотности колебательно-возбуждённых молекул на детекторе, т.е. выражением:

$$P(t) \sim \frac{1}{t^4} \exp\left[-\frac{(L/t - U)^2}{\alpha^2}\right]. \quad (19)$$

Параметры α и U были получены путём подгонки рассчитанных по формулам времяпролётных спектров со спектрами, полученными экспериментально. Далее, поскольку для SF_6 вращательно-поступательная

релаксация происходит примерно за одно газокинетическое столкновение [96], то можно считать, что вращательная и поступательная температуры молекул в пучке не сильно отличаются друг от друга. Колебательная же температура была оценена нами с помощью формулы для баланса энергии:

$$4kT_0 - 2kT - \frac{1}{2}m \langle V^2 \rangle = \frac{3}{2}kT_{вр} - \int_{T_{кол}}^{T_0} C_V^{кол} dT, \quad (20)$$

где $4kT_0$ - энергия молекулы до истечения из сопла, а остальные члены в выражении описывают энергию молекулы в пучке. Предполагая, что $T_{вр} \sim T_n$, из выражения для баланса энергии можно определить $T_{кол}$, если известна $C_V^{кол}$ в области температур $T_{кол} \leq T \leq T_0$. В диапазоне 150-300 К численное значение колебательной теплоёмкости равно $C_V^{кол} = 0,03552 kT - 2,639 k$ (Дж/мол×град) [97]. При $T_{вр} \approx T_{пос} = (40 \pm 3)$ К из приведённого выше выражения (20) получаем $T_{кол} = (160 \pm 10)$ К. Полученная, таким образом, вращательная температура сопоставлялась с вращательной температурой, оцененной на основе результатов измерений поглощения слабого сигнала (при плотностях энергии ≤ 10 мкДж/см² на частотах линий Р(12)-Р(20) СО₂-лазера). Результаты этих измерений подтверждают, что вращательная температура SF₆ в сверхзвуковой струе была очень низкой и мало отличалась от поступательной температуры.

По времяпролётной методике при помощи пироэлектрического приёмника были измерены длительность и средняя скорость молекулярного потока и для молекулы CF₃I.

Средние скорости молекулярных потоков SF₆ и CF₃I на расстоянии $x \geq 50$ мм от сопла составляли соответственно (420 ± 20) м/с и (400 ± 20) м/с. Длительности молекулярных потоков по полувысоте составляли примерно 100 мкс. В случае SF₆ времяпролётные спектры молекул в потоке исследовались также методом детектирования HF* люминесценции.

Подробно эта методика будет изложена далее. Здесь отметим, что протяжённость потока молекул SF_6 в зоне облучения определялась из зависимостей интенсивностей HF^* люминесценции от времени задержки τ_3 между импульсом открывания сопла и импульсом излучения CO_2 -лазера. Сечение потока на расстоянии $x \approx 50$ мм от сопла составляло $S \approx 7,2 \text{ см}^2$. Оно определялось углом раствора конуса сопла, металлическими полосками, ограничивающими поток, и расстоянием от сопла до поверхности. Так оцененный объём составлял $V \approx 30 \text{ см}^3$.

Концентрацию молекул в потоке N_n мы оценили из измерений полного числа частиц N_n , истекающих из сопла за один импульс, и расчётной величины объёма потока V_n . Полное число молекул, истекающих из сопла за один импульс, определялось экспериментально измерением приращения давления ΔP в вакуумной камере за n импульсов сопла при закрытой откачке. Вакуумная камера предварительно откачивалась диффузионным насосом до давления $(1 \div 2) \times 10^{-6}$ Торр. Давление определялось ионизационной лампой ПМИ-2, установленной на камере. Затем откачка закрывалась, и после n импульсов сопла приращение давления ΔP регистрировалось термопарной лампой ТМТ-2. Полное число частиц, истекающих из сопла за один импульс, рассчитывалось по формуле $N_n = \frac{\Delta P V}{nkT}$, где $T \approx 300$ К. Полное число частиц N_n измерялось также по ИК спектру поглощения молекул SF_6 и CF_3I . Для этого газы (SF_6 и CF_3I) собирались из вакуумной камеры в оптическую кювету после n импульсов сопла, используя дополнительный канал откачки.

Оцененные и измеренные значения N_n довольно хорошо коррелировали между собой. Объём потока был оценен исходя из измерений его протяжённости Δx_n и сечения S_n . Протяжённость потока в зоне облучения молекул составляла $\Delta x_n = V_x \times \Delta \tau$. Для SF_6 она составляла 4,2 см, для CF_3I - 4 см. Полученные параметры молекулярных потоков приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры молекулярных потоков SF₆ и CF₃I на расстоянии 50 мм от сопла.

Параметры потоков	SF ₆	CF ₃ I
Длительность, $\Delta\tau_n$	≈ 100 мкс	≈ 100 мкс
Протяжённость, Δx_n	$\approx 4,2$ см	≈ 4 см
Скорость, V_x	(420 ± 20) м/с	(400 ± 20) м/с
Число молекул, N_n	$5 \times 10^{15} - 1,5 \times 10^{17}$	$5 \times 10^{15} - 8 \times 10^{17}$
Объём, V_n	≈ 30 см ³	≈ 30 см ³
Концентрация молекул, N_1	$1,7 \times 10^{14} - 5 \times 10^{15}$ см ⁻³	$1,7 \times 10^{14} - 2,7 \times 10^{15}$ см ⁻³
Поступательная температура, $T_{\text{пос}}$	≤ 40 К*	
Вращательная температура, $T_{\text{вр}}$	≤ 40 К*	
Колебательная температура, $T_{\text{кол}}$	≤ 150 К*	

* Данные из работы [40].

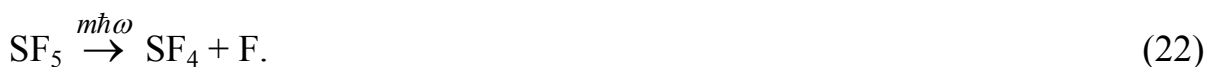
1.4. Детектирование HF* люминесценции как метод измерения выхода продукта SF₄

Как уже упоминалось во введении, диссоциация молекул SF₆ исследовалась с использованием двух методов: метода детектирования HF* люминесценции и метода сбора и анализа конечного продукта SF₄. Исследование диссоциации молекул SF₆ методом детектирования люминесценции HF* было предложено в работе [98]. Дальнейшее развитие этот метод получил в работах [82,99].

Метод детектирования HF* люминесценции заключается в следующем. Под действием интенсивного инфракрасного лазерного излучения молекула SF₆ диссоциирует на радикал SF₅ и атом фтора [67] по схеме:



Далее радикал SF₅ в процессе МФД распадается на молекулу SF₄ и атом фтора [100].



Атомы фтора в результате химической реакции с молекулами водорода или метана образуют колебательно возбуждённые молекулы HF*.



Интенсивность спонтанного излучения таких колебательно-возбуждённых молекул, как показано в работе [59], хорошо коррелирует с выходом продукта SF₄.



Люминесцентная методика, по сравнению с методом масс-спектрометрических измерений выхода диссоциации, обладает рядом преимуществ. Так, благодаря высокой чувствительности, этим методом можно определить выход продуктов диссоциации в одном акте возбуждения, а также исключить влияние многих неконтролируемых вторичных процессов. Регистрация HF* люминесценции осуществлялась приёмником на основе PbS с усилителем (коэффициент усиления ~ 100). Люминесценция из облучаемого объёма, в котором происходила диссоциация SF₆, при помощи телескопа проецировалась через выходное окно вакуумной камеры на приёмную площадку (10×10) мм² ИК приёмника (рис. 2). После усилителя сигнал люминесценции регистрировался запоминающим осциллографом С 9-8. Полоса пропускания приёмника с усилителем составляла примерно 16 кГц. Спектральный состав излучения ИК люминесценции определялся с помощью светофильтров.

Чтобы исключить влияние нежелательных примесей на интенсивность HF* люминесценции перед напуском в сопло мы очищали газ SF₆ методом конденсации и откачки. Но слабый сигнал ИК люминесценции в области 2,5 мкм наблюдался также и в случае возбуждения молекул SF₆ без добавления водорода или метана. Вероятно, это связано с присутствием в исходном газе SF₆ небольшого количества примесей углеводородных соединений, имеющих температуру конденсации близкую к температуре кипения жидкого азота. При добавлении в SF₆ водорода или метана интенсивность люминесценции HF* возрастала более чем на порядок.

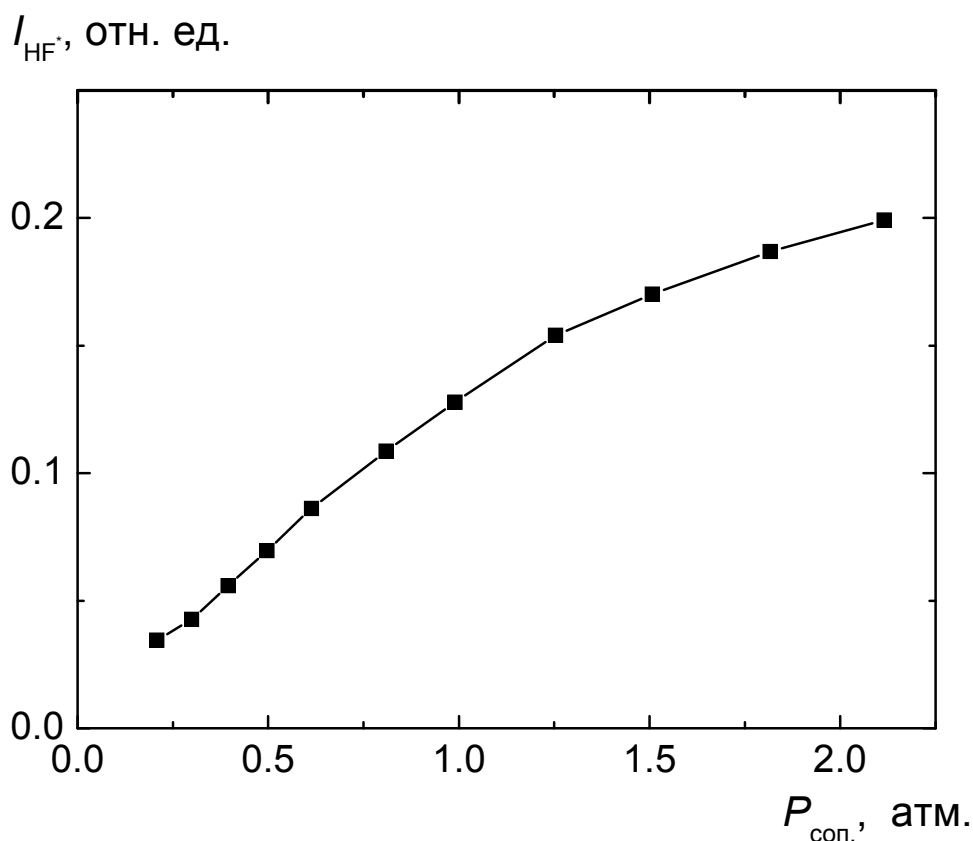


Рис. 4. Зависимость сигнала HF^* люминесценции от давления газа SF_6 над соплом [58].

Большинство экспериментов, выполненных нами, было сделано с SF_6 в смеси с водородом (H_2) или с метаном (CH_4), хотя проводились и эксперименты по диссоциации SF_6 в потоке и без добавления водорода или метана. Такие исследования мы проводили с целью сравнения полученных результатов с данными по диссоциации SF_6 в молекулярном пучке без носителя.

На рис. 4 показана зависимость интенсивности люминесценции HF^* от давления газа SF_6 над соплом. Возбуждение молекул осуществлялось на расстоянии 51 мм от сопла. Время задержки между импульсом открывания сопла и лазерным импульсом составляло $\tau_3 = 260$ мкс. Такая задержка была выбрана для того, чтобы облучить наиболее интенсивную часть молекулярного потока. Лазер был настроен на линию 10P(16) (частота 947,74

см^{-1}). Эта линия хорошо попадает в резонанс с колебанием ν_3 молекулы SF_6 ($\nu_3 \approx 948 \text{ см}^{-1}$, [101]). Плотность энергии возбуждающего лазерного импульса составляла $\Phi_{\text{ср}} \approx 7,3 \text{ Дж/см}^2$.

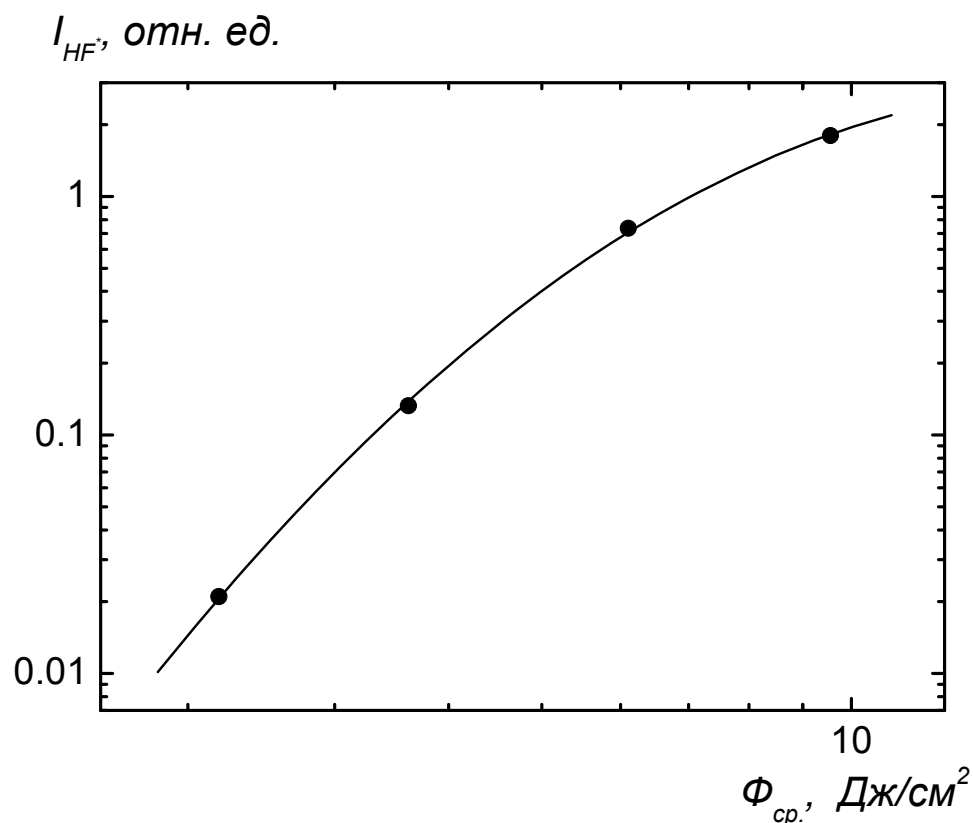


Рис. 5. Зависимость интенсивности HF^* люминесценции от плотности энергии [56].

На рис. 4 видно, что при давлении $P \geq 0,8$ атм замедляется рост интенсивности люминесценции HF^* . Такое поведение I_{HF^*} , по-видимому, происходит из-за того, что при увеличении давления газа над соплом растёт концентрация молекул в потоке, что и ведёт к дезактивации молекул HF^* из-за столкновений с молекулами SF_6 .

На рис. 5 приведена зависимость интенсивности люминесценции HF^* от плотности энергии в случае возбуждения SF_6 в смеси с CH_4

($P_{\text{SF}_6}/P_{\text{CH}_4}=1/1$). Время задержки между импульсом сопла и импульсом CO_2 -лазера составляло $\tau_3=240$ мкс. Зависимость была получена в невозмущённом потоке, когда происходит главным образом радиационная диссоциация молекул, то есть в условиях, когда столкновения между молекулами практически отсутствуют. На рис. 5 видно, что эта зависимость имеет степенной характер $I_{\text{HF}^*} \sim \Phi^n$, где $n \geq 2$. Такие зависимости выхода продуктов диссоциации (интенсивности люминесценции HF^*) от плотности энергии лазерного поля уже наблюдались в работах [99,102]. В наших же экспериментах эта зависимость была получена, прежде всего, с целью сравнения с аналогичными зависимостями, полученными в случае, когда возбуждение молекул SF_6 осуществлялось в падающем на поверхность потоке и в скачке уплотнения.

1.5. Измерение и анализ продуктов диссоциации SF_4 и C_2F_6

Результаты экспериментов, в которых изучалась диссоциация молекул SF_6 и CF_3I методом сбора и анализа продуктов диссоциации SF_4 и C_2F_6 , опубликованы в работах [29,33,45,46,48]. В работе [29] измерялся выход конечных продуктов диссоциации молекул SF_6 . Так, в ней исследовалась селективная диссоциация молекул $^{33}\text{SF}_6$ под действием мощного импульсного CO_2 -лазера в естественной смеси изотопов в температурном диапазоне $T=(123-293)$ К. В указанной работе [29] получены и спектральные зависимости выхода диссоциации, измеренные в условиях комнатной и более низкой температуры газа SF_6 .

Из работ, посвящённых изучению изотопически-селективной ИК многофотонной диссоциации молекул CF_3I в газодинамическом потоке, отметим, прежде всего, работу [34]. В этой работе предложен и реализован метод, позволяющий получать высокообогащённый остаточный газ в одном цикле облучения, т.е. за один лазерный импульс. Суть метода заключается в использовании импульсного газодинамического потока малой

протяжённости ($\Delta x_n \leq 1$ см, $\tau_n \leq 20$ мкс). В экспериментах было получено примерно 400 кратное обогащение остаточного газа изотопом ^{13}C при возбуждении молекулярного потока CF_3I природного изотопического состава одним импульсом CO_2 -лазера. Однако данный метод применим только к молекулам, которые эффективно диссоциируют при небольших плотностях энергии возбуждающего импульса ($\Phi \leq 2\text{-}3$ Дж/см 2).

В работе [33] исследовалась изотопически-селективная ИК МФД молекул CF_3I , используя методику сбора и анализа конечного продукта C_2F_6 . Были измерены зависимости выхода целевого продукта и коэффициента обогащения в нём изотопом ^{13}C от параметров лазерного излучения и характеристик молекулярного потока. Чтобы уменьшить потери радикалов, образующихся при диссоциации молекул, на стенках камеры и тем самым увеличить выход продуктов, в экспериментах использовался буферный (акцепторный) газ. Давление буферного газа выбиралось таким, чтобы параметры и температура потока не изменялись значительно на расстояниях менее 50 мм, но при этом уменьшалась средняя длина свободного пробега образовавшихся при многофотонной диссоциации радикалов. В результате потери радикалов на стенках камеры существенно уменьшались. В качестве буферного (акцепторного) газа использовались молекулы H_2 , D_2 , и O_2 . Отметим также, что буферным газом могли быть и сами молекулы CF_3I , истекающие в камеру в процессе облучения потока.

Опишем кратко процедуру облучения и сбора газа в наших экспериментах. Молекулярный поток формировался с помощью двух тонких металлических полосок, прикреплённых к выходному конусу сопла (угол раствора конуса $\sim 60^\circ$, высота 15 мм) таким образом, чтобы образовать двухгранный угол. В плоскости xz полоски имели переменный радиус кривизны. Максимальный угол раствора полосок внутри конуса сопла составлял 30° . Вне конуса полоски имели размер $3 \times 2,5$ см 2 , расстояние между ними на выходе из конуса было ~ 1 см, а в области наибольшего удаления друг от друга $\sim 1,6$ см.

Для сбора продуктов диссоциации SF_4 и C_2F_6 вакуумная камера была оборудована, кроме основного, дополнительным каналом откачки. В этом канале располагалась охлаждаемая жидким азотом криогенная ловушка и оптическая кювета. Перед облучением молекул в потоке основной канал откачки закрывался. Цикл облучения состоял из n импульсов лазера и сопла, синхронизованных во времени. При этом в течении экспериментов особое внимание уделялось тому, чтобы к концу каждого цикла облучения давление в вакуумной камере не поднималось выше $(0,5-0,6) \times 10^{-3}$ Торр, чтобы не было сильного рассеяния молекулярного потока на фоновом газе. Продукты диссоциации (SF_4 при диссоциации SF_6 или C_2F_6 – в случае диссоциации CF_3I) и не распавшиеся в процессе многофотонной диссоциации молекулы SF_6 или CF_3I собирались в криогенную ловушку. После окончания цикла облучения газ, предназначенный для ИК и масс-спектрометрического анализа, собирался из ловушки в оптическую кювету.

Из-за того, что масс-спектр SF_4 накладывается на масс-спектр SF_6 , анализ SF_4 в смеси с SF_6 сильно затруднён. Поэтому анализ изотопного состава SF_4 мы проводили по ИК спектру поглощения. Наиболее интенсивная полоса поглощения $^{32}SF_4$ лежит в области 728 см^{-1} (колебание ν_6 [104]). Изотопный сдвиг для молекул $^{32}SF_4$ и $^{34}SF_4$ в этой области составляет $\Delta \nu \approx 12,3 \text{ см}^{-1}$ [104].

На рис. 6 показана зависимость выхода $^{32}SF_4$ от усреднённой по сечению пучка плотности потока энергии лазерного излучения $Q_{32}^{prod}(\Phi_{cp})$, ($\Phi_{cp} = \frac{E}{S_{cp}}$, где E – энергия в импульсе, $S_{cp} = 0,25 \text{ см}^2$ – усреднённое сечение лазерного пучка в зоне пересечения с молекулярным потоком). Для облучения молекул была выбрана линия 10P(16) CO_2 -лазера (частота $947,74 \text{ см}^{-1}$). Эта линия наиболее близко совпадает с Q-ветвью перехода $\nu_3 = 1 \leftarrow \nu_3 = 0$ колебания ν_3 $^{32}SF_6$ (частота 948 см^{-1} [101]). Давление SF_6 над соплом было $1,25 \text{ атм}$. Полное число молекул в потоке было $N \approx 7 \times 10^{16}$ мол/имп. Время задержки между импульсом сопла и импульсом лазера составляло $\tau_3 \approx 270$

мкс. Максимальная усредненная плотность потока энергии достигала значения $\Phi_{cp}^{мак} \approx 12 \text{ Дж/см}^2$.

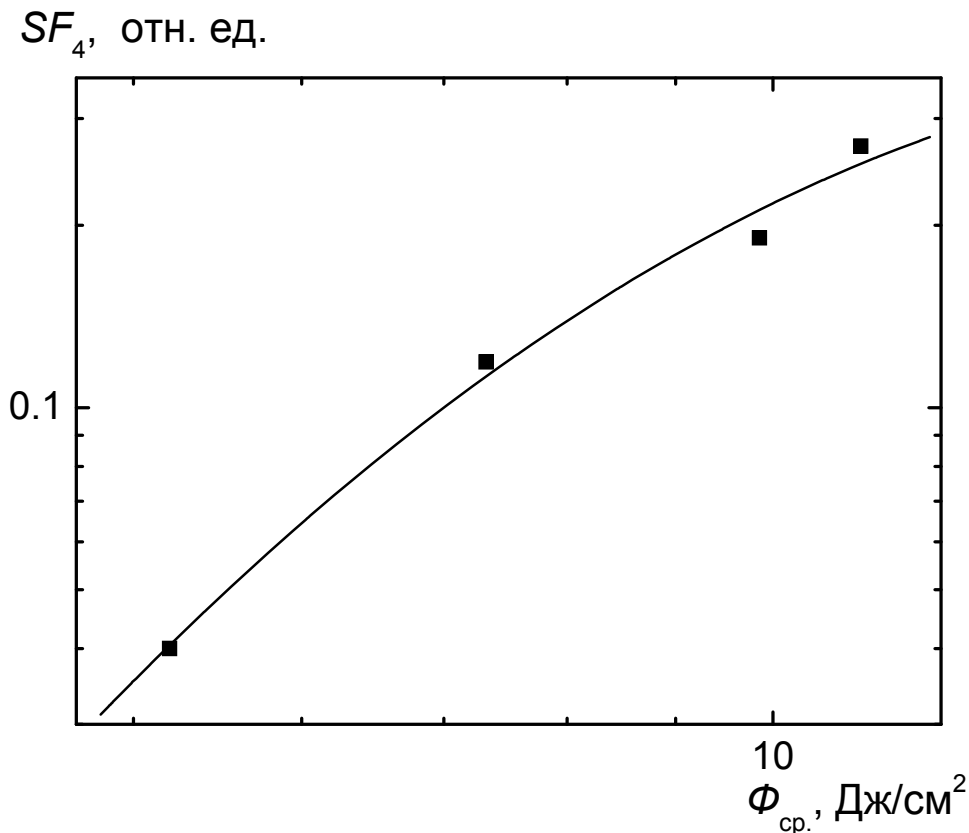


Рис. 6. Зависимость выхода SF_4 от плотности энергии [54].

При этом в области фокуса линзы плотность потока энергии превосходила эту величину примерно в три раза, поэтому в области фокуса, при максимальных энергиях возбуждения, по-видимому, имело место насыщение выхода диссоциации SF_6 .

Аналогичная зависимость была получена нами и для молекулы CF_3I . На рис. 7 показана зависимость выхода C_2F_6 от плотности потока энергии Φ возбуждающего лазерного излучения, взятая из работы [33]. Молекулы CF_3I облучались на частоте $1073,3 \text{ см}^{-1}$ (линия 9R(12) CO_2 -лазера). Давление газа над соплом было 3 атм. Время задержки между импульсами сопла и CO_2 -лазера составляло 270 мкс, что соответствовало максимальному значению выхода продукта C_2F_6 . В зависимости, представленной на рис. 7, плотность

энергии соответствует усредненной по сечению лазерного пучка плотности энергии в зоне облучения ($\Phi = E/S$, где E - энергия в импульсе, S - площадь сечения лазерного пучка).

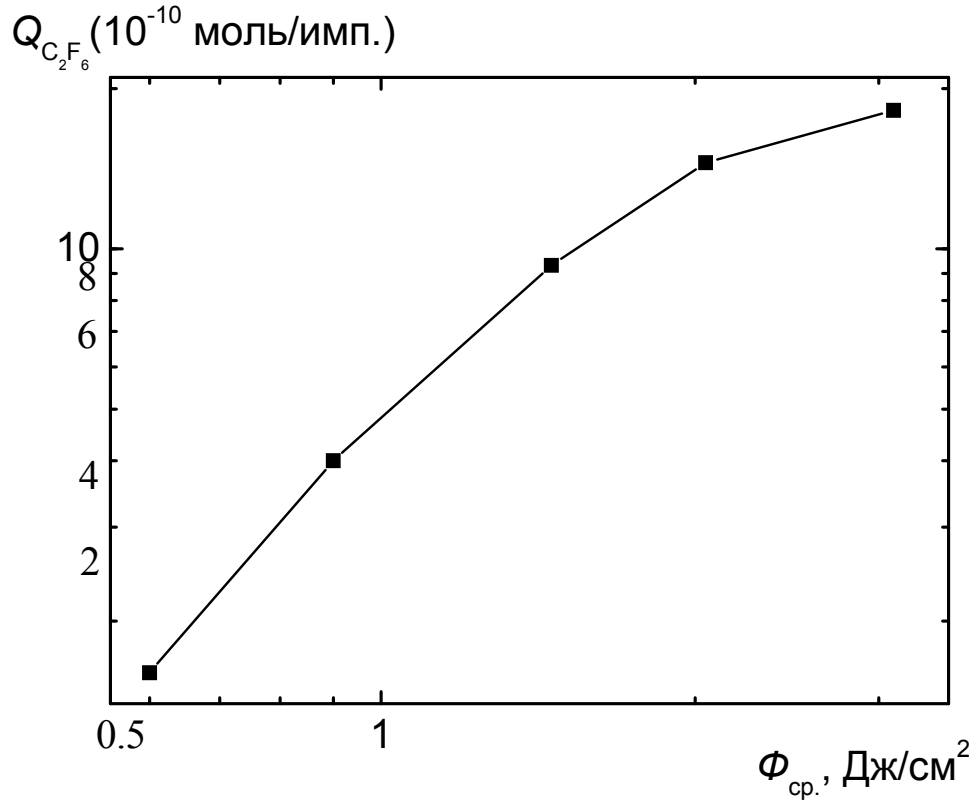


Рис. 7. Зависимость выхода C_2F_6 от плотности энергии лазерного излучения [33].

На рис. 7 видно, что при $\Phi \geq 2$ Дж/см² выход C_2F_6 имеет тенденцию к насыщению. Такое поведение зависимости выхода C_2F_6 при высоких плотностях энергии можно объяснить тем, что доля молекул, возбуждённых в высокие колебательные состояния, в этом случае достигает значения 1.

1.6. Времяпролётные спектры молекул SF₆ и CF₃I

Метод времени пролёта для измерения распределения молекул по скоростям в пучке был предложен и в дальнейшем развит Андерсоном и Феном в работе [105]. В их экспериментах непрерывный молекулярный пучок прерывался вращающейся заслонкой. Временная зависимость плотности молекул в «сгустках» регистрировалась ионизационным детектором, расположенным за заслонкой.

Мы измеряли зависимости интенсивности люминесценции HF* от времени задержки τ_3 лазерного импульса относительно импульса сопла. На рис. 8 показана такая зависимость (времяпролётный спектр).

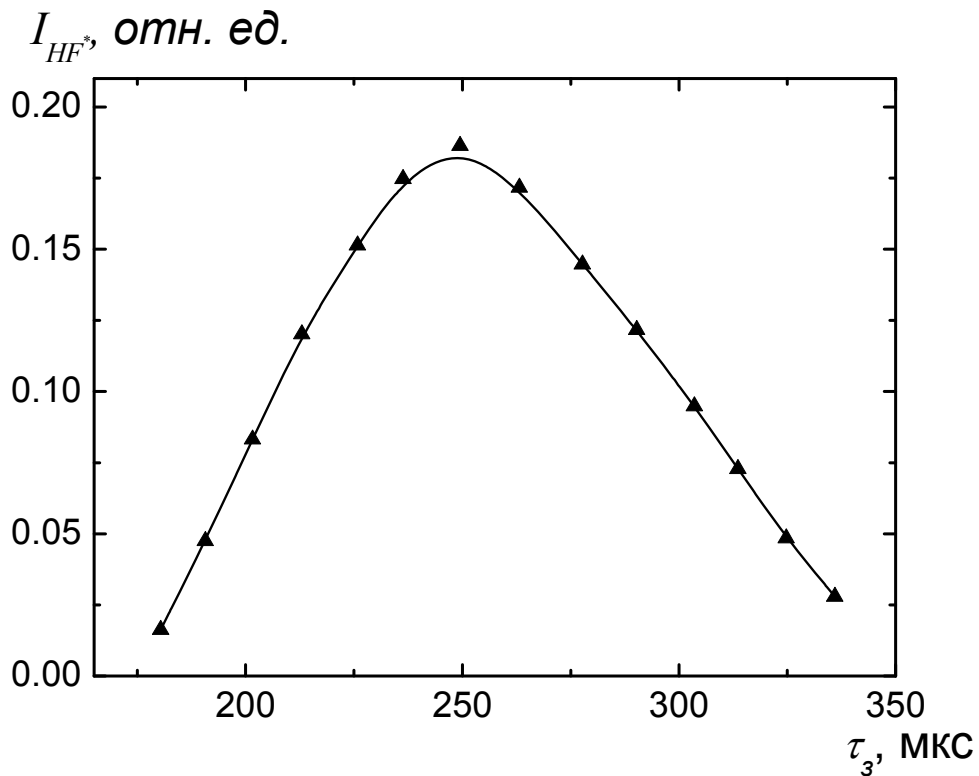


Рис. 8. Зависимость интенсивности HF* люминесценции от времени задержки τ_3 между импульсом сопла и импульсом излучения CO₂-лазера [58].

Зависимость интенсивности люминесценции HF^* от времени задержки τ_3 (рис. 8) получена при возбуждении SF_6 в смеси с CH_4 ($P_{\text{SF}_6}/P_{\text{CH}_4}=1/1$). Суммарное давление газа над соплом $P=2,4$ атм. Молекулы возбуждались на линии 10Р(16) CO_2 -лазера (частота $947,74 \text{ см}^{-1}$). Скорость молекулярного потока составляла $V=500 \pm 20$ м/с. Молекулы возбуждались на расстоянии ~ 50 мм от сопла.

На рис. 9 приведена зависимость выхода C_2F_6 от времени задержки τ_3 между импульсом открывания сопла и импульсом излучения лазера в случае облучения молекул CF_3I в невозмущённом сверхзвуковом потоке в условиях, в которых столкновения между молекулами за время возбуждения лазерным импульсом практически отсутствуют.

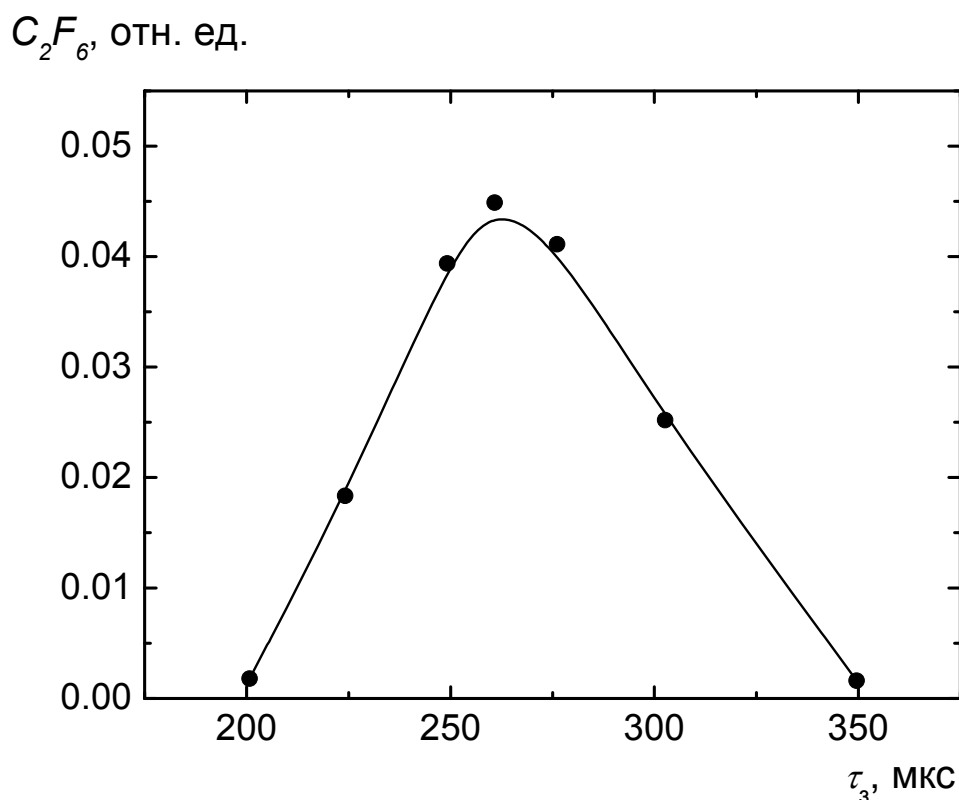


Рис. 9. Зависимость выхода C_2F_6 от времени задержки τ_3 между импульсом сопла и импульсом излучения CO_2 -лазера [62].

Молекулы возбуждались на частоте $1073,3 \text{ см}^{-1}$ (линия 9R(12) CO_2 -лазера), резонансной с колебанием ν_1 молекулы CF_3I . Возбуждение осуществлялось на расстоянии примерно 50 мм от сопла, давление газа CF_3I над соплом было 1,5 атм.

Приведённые на рис. 8 и 9 времяпролётные спектры имеют ширины на полувысоте примерно 100 мкс и максимумы при временах задержки 240 и 260 мкс соответственно. Оценим среднюю скорость молекулярных потоков. Она равна:

$$V = \frac{L}{\tau_{np}}. \quad (25)$$

Здесь V - средняя скорость молекулярного потока, L - расстояние от сопла до зоны возбуждения и τ_{np} - время, затрачиваемое молекулой на прохождение расстояния от сопла до зоны возбуждения. Время - τ_{np} примерно равно времени задержки, соответствующей максимуму времяпролётного спектра, за вычетом времени задержки открывания сопла. Время задержки открывания сопла определяется индуктивностью электрического контура сопла и составляло примерно 140 мкс, а $L=50$ мм. Поэтому средние скорости молекулярных потоков примерно равны: для SF_6 в смеси с CH_4 - 500 м/с, для CF_3I - 400 м/с.

1.7. Основные результаты

1. Получены зависимости интенсивности люминесценции HF^* от плотности энергии, от задержки между импульсом сопла и импульсом излучения CO_2 -лазера и от давления газа SF_6 над соплом.
2. Получены зависимости выхода $^{32}\text{SF}_4$ и выхода C_2F_6 от плотности потока энергии возбуждающего лазерного излучения. Измерена зависимость выхода C_2F_6 от времени задержки между импульсом сопла и импульсом излучения CO_2 -лазера (получен времяпролётный спектр молекул CF_3I в пучке).

ГЛАВА 2. Изучение ИК МФД молекул SF₆ и CF₃I в условиях импульсного потока, взаимодействующего с твёрдой поверхностью

В данной главе приведены результаты исследований ИК многофотонной диссоциации молекул SF₆ и CF₃I в неравновесных условиях ударной волны (скачка уплотнения) и в сверхзвуковом потоке, падающем на твёрдую поверхность. Во введении уже упоминалось о том, что ИК диссоциация многоатомных молекул, охлаждённых в сверхзвуковых струях и потоках, сопровождается очень низкой эффективностью фотохимических процессов. Так, химические реакции, приводящие к образованию конечных продуктов, из-за малой плотности и низкой температуры газа протекают очень медленно. Из-за этого значительная часть радикалов может теряться на стенках вакуумной камеры, не образуя химически устойчивых продуктов. Например, это происходит в случае МФД молекул CF₃I [33,35,36].

В работах [57-59,62] мы исследовали селективную ИК многофотонную диссоциацию молекул SF₆ и CF₃I в условиях колебательно-холодной ударной волны (скачка уплотнения). В этих работах нами было показано, что в новых неравновесных условиях скачка уплотнения эффективность МФД молекул значительно повышается. Так, выход продуктов диссоциации молекул SF₆ и CF₃I как минимум на порядок увеличивается по сравнению со случаем возбуждения молекул в сверхзвуковой струе или потоке. При этом, как показано в наших экспериментах, селективность ИК МФД уменьшается примерно на 20 – 25 %.

В наших экспериментальных условиях организовать ударную волну было достаточно просто. Из газодинамики хорошо известно, что если перпендикулярно распространению молекулярного сверхзвукового потока расположить пластину, то в результате взаимодействия молекул, отражённых от поверхности пластины с молекулами налетающего потока перед ней образуется ударная волна [31,37-39]. После того, как ударная волна

сформировалась, по обе стороны от её фронта параметры состояния молекулярного газа и его направленная скорость будут различаться на конечные величины. Поэтому фронт ударной волны представляет собой поверхность (в нашем случае плоскость) разрыва параметров состояния газа.

Такое скачкообразное изменение параметров газа указывает на то, что здесь имеет место внутренний молекулярный процесс, связанный с переходом кинетической энергии упорядоченного движения газа в кинетическую энергию беспорядочного движения молекул. Поэтому при прохождении молекулярного газа из невозмущённой области (перед фронтом) в область возмущённого движения (за фронтом ударной волны) происходит его разогрев. Неподвижную ударную волну, как правило, в литературе называют скачком уплотнения. При этом величина фронта ударной волны оценивается равной длине свободного пробега молекул в падающем на поверхность потоке.

Для изучения ИК МФД молекул SF_6 и CF_3I в скачке уплотнения и в падающем на поверхность потоке нами была использована экспериментальная установка, описанная в 1-й главе диссертации. Исследования были выполнены, используя методику детектирования люминесценции HF^* (для молекул SF_6) и метод сбора и анализа конечных продуктов диссоциации SF_4 и C_2F_6 (для молекул SF_6 и CF_3I), соответственно. Особое внимание было уделено сравнению полученных результатов с результатами аналогичных исследований в невозмущённом потоке. Такое сопоставление позволило лучше понять факторы, определяющие эффективность МФД в ударной волне. Глава написана на основе работ [56-59,62].

2.1. Исследование диссоциации молекул SF₆ и CF₃I в импульсном молекулярном потоке, падающем на поверхность

На рис. 10 приведена осциллограмма импульса HF* люминесценции, которая наблюдалась при возбуждении молекул SF₆ в смеси с CH₄ (SF₆:CH₄=1:1) в потоке, взаимодействующем с поверхностью. Расстояние от сопла до поверхности составляло 114 см, расстояние от зоны возбуждения до поверхности $\Delta x=68$ мм. Суммарное давление газа над соплом $P=0,7$ атм. Молекулы облучались на частоте $947,74 \text{ см}^{-1}$ (линия 10P(16) CO₂-лазера), резонансной с колебанием ν_3 SF₆ ($\nu_3 \approx 948 \text{ см}^{-1}$ [101]). Плотность энергии возбуждения $\Phi_{cp} \approx 12 \text{ Дж/см}^2$. Время задержки между импульсом открывания сопла и импульсом излучения лазера $\tau_3=250$ мкс. На рис. 10 видно, что импульс люминесценции HF* состоит из двух пиков.

Нами было уставлено [58,62], что первый пик обусловлен диссоциацией молекул в падающем на твёрдую поверхность потоке, второй связан с диссоциацией молекул SF₆, отражённых от поверхности [58,62]. Нами также было показано, что при увеличении или уменьшении расстояния Δx между зоной возбуждения и поверхностью временная задержка между пиками увеличилась или, соответственно, уменьшалась.

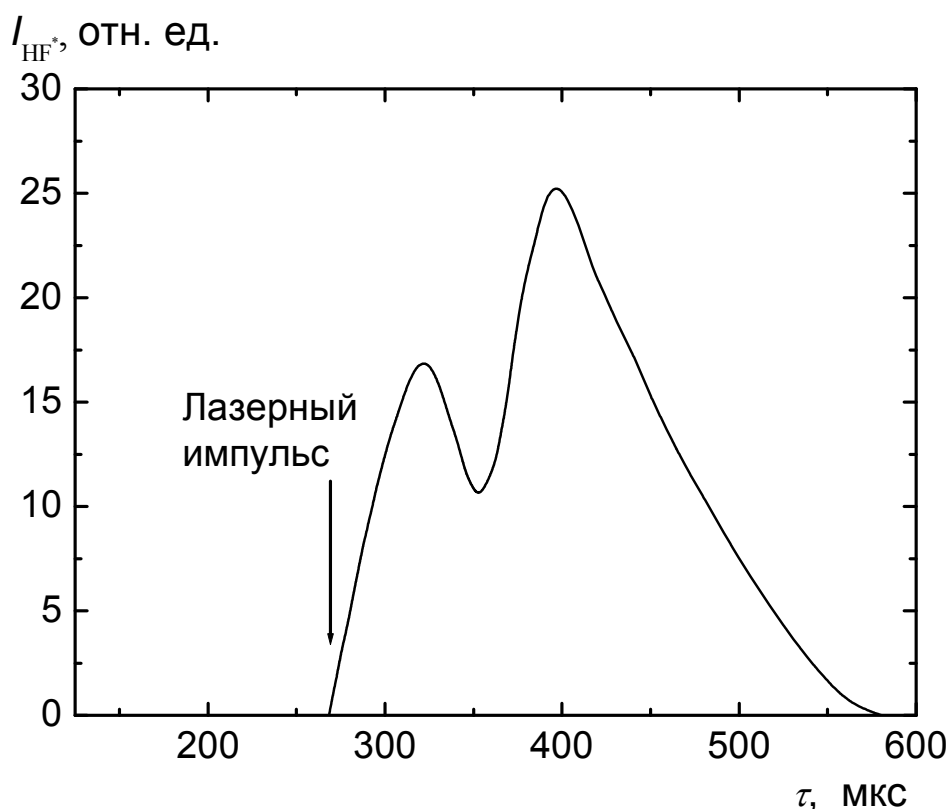


Рис. 10. Осциллограмма импульса HF^* люминесценции при возбуждении SF_6 в смеси с CH_4 в молекулярном потоке, взаимодействующем с поверхностью [55].

При расстоянии $\Delta x \leq 20$ мм эти пики не разрешались во времени из-за узкой полосы пропускания ИК - приёмника (16 кГц).

Ниже представлены результаты экспериментов, выполненных в условиях, когда расстояние Δx было меньше 10 мм. В этом случае импульс HF^* люминесценции состоял из одного пика, амплитуда которого пропорциональна выходу диссоциации молекул SF_6 .

На рис. 11 приведены зависимости интенсивности люминесценции HF^* от усреднённой по объёму взаимодействия плотности энергии Φ_{cp} при возбуждении SF_6 в смеси с CH_4 ($\text{SF}_6:\text{CH}_4=1:1$) в невозмущённом потоке и в потоке, взаимодействующем с поверхностью. Суммарное давление газа над

соплом составляет 2,4 атм, расстояние от сопла до поверхности - 52 мм, $\Delta x = 2,5$ мм. Зависимости получены при возбуждении молекул на линии 10P(18) CO₂-лазера.

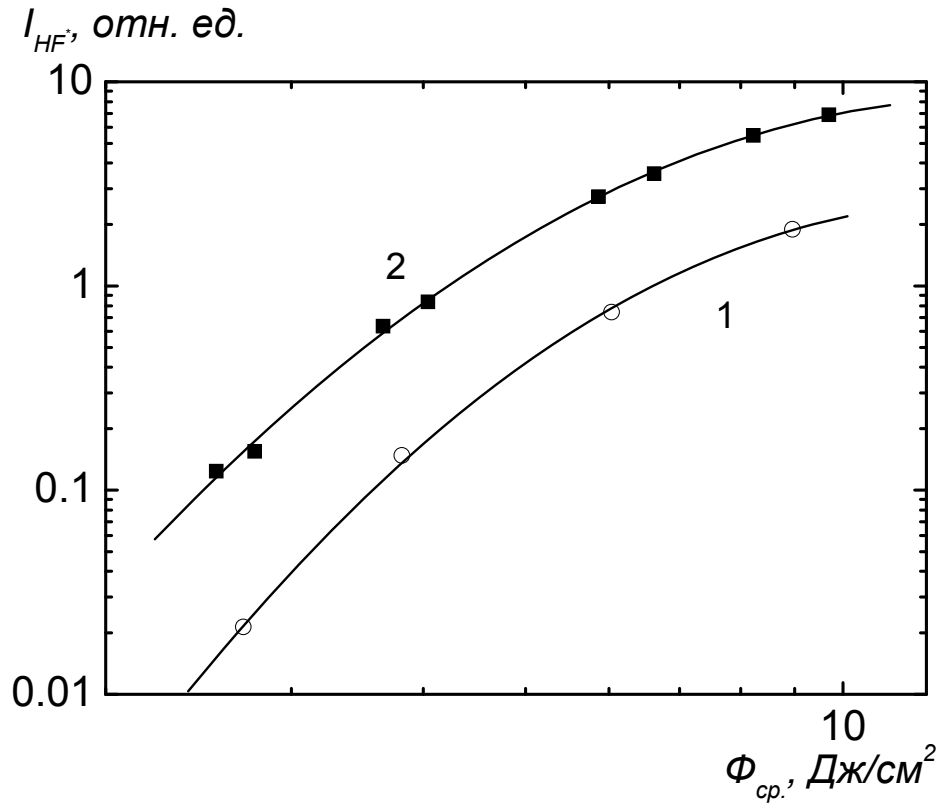


Рис. 11. Зависимости интенсивности HF* люминесценции от плотности энергии при возбуждении SF₆ в смеси с CH₄ в невозмущённом потоке (кривая 1) и в потоке, взаимодействующем с поверхностью (кривая 2) [55].

На рис. 11 видно, что в случае, когда молекулы SF₆ облучались в потоке, взаимодействующем с поверхностью, интенсивность люминесценции HF* значительно (в 4-5раз) больше, чем в невозмущённом потоке. Это различие тем больше, чем меньше плотность энергии лазерного излучения.

На рис. 12 показаны зависимости интенсивности люминесценции HF* от давления газа над соплом при облучении SF₆ в невозмущённом потоке

(кривая 1) и в потоке, падающем на поверхность (кривая 2). Расстояние от сопла до поверхности $x=51$ мм, $\Delta x=2,5$ мм. Время задержки между импульсом открывания сопла и возбуждающим лазерным импульсом $\tau_3=260$ мкс. Такая величина времени задержки была нами выбрана с целью, облучить наиболее интенсивную часть молекулярного потока.

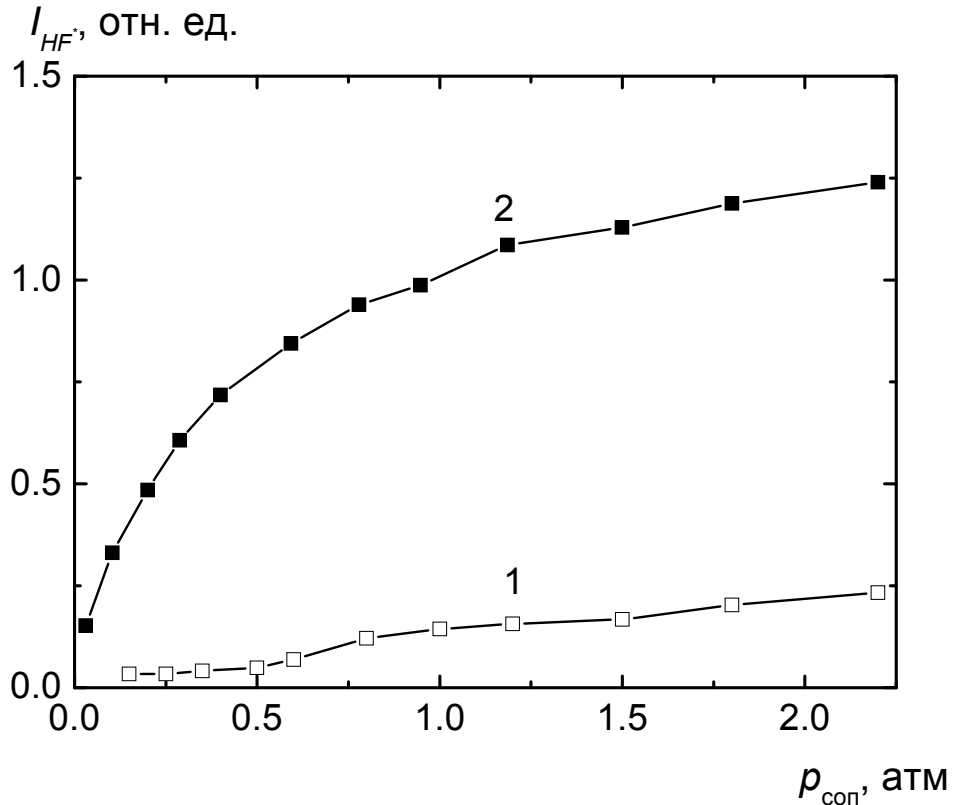


Рис. 12. Зависимости интенсивности HF^* люминесценции от давления газа SF_6 над соплом в случае возбуждения SF_6 в невозмущённом потоке (кривая 1) и в потоке, падающем на поверхность (кривая 2) [58].

Плотность энергии лазерного импульса составляла $\Phi_{\text{cp}}=7,3$ Дж/см². На рис. 12 видно, что в изучаемом нами диапазоне давлений газа над соплом интенсивность люминесценции HF^* в потоке, падающем на поверхность значительно (в 5-8 раз) больше, чем в невозмущённом потоке.

В экспериментах с молекулой CF_3I измерялись выход продукта C_2F_6 и коэффициент его обогащения изотопом ^{13}C . Методика сбора и анализа продуктов диссоциации и оставшегося после облучения газа была описана в разделе 1.5 главы 1. Молекулы возбуждались на частоте $1073,3 \text{ см}^{-1}$ (линия 9R(12)). Давление газа над соплом было равно 1,5 атм. Расстояние от сопла до поверхности составляло 50 мм, $\Delta x = 2,5$ мм. Энергия в импульсе достигала 1,5 Дж. Для фокусировки излучения CO_2 -лазера использовалась цилиндрическая линза с фокусным расстоянием $f = 25$ см. Ось линзы была параллельна поверхности, поперечное сечение лазерного пучка в фокусе линзы составляло $2,4 \times 12,5 \text{ мм}^2$. В экспериментах было установлено, что в случае возбуждения CF_3I в потоке, взаимодействующем с поверхностью выход C_2F_6 больше, чем при облучении молекул в невозмущённом потоке при всех временах задержки τ_3 . Подробное изложение результатов экспериментов с молекулой CF_3I представлено в разделе 2.2.

2.2. Диссоциация молекул SF_6 и CF_3I в случае возбуждения в скачке уплотнения

Значительное повышение выхода продуктов многофотонной диссоциации молекул мы наблюдали в экспериментах, в которых расстояние Δx между областью облучения молекул и поверхностью было выбрано сравнительно малым ($\Delta x \leq 3$ мм). Как уже было отмечено в разделе 2.1, в случае молекул SF_6 при расстоянии $\Delta x < 10$ мм сигнал люминесценции HF^* состоит из одного пика, амплитуда, которого пропорциональна полному выходу продуктов диссоциации SF_6 .

Для того чтобы проследить процесс формирования скачка уплотнения во времени мы измерили зависимости интенсивности HF^* люминесценции от времени задержки между импульсом сопла и лазерным импульсом в случае, когда сверхзвуковой поток взаимодействует с поверхностью, а также когда на пути потока нет поверхности.

На рис. 13 приведены характерные зависимости интенсивности люминесценции HF^* от времени задержки τ_3 в случае облучения SF_6 в смеси с CH_4 ($\text{SF}_6:\text{CH}_4=1:1$) в невозмущённом потоке (кривая 1) и в потоке, взаимодействующем с поверхностью (кривая 2). Для возбуждения молекул использовалась линия 10P(16) CO_2 -лазера (частота $947,74 \text{ см}^{-1}$). Поверхность располагалась на расстоянии 51 мм от сопла. Расстояние от зоны возбуждения до поверхности составляло $\Delta x=2,5 \text{ мм}$.

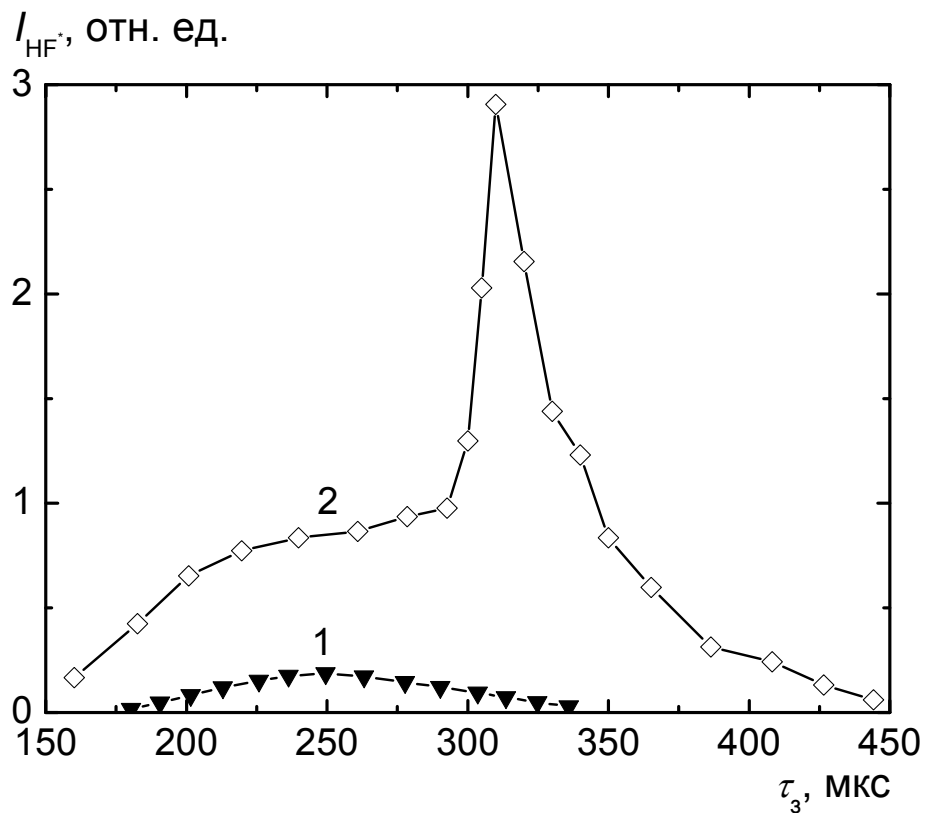


Рис. 13. Зависимости интенсивности HF^* люминесценции от времени задержки τ_3 между импульсом сопла и импульсом излучения лазера в случае возбуждения SF_6 в смеси с CH_4 ($p_{\text{SF}_6}/p_{\text{CH}_4}=1/1$) в невозмущённом потоке (кривая 1) и в потоке, взаимодействующем с поверхностью (кривая 2) [58].

Суммарное давление газа SF_6 над соплом было $P=2,4$ атм. Параметры молекулярного потока на расстоянии 51 мм от сопла приведены в таблице 1.

На рис. 13 видно, что возбуждение молекул в скачке уплотнения приводит к значительному увеличению (более чем на порядок) интенсивности люминесценции HF^* по сравнению со случаем возбуждения молекул в невозмущённом потоке. Эта зависимость имеет отчётливо выраженный максимум при $\tau_3=310$ мкс с очень крутым фронтом, что, как правило, характерно для ударной волны (скачка уплотнения).

Нами было показано [59], что при уменьшении (увеличении) расстояния Δx от зоны возбуждения до поверхности интенсивность люминесценции HF^* в скачке уплотнения увеличивалась (уменьшалась), а время задержки τ_3 , при котором была измерена максимальная интенсивность люминесценции HF^* в скачке уплотнения, уменьшалось (увеличивалось).

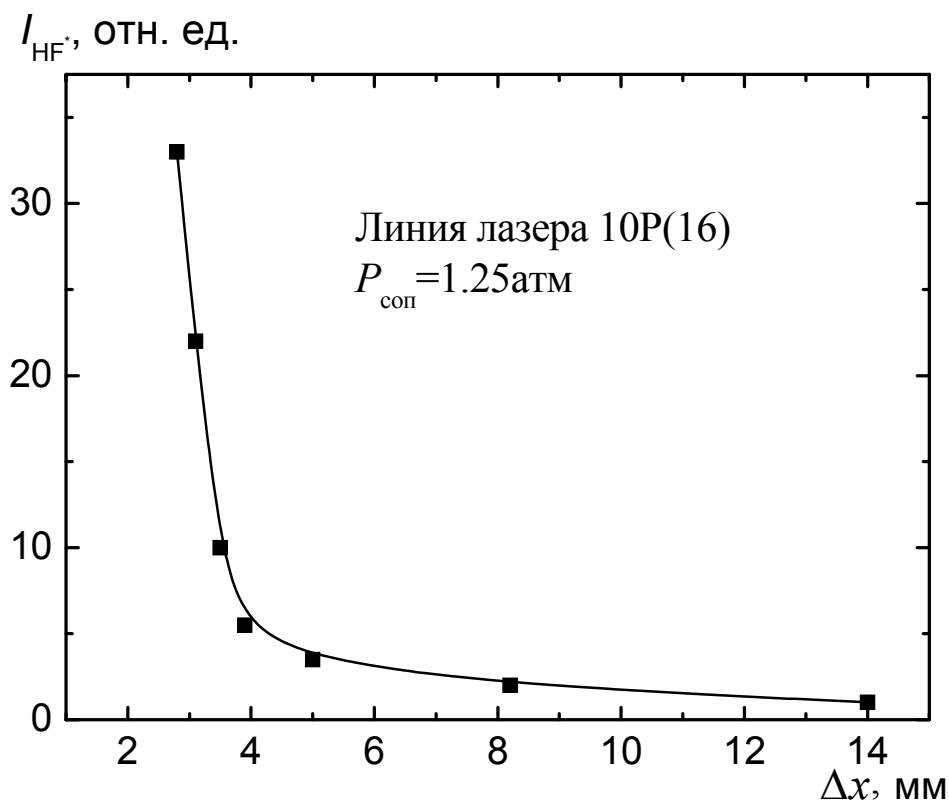


Рис. 14. Зависимость интенсивности HF^* люминесценции от расстояния Δx при возбуждении молекул в скачке уплотнения [58].

Для того чтобы оценить величину фронта скачка уплотнения, мы измерили зависимость интенсивности HF^* люминесценции от расстояния Δx при давлении SF_6 над соплом 1,25 атм и расстоянии от сопла до поверхности 50 мм. Эта зависимость показана на рис. 14. На приведённой зависимости видно, что величина фронта скачка уплотнения составляет примерно 3 мм.

На рис. 15 приведены зависимости интенсивности люминесценции HF^* от времени τ_3 , полученные при различных давлениях SF_6 над соплом. Расстояние от сопла до поверхности составляло 50 мм, $\Delta x = 2,5$ мм. Молекулы возбуждались на линии 10Р (16) CO_2 -лазера. Плотность энергии $\Phi_{cp} \approx 7$ Дж/см². Видно, что при увеличении давления газа SF_6 над соплом с 0,5 до 2,5 атм интенсивность люминесценции HF^* (в максимумах зависимостей) увеличивается более чем в 3,5 раза. Такое значительное увеличение выхода продуктов многофотонной диссоциации молекул SF_6 при увеличении давления можно объяснить следующим. При увеличении давления газа над соплом число молекул, истекающих, из сопла за один импульс, возрастает. Соответственно возрастает плотность газа в падающем на поверхность потоке и в скачке уплотнения. Рост плотности газа в скачке уплотнения приводит к увеличению выхода продуктов.

Уменьшение же времени задержки τ_3 , при которой наблюдается максимальная интенсивность HF^* люминесценции, обусловлено, на наш взгляд, следующими причинами. При увеличении давления газа над соплом скорость молекулярного потока и плотность газа в скачке уплотнения увеличиваются, что приводит к нарастанию крутизны фронта скачка уплотнения. Увеличение скорости потока и крутизны фронта скачка уплотнения приводят к уменьшению времени задержки, при которой наблюдается максимальная интенсивность HF^* люминесценции. При малых давлениях газа SF_6 над соплом, когда концентрация молекул в потоке $N \leq 3 \times 10^{14}$ см⁻³, скачок уплотнения очень слабо проявляется в сигнале люминесценции. При высоких давлениях газа над соплом ($P > 1$ атм) интенсивность люминесценции HF^* в скачке уплотнения значительно (в 20-

30 раз) превышает интенсивность люминесценции в сверхзвуковом невозмущённом потоке.

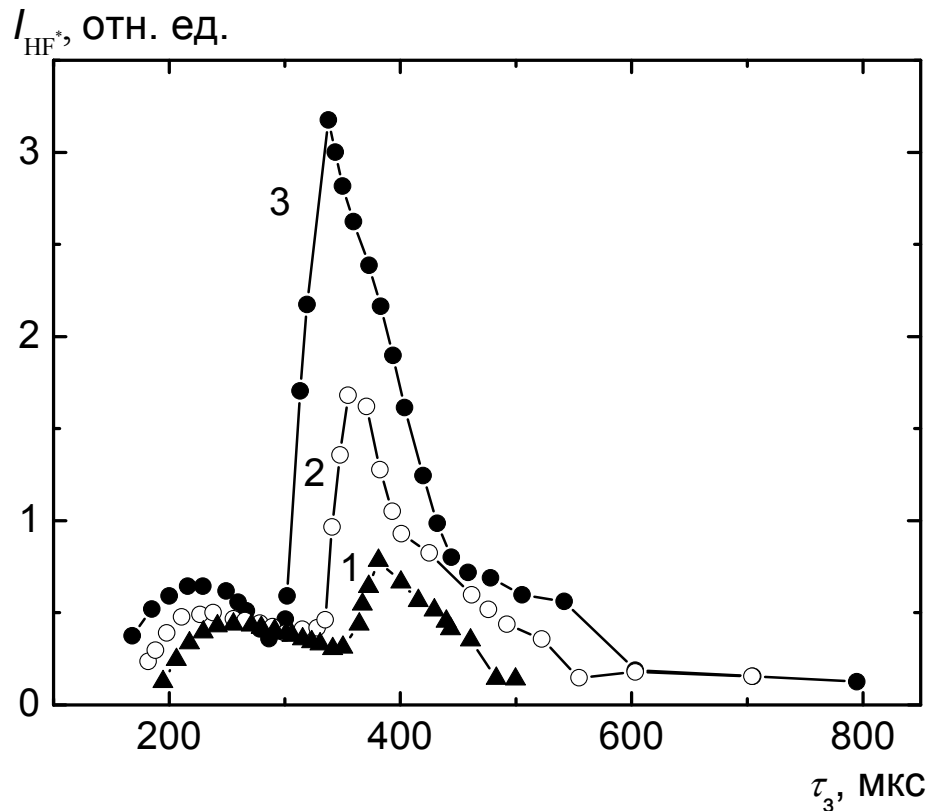


Рис. 15. Зависимости интенсивности HF^* люминесценции от времени задержки τ_3 при различных давлениях SF_6 над соплом: $P=0,5$ атм (кривая 1), 1 атм (кривая 2) и 2,5 атм (кривая 3) [58].

На рис. 16 показаны зависимости интенсивности люминесценции HF^* от плотности энергии лазерного излучения при возбуждении молекул SF_6 в смеси с CH_4 ($P_{\text{SF}_6}:P_{\text{CH}_4}=1:1$). Выбранные нами времена задержек между импульсом открывания сопла и импульсом CO_2 -лазера соответствуют максимумам во времяпролётных спектрах молекул (для кривых 1 и 2 $\tau_3=240$ мкс и $\tau_3=310$ мкс для кривой 3). На рис. 16 видно, что интенсивность люминесценции HF^* в потоке, падающем на поверхность, примерно в четыре раза больше, а в ударной волне более чем в 30 раз больше по сравнению с

интенсивностью люминесценции HF^* в невозмущённом потоке. При плотностях энергии $\Phi \leq 3 \text{ Дж/см}^2$ это различие ещё больше.

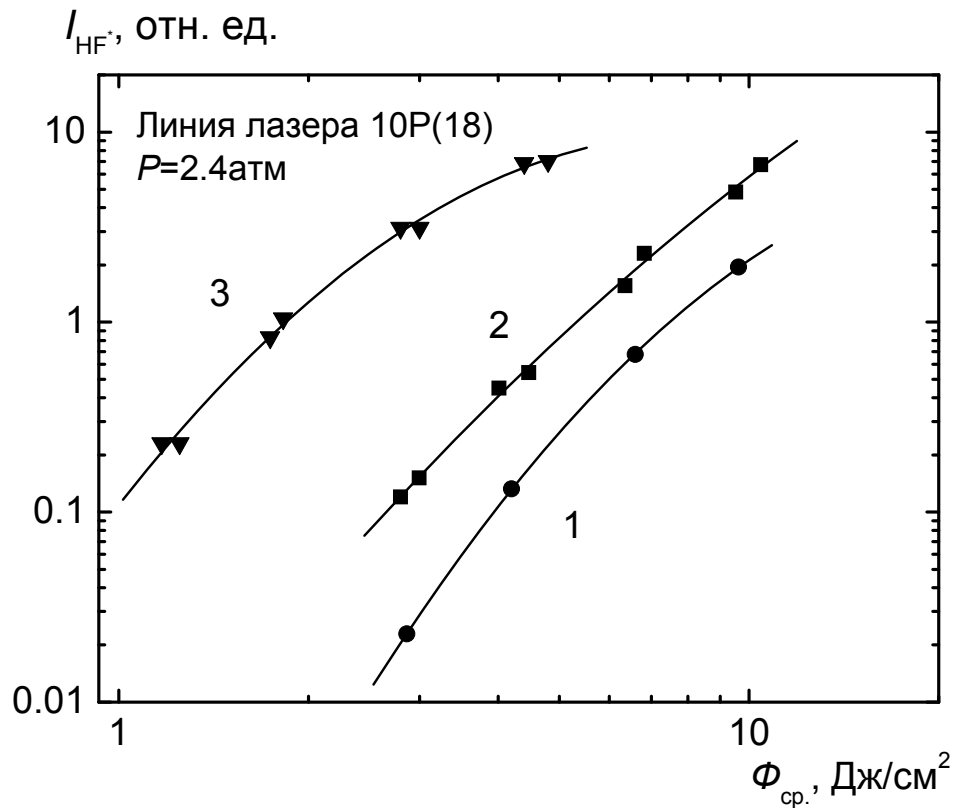


Рис. 16. Зависимости интенсивности HF^* люминесценции от плотности энергии в случае возбуждения SF_6 в смеси с CH_4 ($P_{\text{SF}_6}/P_{\text{CH}_4}=1/1$) в невозмущённом потоке (кривая 1), в потоке, падающем на поверхность (кривая 2), и в скачке уплотнения (кривая 3) [58].

Такое большое различие в выходах продуктов диссоциации в скачке уплотнения и в невозмущённом потоке при малых плотностях энергии связано с тем, что при уменьшении плотности энергии вклад столкновений в выход продуктов диссоциации молекул в скачке уплотнения ещё больше увеличивается. Более крутой характер зависимости интенсивности люминесценции HF^* от плотности энергии в невозмущённом потоке,

объясняется тем, что в невозмущённом потоке имеет место преимущественно радиационная диссоциация без участия столкновений.

Мы провели и эксперименты, в которых многофотонная диссоциация молекул SF_6 была изучена посредством сбора и анализа продукта диссоциации SF_4 при возбуждении SF_6 в потоке, взаимодействующем с поверхностью и в невозмущённом потоке. Экспериментальные условия при этом были следующие: в случае потока, взаимодействующего с поверхностью, расстояние от сопла до поверхности было 50 мм, а расстояние от зоны возбуждения до поверхности $\Delta x = 2,5$ мм. Давление SF_6 над соплом было 1,25 атм. Выход SF_4 в невозмущённом потоке измерялся при $\tau_3 = 260$ мкс, а в потоке, взаимодействующем с поверхностью при $\tau_3 = 260$ мкс и при $\tau_3 = 370$ мкс. Эти времена задержек соответствуют максимумам в зависимостях интенсивности HF^* люминесценции от времени задержки между импульсом открывания сопла и импульсом лазера (во времяпролётных спектрах). В этих экспериментах мы обнаружили, что при возбуждении молекул SF_6 в потоке, падающем на поверхность, выход продукта SF_4 при $\tau_3 = 260$ мкс был в 2,5 раза больше, а в скачке уплотнения в 12 раз больше по сравнению со случаем возбуждения молекул в невозмущённом потоке.

Аналогичные результаты мы получили и в экспериментах, в которых была исследована селективная МФД молекул CF_3I . Такие эксперименты были выполнены в условиях, идентичных условиям, в случае изучения ИК МФД SF_6 . Возбуждение молекул осуществлялось перестраиваемым по частоте излучением CO_2 -лазера вблизи поверхности на расстоянии $\Delta x = 1,5 \div 8$ мм. Излучение лазера фокусировалось в эту область цилиндрической линзой с фокусным расстоянием 25 см, а поперечное сечение лазерного пучка в фокусе линзы составляло $(2,4 \times 12,5)$ мм². В экспериментах измерялся выход продукта C_2F_6 и определялся коэффициент его обогащения изотопом ^{13}C . Изотопный состав C_2F_6 определялся масс-спектрометрически по ионному осколку C_2F_5^+ , а коэффициент его обогащения изотопом ^{13}C , как

$$K_{13}^{prod} = \frac{2I_{121} + I_{120}}{(I_{120} + 2I_{119})\zeta}, \quad (26)$$

где $I_{119}, I_{120}, I_{121}$ - интенсивности масс-пиков иона $C_2F_5^+$, ζ - $^{13}C/^{12}C \approx 0,011$ -отношение процентных содержаний изотопов углерода в исходном газе CF_3I . Параметры сверхзвукового потока CF_3I приведены в таблице 1.

ИК многофотонная диссоциация молекул CF_3I в импульсном, газодинамически-охлаждённом потоке, в бесстолкновительных условиях исследовалась в работах [33-36,106,107]. Наиболее детально - в работах [33-36]. В этих работах было показано, что за счёт охлаждения газа CF_3I спектры многофотонного поглощения значительно сужаются. Поэтому идентификация наблюдаемых спектров МФП в этих экспериментальных условиях существенно упрощается.

В работе [27] для исследования многофотонного поглощения излучения импульсного CO_2 -лазера молекулами CF_3I в сверхзвуковой струе использовался пироприёмник. С помощью пироприёмника было изучено колебательное возбуждение молекулы CF_3I в зависимости от плотности энергии лазерного излучения в диапазоне $0,05-1$ Дж/см², а также получены спектры многофотонного поглощения и изучена их эволюция в зависимости от плотности энергии. Показано, что МФП и выход диссоциации сильно зависят от интенсивности лазерного импульса.

В работах [33,107] ИК МФД молекул CF_3I изучалась посредством сбора и анализа выхода продукта C_2F_6 и остаточного газа CF_3I . Во введении уже было отмечено, что при исследовании диссоциации молекул в газодинамических струях и потоках основные проблемы, как правило, возникают при сборе продуктов диссоциации. Высокая химическая активность образовавшихся при диссоциации молекул радикалов приводит к тому, что реакции на стенках могут иметь определяющее значение и изменять как кинетику, так и каналы образования продуктов. Как было отмечено в разделе 1.5 главы 1, в работе [34] был предложен и успешно

реализован метод, посредством которого в случае ИК МФД молекул CF_3I в сверхзвуковых газодинамических потоках был получен высокообогащённый остаточный газ CF_3I в одном цикле облучения (за один лазерный импульс). Идея этого метода заключается в использовании газодинамического потока малой протяжённости ($\Delta x \leq 1$ см). Временная протяжённость такого потока составляет примерно 20 мкс. Облучение молекул CF_3I природного изотопического состава осуществлялось перестраиваемым по частоте импульсным CO_2 -лазером. В результате было получено примерно 400-кратное обогащение остаточного газа изотопом ^{13}C за один лазерный импульс.

В работе [33], для того чтобы уменьшить потери химически активных радикалов, образующихся при диссоциации молекул CF_3I , предложено и реализовано использование буферного (акцепторного газа). Буферный газ напускался в вакуумную камеру, где формируется молекулярный поток. Давление газа составляло 0,001-0,003 Торр. Буферный газ при таком давлении не изменяет заметно параметры и температуру сверхзвукового молекулярного потока на расстояниях от сопла ≤ 50 мм. Но средняя длина свободного пробега радикалов уменьшается, поэтому и вероятность их попадания на стенки вакуумной камеры значительно уменьшается. В качестве буферного газа использовались молекулы H_2 , D_2 , O_2 , а также и сами молекулы CF_3I , истекающие из сопла в течение эксперимента.

В экспериментах было установлено, что присутствие газов H_2 , D_2 , O_2 приводит к увеличению выхода C_2F_6 на 25-30 % по сравнению со случаем облучения CF_3I без буферного газа. При использовании в качестве акцептора O_2 , кроме C_2F_6 , образуется также COF_2 . Суммарный выход C_2F_6 и COF_2 оказывается значительно выше выхода C_2F_6 при облучении CF_3I без акцептора. Так, при облучении молекулярного потока CF_3I (линия 9R(12), $\Phi \approx 3$ Дж/см², $P=4$ атм) без буферного газа в камере выход C_2F_6 был равен 15 нмоль/имп., а при давлении O_2 в вакуумной камере 0,003 Торр выход $Q_{\text{C}_2\text{F}_6}=10,2$ нмоль/имп., $Q_{\text{COF}_2}=16,8$ нмоль/имп. Надо отметить, что из-за

близости колебания $\nu_2 + \nu_3$ молекул $^{12}\text{CF}_3\text{I}$ к частоте возбуждаемого колебания ν_1 молекул $^{13}\text{CF}_3\text{I}$ получение высокообогащённого изотопом ^{13}C продукта даже в газодинамических струях и потоках представляет очень трудную задачу. Поэтому более привлекательным представляется обогащение изотопом ^{13}C остаточного газа CF_3I , как это и было реализовано в работе [34].

Как и в случае с молекулой SF_6 , мы провели исследование ИК многофотонной диссоциации молекул CF_3I во взаимодействующем с поверхностью сверхзвуковом потоке.

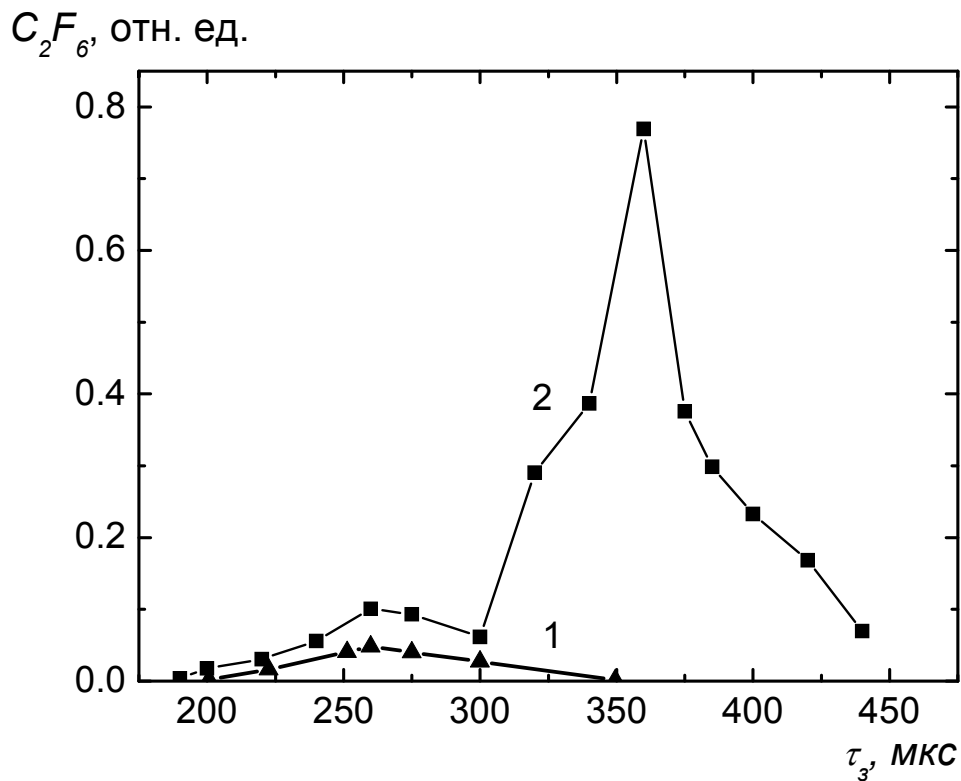


Рис. 17. Зависимости выхода C_2F_6 от времени задержки τ_z в случае возбуждения CF_3I в невозмущённом потоке (кривая 1) и потоке, взаимодействующем с поверхностью (кривая 2) [62].

На рис. 17 показаны зависимости выхода продукта C_2F_6 от времени задержки τ_3 между импульсом открывания сопла и импульсом CO_2 -лазера при возбуждении молекул на частоте $1073,3 \text{ см}^{-1}$ (линия 9R(12) CO_2 -лазера).

Давление газа над соплом было равно 1,5 атм. Расстояние от сопла до поверхности составляло 50 мм, а от зоны возбуждения до поверхности - $\Delta x = 2,5$ мм.

На рис. 17 видно, что при всех временах задержки τ_3 выход C_2F_6 существенно больше в случае возбуждения CF_3I в потоке, взаимодействующем с поверхностью, чем в случае облучения молекул в невозмущённом потоке. Это связано с тем, что в невозмущённом потоке, в условиях, когда столкновения между молекулами практически отсутствуют, имеет место только радиационная диссоциация. Столкновительная диссоциация высоковозбуждённых молекул не происходит из-за недостатка столкновений. В скачке уплотнения, как известно из газодинамики, температура и концентрация молекул значительно выше, чем в невозмущённом потоке. Поэтому количество столкновений высоковозбуждённых молекул между собой в единицу времени увеличивается и, следовательно, выход продуктов диссоциации также увеличивается. Так, в максимуме зависимости, описываемой кривой 2 на рис. 17 (при $\tau_3 = 360$ мкс), выход C_2F_6 примерно в 15 раз больше, чем в невозмущённом потоке. Как и при многофотонной диссоциации молекул SF_6 , уменьшение (увеличение) расстояния Δx от зоны возбуждения молекул CF_3I до поверхности приводило к тому, что выход C_2F_6 в скачке уплотнения увеличивался (уменьшался), а время задержки τ_3 , при котором наблюдался максимальный выход C_2F_6 , уменьшалось (увеличивалось).

Как и в экспериментах с молекулой SF_6 , для того чтобы оценить величину фронта скачка уплотнения, мы измерили зависимость выхода C_2F_6 от расстояния Δx . Эта зависимость представлена на рис. 18. На рис. 18 видно, что ширина фронта скачка уплотнения при давлении CF_3I над соплом 1,5 атм и расстоянии от сопла до поверхности 50 мм составляет примерно 3,5 мм.

Измерения были произведены при облучении молекул CF_3I на линии 9R(12) (частота $1073,3 \text{ см}^{-1}$) CO_2 -лазера при плотности энергии $\Phi=1,5 \text{ Дж/см}^2$ и давлении газа над соплом $P=1,5 \text{ атм}$.

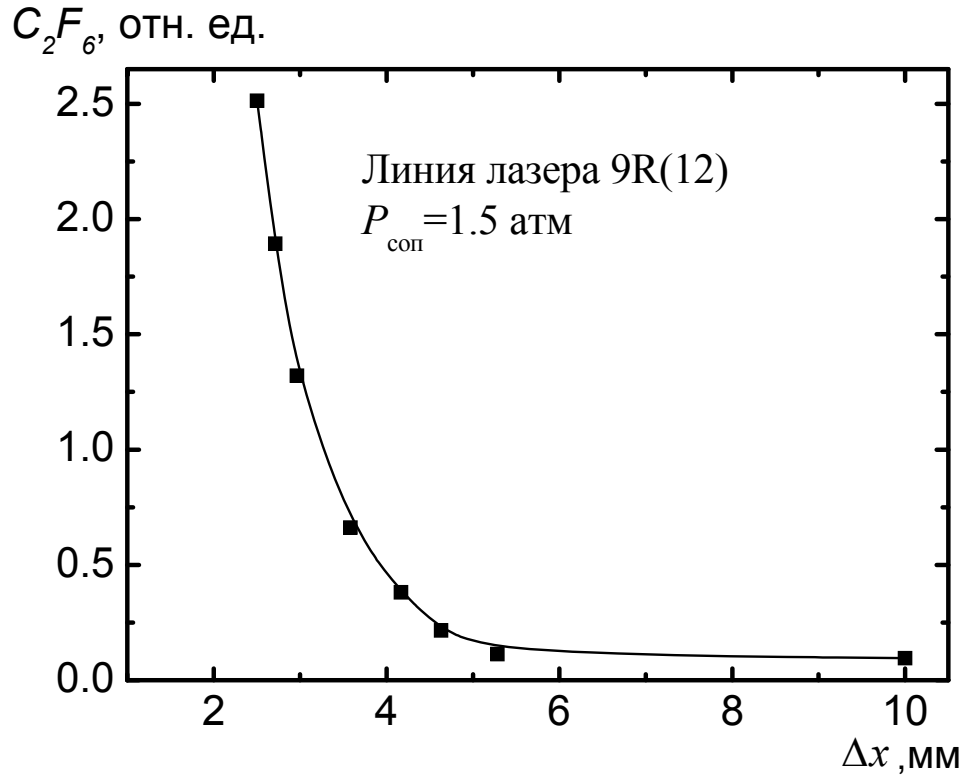


Рис. 18. Зависимость выхода C_2F_6 от расстояния Δx в случае возбуждения CF_3I в скачке уплотнения [62].

2.3. Оценки плотности и температуры молекулярного газа в скачке уплотнения

Сверхзвуковые молекулярные струи и потоки в исследованиях по лазерной спектроскопии используются уже довольно давно. Их широкое применение начинается с использованием сверхзвуковых импульсных сопел. Импульсные сопла позволили получать интенсивные молекулярные струи и

потоки в вакуумных камерах достаточно большого объема ($V \geq 20$ л) с откачкой доступными по цене насосами с производительностью 500 л/с.

К настоящему времени общий принцип действия источников сверхзвуковых струй и потоков понят достаточно хорошо [32]. Такой источник работает следующим образом. В процессе сверхзвукового расширения через сопло полная энтальпия молекулярного газа преобразуется в кинетическую энергию направленного движения, определяемую скоростью U потока или струи, и энтальпию, соответствующую наиболее вероятной скорости молекул α в системе координат, движущейся со скоростью U . Степень преобразования энтальпии в кинетическую энергию направленного движения, как правило, характеризуют числом Маха:

$$M = \left(\frac{2}{\gamma}\right)^{1/2} \frac{U}{\alpha}, \quad (27)$$

где M - число Маха, определяемое как отношение скорости потока к локальной скорости звука, $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ - отношение удельных теплоемкостей, $\alpha = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ - наиболее вероятная скорость молекул в системе координат, связанной с центром масс молекулярного потока.

Хорошо также известно, что при изоэнтропийном ($s = \text{const}$, где s - энтропия) расширении многоатомных газов через сверхзвуковое сопло, как правило, поступательные и вращательные степени свободы охлаждаются более эффективно, чем колебательные из-за разницы во временах релаксации [108]. Для релаксации колебательных степеней свободы многоатомной молекулы обычно требуется $10^2 - 10^3$ газокинетических столкновений, а для поступательных и вращательных степеней свободы - 1-10 газокинетических столкновений [32]. Поэтому в молекулярных сверхзвуковых струях и потоках колебательная температура значительно выше по сравнению с поступательной и вращательной температурами [25].

По мере распространения молекулярного потока одновременно с охлаждением уменьшается и плотность потока, а следовательно, уменьшается и частота столкновений молекул между собой. В конечном итоге течение молекулярного газа, характеризуемое сначала как газодинамическое, переходит в свободномолекулярное течение. Из-за этого процессы релаксации и распределение молекул по скоростям „замораживаются“. Конечные значения температур $T_{нос}$, $T_{вращ}$ и $T_{кол}$ зависят от выбранного газа и от конструкции сопла. Так, в работе [25] для молекул SF_6 , охлаждённых в сверхзвуковой импульсной струе, с помощью пироприёмника была измерена конечная поступательная температура молекул ($T_{нос} \approx 40$ К). Вращательная температура была оценена примерно равной поступательной ($T_{вращ} \approx 40$ К), так как для SF_6 вращательно-поступательная релаксация происходит менее чем за одно газокинетическое столкновение [96]. Для колебательной температуры из закона сохранения энергии (20) было получено значение 150 К.

Как уже упоминалось во введении, процесс взаимодействия импульсного сверхзвукового потока с твёрдой поверхностью имеет нестационарный во времени, неоднородный характер. Расчёт значений температуры, плотности и давления в падающем на твёрдую поверхность импульсном молекулярном сверхзвуковом потоке и в скачке уплотнения, основанный на уравнениях газодинамики, представляет очень сложную задачу. Плотность и температуру в падающем на твёрдую поверхность сверхзвуковом потоке и в скачке уплотнения можно оценить очень грубо, приближённо. Максимальное увеличение плотности в прямом скачке уплотнения для газа с постоянной теплоёмкостью можно оценить по формуле [31]:

$$\rho_2/\rho_1 = \frac{\gamma+1}{\gamma-1}, \quad (28)$$

где ρ_1 и ρ_2 - плотности газа в падающем потоке и в скачке уплотнения, а $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ - отношение удельных теплоёмкостей. Для газа молекул SF₆ при $T \approx 300$ К $\gamma \approx 1,1$ [109,110]. Поэтому из соотношения (28) следует, что

$$\rho_2/\rho_1 \approx 21.$$

Однако в условиях газодинамического охлаждения не все степени свободы молекул вносят вклад в теплоёмкость [43], и эта оценка не вполне удовлетворительна. Предельную плотность газа и среднюю концентрацию молекул в скачке уплотнения можно оценить и другим способом, используя приведённые выше параметры сверхзвукового молекулярного потока. В качестве такой достаточно грубой оценки отношение ρ_2/ρ_1 можно считать равным отношению протяжённости потока, Δx_n , к ширине скачка уплотнения, Δx_ϕ , то есть

$$\rho_2/\rho_1 \approx \frac{\Delta x_n}{\Delta x_\phi}. \quad (29)$$

Для молекулярного потока SF₆ ($\Delta x_n \approx 4,2$ см в зоне возбуждения, на расстоянии 50 мм от сопла, $\Delta x_\phi \approx 3$ мм) с помощью соотношения (29) получим $\rho_2/\rho_1 \approx 14$. При давлении SF₆ над соплом 1,25 атм полное число и концентрация молекул в потоке составляли $N_n \approx 4,2 \times 10^{16}$ и $N_1 \approx 1,4 \times 10^{15}$ см⁻³, соответственно. Следовательно, средняя концентрация молекул SF₆ в скачке уплотнения составила $N_2 \approx 2 \times 10^{16}$ см⁻³.

В случае потока газа из молекул CF₃I ($\gamma \approx 1,13$ при 300 К [109, 110]), и из соотношения (28) следует $\rho_2/\rho_1 \approx 17$. Протяжённость молекулярного потока CF₃I и величина фронта скачка уплотнения составляли значения $\Delta x_n \approx 4$ см, $\Delta x_\phi \approx 3,5$ мм, соответственно. Поэтому с помощью соотношения

(29) получаем $\rho_2/\rho_1 \approx 11$. При давлении CF_3I над соплом 1,5 атм полное число и концентрация молекул в потоке составляли $N_n \approx 5,2 \times 10^{16}$ и $N_1 \approx 1,7 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Следовательно, средняя концентрация молекул в скачке уплотнения равнялась $N_2 \approx 1,9 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Повышение температуры газа в скачке уплотнения в работах [57,58] нами было оценено при помощи соотношения:

$$\Delta T = \frac{V_1^2}{2c_p}, \quad (30)$$

где V_1 - скорость потока, c_p - теплоёмкость газа. Для SF_6 ($V_1 \approx 420 \text{ м/с}$, $c_p \approx 665 \text{ Дж/кг} \times \text{град}$ [110,111]) нами было получено значение $\Delta T \approx 130 \text{ К}$.

В действительности теплоёмкость газа SF_6 в наших экспериментальных условиях меньше указанной ранее величины при $T \approx 300 \text{ К}$ и разогрев газа в скачке уплотнения более сильный. Увеличение поступательной и вращательной температур молекул SF_6 в скачке уплотнения можно оценить из закона сохранения энергии:

$$\frac{mV^2}{2} = 3k\Delta T, \quad (31)$$

где V - скорость сверхзвукового молекулярного потока, а ΔT - увеличение температуры в скачке уплотнения. Мы считаем, что колебательные степени свободы молекул за время взаимодействия сверхзвукового потока с поверхностью не успевают значительно разогреться. Тогда из соотношения (31) следует, что температура поступательных и вращательных степеней свободы молекул SF_6 в скачке уплотнения увеличилась на величину $\Delta T \approx 530 \text{ К}$. С учётом такого приращения вращательная и поступательная температуры молекул в скачке уплотнения стали примерно равными: $T_{2,n} \approx T_{2,\text{вр}} \approx (T_{1,n} + \Delta T) \approx 570 \text{ К}$. Колебательная же температура молекул SF_6 в

скачке уплотнения сильно не изменилась и осталась примерно равной колебательной температуре в невозмущённом потоке: $T_{2,кол} \approx T_{1,кол} \leq 150$ К.

Для молекулярного потока газа CF_3I ($V_1 \approx 400$ м/с, $c_p \approx 335$ Дж /кг×град [109,110]) из соотношения (31) следует, что $\Delta T \approx 580$ К. Поэтому, считая, что в падающем на поверхность сверхзвуковом молекулярном потоке поступательная и вращательная температуры молекул составляли $T_{1,n} \approx T_{1,вр} \approx 40$ К [27,40], в скачке уплотнения с помощью соотношения (31) получаем значения поступательной и вращательной температур: $T_{2,n} \approx T_{2,вр} \approx 620$ К. Колебательная же температура молекул CF_3I в скачке уплотнения, как и в случае МФД молекул SF_6 , по видимому, осталась без изменения $T_{2,кол} \approx T_{1,кол} \leq 150$ К [27].

Результаты, приведённые выше, показывают, что в случае возбуждения молекул SF_6 и CF_3I в скачке уплотнения имеет место значительное увеличение выхода продуктов многофотонной диссоциации (более чем на порядок) по сравнению со случаем возбуждения молекул в невозмущённом потоке. Такое существенное увеличение выхода продуктов можно объяснить следующим образом. Многофотонное возбуждение создаёт ансамбль высоковозбуждённых молекул с достаточно широким распределением по колебательным состояниям [80]. Часть молекул, поглотив достаточное количество ИК квантов, диссоциирует радиационно без участия столкновений, другая часть молекул, возбуждённых ниже границы диссоциации – с участием столкновений.

В невозмущённом потоке, где из-за низкой плотности газа практически нет столкновений, молекулы диссоциируют только радиационно, а столкновительная диссоциация отсутствует из-за недостатка столкновений. В скачке же уплотнения плотность и температура молекулярного газа значительно возрастают. Вследствие этого скорости химических реакций и вклад столкновительной диссоциации в выход продуктов также возрастают. Поэтому значительное (более чем на порядок) увеличение выхода продуктов диссоциации в случае облучения молекул SF_6

и CF_3I в скачке уплотнения по сравнению с возбуждением в невозмущённом сверхзвуковом потоке происходит в результате одновременного действия нескольких факторов:

- 1) увеличения плотности газа.
- 2) увеличения скорости химических реакций за счёт увеличения температуры газа в скачке уплотнения.
- 3) увеличения вклада столкновительной диссоциации молекул, возбуждённых ИК импульсом ниже границы диссоциации и не распавшихся из-за недостатка столкновений.

2.4. Основные результаты

- 1) Установлено, что выход продуктов ИК МФД молекул SF_6 и CF_3I при возбуждении в скачке уплотнения повышается как минимум на порядок по сравнению со случаем, когда они возбуждаются в невозмущённом потоке. Получены времяпролётные спектры SF_6 и CF_3I в потоке, взаимодействующем с поверхностью, для различных условий эксперимента.
- 2) Измерены зависимости интенсивности HF^* люминесценции и выхода продукта SF_4 для молекул SF_6 и выхода продукта C_2F_6 для молекул CF_3I от давления газа над соплом и от плотности энергии лазерного излучения в случае возбуждения молекул SF_6 и CF_3I в скачке уплотнения.
- 3) Получены зависимости интенсивности HF^* люминесценции и выхода продукта C_2F_6 от расстояния Δx от зоны возбуждения до поверхности. На основе полученных зависимостей сделаны оценки плотности и температуры газа молекул SF_6 и CF_3I в скачке уплотнения, а также величины фронта скачка уплотнения для SF_6 и CF_3I .

ГЛАВА 3. Спектральные характеристики многофотонной диссоциации молекул SF₆ и CF₃I

В данной главе представлены результаты экспериментов, в которых исследовались спектральные характеристики многофотонной ИК диссоциации молекул SF₆ и CF₃I в условиях неподвижной ударной волны (скачка уплотнения), а также в условиях невозмущённого и падающего на поверхность сверхзвуковых потоков. Как было уже отмечено во введении, такие зависимости выхода МФ диссоциации молекул от частоты возбуждающего ИК импульса необходимы для выбора частоты лазерного излучения, в том случае, когда ИК МФД используется как метод лазерного разделения изотопов. Дело в том, что ими определяется такой важный параметр разделения как изотопическая селективность МФД.

Изотопическая селективность МФД в лазерной физике определяется как отношение выходов диссоциации молекул с различным изотопным составом (i и k изотопами) $\alpha(i/k) = \frac{\beta_i}{\beta_k}$ [14]. Например, селективность многофотонной диссоциации при облучении газа молекул SF₆, содержащего смесь изотопных молекул ³²SF₆ и ³⁴SF₆, будет отсутствовать на частоте лазерного излучения Ω , на которой выходы диссоциации для обеих изотопных молекул равны. При перестройке частоты лазерного излучения в область более длинных волн относительно Ω , будет происходить преимущественно диссоциация молекул ³⁴SF₆, а при смещении в коротковолновую область - молекул ³²SF₆.

Для эффективных поступательной, вращательной и колебательной температур в сверхзвуковых струях и потоках реализуются условия, выражаемые соотношением (7) [32]. В скачке же уплотнения из-за разницы в скоростях вращательной, поступательной и колебательной релаксаций, могут реализоваться обратные соотношению (7) новые неравновесные условия,

определяемые соотношением (11). В этих условиях колебательная температура молекул значительно ниже по сравнению с поступательной и вращательной температурами.

Как уже упоминалось во введении, изучение спектральных зависимостей МФД молекул, измеренных в таких новых термодинамически неравновесных экспериментальных условиях, сопоставление их с аналогичными спектральными зависимостями, полученными в невозмущённом сверхзвуковом потоке и в непрерывном молекулярном пучке, позволит выяснить роль колебательной и вращательной температур в формировании изотопической селективности ИК многофотонной диссоциации молекул.

Исследованиям спектральных зависимостей многофотонной ИК диссоциации молекул SF_6 и CF_3I к настоящему времени посвящено уже достаточно много работ. Отметим наиболее существенные из них. Так, зависимости выхода диссоциации от частоты лазерного излучения в случае МФД SF_6 в условиях облучения молекулярного газа в кювете при комнатной температуре были получены в работе [99]. Спектральные зависимости многофотонной диссоциации SF_6 , полученные при температурах молекулярного газа $T \approx 190$ К, $T \approx 175$ К, $T \approx 140$ К, представлены в работах [28-30]. В ряде работ [66-68] спектральные зависимости изучались также в молекулярном пучке и в газодинамической сверхзвуковой струе.

В работе [99] спектры многофотонной диссоциации SF_6 исследовались также и в случае возбуждения молекул двухчастотным ИК полем. Зависимости выхода диссоциации молекул SF_6 от частоты лазерного излучения были изучены в работе [67] при различных температурах газа над соплом в диапазоне 210-450 К. Очень подробно спектральная зависимость выхода диссоциации SF_6 изучалась в кювете при комнатной и низкой температуре (170-190 К) газа в работе [29]. Данная работа интересна, прежде всего, тем, что при исследовании многофотонной диссоциации SF_6

использовалась методика сбора и анализа конечного продукта диссоциации SOF_2 .

Спектры МФП молекул SF_6 , охлаждённых в импульсной сверхзвуковой струе, были подробно изучены в работах [25,26,99]. Было установлено, что при охлаждении газа SF_6 спектры МФП значительно сужаются. Так при плотности энергии $\Phi \approx 0,05-2 \text{ Дж/см}^2$ ширина спектра МФП молекул SF_6 , охлаждённых в импульсной струе, на полувысоте составляла $\Delta\nu \leq 5 \text{ см}^{-1}$. В работах [111,112] ширины спектров МФП SF_6 , полученных в условиях, когда температура облучаемого газа SF_6 в кювете составляла 300 К и $\approx 137-172 \text{ К}$, значительно больше - $\approx 14-16 \text{ см}^{-1}$ и $\approx 8 \text{ см}^{-1}$, соответственно.

Спектральные характеристики МФП и МФД молекул CF_3I изучались в работах [33,83,106]. Из этих работ ИК диссоциации CF_3I в молекулярном пучке посвящена работа [33]. В ней было показано, что спектры МФП, более узкие по сравнению со спектрами, полученными в работах [83,106]. Так, ширина полученного в работе [33] спектра (зависимости содержания ^{13}C в продукте C_2F_6 от частоты излучения CO_2 -лазера) (на полувысоте) $\Delta\nu \approx 10 \text{ см}^{-1}$. Спектры же МФП молекул CF_3I , полученные в работе [83], в случае облучения газа в кювете при комнатной и низкой ($T \approx 168 \text{ К}$) температуре газа имеют ширины (на полувысоте) $\Delta\nu \approx 24 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta\nu \approx 16 \text{ см}^{-1}$, соответственно.

В работе [42] были исследованы зависимости уровней возбуждения высоких колебательных состояний молекул CF_3I от частоты лазерного излучения, используя оптико-акустический приёмник, и было показано, что при охлаждении облучаемого газа CF_3I (как и в случае SF_6) спектры многофотонного поглощения значительно сужаются.

В работе [76] для изучения колебательного возбуждения молекул CF_3I был применён метод прямого калориметрического измерения поглощённой энергии и выхода диссоциации. По полученным экспериментальным данным при помощи теоретической модели МФД многоатомной молекулы были

определены доля взаимодействующих с лазерным излучением молекул и функция их распределения по колебательной энергии.

Экспериментальная установка, на которой проводились исследования по изучению спектров МФД молекул SF₆ или CF₃I в наших работах, была уже подробно описана в главе 1. Для исследования спектральных характеристик многофотонной диссоциации SF₆ мы также использовали две методики: метод детектирования люминесценции HF* и метод сбора и анализа выхода продукта SF₄.

Из-за того, что масс-спектр SF₄ накладывается на масс-спектр SF₆, анализ SF₄ в смеси с SF₆ сильно затруднён. Поэтому анализ изотопного состава SF₄ был проведён по ИК спектру линейного поглощения, на спектрофотометре „Specord 75 IR”. Как уже было упомянуто в разделе 1.5, наиболее сильная полоса поглощения ³²SF₄ лежит в области 728 см⁻¹ (колебание ν₆ [103]). Изотопный сдвиг для молекул ³²SF₄ и ³⁴SF₄ в этой полосе составляет Δ_{is} ≈ 12,3 см⁻¹ [104].

Как и в случае молекул SF₄ анализ газов CF₃I и C₂F₆ проводился с помощью спектрофотометра „Specord 75 IR”. Хорошо известно [78,113], что наиболее интенсивные полосы поглощения молекул CF₃I и C₂F₆ лежат в области 680-1400 см⁻¹. Масс-спектрометрический анализ газа CF₃I производился по спектрам, полученным на монополярном масс-спектрометре MX-7303. Изотопный состав газа CF₃I определялся по ионным пикам CF₃I⁺ (атомные массы 196 и 197), а продукта C₂F₆ - по ионным пикам C₂F₅⁺ (атомные массы 119,120,121).

Коэффициент обогащения продукта SF₄ изотопом ³⁴S определялся как

$$K_{34}^{prod} = \frac{{}^{34}SF_4}{{}^{\zeta}{}^{32}SF_4}, \quad (32)$$

где $\frac{{}^{34}SF_4}{{}^{32}SF_4}$ - отношение концентраций в продукте SF₄, $\zeta = \frac{{}^{34}S}{{}^{32}S} \approx 0,045$ -

отношение процентных содержаний изотопов серы в исходном газе SF₆.

В экспериментах с молекулой CF_3I коэффициент обогащения изотопом ^{13}C в продукте C_2F_6 определялся по формуле (26).

3.1. Спектры МФД SF_6 , измеренные методом детектирования люминесценции HF^*

В разделе 1.4 уже указывалось, что интенсивность спонтанного излучения колебательно возбуждённых молекул HF^* пропорциональна количеству образовавшихся в результате диссоциации молекул SF_6 атомов фтора [59]. Поэтому с достаточно хорошей точностью можно считать, что интенсивность HF^* люминесценции характеризует выход продуктов многофотонной диссоциации молекул SF_6 .

В наших экспериментах сигнал HF^* люминесценции регистрировался при помощи ИК приёмника на основе PbS с приёмной площадкой (10×10) мм^2 . Полоса пропускания приёмника с усилителем (коэффициент усиления - 100) составляла примерно 16 кГц. В экспериментах мы использовали смесь SF_6 с CH_4 в соотношении 3:1.

Кратко опишем процедуру получения спектров МФД молекул SF_6 . В случаях возбуждения молекул в скачке уплотнения, в падающем на поверхность потоке и в невозмущённом сверхзвуковом потоке, были выбраны соответствующие времена задержек между импульсом сопла и лазерным импульсом. Эти времена были выбраны так, что они соответствовали максимумам выходов диссоциации во времяпролётных спектрах. При этих временах задержки были измерены зависимости интенсивности люминесценции HF^* от плотности энергии возбуждающего лазерного импульса для различных частот возбуждения (линий CO_2 -лазера). Таким образом, каждой плотности энергии соответствует своя частотная зависимость (спектральная зависимость).

Пример зависимостей выхода многофотонной диссоциации молекул SF_6 от плотности энергии лазерного излучения показан на рис. 16. На этом

рисунке представлены зависимости интенсивности люминесценции HF^* от плотности энергии возбуждающего лазерного импульса, в случае, когда возбуждение молекул SF_6 осуществлялось в невозмущённом потоке (кривая 1), в потоке, падающем на поверхность (кривая 2) и в скачке уплотнения (кривая 3). Времена задержек, при которых они были измерены, составили: $\tau_3=240$ мкс для кривых 1 и 2 и $\tau_3=310$ мкс для кривой 3. Возбуждение SF_6 осуществлялось в смеси с CH_4 ($P_{\text{SF}_6}/P_{\text{CH}_4}=1/1$) на частоте $945,98 \text{ см}^{-1}$ (лазерная линия 10P(18)).

На рис. 19 представлены зависимости интенсивности HF^* люминесценции от частоты лазерного излучения при облучении SF_6 в смеси с метаном ($P_{\text{SF}_6}/P_{\text{CH}_4}=1/1$) в невозмущённом потоке, в падающем на поверхность потоке (кривая 2), и в скачке уплотнения (кривая 3). Плотность энергии возбуждающего лазерного излучения составляла $\Phi \approx 5 \text{ Дж/см}^2$, а суммарное давление газа над соплом - 2,4 атм. Молекулы возбуждались на расстоянии $\Delta x \approx 2,5$ мм от поверхности. Поверхность располагалась на расстоянии $x=50$ мм от сопла. Максимумы спектров нормированы на единицу. Интенсивности люминесценции HF^* в максимумах относятся как: 1:5,2:19,5. Ширины спектров на полувысоте составляют: $\approx 8 \text{ см}^{-1}$ (кривая 1), $\approx 10 \text{ см}^{-1}$ (кривая 2), $\approx 14 \text{ см}^{-1}$ (кривая 3).

На рис. 19 видно, что, несмотря на то, что ширины спектров 2 и 3 больше ширины спектра 1, отношения интенсивностей в максимумах и низкочастотных крыльях (вблизи полосы поглощения колебания ν_3 молекул $^{34}\text{SF}_6 \approx 930,5 \text{ см}^{-1}$ [114]) для всех трёх спектров не различаются сильно. Поэтому можно предположить, что и селективности диссоциации молекул $^{34}\text{SF}_6$ во всех этих случаях также не должны различаться сильно. В дальнейшем эти предположения подтвердились нашими экспериментами, представленными в работе [58]. В них был измерен выход продукта диссоциации SF_4 и коэффициент его обогащения (селективность) изотопом ^{34}S . Подробный анализ результатов экспериментов, описанных в работе [58], представлен в разделе 3.3.

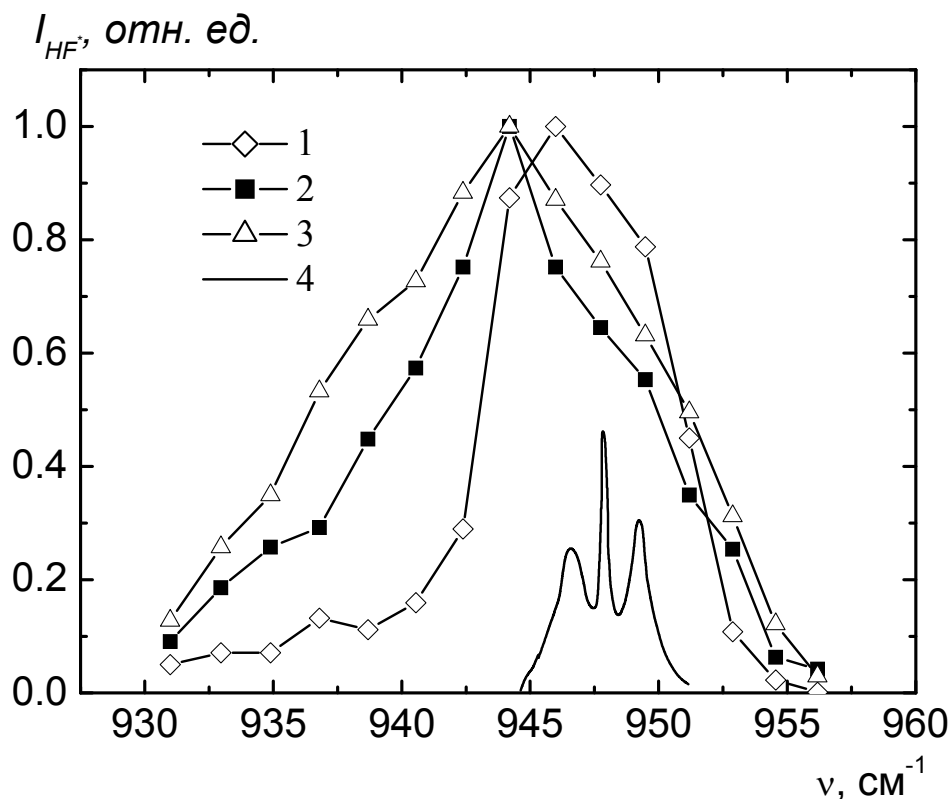


Рис. 19. Зависимости интенсивности HF^* люминесценции от частоты лазерного излучения в случае возбуждения SF_6 в смеси с CH_4 ($p_{SF_6}/p_{CH_4}=1/1$) в невозмущённом потоке (кривая 1), в потоке, падающем на поверхность (кривая 2) и в скачке уплотнения (кривая 3) [59]. Внизу показан спектр линейного поглощения колебания ν_3 молекул SF_6 , измеренный в газодинамически охлаждённом потоке при $T \approx 55$ К (кривая 4) [115].

В разделе 2.2 уже указывалось, что изменяя расстояние Δx между зоной возбуждения и поверхностью, можно оказывать влияние на величину интенсивности HF^* люминесценции в скачке уплотнения.

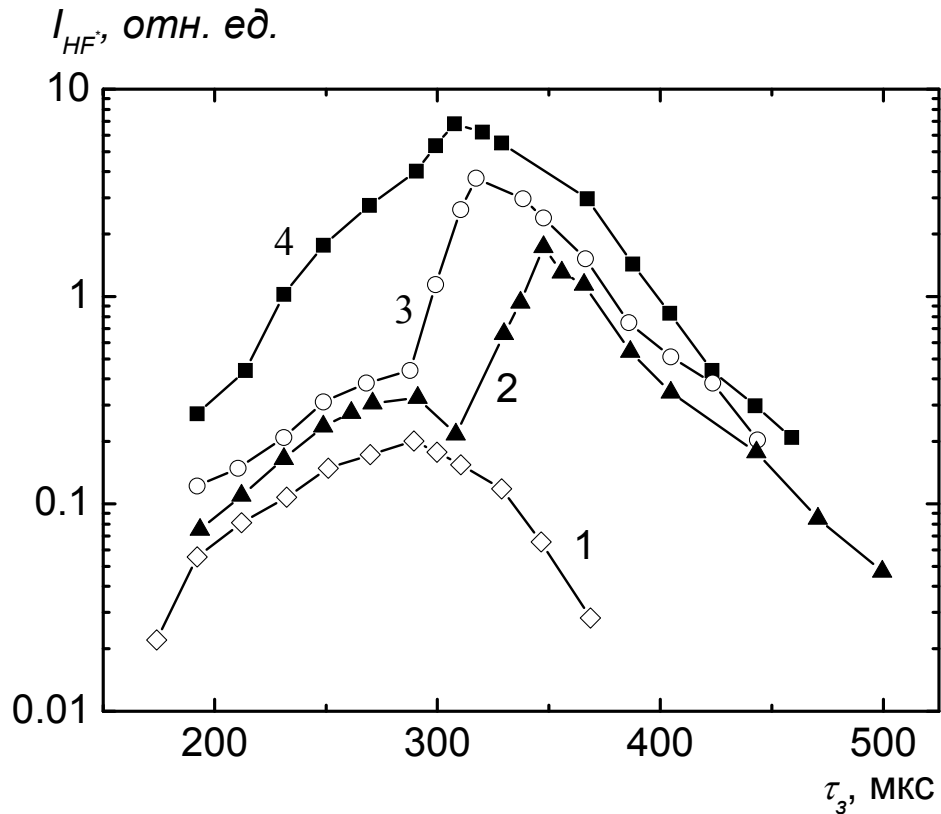


Рис. 20. Зависимости интенсивности HF^* люминесценции от времени задержки τ_3 между импульсом сопла и импульсом излучения CO_2 -лазера в случае возбуждения SF_6 в смеси с CH_4 (соотношение 3:1 соответственно) в невозмущённом потоке (кривая 1) и в потоке, взаимодействующем с поверхностью (кривые 2-4). Значения параметра Δx составили: 4,0 (кривая 2), 2,5 (кривая 3) и 1,5 мм (кривая 4) [60].

На рис. 20 показаны зависимости интенсивности люминесценции HF^* от времени задержки τ_3 между импульсом сопла и импульсом излучения CO_2 -лазера в случае возбуждения молекул в свободном от возмущения потоке (кривая 1), и в потоке, взаимодействующем с поверхностью (кривые 2-4). Зависимости (2-4) были измерены при различных расстояниях Δx : 4,0 (кривая 2), 2,5 (кривая 3) и 1,5 мм (кривая 4) от зоны возбуждения до

поверхности. Для возбуждения молекул использовалась частота $947,74 \text{ см}^{-1}$ (линия 10P(16) CO_2 -лазера), которая хорошо попадает в резонанс с колебанием ν_3 $^{32}\text{SF}_6$ ($\approx 948 \text{ см}^{-1}$ [101]). Плотность энергии лазерного излучения составила 10 Дж/см^2 , а давление газа над соплом 1,5 атм. Экспериментальные условия для возбуждения молекул в невозмущённом потоке осуществлялись, убирая пластинку с пути молекулярного потока (кривая 1 на рис. 20).

На рис. 21 показаны спектральные зависимости многофотонной диссоциации SF_6 , измеренные в случае возбуждения молекул в невозмущённом потоке (кривая 1), и в скачке уплотнения (кривые 2-4). Кривые 2-4 были получены для различных значений расстояния Δx . Спектры были нормированы в максимумах на единицу и измерены при суммарном давлении газа SF_6 над соплом 1,5 атм. Значения параметра Δx составили: 4 (кривая 2), 2,5 (кривая 3) и 1,5 мм (кривая 4). Плотность энергии лазерного излучения составляла $\Phi \approx 10 \text{ Дж/см}^2$. Интенсивности НФ* люминесценции в максимумах зависимостей 1-4 относятся как $I_1:I_2:I_3:I_4=1:9,5:21:45$. Ширины спектров (на полувысоте) составляют: $\approx 6,4 \text{ см}^{-1}$ (кривая 1) $\approx 5,9 \text{ см}^{-1}$ (кривая 2), и $\approx 7,7 \text{ см}^{-1}$ (кривая 3) и $7,6 \text{ см}^{-1}$ (кривая 4), соответственно.

На рис. 21 видно, что максимумы спектров 1 и 2 совпадают с линией 10P(18), а максимумы спектров 3 и 4 с линией 10P(20). Таким образом, спектральные зависимости, полученные при значениях параметра $\Delta x > 2,5$ мм, практически не отличаются от аналогичной зависимости, измеренной в невозмущённом потоке. В случаях же, когда расстояния от зоны возбуждения до поверхности $\Delta x \leq 2,5$ мм, по-видимому, происходит разогрев не только поступательных и вращательных, но и колебательных степеней свободы молекулы SF_6 . Поэтому колебательная температура в скачке уплотнения может оказаться выше, чем в невозмущённом поверхностью потоке, что и приводит к смещению максимума спектральных зависимостей с линии 10P(18) на 10P(20).

На рис. 21 видно также, что отношения интенсивностей в максимумах спектральных зависимостей и низкочастотных крыльях (в области частот полосы поглощения колебания ν_3 для молекул $^{34}\text{SF}_6 \approx 930,5 \text{ см}^{-1}$) для спектров 1-3 не отличаются сильно. Поэтому и селективности диссоциации молекул $^{34}\text{SF}_6$ во всех этих случаях не должны сильно отличаться.

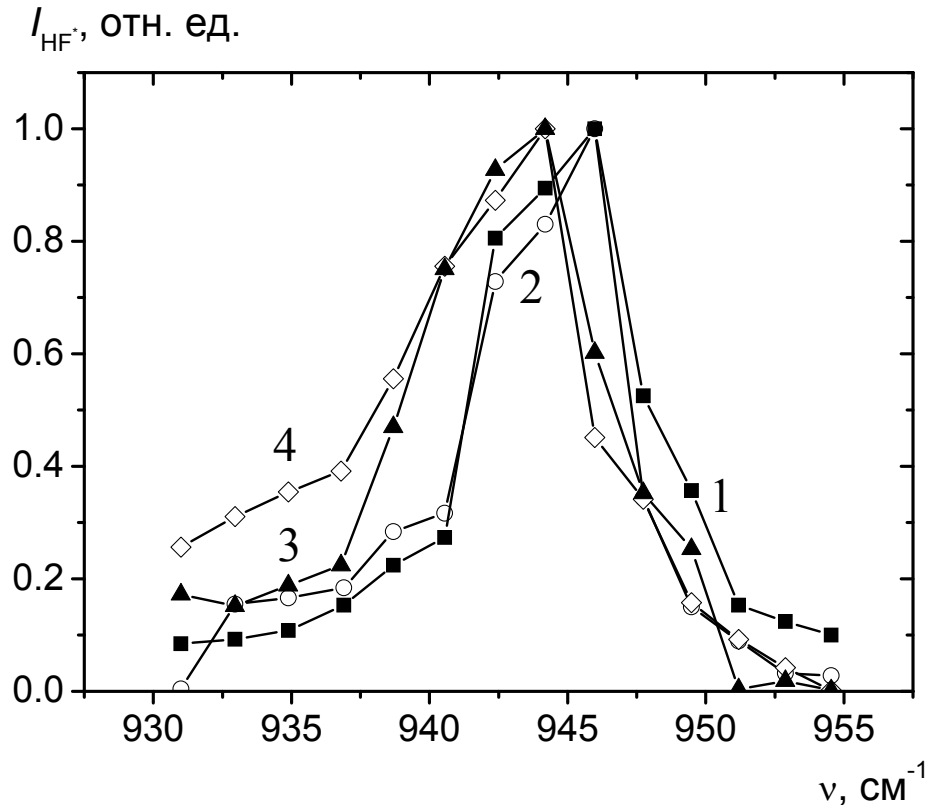


Рис. 21. Зависимости интенсивности HF^* люминесценции от частоты лазерного излучения в случае возбуждения SF_6 в смеси с CH_4 (соотношение 3:1 соответственно) в невозмущённом потоке (кривая 1) и в скачке уплотнения при значениях параметра Δx : 4,0 (кривая 2), 2,5 (кривая 3) и 1,5 мм (кривая 4) [60].

В случае же спектральной зависимости 4, когда молекулы возбуждались очень близко от поверхности ($\Delta x = 1,5 \text{ мм}$), низкочастотное крыло является более интенсивным, по сравнению с предыдущими случаями.

Поэтому и ожидаемая селективность многофотонной диссоциации в этом случае должна быть значительно меньше.

3.2. Исследование спектральной зависимости выхода SF_4 в случае возбуждения SF_6 в невозмущённом потоке

Чтобы построить спектральную зависимость выхода SF_4 , мы измерили зависимости выхода SF_4 от плотности энергии для линий излучения CO_2 -лазера в диапазоне 10P(10)-10P(36). Эти измерения были выполнены при времени задержки между импульсом открывания сопла и импульсом CO_2 -лазера, соответствующем максимальному выходу многофотонной диссоциации молекул SF_6 во времяпролётном спектре ($\tau_3 = 270$ мкс).

Одна из таких зависимостей показана на рис. 6. На этом рисунке показана зависимость выхода SF_4 от плотности энергии лазерного импульса (плотности энергии, усреднённой по сечению пучка), $Q_{32}^{npod}(\Phi_{cp})$, ($\Phi_{cp} = \frac{E}{S}$, где E - энергия в импульсе, $S = 0,25$ см² - усреднённое сечение лазерного пучка в зоне пересечения с молекулярным потоком). Молекулы SF_6 облучались на линии 10P(16) CO_2 -лазера (частота 947,74 см⁻¹). Эта линия наиболее близко совпадает с Q-ветвью перехода $\nu_3 = 1 \leftarrow \nu_3 = 0$ колебания ν_3 $^{32}SF_6$ (≈ 948 см⁻¹ [101]). Давление газа над соплом было 1,25 атм. Число молекул, истекающих в вакуумную камеру за один импульс молекулярного сопла, составляло $N_n \approx 7 \times 10^{16}$ молек./имп. Максимальная усреднённая плотность потока энергии достигала $\Phi \approx 12$ Дж/см². В области фокуса плотность энергии превосходила усреднённую примерно в 3 раза.

Зависимость выхода $^{32}SF_4$ от частоты лазерного излучения показана на рис. 22. Эта зависимость получена при усреднённой плотности потока энергии $\Phi_{cp} \approx 10$ Дж/см² (при энергии в импульсе $E = 2,5$ Дж). Максимум полученной зависимости $Q_{32}^{npod}(\nu)$ находится в области 946 см⁻¹ (линия 10P(18) CO_2 -лазера). На этом рисунке приведена также зависимость для

выхода $^{34}\text{SF}_4$. Она получена смещением экспериментальной зависимости $Q_{32}^{prod}(\nu)$ на величину изотопного сдвига ($\Delta_{is} \approx 17,4 \text{ см}^{-1}$ [114]). В нижней части рисунка показан спектр линейного поглощения $^{32}\text{SF}_6$, измеренный при комнатной температуре молекулярного газа ($T \approx 300 \text{ К}$) из работы [116].

По сравнению с результатами других работ, контур полученной нами спектральной зависимости довольно узкий (ширина $\Delta \approx 11 \text{ см}^{-1}$ на полувысоте).

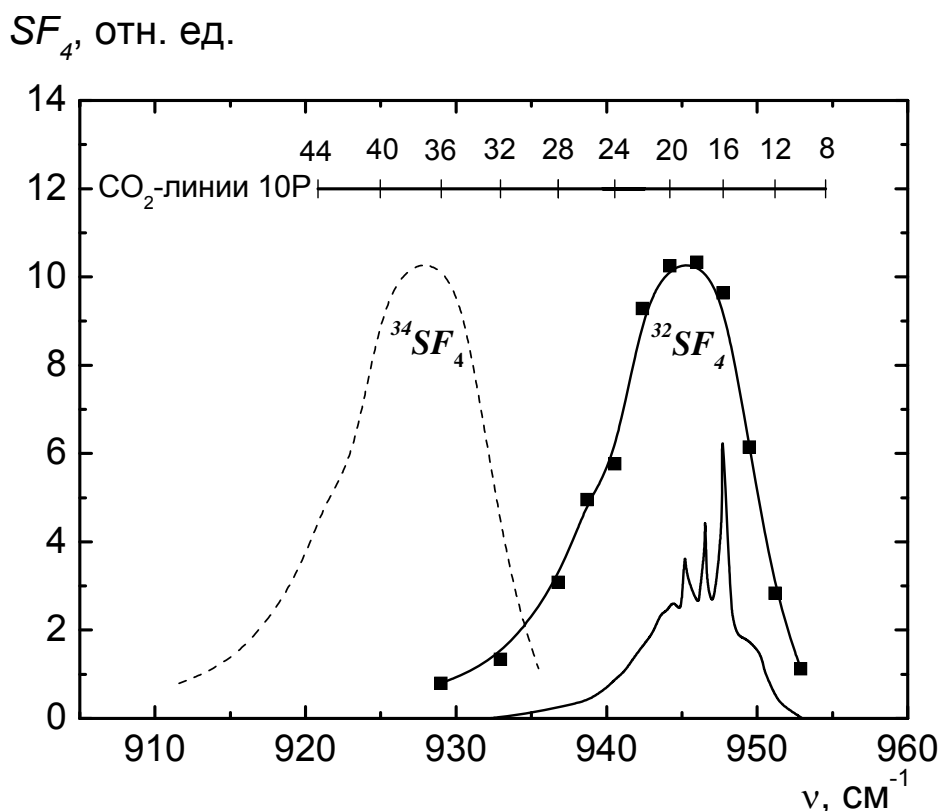


Рис. 22. Зависимости выхода $^{32}\text{SF}_4$ и $^{34}\text{SF}_4$ от частоты излучения CO_2 -лазера [54] и спектр линейного поглощения SF_6 при $T \approx 300 \text{ К}$ [116].

Так, в работе [64] ширина контура составила $\Delta\nu \approx 18 \text{ см}^{-1}$ на полувысоте, а в работе [67] - $\Delta\nu \approx 14 \text{ см}^{-1}$.

В работе [64] измерение спектральной зависимости МФД молекул SF_6 осуществлялось в кювете при комнатной температуре облучаемого газа. В работе [67] газ $^{32}\text{SF}_6$ облучался в сверхзвуковом молекулярном пучке при температуре SF_6 в источнике $T \approx 295 \text{ К}$ и плотности энергии $\Phi = 5 \text{ Дж/см}^2$.

Измеренная частотная зависимость выхода диссоциации $^{32}\text{SF}_6$ имеет максимум в области 943 см^{-1} (линия 10P(20)) [57].

Достаточно малую ширину частотной зависимости выхода $^{32}\text{SF}_4$ и относительно небольшое смещение её максимума относительно Q - перехода $^{32}\text{SF}_6$ на наш взгляд можно объяснить более низкой колебательной температурой SF_6 в молекулярном потоке, чем в молекулярном непрерывном пучке [67]. Дело в том, что как правило, в импульсном сверхзвуковом молекулярном потоке молекулы охлаждаются до состояния, в котором колебательная температура примерно 150 К, а в непрерывном молекулярном пучке молекулы имеют колебательную температуру не ниже 250 К [67].

На основании, представленных на рис. 22 зависимостей выхода продукта SF_4 от частоты излучения CO_2 -лазера, можно сделать оценку ожидаемого коэффициента обогащения в продукте SF_4 изотопом ^{34}S (селективность процесса). Допуская, что спектральная зависимость выхода $^{34}\text{SF}_4$, аналогична спектральной зависимости выхода $^{32}\text{SF}_4$, как на рис. 22, можно считать, что максимальная селективность диссоциации на любой частоте будет равна отношению удельных выходов $^{34}\text{SF}_4$ и $^{32}\text{SF}_4$. Например, на частоте 929 см^{-1} (линия 10P(36) лазера), ожидаемый коэффициент обогащения в SF_4 изотопом ^{34}S будет равен примерно 12. Как правило, из-за влияния вторичных химических реакций [11], реальный коэффициент обогащения в продукте SF_4 бывает меньше ожидаемой максимальной величины.

Для получения обогащённого изотопом ^{34}S продукта SF_4 облучение газа молекул SF_6 осуществлялось на частоте 929 см^{-1} (линия 10P(36) CO_2 -лазера), которая смещена в красную сторону примерно на $1,6\text{ см}^{-1}$ относительно Q-перехода $\nu_3=1 \leftarrow \nu_3=0$ колебания ν_3 $^{34}\text{SF}_6$ ($\approx 930,6\text{ см}^{-1}$ [114]). В исходном газе SF_6 отношение $\frac{^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}} \approx 22,22$.

При оценке числа, требуемых для облучения молекул SF_6 импульсов на лазерной линии 10P(36), мы предполагали, что выход диссоциации

молекул $^{34}\text{SF}_6$ на частоте $930,6 \text{ см}^{-1}$ примерно равен выходу диссоциации молекул $^{32}\text{SF}_6$ на частоте 946 см^{-1} . Частота 946 см^{-1} -линия 10P(18) CO_2 -лазера, смещена примерно на $1,8 \text{ см}^{-1}$ в красную сторону относительно Q-ветви перехода $\nu_3=1 \leftarrow \nu_3=0$ молекул $^{32}\text{SF}_6$. Поэтому, чтобы накопить достаточное количество продукта $^{34}\text{SF}_4$ для получения спектра ИК поглощения $^{34}\text{SF}_4$, мы произвели примерно в 20 раз больше импульсов на линии 10P(36) по сравнению со случаем облучения газа на линии 10P(18).

На рис. 23 показаны спектры ИК поглощения продукта SF_4 , полученного при облучении SF_6 природного изотопического состава на линии 10P(16) CO_2 -лазера (а), и SF_4 , обогащённого изотопом ^{34}S (б). На рис. 23 (б) отчётливо виден пик поглощения молекул $^{34}\text{SF}_4$. Из этих спектров была сделана оценка коэффициента обогащения $K_{34}^{\text{прод}} \approx 13 \pm 3$. Это значение достаточно хорошо соответствует ожидаемому значению коэффициента обогащения, оцененному из измеренной спектральной зависимости выхода SF_4 .

Для того чтобы получить более корректную величину коэффициента обогащения, необходимо учесть влияние „фоновых” молекул SF_6 . Дело в том, что в процессе экспериментов в вакуумной камере накапливались молекулы SF_6 („фоновые” молекулы), которые из-за взаимодействия со стенками вакуумной камеры нагревались до температуры $T \approx 300 \text{ К}$. Эти („фоновые”) молекулы наряду с молекулами потока также диссоциировали под действием возбуждающего ИК лазерного импульса. Селективность диссоциации таких „фоновых” молекул по оценкам, сделанным в работах [30,64], значительно меньше (≤ 3). Среднее давление „фонового” газа SF_6 в вакуумной камере

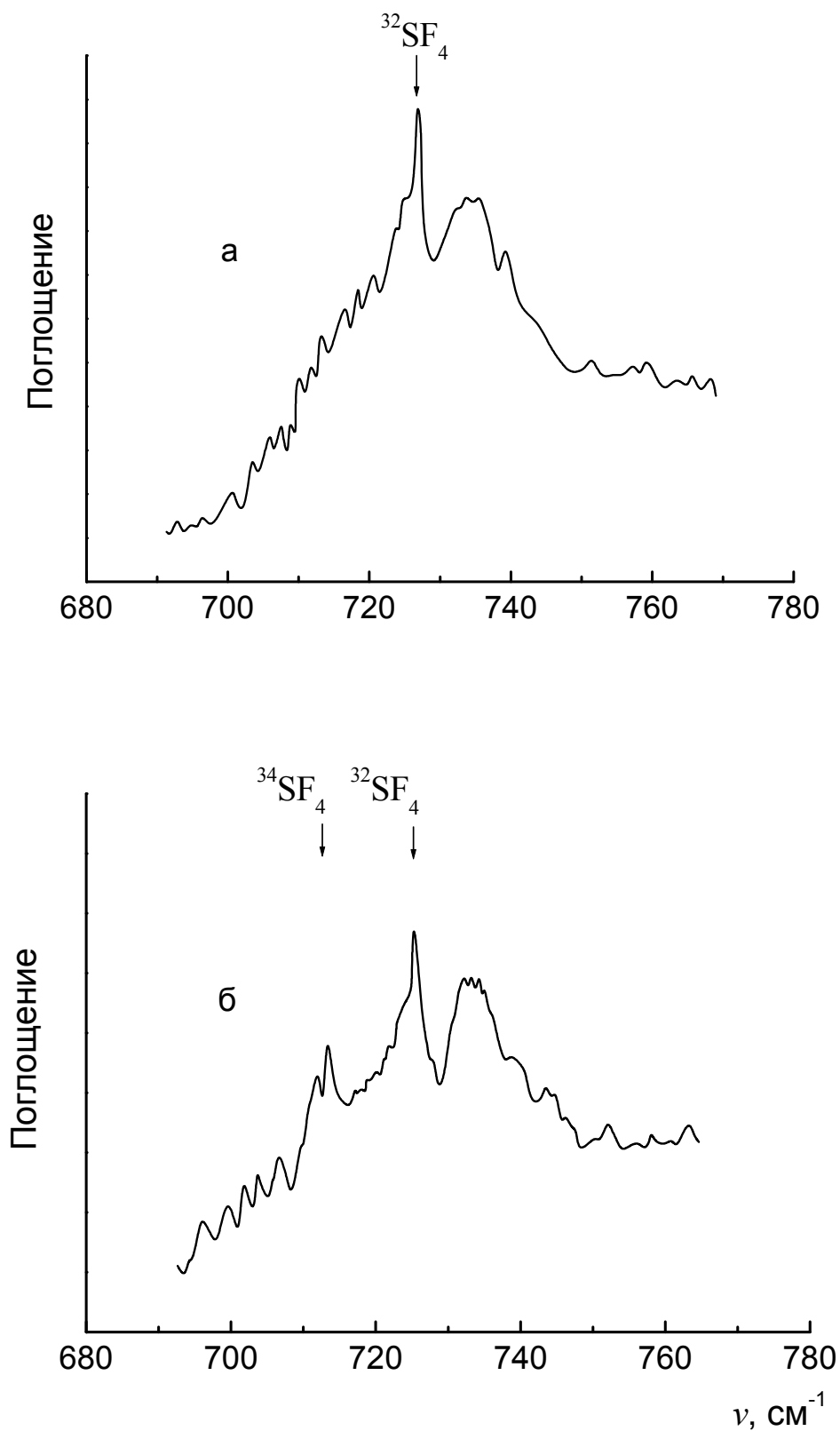


Рис. 23. Спектры ИК поглощения молекул SF_4 , обогащённых изотопом ^{32}S (а) и молекул SF_4 , обогащённых изотопом ^{34}S (б) [54].

было оценено примерно равным 0,003 Торр. Поэтому с учётом вклада „фоновых” молекул коэффициент обогащения в продукте SF₄ составляет $K_{34}^{prod} \approx 17 \pm 5$.

Полученное нами значение коэффициента обогащения $K_{34}^{prod} \approx 17 \pm 5$ несколько больше, чем в упомянутых выше работах. Только в работе [30] максимальная ожидаемая селективность, оцененная из измеренной спектральной зависимости, составила $\alpha(\frac{34}{32}) \approx 30$, что превышает значение полученной нами селективности. В этой работе спектральная зависимость выхода диссоциации была получена в случае возбуждения газа SF₆ в кювете при температуре $T \approx 140$ К и при значительно меньшей плотности энергии лазерного излучения $\Phi \approx 5$ Дж/см².

Чтобы убедиться, что интенсивность сигнала люминесценции HF* соответствует величине выхода продукта SF₄ многофотонной диссоциации SF₆, мы сравнили частотную зависимость HF* люминесценции, измеренную при возбуждении SF₆ в невозмущённом потоке, с частотной зависимостью выхода продукта SF₄, полученной нами ранее в работе [54]. Эти зависимости показаны на рис. 24. Экспериментальные условия были в обоих случаях примерно одинаковыми. Давление газа SF₆ над соплом составляло 1,25 атм. Плотность энергии лазерного излучения 10 Дж/см² (кривая 1) и 12 Дж/см² (кривая 2).

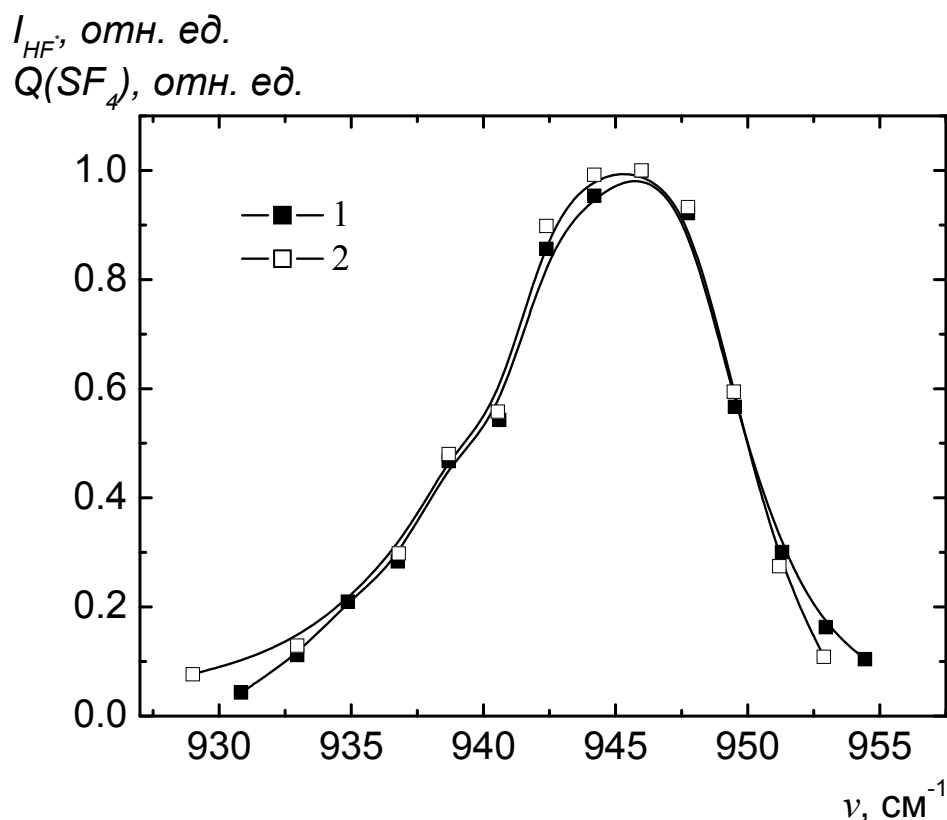


Рис. 24. Зависимости интенсивности HF^* люминесценции от частоты лазерного излучения в случае возбуждения SF_6 в условиях невозмущённого потока (кривая 1) [59]. Частотная зависимость выхода продукта SF_4 , $Q(SF_4)$ (кривая 2), полученная в работе [54].

На рис. 24 видно, что зависимость интенсивности HF^* люминесценции от частоты лазерного излучения практически совпадает с частотной зависимостью выхода продукта SF_4 , что подтверждает правомерность измерения выхода продукта SF_4 методом детектирования сигнала люминесценции HF^* .

3.3. Изучение селективности в продукте SF₄

Мы измерили выход продукта SF₄ и оценили коэффициент его обогащения изотопом ³⁴S (селективность) для случаев возбуждения молекул в невозмущённом потоке, в падающем на поверхность потоке и в скачке уплотнения. Молекулы облучались на частоте 929 см⁻¹ (линия лазера 10P(36), резонансная с колебанием ν_3 молекулы ³⁴SF₆). Чтобы убедиться в том, что селективности МФД молекул SF₆ соответствуют ожидаемым величинам, полученные экспериментальные данные были сопоставлены с данными, оцененными из спектральных зависимостей.

Измерения были выполнены в экспериментальных условиях, идентичных условиям в случае измерения спектральных зависимостей. Так, расстояние x от сопла до поверхности составляло примерно 50 мм, а расстояние от зоны возбуждения до поверхности Δx было 2,5 мм. Давление газа SF₆ над соплом было примерно 1,25 атм. Времена задержек между импульсом открывания сопла и импульсом CO₂-лазера были выбраны так, чтобы они соответствовали максимумам во времяпролётных спектрах молекул. В невозмущённом и в падающем на поверхность потоке выход продукта SF₄ был измерен при времени задержки $\tau_3=260$ мкс, а в скачке уплотнения - при $\tau_3=370$ мкс. Мы обнаружили, что селективность МФД молекул SF₆ в скачке уплотнения падает не более чем на 20 % по сравнению со случаем возбуждения молекул в невозмущённом потоке. Такое достаточно высокое значение селективности в скачке уплотнения при довольно высокой вращательной температуре молекул ($T_{\text{вр}} \approx 570$ К) можно объяснить тем, что колебательная температура при этом остаётся низкой ($T_{\text{кол}} \approx 150$ К) и тем, что именно колебательная температура оказывает более сильное влияние на формирование селективности, а не вращательная (см. раздел 3.5).

Нами также был измерен выход SF₄ в случае возбуждения молекул SF₆ на линии 10P(16) CO₂-лазера в невозмущённом потоке и в потоке,

взаимодействующем с поверхностью. Мы обнаружили, что выход SF_4 в случае возбуждения молекул в потоке, падающем на поверхность, был примерно в 2,5 раза, а в скачке уплотнения в 12 раз больше, чем в невозмущённом потоке. Результаты этих исследований приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты исследований выхода продукта SF_4 и коэффициента обогащения его изотопом ^{34}S при диссоциации молекул SF_6 в невозмущённом потоке и в потоке, взаимодействующем с поверхностью.

P_{con} атм.	Линия CO_2	Φ_{cp} , Дж/см ²	Невозмущённый поток	Падающий поток	Скачок уплотнения
1,25	10P16	12	Выход SF_4 , отн. ед.		
			1,0±0,2	2,5±0,5	12±3
1,25	10P36	10	Коэффициент обогащения K_{34}^{prod} в SF_4 .		
			17±5	15±3	14±3

Отметим также, что величины выходов продукта SF_4 , представленные в таблице 2, а также отношения выходов SF_4 , измеренных в случае возбуждения молекул в скачке уплотнения, в невозмущённом потоке и в потоке, падающем на поверхность, достаточно хорошо согласуются с данными, полученными методом детектирования HF^* люминесценции. Довольно хорошо согласуются также с измеренными коэффициентами обогащения изотопом ^{34}S продукта SF_4 и спектральные зависимости, полученные в случае возбуждения SF_6 в невозмущённом потоке и в скачке уплотнения. Так, более узкому спектру соответствует более высокий коэффициент обогащения $K_{34}^{prod} \approx 17 \pm 4$, более широкой спектральной

зависимости соответствует меньший по величине коэффициент обогащения

$$K_{34}^{prod} \approx 14 \pm 3.$$

3.4. Исследование спектральной зависимости выхода C_2F_6 и коэффициента обогащения его изотопом ^{13}C

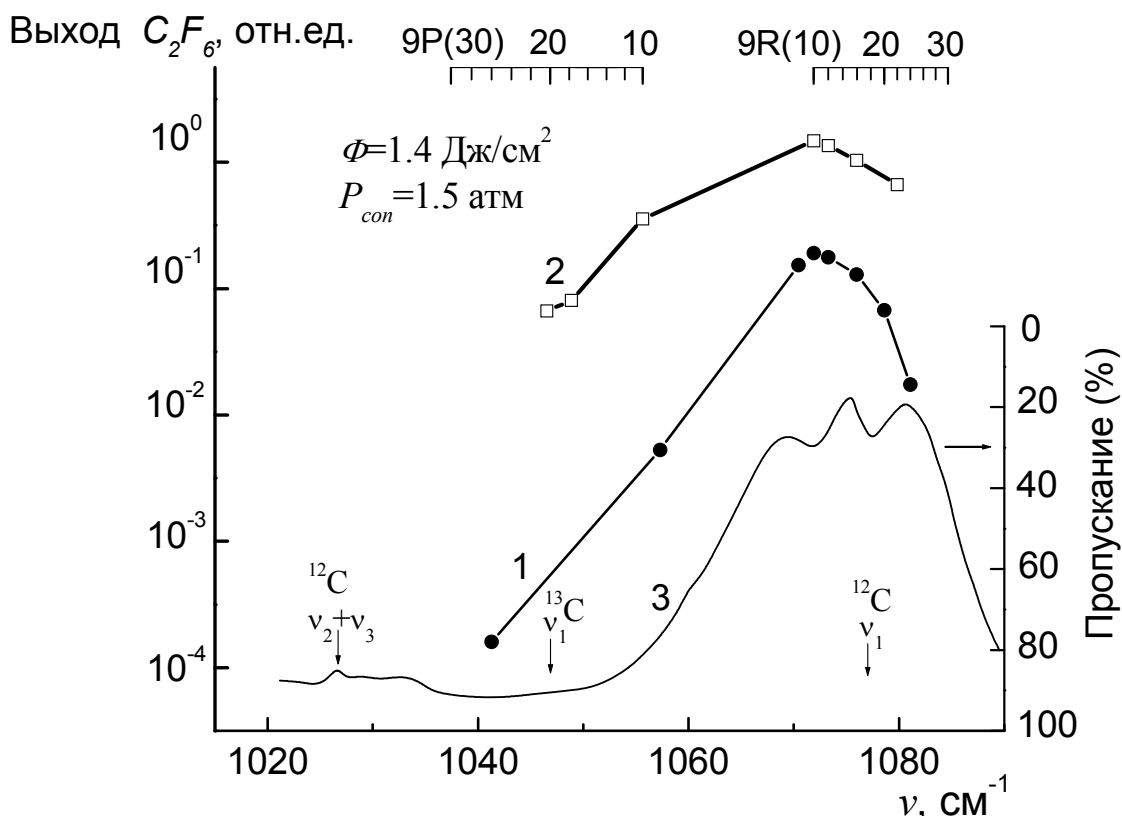


Рис. 25. Зависимость выхода C_2F_6 от частоты лазерного излучения в случае возбуждения CF_3I в невозмущённом потоке (кривая 1) и в скачке уплотнения (кривая 2), а также спектр линейного поглощения CF_3I (кривая 3) [62].

Как и в экспериментах с молекулами SF_6 , мы измерили зависимости выхода продуктов многофотонной диссоциации от частоты лазерного излучения и в экспериментах с молекулами CF_3I . Зависимости выхода продукта C_2F_6 от частоты излучения CO_2 -лазера были получены нами в случаях возбуждения молекул CF_3I в невозмущённом потоке и в скачке

уплотнения. Такие частотные зависимости выхода C_2F_6 при возбуждении CF_3I в невозмущённом потоке (кривая 1) и в скачке уплотнения (кривая 2) приведены на рис. 25.

Экспериментальные условия были следующие: расстояние от сопла до поверхности 50 мм, расстояние от зоны возбуждения до поверхности 2,5 мм, зависимости были измерены при плотности энергии лазерного излучения $\Phi=1,4$ Дж/см² и давлении газа CF_3I над соплом 1,5 атм.

На рис. 25 видно, что выход C_2F_6 при облучении CF_3I в скачке уплотнения на всех частотах значительно больше, чем в случае возбуждения молекул в невозмущённом потоке. Так, при возбуждении молекул CF_3I в скачке уплотнения на линиях излучения CO_2 -лазера 9R(10) и 9R(12) выход продукта C_2F_6 в 12-15 раз больше, чем в невозмущённом потоке. В области же длинных волн (на линии 9P(20)), там, где расположена полоса поглощения $^{13}CF_3I$, выход продуктов диссоциации более чем в 200 раз больше. Столь существенное различие выходов C_2F_6 при облучении молекул в длинноволновой области спектра можно объяснить одновременным действием нескольких факторов:

- 1) очень сильной зависимостью выхода продукта C_2F_6 от концентрации молекул CF_3I из-за образования продукта C_2F_6 за счёт парных столкновений радикалов CF_3 [33,107].
- 2) более высокой вращательной температурой CF_3I в скачке уплотнения по сравнению с вращательной температурой в невозмущённом потоке.

Как и в случае исследования многофотонной диссоциации молекулы SF_6 , мы измерили выход продукта C_2F_6 и определили коэффициент обогащения в нём изотопом ^{13}C (селективность) при облучении молекул CF_3I в потоке, падающем на поверхность, в скачке уплотнения и в невозмущённом потоке. Для возбуждения CF_3I мы выбрали линию 9P(20) CO_2 -лазера (частота 1046,85 см⁻¹, резонансная с колебанием ν_1 $^{13}CF_3I$), так как на линиях 9P(20)-9P(24) ранее в работе [33] был получен максимальный коэффициент обогащения в C_2F_6 . Рассчитанные значения селективности представлены в

таблице 3. В таблице также представлены выходы продукта C_2F_6 , измеренные в невозмущённом потоке и потоке, взаимодействующем с поверхностью, при возбуждении на линии лазера 9R(12).

Выход продукта C_2F_6 в скачке уплотнения более чем на порядок больше по сравнению с выходом в невозмущённом потоке, в то время как селективность падает примерно на 25 %. Такое несущественное падение селективности в скачке уплотнения можно объяснить следующим образом. В скачке уплотнения поступательная и вращательная температуры молекул достаточно высокие ($T_{\text{п}} \approx T_{\text{вр}} \approx 620$ К), а колебательная температура, как было отмечено в разделе В.3, не изменяется значительно за время существования скачка уплотнения. Поэтому колебательная температура в скачке уплотнения может оставаться равной колебательной температуре в падающем на поверхность потоке, где она примерно равна 150 К. Следовательно, достаточно высокую селективность в скачке уплотнения можно объяснить тем, что именно колебательная температура, а не вращательная в основном определяет формирование изотопической селективности МФД молекул CF_3I .

Таблица 3. Выход продукта C_2F_6 и коэффициент его обогащения изотопом ^{13}C при диссоциации CF_3I в невозмущённом потоке и в потоке, взаимодействующем с поверхностью. Давление CF_3I над соплом 1,5 атм, плотность энергии 1,5 Дж/см².

Линия CO_2 - лазера	Выход C_2F_6 , отн. ед.			Коэффициент обогащения K_{13}^{prod} в C_2F_6		
	Невозм. поток	Падающий поток	Скачок уплотн.	Невоз. поток	Пад. поток	Скачок уплотн.
9R(12)	$1 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,5$	14 ± 3			
9P(20)				21 ± 3	19 ± 3	15 ± 3

3.5. Роль колебательной и вращательной температур в формировании изотопической селективности многофотонной диссоциации молекул SF₆

Как уже упоминалось во введении, если температура облучаемого газа достаточно высокая (например, $T \approx 300$ К), то достижению большой селективности препятствует, в первую очередь, равновесное тепловое распределение молекул по низколежащим колебательным уровням. Такое равновесное распределение приводит к появлению горячих полос в спектре МФД, так как существует много начальных состояний, из которых многоатомная молекула поглощает ИК излучение. Очень часто, как, например, в случае молекулы SF₆, вклад горячих полос в ширину спектра МФД, а значит, и в селективность очень значителен.

В главе 1 уже было отмечено, что в сверхзвуковых струях эффективные температуры для молекул SF₆ и CF₃I могут принимать значения: $T_{1,n} \approx 40$ К, $T_{1,вр} \approx 40$ К, $T_{1,кол} \approx 150$ К. В таких экспериментальных условиях селективность МФД значительно повышается по сравнению со случаем, когда молекулярный газ при комнатной температуре облучается в кювете [14]. Также упоминалось в главе 2, что в скачке уплотнения вращательные степени свободы молекул разогреваются достаточно сильно, а колебательные степени за время существования скачка уплотнения остаются „замороженными”. По нашим оценкам, в скачке уплотнения эффективные температуры принимают значения: для SF₆ $T_{2,n}=T_{2,вр}=570$ К, $T_{2,кол} \leq 150$ К, для CF₃I $T_{2,n}=T_{2,вр}=620$ К, $T_{2,кол} \leq 150$ К. Такое большое различие в значениях вращательных температур молекулярных газов в скачке уплотнения и в невозмущённом потоке не существенно отразилось на значениях коэффициентов обогащения в продуктах SF₄ и C₂F₆. Измеренные коэффициенты обогащения в продуктах (селективности диссоциации) в случае возбуждения молекул SF₆ и CF₃I в таких новых неравновесных

условиях отличаются не столь существенно от коэффициентов обогащения в невозмущённом сверхзвуковом потоке (максимум на 25 %). Поэтому основная цель наших дальнейших экспериментов заключалась в том, чтобы экспериментально исследовать влияние вращательной и колебательной температур на ширину и форму спектра МФД молекул и, следовательно, и на формирование изотопической селективности. Для этого в работе [59] мы измерили спектр многофотонной диссоциации молекул SF_6 при комнатной температуре и давлении 0,025 Торр.

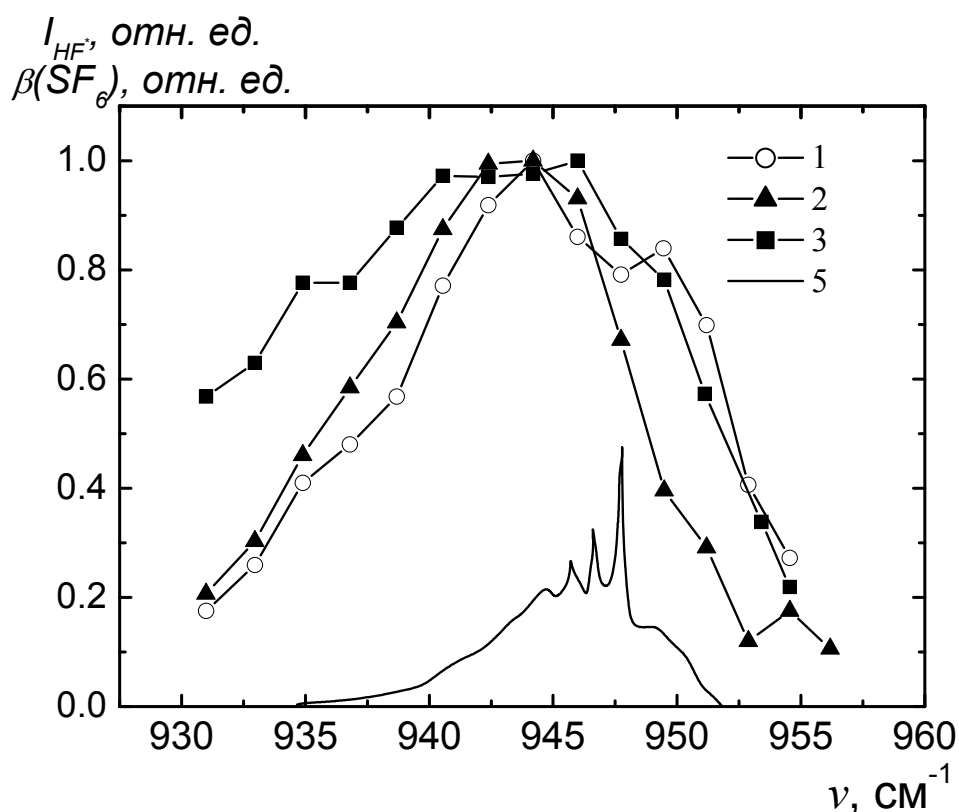


Рис. 26. Частотные зависимости. 1-интенсивность люминесценции HF^* при возбуждении SF_6 в скачке уплотнения, 2-выход диссоциации SF_6 в молекулярном пучке, $\beta(\text{SF}_6)$ [67], 3-интенсивность люминесценции HF^* в случае возбуждения SF_6 при комнатной температуре и давлении 0,025 Торр [59]. Внизу показан спектр линейного поглощения колебания ν_3 SF_6 (кривая 5) при температуре газа SF_6 300 К [116].

Чтобы выполнить эти измерения, газ SF_6 напускался непосредственно в вакуумную камеру, в которой формировался импульсный молекулярный поток. Давление 0,025 Торр было выбрано нами, чтобы концентрация молекул в вакуумной камере была сопоставима с концентрацией молекул в невозмущённом сверхзвуковом потоке при давлении газа SF_6 над соплом примерно равном 1 атм.

Частотная зависимость МФД молекул SF_6 , полученная методом детектирования HF^* люминесценции, показана на рис. 26 (кривая 3). Далее на рис. 26 представлены: зависимость интенсивности HF^* люминесценции от частоты лазерного излучения в случае возбуждения SF_6 в скачке уплотнения (кривая 1) и частотная зависимость выхода МФД SF_6 , полученная в работе [67] при температуре газа над соплом $T=300$ К (кривая 2). Кривая 2 измерена для непрерывного молекулярного пучка. В таком пучке, как правило, молекулы SF_6 имеют довольно низкую вращательную температуру (≤ 50 К) и сравнительно высокую колебательную температуру (≥ 250 К) [67].

Зависимости 1 и 3 были измерены при плотности энергии облучения примерно 10 Дж/см², а зависимость 2 - при 7 Дж/см². Все зависимости нормированы в максимумах на единицу. Ширины спектров по полувысоте составляют $\approx 16,5$ см⁻¹ (кривая 1), ≈ 14 (кривая 2) и 22 см⁻¹ (кривая 3). На рис. 26 видно, что в области низких частот спектр, полученный в условиях скачка уплотнения, менее интенсивный, чем спектр для непрерывного молекулярного пучка. В области же высоких частот спектр 1, наоборот, более интенсивный. Он даже более интенсивен, чем спектр 3. Мы объясняем это тем, что, во-первых, в скачке уплотнения молекулы имеют более высокую вращательную температуру, и, во-вторых, большая часть молекул при возбуждении в этой области диссоциирует за счёт столкновений между собой. Такая диссоциация имеет место из-за того, что средний уровень колебательной энергии в случае возбуждения молекул в R-ветви полосы линейного поглощения ниже, чем при возбуждении в P-ветви.

Поэтому, так как низкочастотное крыло спектра 1 менее интенсивно, чем крыло спектра 2, то можно считать, что при изотопически-селективной диссоциации молекул $^{34}\text{SF}_6$ в случае облучения SF_6 в скачке уплотнения, селективность процесса будет выше, чем когда молекулы SF_6 возбуждаются в непрерывном молекулярном пучке.

Таким образом, на основании приведенных выше экспериментальных данных можно сделать следующий вывод. В скачке уплотнения, несмотря на то, что вращательная температура существенно выше, чем в невозмущённом потоке, а колебательная температура достаточно низкая (≤ 150 К), изотопическая селективность МФД молекул падает не сильно (не более чем на 25 %) по сравнению с диссоциацией в невозмущённом потоке. Такое несущественное падение селективности мы объясняем тем, что, в формировании зависимостей выхода многофотонной диссоциации молекул от частоты, а значит, и в формировании селективности МФД доминирующую роль играет именно колебательная температура молекул, а не вращательная.

К такому же выводу можно придти, если сопоставить два спектра линейного поглощения колебания ν_3 молекул SF_6 : спектр, полученный в газодинамически-охлаждённом потоке при $T=55$ К (кривая 4, рис. 19) и спектр линейного поглощения, полученный при температуре газа SF_6 $T=300$ К, и показанный на рис. 26 (кривая 5). На спектре, полученном при температуре газа SF_6 $T=300$ К, отчётливо видны Q-ветви переходов из основного колебательного состояния и из наиболее заселённых при комнатной температуре колебательных состояний ν_6 , $2\nu_6$, ν_5 . Поэтому основной вклад в уширение спектра с увеличением температуры обеспечивает именно колебательное распределение молекул („горячие полосы”), а не вращательное. Уширение же R-ветви поглощения ν_3 основного колебательного состояния за счёт увеличения вращательной температуры можно приближённо оценить, считая, что $\Delta\nu \sim \sqrt{T}$ [117], где $\Delta\nu$ - ширина R - ветви полосы поглощения возбуждаемого колебания ν_3 .

При температуре газа SF_6 $T=55$ К эта ширина составляет примерно 1 см^{-1} . При увеличении вращательной температуры до 570 К она достигнет значения $3,2 \text{ см}^{-1}$. Уширение же спектра линейного поглощения при $T \approx 300$ К за счёт уширения колебательного распределения (горячих полос), как это видно на рис. 26, $\geq 5 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, на основании такого сопоставления можно сделать вывод, что даже при значительном повышении вращательной температуры молекул спектр их линейного поглощения не уширится значительно, при условии, что колебательная температура таких молекул будет оставаться без изменения. Поэтому можно заключить, что и спектр МФД молекул SF_6 в этом случае также существенно не уширится.

Однако для целого ряда молекул процесс колебательно-поступательной $V-T$ релаксации происходит достаточно быстро. Для таких молекул в скачке уплотнения будет происходить достаточно быстрый разогрев и колебательных степеней свободы. В этом случае, если молекулы возбуждаются непосредственно в скачке уплотнения, селективность многофотонной диссоциации будет меньше.

3.6. Результаты и выводы

- 1) Измерены спектры МФД молекул SF_6 и CF_3I при возбуждении их в неравновесных условиях скачка уплотнения, падающего на поверхность и невозмущённого сверхзвуковых потоков.
- 2) Для сравнения двух методик исследования ИК МФД SF_6 получены и проанализированы зависимости выхода продукта SF_4 и интенсивности люминесценции HF^* от частоты излучения CO_2 -лазера при возбуждении SF_6 в невозмущённом потоке. Показана их достаточно хорошая корреляция.
- 3) Измерена селективность в продуктах SF_4 и C_2F_6 в случае возбуждения молекул SF_6 и CF_3I в условиях: скачка уплотнения, падающего и

невозмущённого потоков. При плотности энергии лазерного излучения 10 Дж/см^2 на лазерной линии 10P(36) коэффициент обогащения изотопом ^{34}S в продукте SF_4 составлял 14 ± 3 , 15 ± 3 , 17 ± 3 , соответственно. На линии 9P(20), при плотности энергии $1,5 \text{ Дж/см}^2$ коэффициент обогащения в продукте C_2F_6 изотопом ^{13}C составлял в невозмущённом потоке 21 ± 3 , в падающем на поверхность потоке и в скачке уплотнения - 19 ± 3 и 15 ± 3 , соответственно.

- 4) На основании полученных спектров МФД молекул SF_6 , измеренных коэффициентов обогащения изотопом ^{34}S в продукте SF_4 , а также сделанных оценок колебательной и вращательной температур молекул SF_6 в скачке уплотнения установлена доминирующая роль колебательной температуры в формировании изотопической селективности многофотонной диссоциации молекул SF_6 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении приведём основные результаты и выводы диссертации.

1. Впервые реализована изотопически-селективная ИК МФД молекул в новых термодинамически неравновесных условиях ($T_{2,n} \geq T_{2,вр} > T_{2,кол}$), обратных неравновесным условиям, реализуемым в сверхзвуковых струях и потоках ($T_{1,n} \leq T_{1,вр} < T_{1,кол}$).
2. Получены спектральные и энергетические характеристики ИК МФД молекул SF_6 и CF_3I , а также измерены селективности в продуктах SF_4 и C_2F_6 при возбуждении молекул в неравновесных условиях: невозмущённого молекулярного потока и потока, взаимодействующего с поверхностью.

3. Установлено, что при возбуждении молекул SF_6 и CF_3I в скачке уплотнения выход продуктов более чем на порядок больше по сравнению со случаем, когда эти молекулы возбуждаются в невозмущённом потоке. При этом селективность ИК МФД уменьшается примерно на 25 %.
4. На основании полученных спектральных характеристик ИК МФД SF_6 и выполненных оценок вращательной и колебательной температуры молекул в скачке уплотнения сделан вывод о доминирующей роли колебательной температуры в формировании изотопической селективности процесса многофотонной диссоциации SF_6 .

Благодарности

В заключение выражаю свою искреннюю признательность и глубокую благодарность своему научному руководителю Григорию Николаевичу Макарову за постановку задач, ценные и плодотворные обсуждения, постоянное внимание к научной работе, помощь в подготовке и выполнении экспериментов, результаты которых легли в основу данной диссертации.

Хочется поблагодарить Евгения Артуровича Рябова за предоставленную возможность работы в составе лаборатории.

Выражаю благодарность Валерию Николаевичу Лохману за многочисленные консультации по самым сложным вопросам экспериментальной физики и помощь в оформлении диссертации.

Благодарю Данила Даниловича Огурка за необыкновенную отзывчивость, интерес к научной работе автора, а также за постоянную, своевременную и очень квалифицированную помощь.

Особенно хочется поблагодарить Владимира Борисовича Лаптева за то, что он ознакомился с содержанием диссертации и сделал ряд ценных замечаний, а также за интересные обсуждения и дискуссии.

Выражаю также искреннюю благодарность Валентину Михайловичу Апатину за созданную им уникальную экспериментальную установку – импульсное сопло и поддержку при написании диссертации.

Выражаю глубокую благодарность и искреннюю признательность всем сотрудникам лаборатории спектроскопии возбуждённых состояний молекул за помощь, оказанную в работе над диссертацией, а также за доброжелательную и творческую атмосферу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Изотопы: свойства, получение, применение. Т. 1. Под ред. В. Ю. Баранова. Москва: ФИЗМАТЛИТ. 2005. 600 С.
2. В.Ю. Баранов, А.П. Дядькин, В.А. Кузьменко, Д.Д. Малюта, В.С. Межевов, С.В. Пигульский. Разделение изотопов углерода методом ИК МФД молекул. // ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ СЕЛЕКЦИИ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ. 2-я Всероссийская (международная конференция) Звенигород. 23 сентября - 6 октября 1997 года.
3. М.С. Сафонов, В.И. Горшков, Н.Е. Тамм, В.А. Иванов. Концентрирование изотопа азот-15 в противоточной системе, образованной азотной кислотой и газообразным оксидом азота (II) при пониженных температурах. // ФИЗИКО ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ СЕЛЕКЦИИ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ. 4-я Всероссийская (международная конференция) Звенигород. 4 - 8 октября 1999 года.
4. Г.А. Аскарьян. Возбуждение и диссоциация молекул в интенсивном световом поле. // ЖЭТФ. 1964. Т. 46. вып.1. С. 403-405.
5. Г.А. Аскарьян. Сильное возбуждение и диссоциация молекул в интенсивном световом поле. // ЖЭТФ. 1965. Т. 48. вып. 2. С. 666-672.
6. Ф.В. Бункин, Р.В. Карапетян, А.М. Прохоров. Диссоциация молекул в сильном поле излучения. // ЖЭТФ. 1964. Т. 47. вып. 1(7) С. 216-220.
7. R.V. Ambartzumian, N.V. Chekalin, N.S. Doljikov, V.S. Letokhov, E.A. Ryabov. The visible luminescence kinetics of BCl_3 in the field of high-power CO_2 laser. // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 25. I. 4. P. 515-518.
8. Р.В. Амбарцумян, В.С. Летохов, Е.А. Рябов, Н.В. Чекалин. Изотопически селективная химическая реакция молекул BCl_3 в сильном инфракрасном поле лазера. // Письма в ЖЭТФ. 1974. Т. 20. вып. 9. С. 597-600.

9. N.R. Isenor, V. Merchant, R.S. Hallsworth, M.C. Richardson. CO₂ laser–induced dissociation of SiF₄ molecules into electronically excited fragments. // *Canad. J. Phys.* 1973. V. 51. № 2. P. 1281-1287.
10. Р.В. Амбарцумян, Ю.А. Горохов, В.С. Летохов, Г.Н. Макаров. Прямое наблюдение неравновесного возбуждения высоких колебательных уровней молекулы OsO₄ под действием мощного импульса CO₂-лазера и разделение изотопов осмия. // *Письма в ЖЭТФ.* 1975. Т. 22. вып. 2. С. 96-100.
11. J.L. Lyman, R.J. Jensen, J. Rink, C.P. Robinson, S.D. Rockwood. Isotope enrichment of SF₆ in ³⁴S by multiple absorption of CO₂ laser radiation. // *Appl. Phys. Lett.* 1975. V. 27. P. 87-89.
12. Р.В. Амбарцумян, Ю.А. Горохов, В.С. Летохов, Г.Н. Макаров. Разделение изотопов серы с коэффициентом обогащения > 10³ при воздействии излучением CO₂-лазера на молекулу SF₆. // *Письма в ЖЭТФ.* 1975. Т. 21. вып. 6. С. 375-378.
13. Н.Д. Артамонова, В.Т. Платоненко, Р.В. Хохлов. Об управлении химическими реакциями путём резонансного фотовоздействия на молекулы. // *ЖЭТФ.* 1970. Т. 58. вып. 6. С. 2195-2201.
14. В.С. Летохов. Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах. Москва: Наука. 1983. 408 С.
15. Г.Н. Макаров. Возбуждение молекул интенсивным ИК лазерным излучением и спектроскопия колебательно-возбуждённых состояний. Диссертация на соискание учёной степени доктора физико-математических наук. 1989. Троицк. ИСАН. Защищена. 2.11. 1989 г. Утверждена 2.03.1990. 367 С.
16. Г.Н. Макаров. Селективные процессы ИК-возбуждения и диссоциации молекул в газодинамически охлаждённых струях и потоках. // *Успехи физических наук.* 2005. Т. 175. № 1. С. 41-83.
17. В.С. Летохов, А.А. Макаров. Многоатомные молекулы в сильном инфракрасном поле. // *Успехи физических наук.* 1981. Т. 134. вып. 1. С.

- 45-91.
18. I-R. Lee , W-K Chen, Yu-C, Chung, P-Y Cheng. A direct observation of non RRKM behavior in femtosecond photophysically activated reactions. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 10595-10599.
 19. L. Windhorn, T. Witte, J.S. Yeston, D. Proch, M. Motzkus, K.L. Kompa, W. Fub. Molecular dissociation by mid-IR femtosecond pulses. // Chem. Phys Lett. 2002. V. 357. I. 1-2. P. 85-90.
 20. L. Windhorn, J.S. Yeston, T. Witte et al. Getting ahead of IVR: A demonstration of mid-infrared induced molecular dissociation in a sub-statistical time scale. // J. Chem Phys. 2003. V. 119. P. № 2. 641-645.
 21. И.П. Шен. Принципы нелинейной оптики. Москва: Наука. 1989. 560 С.
 22. М. Робинсон, К. Холбрук. Мономолекулярные реакции. Москва: Мир. 1975. 380 С.
 23. Н. Eyring, S. H. Lin, S M. Lin. Basic chemical kinetics. New York: Wiley. 1980. 504 P.
 24. Е.П. Велихов, В.Ю. Баранов, В.С. Летохов, Е.А. Рябов, А.Н. Старостин. Импульсные CO₂-лазеры и их применение для разделения изотопов. Москва: Наука. 1983. 304 С.
 25. В.М. Апатин, Г.Н. Макаров. Многофотонное поглощение ИК лазерного излучения молекулами SF₆, охлаждёнными в сверхзвуковой струе. // ЖЭТФ. 1983. Т. 84. вып. 1. С. 15-28.
 26. V. M. Apatin, G.N. Makarov. The characteristics of multiple-photon absorption of SF₆ molecules cooled in free jet expansion from a pulsed supersonic nozzle. // Appl. Phys. 1982. V. 28. № 2. P. 367-372.
 27. В.М. Апатин, Г.Н. Макаров. Многофотонное поглощение ИК поглощение в молекулах CF₃I, охлаждённых в импульсной струе. // Квантовая электроника. 1983. Т. 10. № 7. С.1435-1441.
 28. Р.В. Амбарцумян, Ю.А. Горохов, В.С. Летохов, Г.Н. Макаров, А.А. Пурецкий, Н.П. Фурзиков. Селективность диссоциации многоатомных молекул в двухчастотном ИК лазерном поле. // Письма в

- ЖЭТФ. 1976. Т. 23. вып.4. С. 217-220.
29. В.Ю. Баранов, Е.П. Велихов, Ю.Р. Коломыйский, В.С. Летохов, В.Г. Низьев, В.Д. Письменный, Е.А. Рябов. Разделение изотопов методом многофотонной диссоциации молекул излучением мощного CO₂-лазера. Обогащение изотопа ³³S при воздействии на охлаждённый газ SF₆. // Квантовая электроника. 1979. Т. 6. № 5. С. 1062-1069.
30. U. Del Bello, V. Churakov, W. Fuss, K.L. Kompa, B. Maurer, C. Schwab, L. Werner. Improved separation of the rare sulfur isotopes by infrared multiphoton dissociation of SF₆. // Appl. Phys. 1987. Т. 42. P.147-153.
31. Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. Гидродинамика. Москва: Наука. 1986. 736 С.
32. J.B. Anderson. "Molecular beams from nozzle sources" in Molecular beams and low density gasdynamics. V.4. Ed. by P. P. Wegener. New York: M. Dekker. 1974. P. 195-212.
33. Г.Н. Макаров, В.Н. Лохман, Д.Е. Малиновский, Д.Д. Огурок. Изотопически-селективная ИК многофотонная диссоциация CF₃I в импульсном газодинамическом потоке. // Квантовая электроника. 1998. Т. 25. № 6. С. 545-549.
34. G.N. Makarov, D.E. Malinovsky, D.D. Ogurok. Single pulse carbon-13 enrichment of CF₃I under IR MPD in a short gas dynamic flow. // Laser Chem. 1998. – V. 17. – P. 205-218.
35. Г.Н. Макаров, Д.Е. Малиновский, Д.Д. Огурок. Селективная инфракрасная многофотонная диссоциация молекул в импульсном газодинамическом потоке малой протяжённости. // ЖТФ. 1999. Т. 69. вып.1 С. 35-41.
36. Г.Н. Макаров, В.Н. Лохман, Д.Е. Малиновский, Д.Д. Огурок. Влияние буферного (акцепторного) газа на выход продуктов при изотопически селективной ИК многофотонной диссоциации молекул CF₃I в импульсном газодинамическом потоке. // Хим. физика . 1999. Т.18. С. 71
37. Я.Б. Зельдович, Ю.П. Райзер. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. Москва: Наука.

1966. 688 С.
38. Г.Н. Абрамович. Прикладная газовая динамика. Москва: Наука. Т 1. 1991. 600 С.
39. Л.Г. Лойцянский. Механика жидкости и газа. Москва: Наука. 1987. 840 С.
40. Г.Н. Макаров. Исследования с интенсивными импульсными молекулярными пучками и потоками, взаимодействующими с твёрдой поверхностью. // Успехи физических наук. 2003. Т. 173. № 9. С. 913-940.
41. J.I. Steinfeld, I. Burak, D.G. Sutton, A.V. Novak. Infrared double resonance in sulfur hexafluoride // J. Chem. Phys. 1970. Т. 52. № 10. P. 5421-5434.
42. J.M. Weulersse, R. Genier. Optoacoustic cross-section measurements for IR pulses: CO₂ laser absorption by CF₃I // Appl. Phys. 1981. Т. 24. V. 28. № 4. P. 367-372.
43. Д.В. Сивухин. Термодинамика и молекулярная физика. Москва: Наука. 1979. 552 С.
44. Р.В. Амбарцумян, Б.И. Васильев, А.З. Грасюк, А.П. Дядькин, В.С. Летохов, Н.П. Фурзиков. Изотопически-селективная диссоциация молекул CCl₄ излучением мощного NH₃-лазера // Квантовая электроника. 1978. Т. 5. № 8. С. 1791-1795.
45. E.Ronalder, H.J. Strydom, L.R. Botha. High-pressure continuously tunable CO₂ lasers and molecular laser isotope separation // Pramana-J. Phys. 2014. V 82. № 1. P. 49-58.
46. S. Kato, S. Satooka, T. Oyama. Uranium isotope separation by 16 μ m infrared laser irradiation of UF₆ in supersonic nozzle // Intern. Symp. Advanced nuclear energy research. Near future chemistry in nuclear field. – Tokyo. 1989.
47. J.L. Lyman, B.E. Newman, T. Noda, H. Suzuki. Enrichment of silicon isotopes with infrared free-electron laser radiation // Journal of physical chemistry A. // 1999.V/ 103. № 21. P. 4227-4232.
48. J.L. Lyman, B.E. Newman, T. Noda, H. Suzuki. Isotope separation of silicon

- and molybdenum using a free electron laser // *Journal of nuclear materials*. 2002. Part: A. V. 307 .P. 715-718.
49. J.M Zellweger, J.M. Philipoz, PMelinon, R. Monot, N. van den Bergh. Isotopically selective condensation and infrared-laser - assisted gas dynamic isotope separation // *Physical review letters*. 1984. V. 52. № 7. P. 522-525.
50. J.W. Eerkens, Jaewoo Kim. Isotope separation by selective laser-asisted repression of condensation in supersonic free jets // *AICh Journal* 2010. V. 56. № 9. P. 2331-2337.
51. Г.Н. Макаров, А.Н. Петин. Индуцированное мощным ИК лазером увеличение вероятности прохождения молекул через охлаждённую многоканальную пластинку // *Письма в ЖЭТФ*. 2006. Т. 83. вып. 3. С. 115-119.
52. Г.Н. Макаров, А.Н. Петин. Взаимодействие интенсивных пучков колебательно-высоковозбуждённых молекул с конденсированными на холодной поверхности молекулами кластерами // *ЖЭТФ*. 2006. Т. 130. вып. 5(11). С. 804-815.
53. Г.Н. Макаров, А.Н. Петин. Лазерное управление процессом захвата молекул–хромофоров нанокластерами благородных газов в пересекающихся молекулярном и кластерном пучках // *Письма в ЖЭТФ*. 2011. Т. 93. вып. 3. С. 123-128.
54. Г.Н. Макаров, А.Н. Петин. Селективная диссоциация SF₆ интенсивным излучением СО₂-лазера в импульсном газодинамическом потоке // *Химия высоких энергий*. 2000. Т. 34. № 6. – С. 440-445.
55. Г.Н. Макаров, А.Н. Петин. Эффективность селективной ИК многофотонной диссоциации молекул в импульсном газодинамическом потоке, взаимодействующем с поверхностью // *Квантовая электроника*. 2000. Т. 30. №. 8. – С 738-740.
56. G.N. Makarov, A.N. Petin. TEA CO₂ laser-induced isotopically selective dissociation of SF₆ in a cold shock wave // *Chem. Phys. Lett*. 2000. V. 323 I.

- 3-4 – P. 345-350.
57. Г.Н. Макаров, А.Н. Петин. Индуцированная ТЕА CO₂-лазером селективная диссоциация молекул в холодной ударной волне // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 71. вып. 10. С. 583-587.
58. Г.Н. Макаров, А.Н. Петин. Селективная многофотонная ИК диссоциация молекул SF₆ в неравновесных условиях импульсного газодинамически охлаждённого молекулярного потока, взаимодействующего с твёрдой поверхностью // ЖЭТФ. 2001. Т. 119. вып. 1. С. 5-15.
59. В.М. Апатин, В.Н. Лохман, Г.Н. Макаров, Д.Д. Огурок, А.Н. Петин. Спектральные характеристики многофотонной ИК диссоциации SF₆ в неравновесных условиях скачка уплотнения // Оптика и спектроскопия. 2001. Т. 91. № 6. С. 910-916.
60. Г.Н. Макаров, А.Н. Петин. Многофотонная ИК-диссоциация SF₆ в колебательно-охлаждённом скачке уплотнения // Химия высоких энергий. 2002. Т. 36. № 6. С. 472-476.
61. G.N. Makarov, A.N. Petin. Isotopically selective IR multiphoton dissociation of SF₆ in a pulsed gas dynamic flow interacting with solid surface // Chem. Phys. 2001. V. 266. I. 1. P. 125-134.
62. Г.Н. Макаров, С.А. Мочалов, А.Н. Петин. Селективная ИК многофотонная диссоциация CF₃I в неравновесных условиях скачка уплотнения // Квантовая электроника. 2001. Т. 31. № 3. С. 263-267
63. Г.Н. Макаров, А.Н. Петин. Изотопически селективная ИК многофотонная диссоциация молекул SF₆ в импульсном газодинамическом потоке, взаимодействующем с твёрдой поверхностью // ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ СЕЛЕКЦИИ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ. 6-я Всероссийская (международная конференция) Звенигород 1-5 октября 2001 года.
64. Р.В. Амбарцумян, Ю.А. Горохов, В.С. Летохов, Г.Н. Макаров, А.А. Пурецкий. Исследование механизма изотопически-селективной

- диссоциации молекулы SF₆ излучением CO₂-лазера // ЖЭТФ. 1976. № 2(8). С.440-453.
65. M.C. Gover, K.W. Billman. Collisionless dissociation and isotopic enrichment of SF₆ using high-powered CO₂ laser // Opt. Commun. 1977. V. 20. I. 1. P. 123-129.
66. F. Brunner, D.J. Proch. The selective dissociation of SF₆ in an intense IR field: A molecular beam study on the influence of laser wavelength and energy // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. № 11. P. 4936-4940.
67. P.A. Schulz, Aa.S.Sudbo, E.A. Grant, Y.R. Shen, Y.T. Lee. Multiphoton dissociation of SF₆ by a molecular beam method // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 9. P. 4985-4995.
68. E. Borsella, R.Fantoni, Y.S.Lee, M. Nardelli. One-and two frequency multiple-photon dissociation (MPD) of SF₆ under molecular beam conditions: Effect of fluence and temperature. Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis. 1984. V. 4 D. P. № 6. 548-556.
69. S. Bittenson, P.L. Houston. Carbon isotope separation by multiphoton dissociation of CF₃I // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. № 11. P. 4819-4824.
70. В.Н. Баграташвили, В.С. Должиков, В.С. Летохов, Е.А. Рябов. Изотопически-селективная диссоциация молекул CF₃I при повышенном давлении под действием импульсного излучения CO₂ // Письма в ЖТФ. 1978. Т. 4. вып. 19. С. 1181-1186.
71. M. Drouin, M. Gauthier, R. Pilon, P.A. Hackett, C. Willis. Enrichment of carbon-13 in the products of the multiphoton dissociation of CF₃X compounds // Chem. Phys. Letts. 1978. V. 60. I 1. P. 16-18.
72. I. N. Knyazev, Yu.A. Kudriavtsev, N. P. Kuzmina, V.S. Letokhov, A.A. Sarkisian. Laser isotope separation of carbon by multiple IR photon and subsequent UV excitation CF₃I molecules // Appl. Phys. 1978. V. 17. № 4 P. 427-429.
73. M. Rossi, J.R. Barker, D.M Golden. Infrared mutiphoton dissociation yields via a versatile new technique: intensity, fluence, and wavelength dependence

- for CF_3I // Chem. Phys. Letts. 1979. V. 65. I 3. P. 523-526.
74. V.N. Bagratashvili, V.S. Dolzhikov, V.S. Letokhov, E.A. Ryabov. "Laser induced processes in molecules", ed. K.L. Kompa, S.D. Smith Springer series in chem. Berlin. 1979.
75. M. Gauthier, P.A. Hackett, C. Willis. Isotopically selective multiphoton decomposition of CF_3Br and CF_3I separation of selective and non-selective product sources // Chem. Phys. 1980. V. 45. P. 39.
76. В.Н. Баграташвили, В.С. Должиков, В.С. Летохов, Е.А. Рябов, В.В. Тяхт. Многофотонное ИК возбуждение и диссоциация CF_3I . Эксперимент и теория // ЖЭТФ. 1979. Т. 77. С. 2238.
77. В.М. Акулин, Н.В. Карлов. Интенсивные резонансные взаимодействия в квантовой электронике. Москва: Наука. 1987. 312 С.
78. W. Fuss. Fundamental and overtone infrared spectra of CF_3I // Spectrochimica Acta. 1982. V. 38 A. № 8. P. 829-840.
79. R.V. Ambartzumian, G.N. Makarov, A.A. Puretzky. Influence of collisions and pulse intensity on multiple photon absorption in SF_6 // Opt.Comm. 1980. V. 34. I. 1. P. 81-85.
80. V.N. Bagratashvili, V.S. Letokhov, A.A. Makarov and E.A. Ryabov. Multiple photon infrared laser photofysics and photochemistry. Academic Press, New-York. 1985.
81. V.M. Apatin, V.M. Krivtsun, Yu.A. Kuritsyn, G. N. Makarov, I. Pak. Diod laser study of IR multiphoton-induced depletion of rotational sublevels of the ground vibrational state of SF_6 molecules cooled in a pulsed free jet. // Opt.Comm. 1983. V 47. I. 4. P. 251-256.
82. С.С. Алимбиев, Г.С. Баронов, С.М. Караваев, В.А. Маркцынкъян, А.В. Мерзляков, С.М. Никифоров, Б.Г. Сартаков, Э.М. Хохлов, А.Л. Штарков. Диссоциация молекул SF_6 в ИК лазерном поле в условиях газодинамического охлаждения // Квантовая электроника. 1983. Т. 10. № 1 С 376-383 С.
83. С.С. Алимбиев, Н.В. Карлов, А.М. Прохоров, Б.Г. Сартаков, Э.М.

- Хохлов. Спектральные характеристики возбуждения высоких колебательных состояний молекулы CF_3I в мощном ИК лазерном поле // Квантовая электроника. 1979. Т. 6. сс12. С. 2597-2602.
84. В.М. Апатин. Спектроскопия ИК многофотонного поглощения молекул SF_6 и CF_3I , охлаждённых в сверхзвуковом импульсном пучке. Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук. 1988. Троицк. ИСАН. Защищена 16. 03. 1989. Утверждена 12. 07. 1989. 188 С
85. V. M. Apatin, L.M. Dorozhkin, G.N. Makarov, and G.M. Pleshkov. Diagnostics of Pulsed Molecular Beams and Free Jets with Pyroelectric Detectors and TEA CO_2 Lasers // Appl Phys. 1982. V. 29. P. 273-278.
86. R.V. Ambartzumian, L.M. Dorozhkin, G.N. Makarov, A.A. Puretzky, B.A. Chaynov. Direct measurement of multiphoton molecular absorption of IR laser radiation by pyroelectric detector // Appl. Phys. 1980. V. 22. № 4 P. 409-413.
87. M.A. Fluendy, K.P. Lawley. Chemical applications of molecular beam scattering. London: Chapman and Hall, 1973.
88. W.R. Gentry. "Low-energy pulsed beam sources", in Atomic and Molecular Beam Methods. 1. Ed. G. Scoles. New York: Oxford Univ. Press, 1988.
89. A. Schutte, D. Bassi, F. Tomassini, A. Turelli, G. Scoles, J. Hermans. Recombination of atomic hydrogen on low temperature surfaces. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 4135-4142.
90. G. Galinaro, R. Varone. Construction and calibration of a fast superconducting bolometer // Cryogenics. 1975. V. 15. P. 292-293.
91. G. Galinaro, G. Roba, J. Tatarek. Molecular beam detection by fast superconducting bolometers // Phys. E: Sci. Instrum. 1978. V. 11. P. 628-630.
92. T.E. Gough, T.E. Miller, G. Scoles. Sub-doppler resolution infra-red spectroscopy of supersonic molecular beams of nitric oxide // J. Mol. Spectrosc. 1978. V. 72. P. 124-127.
93. D. H. Levy, L. Wharton, R.E. Smalley. Chemical and biochemical

- applications of lasers. Ed. C.B. Moore. New York. Academic Press, 1977. V. 11. p. 1.
94. D.H. Levy. Laser spectroscopy of cold gas-phase molecules. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1980. V. 31. P. 197-225.
95. A. Amirav, U. Even, J. Jorner. Cooling of large and heavy molecules in seeded supersonic beams // *Chem. Phys.* 1980. V. 51. P.31-42.
96. P.F. Moulton, D.M. Larsen, J.N. Walpole, A.A. Mooradian. High-resolution transient-double-resonance spectroscopy in SF₆ // *Opt. lett.* 1977. V. 2. № 2. P. 51-53.
97. R.D. Coulter, F.R. Grabiner, L.M. Casson, G.W. Flynn, R.B. Bernstein. Laser pumping of SF₆ in the collisional region of a nozzle beam: bolometric detection of internal excitation // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73. P. 281
98. C.A. Quick, Jr., C. Wittig. Time resolved HF vibrational fluorescence from the IR photodissociation of SF₆/H₂ mixtures // *Chem. Phys. Lett.* 1977. V. 48. I. 3. P. 420-424.
99. С.С. Алимпиев. Спектральные характеристики возбуждения и диссоциации многоатомных молекул в ИК-лазерном поле // *Изв. А.Н. СССР. Сер. Физ.* 1981. V. 45. С. 1070.
100. E.R. Grant, M.J. Coggiola, Y.T. Lee, P.A. Schulz, Aa.S. Sudbo, Y.R. Shen. The extent of energy randomization in the infrared multiphoton dissociation of SF₆ // *Chemical Physics letters.* 1977. V. 52. I. 3. P. 595-599.
101. R. S. McDowell, B.J Krohn, H. Fricker, C. Vasquez. Vibrational levels and anharmonicity in SF₆. Vibrational band analysis // *Specrochim. Acta.* 1986. V. 42. P. 351-369.
102. С.С. Алимпиев, Н.В. Карлов, С.М. Никифоров, А.М. Прохоров, Б.Г. Сартаков, Э.М. Хохлов, А.Л. Штарков. Спектральные характеристики возбуждения молекул SF₆ интенсивным ИК лазерным полем в условиях глубокого охлаждения // *Квантовая электроника.* 1983. Т. 10. № 3. С. 562-569.
103. I. W. Levin, C.V. Berney. Infrared spectrum and normal coordinate analysis

- of SF₄ // J. Phys. Chem. 1966. T. 44. P. 2557.
104. K.O. Christe, E.S. Curtis, C.J. Shack, S.J. Cyvin, J. Brunvall, W. Savodny. Vibrational spectra of the pseudotrigonal bipyramidal tetrafluorides SF₄ and CIF₄⁺ // Spectrochim. Acta. 1976. V. 32. P. 1141.
105. J.B. Anderson, J.B. Fenn. Velocity distributions in molecular beams from nozzle sources // Phys. Fluids. 1965. V. 8. P. 780-787.
106. U. Del Bello, E. Borsella, R. Fantoni, A. Giardini-Guidoni. Study of multiphoton resonances in the CF₃I molecule // Chem. Phys. Letters. 1985. V. 114. I. 5-6. P. 467-472.
107. Г.Н. Макаров. Селективная ИК многофотонная диссоциация CF₃I в импульсном газодинамическом потоке. Зависимость фактора обогащения в продукте C₂F₆ изотопом ¹³C от концентрации молекул в потоке // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. вып. 23. С. 35-41.
108. В. Демтрёдер. Лазерная спектроскопия. Москва: Наука. 1985. 608 С.
109. CRC Handbook of Chemistry and Physics, ed. By David R. Lide, CRC Press, Boca Roton. 1993-1994.
110. Таблицы физических величин, справочник под ред. И.К. Кикоина. Москва: Атомиздат. 1976. 1008 С.
111. V.N. Bagratashvili, I.N. Knyazev, V.S. Letokhov, V.V. Lobko. Optoacoustic detection of multiple photon molecular absorption in a strong field // Optic. Commun. 1976. V. 18. I. 4. P. 525-528.
112. T. F. Deutsch. Optoacoustic measurements of energy absorption in CO₂ TEA-laser-excited SF₆ at 293 and 145 K // Opt. lett. 1977. V. 1. P. 25-27.
113. Д.Г. Вейблен. Фтор и его соединения. Москва: Издательство иностранной литературы. Т. 2. 1956.
114. G. Baldacchini, S. Marchetti, V. Montelatici. Diod laser spectrum of the ν₃ band of ³⁴SF₆ // J. Mol. Spectr. 1982. V. 91. № 1. P. 80-86.
115. R.J. Jensen, J.G. Marinuzzi, C.P. Robinson, C.D. Rockwood. Prospects for uranium enrichment // Laser Focus. 1976. V. 12. № 6. P. 51-63.
116. J.L. Luman, G. P. Quigley, O.P. Judd. Single-infrared-frequency studies of

multiple-photon excitation and dissociation of polyatomic molecules // LA-UR -2605, Report of the Los Alamos Scientific Laboratory, 1979.

117. М.А. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. Москва: Физматгиз, 1962. 896 С.