

# СЕЛЕКТИВНАЯ МНОГОФОТОННАЯ ИК ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛЫ $SF_6$ В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНОГО ГАЗОДИНАМИЧЕСКИ ОХЛАЖДЕННОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОТОКА, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩЕГО С ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Г. Н. Макаров<sup>a\*</sup>, А. Н. Петин<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Институт спектроскопии Российской академии наук  
142190, Троицк, Московская обл., Россия

<sup>b</sup> Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований  
142190, Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 16 мая 2000 г.

Исследована изотопически-селективная многофотонная ИК диссоциация молекул  $SF_6$  в неравновесных условиях импульсного газодинамически охлажденного молекулярного потока, взаимодействующего с твердой поверхностью. Изучена диссоциация молекул  $SF_6$  в случае их возбуждения в формирующемся при этом скачке уплотнения, в потоке, падающем на поверхность, а также в невозмущенном потоке (при отсутствии поверхности на пути потока). В экспериментах использовался метод детектирования люминесценции молекул  $HF^*$  ( $\lambda \approx 2.5$  мкм), которая сопровождает диссоциацию  $SF_6$  в присутствии  $H_2$  или  $CH_4$ , а ее интенсивность является мерой выхода диссоциации  $SF_6$ . Изучены параметры молекулярного потока. Получены времяпролетные спектры  $SF_6$  в потоке, взаимодействующем с поверхностью, при различных условиях эксперимента. Исследованы спектральные и энергетические характеристики диссоциации  $SF_6$  в потоке, взаимодействующем с поверхностью, и в невозмущенном потоке. Проведены измерения выхода продукта  $SF_4$  и коэффициента обогащения его изотопом  $^{34}S$ . Показано, что за счет формирования скачка уплотнения можно существенно увеличить эффективность селективной диссоциации молекул. Обсуждаются наблюдаемые результаты. Сделаны оценки плотности и температуры газа в падающем потоке и в скачке уплотнения. Полученные результаты сравниваются между собой и сопоставляются с существующими данными по диссоциации  $SF_6$  в молекулярном пучке.

PACS: 33.80.-b, 42.62.Fi, 82.40.Fp, 82.50.Fv

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Изотопически-селективная диссоциация молекул интенсивным лазерным ИК излучением довольно хорошо изучена (см., например, [1–4]). Поняты основные факторы, определяющие селективность и выход диссоциации. На основе этого метода в Калининграде построен опытный завод по разделению изотопов углерода путем селективной диссоциации молекул  $CF_2HCl$  (фреона-22). Наиболее изученной с точки зрения многофотонных ИК возбуждения и диссоциации является молекула  $SF_6$ . Большинство экспери-

ментов по исследованию изотопически-селективной диссоциации  $SF_6$  было выполнено в статических условиях в кювете при комнатной [5–7] и низкой ( $T \approx 190$  К [8],  $T \approx 175$  К [9] и  $T \approx 140$  К [7]) температурах газа. Выполнены также исследования по изотопически-селективной диссоциации  $SF_6$  в неравновесных условиях молекулярного пучка [10–12] и газодинамически охлажденных струи [13] и потока [14]. Из-за сильного охлаждения газа в струях и потоках происходит резкое сужение полос ИК поглощения молекулы, в результате чего увеличиваются селективности возбуждения и диссоциации [13–15]. Однако в струях и потоках эффективность фото-

\*E-mail: g.makarov@isan.troitsk.ru

химических процессов низка. Из-за малой концентрации молекул и низкой температуры газа скорости химических реакций, в том числе приводящих к образованию целевых продуктов, малы. В ряде случаев при малой концентрации молекул в потоке значительная часть радикалов теряется на стенках, не образуя продукты (например, при диссоциации  $\text{CF}_3\text{I}$  [16–18]).

Более благоприятная ситуация может реализоваться при взаимодействии импульсного газодинамически охлажденного сверхзвукового молекулярного потока с твердой поверхностью, перед которой формируется скачок уплотнения. Неравновесные условия в этом скачке могут быть обратны неравновесным условиям в падающем потоке ( $T_{1,tr} \leq T_{1,rot} \leq T_{1,vib}$  в падающем потоке и  $T_{2,tr} \geq T_{2,rot} \geq T_{2,vib}$  в скачке уплотнения;  $T_{i,tr}$ ,  $T_{i,rot}$  и  $T_{i,vib}$  — соответственно поступательная, вращательная и колебательная температуры молекул). Формирование скачка уплотнения приводит к значительному увеличению выхода диссоциации молекул, возбуждаемых в падающем потоке, и создает новые неравновесные условия для исследования селективных фотохимических процессов в самом скачке уплотнения.

Недавно нами обнаружено [19] значительное (в несколько раз) увеличение выхода продуктов (при практически неизменной селективности процесса) в случае возбуждения молекул ( $\text{SF}_6$ ,  $\text{CF}_3\text{I}$ ) в импульсном потоке, падающем на твердую поверхность, и получены [20, 21] первые результаты по изотопически-селективной диссоциации  $\text{SF}_6$  в формирующемся при этом скачке уплотнения. Данная работа посвящена детальному исследованию изотопически-селективной диссоциации  $\text{SF}_6$  в импульсном газодинамическом потоке, взаимодействующем с твердой поверхностью.

## 2. НЕРАВНОВЕСНЫЕ УСЛОВИЯ В ПАДАЮЩЕМ ПОТОКЕ И В СКАЧКЕ УПЛОТНЕНИЯ

В процессе быстрого охлаждения газа при расширении на выходе из сопла термодинамическое равновесие между различными степенями свободы нарушается. Отличие от локального равновесия зависит от числа столкновений  $z_{col}$ , необходимых для релаксации данной степени свободы. Для многоатомных молекул обычно выполняется соотношение

$z_{tr} \leq z_{rot} \leq z_{vib}$ . Поэтому для эффективных температур в потоке реализуется условие [22]

$$T_{1,tr} \leq T_{1,rot} \leq T_{1,vib}. \quad (1)$$

В скачке уплотнения [23–25], который формируется при взаимодействии импульсного потока с поверхностью, из-за разницы в скоростях поступательной, вращательной и колебательной релаксаций [26] могут реализоваться «обратные» соотношению (1) неравновесные условия:

$$T_{2,tr} \geq T_{2,rot} \geq T_{2,vib}. \quad (2)$$

При этом из-за большого времени колебательно-поступательной релаксации (например, для  $\text{SF}_6$  константа  $\rho\tau_{vib-tr}$  скорости  $\approx 150$  мкс·Торр [27]) колебательная температура молекул в скачке уплотнения в случае использования импульсного потока разреженного газа может практически не отличаться от колебательной температуры в падающем потоке ( $T_{2,vib} \approx T_{1,vib}$ ), в то время как  $T_{2,tr} > T_{1,tr}$  и  $T_{2,rot} > T_{1,rot}$ . Таким образом, в скачке уплотнения создаются новые неравновесные условия, которые характеризуются тем, что колебательная температура молекул существенно меньше как поступательной, так и вращательной. Именно в таких условиях исследовалась селективная диссоциация  $\text{SF}_6$  в данной работе.

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОД

Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Для получения молекулярного потока использовалось импульсное сопло типа «токовая петля» [28]. Диаметр отверстия сопла был равен 0.75 мм. Длительность импульса открывания сопла составляла примерно 100 мкс (по полувысоте). Давление газа над соплом могло изменяться в диапазоне от 0.1 до 3.5 атм. Выпускное отверстие сопла имело форму конуса с углом раствора  $60^\circ$ . Высота конуса составляла 15 мм. Число молекул  $N_{fl}$ , истекающих из сопла за один импульс, зависело от давления газа над соплом и в данных экспериментах изменялось примерно от  $5 \cdot 10^{15}$  до  $1.5 \cdot 10^{17}$  мол./имп. Сопло могло работать как в режиме одиночных импульсов, так и с частотой повторения до 1 Гц.

Вакуумная камера (объемом  $V_{ch} \approx 20$  л), в которой формировался молекулярный поток, откачивалась до давления  $(1-2) \cdot 10^{-6}$  Торр диффузионным насосом (скорость откачки 500 л/с). Молекулярный

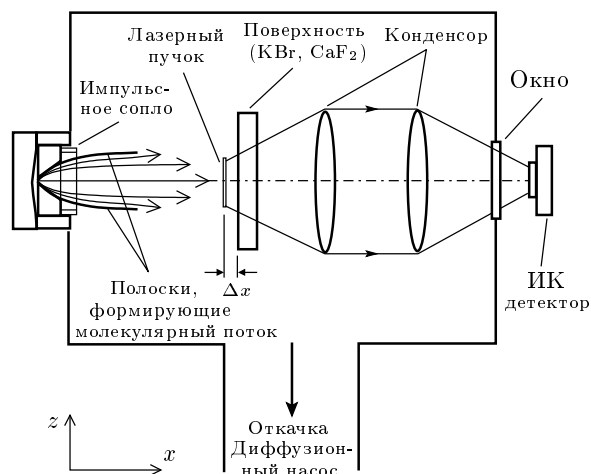


Рис. 1. Схема экспериментальной установки (показано сечение в плоскости  $xz$ . Лазерный пучок направлен вдоль оси  $y$ )

поток формировался с помощью двух тонких металлических полосок, которые были прикреплены к выходному конусу сопла таким образом, что образовывали двугранный угол с ребром, параллельным оси  $y$ . В плоскости  $xz$  они имели переменный радиус кривизны.

На расстоянии  $x \approx 50$ – $150$  мм от сопла располагалась перпендикулярно направлению потока твердая поверхность (использовались пластинки из кристаллов  $KBr$ ,  $CaF_2$ ,  $LiF$ ). В результате взаимодействия сверхзвукового молекулярного потока с поверхностью перед ней формировался скачок уплотнения (ударная волна) [23–25] с существенно неоднородными, нестационарными и неравновесными условиями. Характерный размер фронта скачка уплотнения, который по порядку величины равен длине свободного пробега молекул [23, 24], в условиях эксперимента составлял  $0.2$ – $5$  мм. При малых расстояниях  $\Delta x$  (в зависимости от времени задержки между импульсом открывания сопла и возбуждающим лазерным импульсом) можно было возбуждать молекулы как в падающем потоке, так и в самом скачке уплотнения (см. ниже, например, рис. 3).

Молекулы возбуждались перестраиваемым по частоте излучением ТЕА  $CO_2$ -лазера. Импульс излучения состоял из пика длительностью около  $100$  нс (на полувысоте) и хвостовой части длительностью примерно  $0.5$  мкс, в которой содержалось около  $50\%$  полной энергии импульса. Энергия в импульсе достигала  $3$  Дж. Молекулы возбуждались вблизи поверхности на расстоянии  $\Delta x = 1.5$ – $8$  мм от нее. Излучение лазера фокусировалось в эту

область цилиндрической линзой с фокусным расстоянием  $12$  см. Ось линзы была параллельна поверхности. Поперечное сечение лазерного пучка в фокусе линзы было около  $0.18 \times 12.5$  мм<sup>2</sup>.

Сопло,  $CO_2$ -лазер, система регистрации, которая включала детектор люминесценции  $HF^*$  (либо пироприемник с усилителем) и цифровой осциллограф С9-8 запускались генератором задержанных импульсов ГИ-1. Синхронизация лазерного импульса с молекулярным потоком контролировалась с помощью пироприемника по сигналу, наведенному на приемнике колебательно-возбужденными молекулами  $SF_6$  [29, 30], либо по сигналу люминесценции  $HF^*$ .

Диссоциация молекул исследовалась с помощью метода детектирования люминесценции  $HF^*$  ( $\lambda \approx 2.5$  мкм). Колебательно-возбужденные молекулы  $HF^*$  образуются в реакции атомов фтора (первичного продукта диссоциации  $SF_6$ ) с водородом или метаном [31]. Интенсивность люминесценции  $HF^*$  хорошо коррелирует с выходом диссоциации  $SF_6$  [13, 32]. Люминесценция детектировалась с помощью ИК-приемника на основе  $PbS$  с приемной площадкой  $1 \times 1$  см<sup>2</sup>. Полоса пропускания приемника с усилителем ( $\times 100$ ) составляла примерно  $16$  кГц. Спектральный состав излучения ИК люминесценции определялся с помощью цветных светофильтров. Следует отметить, что слабый сигнал ИК люминесценции в области  $2.5$  мкм наблюдался также и в случае возбуждения  $SF_6$  без добавления  $H_2$  или  $CH_4$ . Вероятно, это связано с присутствием в исходном газе  $SF_6$  небольших количеств примесей углеводородных соединений, хотя перед напуском в сопло мы очищали  $SF_6$  методом конденсации и откачки. При добавлении  $H_2$  или  $CH_4$  интенсивность люминесценции возрастала более чем на порядок. Большинство приведенных в работе результатов получено в случае возбуждения  $SF_6$  в смеси с  $H_2$  или  $CH_4$ . В то же время, мы проводили также эксперименты по диссоциации  $SF_6$  в потоке без добавления водорода или метана либо при добавлении небольшого их количества. Такие исследования были проведены с целью сравнения полученных результатов с существующими данными по диссоциации  $SF_6$  в молекулярном пучке без носителя.

В экспериментах измерялся также выход продукта  $SF_4$  и коэффициент обогащения его изотопом  $^{34}S$ . Процедура сбора и ИК анализа продуктов и оставшегося после облучения газа при диссоциации молекул в газодинамическом потоке подробно описана в [14, 33]. Коэффициент обогащения в  $SF_4$  опреде-

лялся как

$$K_{34}^{prod} = \frac{1}{\zeta} \frac{[^{34}\text{SF}_4]}{[^{32}\text{SF}_4]}, \quad (3)$$

где  $[^{34}\text{SF}_4]/[^{32}\text{SF}_4]$  — отношение концентраций указанных в скобках молекул в продукте  $\text{SF}_4$ , а  $\zeta = = ^{34}S/^{32}S \approx 0.044$  — отношение процентных содержаний изотопов серы в исходном газе  $\text{SF}_6$ . Отношение концентраций  $^{34}\text{SF}_4$  и  $^{32}\text{SF}_4$  в продукте измерялось по спектрам ИК поглощения колебания  $\nu_6$  молекулы ( $\nu_6 \approx 728 \text{ см}^{-1}$  для  $^{32}\text{SF}_4$  [34]), в котором изотопный сдвиг для  $^{32}\text{SF}_4$  и  $^{34}\text{SF}_4$  составляет примерно  $12.3 \text{ см}^{-1}$  [35].

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

##### 4.1. Определение параметров молекулярного потока

Основными параметрами импульсного молекулярного потока, влияющими на формирование и характеристики скачка уплотнения, являются длительность и скорость потока, плотность газа (концентрация молекул) в нем, а также поступательная, вращательная и колебательная температуры молекул в потоке.

Длительность и средняя скорость молекулярного потока  $\text{SF}_6$  определялись с помощью пирозлектрического приемника по времяпролетной методике, описанной в [29, 30]. Средняя скорость молекулярного потока  $\text{SF}_6$  в зоне возбуждения (на расстоянии  $x \geq 50$  мм от сопла) была  $v_x = 420 \pm 20$  м/с. Времяпролетные спектры молекул в потоке исследовались также методом детектирования люминесценции  $\text{HF}^*$ . Такие спектры представлены ниже в п. 4.3.

Температура молекул в потоке в данных экспериментах не исследовалась. Однако, поскольку для получения молекулярного потока использовалось импульсное сопло, аналогичное описанному в [30], можно полагать, что поступательная, вращательная и колебательная температуры молекул в потоке при одинаковых с приведенными в [30] давлениях  $\text{SF}_6$  над соплом не отличались сильно от значений, полученных в указанной работе.

Концентрация молекул  $\text{SF}_6$  в потоке,  $N_1$ , была оценена на основе измеренного значения полного числа частиц  $N_{fl}$ , истекающих из сопла за один импульс, и расчетной величины объема потока  $V_{fl}$  ( $N_1 \approx N_{fl}/V_{fl}$ ). Число молекул  $N_{fl}$ , оценивалось по приращению давления  $\Delta p$  в вакуумной камере в те-

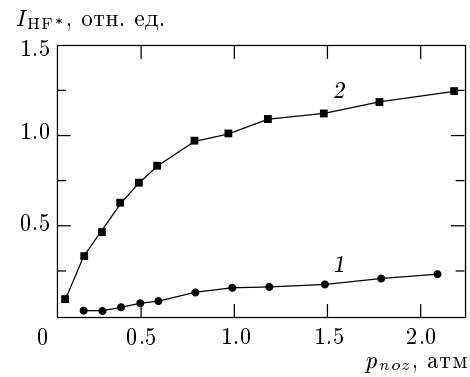


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции  $\text{HF}^*$  от давления газа над соплом в случае возбуждения  $\text{SF}_6$  в невозмущенном потоке (кривая 1) и в потоке, падающем на поверхность (кривая 2). Детали см. в тексте

чение  $n$  импульсов сопла, произведенных при закрытой откачке ( $T \approx 300$  К):

$$N_{fl} = \frac{(p_{fin} - p_{in})V_{ch}}{nkT} = \frac{\Delta p V_{ch}}{nkT}. \quad (4)$$

Величина  $N_{fl}$  измерялась также по спектру ИК поглощения молекул  $\text{SF}_6$ , собранных из вакуумной камеры в оптическую кювету после  $n$  импульсов открывания сопла. Оцененное значение  $N_{fl}$  довольно хорошо коррелировало с измеренным. Объем потока  $V_{fl}$  был оценен по его геометрии. Сечение потока на расстоянии  $x \approx 50$  мм от сопла составляло  $S_{fl} \approx 7.2 \text{ см}^2$ , а протяженность  $l_{fl} \approx 4.2$  см. Следовательно,  $V_{fl} = S_{fl}l_{fl} \approx 30 \text{ см}^3$ . Параметры молекулярного потока  $\text{SF}_6$  приведены в табл. 1.

##### 4.2. Выход диссоциации $\text{SF}_6$ в потоке, падающем на поверхность

В [19] было показано, что когда расстояние  $\Delta x$  от зоны возбуждения до поверхности больше или равно 30 мм, импульс люминесценции  $\text{HF}^*$  состоит из двух пиков, разнесенных во времени тем больше, чем больше расстояние  $\Delta x$ . Было установлено, что первый пик связан с диссоциацией молекул в зоне возбуждения, второй — с диссоциацией молекул в зоне взаимодействия с поверхностью, т. е. в скачке уплотнения. При  $\Delta x \leq 20$  мм эти пики не разрешаются во времени из-за небольшой полосы пропускания ИК приемника ( $\approx 16$  кГц), однако наблюдается сильная зависимость интенсивности люминесценции  $\text{HF}^*$  от того, есть поверхность на пути потока или ее нет.

Таблица 1. Параметры молекулярного потока SF<sub>6</sub> на расстоянии  $x \approx 50$  мм от сопла

Длительность	$\approx 100$ мкс
Протяженность	$\approx 4.2$ см
Скорость $v_x$	$(420 \pm 20)$ м/с
Число молекул $N_{fl}$	$5 \cdot 10^{15} - 1.5 \cdot 10^{17}$
Концентрация молекул $N_1$	$1.7 \cdot 10^{14} - 5 \cdot 10^{15}$ см <sup>-3</sup>
Поступательная температура $T_{1,tr}$	$\leq 40$ К*
Вращательная температура $T_{1,rot}$	$\leq 40$ К*
Колебательная температура $T_{1,vib}$	$\leq 150$ К*

\* Данные работы [30].

На рис. 2 приведены зависимости интенсивности люминесценции HF\* от давления газа над соплом в случае возбуждения SF<sub>6</sub> в невозмущенном 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  $\tau_d = 260$  мкс. При такой задержке облучалась наиболее интенсивная часть потока (см. ниже рис. 3). Молекулы возбуждались на частоте  $947.74$  см<sup>-1</sup> (линия 10P(16) лазера), которая хорошо попадает в резонанс с колебанием  $\nu_3$  молекулы ( $\nu_3 \approx 948$  см<sup>-1</sup> [36]). Плотность энергии возбуждающего импульса составляла  $\Phi_{av} \approx 7.3$  Дж/см<sup>2</sup>. Видно, что во всем исследуемом диапазоне давлений газа над соплом интенсивность люминесценции в потоке, падающем на поверхность, в пять–восемь раз больше, чем в невозмущенном потоке.

Увеличение интенсивности люминесценции HF\* связано с увеличением выхода диссоциации молекул за счет образования скачка уплотнения перед поверхностью. При ИК многофотонном возбуждении формируется ансамбль высоковозбужденных молекул с довольно широким распределением по колебательным состояниям [1, 2]. В результате часть молекул диссоциирует радиационно, а часть — за счет столкновений высоковозбужденных молекул между собой. В невозмущенном потоке имеет место только радиационная диссоциация, а столкновительная диссоциация высоковозбужденных молекул, вклад которой в суммарный выход обычно весьма велик (см., например, [1, 2]), отсутствует из-за дефицита столкновений. В формирующемся перед поверхностью скачке уплотнения, куда попадают возбужденные молекулы, плотность и температура газа существенно выше, чем в падающем потоке. Поэтому

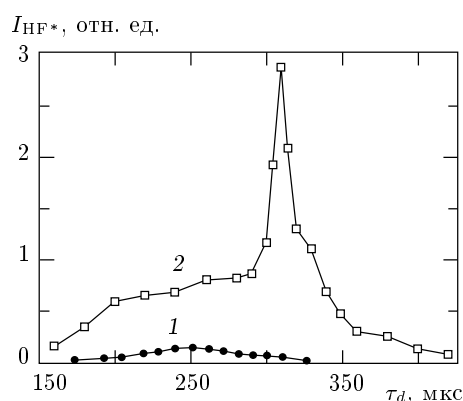


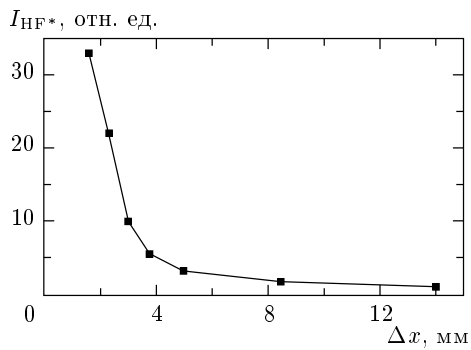
Рис. 3. Зависимости интенсивности люминесценции HF\* от времени задержки  $\tau_d$  между импульсом сопла и импульсом излучения лазера в случае возбуждения SF<sub>6</sub> в смеси с CH<sub>4</sub> ( $p_{SF_6}/p_{CH_4} = 1/1$ ) в невозмущенном потоке (кривая 1) и в потоке, взаимодействующем с поверхностью (кривая 2). Суммарное давление газа над соплом  $p_{noz} = 2.4$  атм

здесь реализуются условия для столкновений высоковозбужденных молекул между собой, в результате чего увеличивается выход диссоциации.

В проведенных в данной работе экспериментах расстояние  $\Delta x \leq 1$  см. Поэтому сигнал люминесценции состоял из одного пика, интенсивность которого была пропорциональна полному выходу диссоциации SF<sub>6</sub>.

#### 4.3. Времяпролетные спектры SF<sub>6</sub> в потоке, взаимодействующем с поверхностью

На рис. 3 приведены характерные зависимости интенсивности люминесценции HF\* от времени задержки  $\tau_d$  между импульсом сопла и импуль-

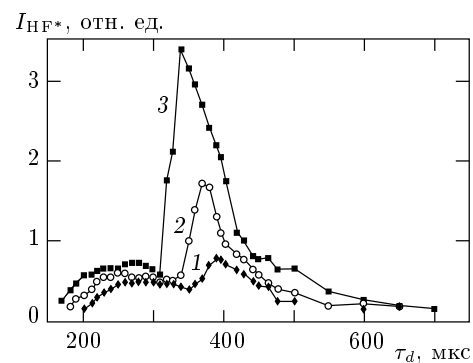


**Рис. 4.** Зависимость интенсивности люминесценции HF\* от расстояния  $\Delta x$  в случае возбуждения молекул в скачке уплотнения. Давление SF<sub>6</sub> над соплом  $p_{noz} = 1.25$  атм. Расстояние от сопла до поверхности  $x = 51$  мм

сом излучения лазера в случае возбуждения SF<sub>6</sub> в смеси с CH<sub>4</sub> (соотношение давлений SF<sub>6</sub> и CH<sub>4</sub>  $p_{SF_6}/p_{CH_4} = 1/1$ ) в невозмущенном потоке (кривая 1) и в потоке, взаимодействующем с поверхностью (кривая 2). Молекулы возбуждались на линии 10P(16) лазера ( $947.74 \text{ см}^{-1}$ ). Расстояние от сопла до поверхности  $x = 51$  мм,  $\Delta x = 2.5$  мм. Видно, что в случае возбуждения SF<sub>6</sub> в потоке, взаимодействующем с поверхностью, максимальная величина интенсивности люминесценции HF\* более чем на порядок больше по сравнению со случаем возбуждения молекул в невозмущенном потоке. Резкий фронт скачка уплотнения возникает в зоне, где молекулы возбуждаются (на расстоянии  $\Delta x = 2.5$  мм от поверхности), при  $\tau_d = 310$  мкс. Скорость молекулярного потока  $v_x = 500 \pm 20$  м/с.

При уменьшении (увеличении) расстояния  $\Delta x$  от зоны возбуждения до поверхности интенсивность люминесценции HF\* в скачке уплотнения увеличивалась (уменьшалась), а время задержки  $\tau_d$ , при котором наблюдалась максимальная интенсивность люминесценции HF\* в зоне возбуждения, уменьшалось (увеличивалось). На рис. 4 приведена зависимость интенсивности люминесценции HF\* от расстояния  $\Delta x$  в случае возбуждения SF<sub>6</sub> в скачке уплотнения. Эта зависимость характеризует ширину и крутизну фронта скачка уплотнения. Видно, что ее ширина при давлении SF<sub>6</sub> над соплом 1.25 атм и расстоянии 51 мм от сопла до поверхности составляет примерно 3 мм.

На рис. 5 приведены зависимости интенсивности люминесценции от времени задержки  $\tau_d$ , полученные при различных давлениях SF<sub>6</sub> над соплом. Расстояние от сопла до поверхности составляет 51 мм,

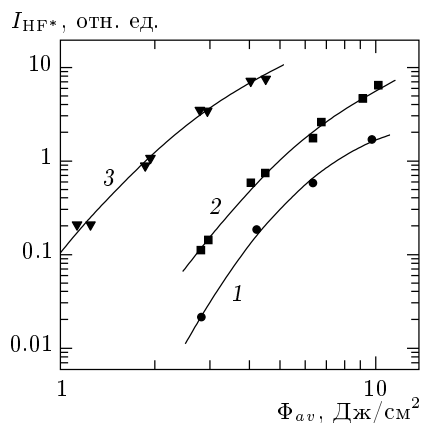


**Рис. 5.** Зависимости интенсивности люминесценции HF\* от времени задержки  $\tau_d$  при различных давлениях SF<sub>6</sub> над соплом:  $p_{noz} = 0.5$  атм (1); 1 атм (2) и 2.5 атм (3). Расстояние от сопла до поверхности  $x = 51$  мм,  $\Delta x = 2.5$  мм. Молекулы возбуждались на частоте  $947.74 \text{ см}^{-1}$  (линия 10P(16) лазера). Плотность энергии  $\Phi_{av} \approx 7 \text{ Дж/см}^2$

$\Delta x = 2.5$  мм. Видно, что с увеличением давления газа над соплом интенсивность люминесценции в скачке уплотнения резко увеличивается, а время задержки  $\tau_d$ , при котором наблюдается максимальная интенсивность люминесценции, уменьшается. Увеличение интенсивности люминесценции связано с возрастанием плотности газа в скачке уплотнения, а уменьшение  $\tau_d$  связано как с увеличением скорости потока, так и с увеличением скорости нарастания фронта скачка уплотнения вследствие увеличения плотности газа в нем. При малых давлениях газа над соплом ( $p_{noz} \leq 0.2$  атм), когда концентрация молекул в потоке  $N_1 \leq 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , скачок уплотнения слабо проявлялся в сигнале люминесценции. При сравнительно высоких давлениях газа над соплом ( $p_{noz} \geq 1$  атм) интенсивность люминесценции в скачке уплотнения существенно (в 20–30 раз) превышала интенсивность люминесценции в невозмущенном потоке.

#### 4.4. Спектральные и энергетические характеристики диссоциации SF<sub>6</sub>

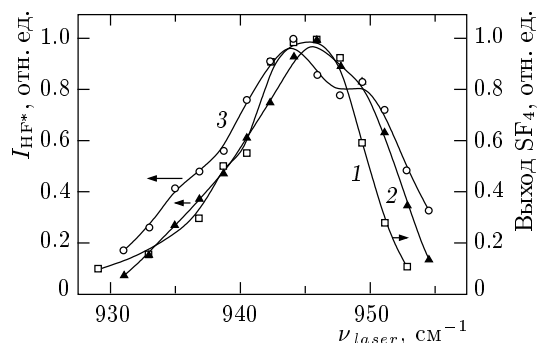
На рис. 6 приведены зависимости интенсивности люминесценции HF\* от плотности энергии в случае возбуждения SF<sub>6</sub> в смеси с CH<sub>4</sub> ( $p_{SF_6}/p_{CH_4} = 1/1$ ) в невозмущенном потоке (кривая 1), в потоке, падающем на поверхность (кривая 2), и в скачке уплотнения (кривая 3). Времена задержек соответствуют максимумам во времяпролетных спектрах молекул, как показано на рис. 3 ( $\tau_d = 240$  мкс для кривых 1 и 2 и  $\tau_d = 310$  мкс для кривой 3). Видно, что интен-



**Рис. 6.** Зависимости интенсивности люминесценции  $\text{HF}^*$  от плотности энергии в случае возбуждения  $\text{SF}_6$  в смеси с  $\text{CH}_4$  ( $p_{\text{SF}_6}/p_{\text{CH}_4} = 1/1$ ) в невозмущенном потоке (кривая 1), в потоке, падающем на поверхность (кривая 2), и в скачке уплотнения (кривая 3). Полное давление газа над соплом  $p_{noz} = 2.4$  атм. Расстояние от сопла до поверхности (для кривых 2 и 3)  $x = 51$  мм,  $\Delta x = 2.5$  мм. Молекулы возбуждались на частоте  $945.98 \text{ см}^{-1}$  (линия  $10P(18)$  лазера)

сивность люминесценции  $\text{HF}^*$  в потоке, падающем на поверхность, примерно в четыре раза больше, а в скачке уплотнения более чем в 30 раз больше, чем в невозмущенном потоке. Это различие еще существеннее при  $\Phi_{av} \leq 3 \text{ Дж/см}^2$ , что указывает на то, что при малых плотностях энергии вклад столкновительной диссоциации молекул в скачке уплотнения в суммарный выход диссоциации весьма велик. Отметим более крутой характер зависимости интенсивности люминесценции  $\text{HF}^*$  от плотности энергии в невозмущенном потоке, где имеет место преимущественно радиационная диссоциация молекул.

Все приведенные выше результаты показывают, что в случае возбуждения  $\text{SF}_6$  в скачке уплотнения, а также в потоке, падающем на поверхность, имеет место большое увеличение выхода продуктов по сравнению со случаем возбуждения молекул в невозмущенном потоке. Поэтому интерес представляет исследование селективности диссоциации молекул в потоке, взаимодействующем с поверхностью. В данном разделе представлены результаты таких исследований. Нами изучались зависимости интенсивности люминесценции  $\text{HF}^*$  от частоты возбуждающего лазерного излучения (спектральные зависимости выхода диссоциации  $\text{SF}_6$ ). На рис. 7 показаны такие зависимости, полученные в случае возбуждения  $\text{SF}_6$  в потоке, падающем на поверхность (кри-



**Рис. 7.** Зависимости интенсивности люминесценции  $\text{HF}^*$  в случае возбуждения  $\text{SF}_6$  в потоке, падающем на поверхность (кривая 2) и в скачке уплотнения (кривая 3). Давление  $\text{SF}_6$  над соплом  $p_{noz} = 1.25$  атм. Расстояние от сопла до поверхности  $x = 51$  мм,  $\Delta x = 2.5$  мм. Плотность энергии  $\Phi_{av} \approx 10 \text{ Дж/см}^2$ . Для сравнения показана (кривая 1) частотная зависимость выхода продукта  $\text{SF}_4$ , полученная в [14]

вая 2), и в скачке уплотнения (кривая 3). Для сравнения показана (кривая 1) частотная зависимость выхода продукта  $\text{SF}_4$ , полученная нами ранее [14] в молекулярном потоке  $\text{SF}_6$  в идентичных с данной работой экспериментальных условиях. Вероятно, ее можно рассматривать как спектральную зависимость выхода диссоциации  $\text{SF}_6$  в невозмущенном потоке. Спектры нормированы в максимумах. Интенсивности спектров 2 и 3 в максимумах относятся как:  $I_2 : I_3 = 1 : 3.9$ . Ширины спектров на полувысоте составляют примерно  $11 \text{ см}^{-1}$  (1),  $\approx 12.5 \text{ см}^{-1}$  (2) и  $\approx 16.5 \text{ см}^{-1}$  (3). Отметим, что крылья спектра 3 в областях  $937 \text{ см}^{-1}$  и  $953 \text{ см}^{-1}$  (особенно высокочастотное крыло) более интенсивные, чем крылья спектра 1. Это связано со сравнительно высокой вращательной температурой  $\text{SF}_6$  в скачке уплотнения по сравнению с таковой в невозмущенном потоке, а также со столкновительной диссоциацией молекул в скачке уплотнения. Видно, что хотя ширины спектров 2 и 3 больше ширины спектра 1, отношения интенсивностей в максимумах и низкочастотных крыльях (вблизи полосы поглощения колебания  $\nu_3 \approx 930.5 \text{ см}^{-1}$  молекулы  $^{34}\text{SF}_6$  [37]) для всех трех спектров сильно не различаются. Это указывает на то, что селективности диссоциации молекул во всех этих случаях также не должны различаться сильно. Вместе с тем, из сравнения этих спектров следует, что селективность в скачке уплотнения должна быть меньше, чем в невозмущенном или падающем потоке. Это будет подтверждено результатами, представленными в п. 4.5.

Сравним полученные нами результаты по диссоциации  $\text{SF}_6$  в скачке уплотнения с существующими данными по диссоциации  $\text{SF}_6$  в молекулярном пучке. Такое сравнение представляет интерес для понимания роли вращательной и колебательной температур молекул в формировании селективности. В непрерывном молекулярном пучке обычно реализуются довольно низкая вращательная ( $\leq 50$  K) и сравнительно высокая колебательная ( $\geq 250$  K) температуры  $\text{SF}_6$ . В скачке уплотнения в данном случае, наоборот, колебательная температура  $\text{SF}_6$  меньше вращательной. Наиболее полно диссоциация  $\text{SF}_6$  в молекулярном пучке исследовалась в [11]. В указанной работе были получены частотные зависимости выхода диссоциации  $\text{SF}_6$  при различных температурах газа над соплом (следовательно, при различных колебательных температурах молекул в пучке). Сравнение спектра 3 (рис. 7) с частотной зависимостью выхода диссоциации  $\text{SF}_6$  в молекулярном пучке (при температуре газа над соплом  $T \approx 300$  K и  $\Phi_{av} \approx 7$  Дж/см<sup>2</sup>) [11] показывает, что низкочастотное крыло спектра 3 (в области полосы поглощения  $^{34}\text{SF}_6$ ) является менее интенсивным по сравнению с крылом спектра, полученным в молекулярном пучке. Поэтому возможно, что селективность диссоциации молекул в скачке уплотнения выше, чем в молекулярном пучке.

#### 4.5. Измерение выхода продукта $\text{SF}_4$ и коэффициента обогащения его изотопом $^{34}\text{S}$

Нами были выполнены также эксперименты по прямому измерению выхода конечного продукта  $\text{SF}_4$  и селективности процесса в случае возбуждения молекул в потоке, взаимодействующем с поверхностью, и в невозмущенном потоке. Метод измерения описан в [14, 33]. Выход  $\text{SF}_4$  в невозмущенном потоке измерялся при  $\tau_d = 260$  мкс, а в потоке, взаимодействующем с поверхностью, при  $\tau_d = 260$  мкс и  $\tau_d = 370$  мкс. Эти времена задержек соответствуют максимумам во времяпролетных спектрах молекул [20]. Расстояние от сопла до поверхности  $x = 51$  мм,  $\Delta x = 2.5$  мм. Давление  $\text{SF}_6$  над соплом  $p_{noz} = 1.25$  атм. Обнаружено, что в случае возбуждения молекул в потоке, падающем на поверхность, выход  $\text{SF}_4$  при  $\tau_d = 260$  мкс был в 2.5 раза, а в скачке уплотнения (при  $\tau_d = 370$  мкс) примерно в 12 раз больше, чем в невозмущенном потоке.

Селективность процесса исследовалась путем измерения коэффициента обогащения  $\text{SF}_4$  изотопом  $^{34}\text{S}$  при возбуждении  $\text{SF}_6$  в потоке, падающем на поверхность, в скачке уплотнения, а также в невозму-

щенном потоке. Молекулы возбуждались на частоте  $929$  см<sup>-1</sup> (линия  $10P(36)$   $\text{CO}_2$ -лазера), резонансной с колебанием  $\nu_3$  молекулы  $^{34}\text{SF}_6$  [37]. Полученные результаты приведены в табл. 2 совместно с данными по выходу продукта  $\text{SF}_4$ . При возбуждении молекул в невозмущенном потоке коэффициент обогащения при плотности энергии  $\Phi_{av} \approx 10$  Дж/см<sup>2</sup> составлял  $K_{34}^{prod} = 17 \pm 4$ , а при возбуждении в скачке уплотнения —  $K_{34}^{prod} = 14 \pm 3$ .

#### 4.6 Обсуждение результатов. Оценка плотности и температуры $\text{SF}_6$ в скачке уплотнения

Следует отметить, что сильно неоднородные, нестационарные и неравновесные условия в скачке уплотнения и множество процессов, происходящих в нем, обуславливают сложность интерпретации полученных результатов. Поэтому мы обсудим их лишь качественно и сделаем грубые оценки плотности и эффективной температуры газа в скачке уплотнения.

Увеличение выхода продуктов при возбуждении молекул в скачке уплотнения происходит за счет нескольких факторов: 1) увеличения плотности газа; 2) увеличения скорости химических реакций; 3) увеличения выхода диссоциации молекул из-за а) более эффективного их возбуждения в скачке уплотнения и б) столкновительной диссоциации молекул, которые возбуждены ИК импульсом ниже границы диссоциации и в невозмущенном потоке не диссоциируют из-за дефицита столкновений. Сравнительно высокая селективность в скачке уплотнения является следствием того, что колебательная температура молекул в нем остается довольно низкой.

Предельное увеличение плотности в прямом скачке уплотнения для газа с постоянной теплоемкостью определяется соотношением [23–25]

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1},$$

где  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — плотности газа соответственно в падающем потоке и в скачке уплотнения, а  $\gamma = c_p/c_v$  — отношение удельных теплоемкостей. Для  $\text{SF}_6$  при  $T \approx 300$  K имеем  $\gamma \approx 1.1$  [38, 39], и из этого соотношения следует  $\rho_2/\rho_1 \approx 21$ . Однако эта оценка, вероятно, не является удовлетворительной, поскольку в условиях наших экспериментов не все степени свободы молекулы участвуют в теплоемкости. Оценим предельное увеличение плотности газа и среднюю концентрацию молекул в скачке уплотнения, используя полученные в п. 4.1 параметры молекулярного



**Таблица 2.** Результаты исследований выхода продукта SF<sub>4</sub> и коэффициента обогащения его изотопом <sup>34</sup>S при диссоциации SF<sub>6</sub> в невозмущенном потоке и в потоке, взаимодействующем с поверхностью

$p_{noz}$ , атм	Линия CO <sub>2</sub> -лазера	$\Phi_{av}$ , Дж/см <sup>2</sup>	Невозмущенный поток	Падающий поток	Скачок уплотнения
1.25	10P(16)	12	Выход SF <sub>4</sub> , отн. ед.		
			1.0 ± 0.2	2.5 ± 0.5	12 ± 3
1.25	10P(36)	10	$K_{34}$		
			17 ± 5	15 ± 3	14 ± 3

потока. Для грубой оценки отношение  $\rho_2/\rho_1$  можно принять равным отношению протяженности потока ( $l_{fl} \approx 4.2$  см в зоне возбуждения, на расстоянии  $x = 51$  мм от сопла) к ширине фронта скачка уплотнения ( $\approx 3$  мм, см. рис. 4). Поэтому  $\rho_2/\rho_1 \approx 14$ . При давлении SF<sub>6</sub> над соплом  $p_{noz} = 1.25$  атм полное число и концентрация молекул в потоке составляли соответственно  $N_{fl} \approx 4.2 \cdot 10^{16}$  и  $N_1 \approx 1.4 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Следовательно, средняя концентрация молекул в скачке уплотнения составляла  $N_2 \approx 2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Отметим, что на расстоянии  $\Delta x = 2.5$  мм от поверхности, при котором было выполнено большинство экспериментов, предельная плотность еще не достигалась (при меньших значениях  $\Delta x$  интенсивность люминесценции HF\* была больше, см. рис. 4). Поэтому увеличение выхода SF<sub>4</sub> в скачке уплотнения, вероятно, связано не только с увеличением плотности газа, но также и с другими рассмотренными выше факторами.

Разогрев газа в скачке уплотнения за счет торможения был оценен нами ранее [20, 21] на основе соотношения [24, 25]

$$\Delta T = v_0^2/2c_p,$$

где  $v_0$  — скорость потока, а  $c_p$  — теплоемкость газа. С использованием соответствующих величин для SF<sub>6</sub> ( $v_0 \approx 420$  м/с,  $c_p \approx 665$  Дж/кг·град [38, 39]) было получено значение  $\Delta T \approx 130$  К. Однако здесь следует отметить, что в наших условиях теплоемкость SF<sub>6</sub> меньше указанной выше величины для  $T \approx 300$  К и разогрев газа, вероятно, значительно более сильный. Так, из закона сохранения энергии для молекул SF<sub>6</sub> в падающем потоке и в скачке уплотнения (в предположении, что колебательные степени свободы молекулы не успевали разогреться) следует, что температура поступательных и вращательных степеней свободы увеличивалась на величину  $\Delta T \approx 530$  К. Поэтому  $T_{2,tr} \approx T_{2,rot} \approx (T_{1,tr} + \Delta T) \approx 570$  К. Колебатель-

ная же температура молекул в скачке уплотнения составляла  $T_{2,vib} \approx T_{1,vib} \leq 150$  К.

Следовательно, если при формировании селективности колебательная температура молекул является доминирующим фактором, то селективность диссоциации при возбуждении молекул в скачке уплотнения не должна сильно отличаться от селективности диссоциации в невозмущенном потоке, что и наблюдалось нами в данных экспериментах. Отметим также, что уменьшение селективности в скачке уплотнения из-за увеличения температуры газа в ряде случаев может компенсироваться ее ростом, связанным с увеличением концентрации облучаемых молекул [40].

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение приведем основные результаты и вытекающие из них выводы.

Изучена изотопически-селективная ИК многофотонная диссоциация молекул SF<sub>6</sub> в импульсном газодинамическом потоке, падающем на твердую поверхность. Показано, что имеет место значительное (в несколько раз) увеличение выхода продуктов по сравнению со случаем возбуждения молекул в невозмущенном потоке без существенного уменьшения селективности процесса.

Установлено, что увеличение эффективности многофотонной ИК диссоциации связано с формированием вблизи поверхности скачка уплотнения, в котором реализуются условия для столкновений высоковозбужденных молекул между собой, в результате чего увеличивается выход диссоциации.

Исследована селективная многофотонная ИК диссоциация SF<sub>6</sub> в случае возбуждения молекул в неравновесных условиях скачка уплотнения. Установлено, что имеет место большое (более чем на порядок) увеличение выхода продуктов (по сравнению

со случаем возбуждения молекул в невозмущенном потоке) при незначительном (на 25–30%) уменьшении селективности процесса.

Предложенный метод формирования скачка уплотнения дает возможность изучать селективные фотохимические процессы в неравновесных условиях, обратных неравновесным условиям в газодинамически охлажденных струях и потоках, а именно, в условиях, когда  $T_{tr} \geq T_{rot} \geq T_{vib}$ , причем  $T_{vib} \leq 150$  К.

Полученные на примере SF<sub>6</sub> результаты показывают, что в условиях, когда  $T_{vib} \leq 150$  К, а  $T_{rot} \leq 570$  К, реализуется довольно высокая селективность диссоциации. Это указывает на то, что при формировании селективности колебательная температура молекул играет более важную роль, чем вращательная.

Предложенный метод увеличения эффективности многофотонной ИК диссоциации представляется полезным при селективной диссоциации больших многоатомных молекул, которые имеют довольно длинные времена жизни (более 100–200 мкс) по отношению к мономолекулярному распаду даже при уровнях колебательного возбуждения, значительно превышающих энергию диссоциации (например, (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CX, где X — галоген или водород [41, 42]). При больших временах жизни по отношению к распаду перевозбужденные молекулы успевают долетать до стенок камеры и релаксировать на них, не образуя продукты. За счет формирования скачка уплотнения можно реализовать столкновительную диссоциацию молекул, и тем самым увеличить выход продуктов.

Авторы выражают благодарность В. Н. Лохману и С. А. Мочалову за помощь при подготовке рукописи. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 00-03-33003-а). Авторы благодарны рецензенту за конструктивные критические замечания.

## ЛИТЕРАТУРА

1. V. N. Bagratashvili, V. S. Letokhov, A. A. Makarov, and E. A. Ryabov, *Multiple photon infrared laser photophysics and photochemistry*, Academic Press, New-York (1985).
2. *Multiple Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules*, ed. by C. D. Cantrell, Springer, Berlin (1986).
3. *Индукцируемые лазером химические процессы*, под ред. Дж. Стейнфельда, Москва, Мир (1984).
4. J. L. Lyman, in *Laser Spectroscopy and its Applications*, Marcel Dekker, New York (1987).
5. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурецкий, ЖЭТФ **71**, 440 (1976).
6. M. C. Gower and K. W. Billman, *Opt. Commun.* **20**, 123 (1977).
7. U. Del Bello, V. Churakov, W. Fuss, K. L. Kompa, B. Maurer, C. Schwab, and L. Werner, *Appl. Phys. B* **42**, 147 (1987).
8. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурецкий, Н. П. Фурзиков, Письма в ЖЭТФ **23**, 217 (1976).
9. В. Ю. Баранов, Е. П. Велихов, Ю. Р. Коломыйский, В. С. Летохов, В. Г. Низъев, В. Д. Письменный, Е. А. Рябов, КЭ **6**, 1062 (1979).
10. F. Brunner and D. Proch, *J. Chem. Phys.* **68**, 4936 (1978).
11. P. A. Schulz, Aa. S. Sudbo, E. R. Grant, Y. R. Shen, and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **72**, 4985 (1980).
12. E. Borsella, R. Fantoni, L. Yu-Shen, and M. Nardelli, *Nuovo Cimento D* **4**, 548 (1984).
13. С. С. Алимбиев, Г. С. Баронов, С. М. Караваев, В. А. Марцынкьян, А. В. Мерзляков, С. М. Никифоров, Б. Г. Сартаков, Э. М. Хохлов, Л. А. Штарков, КЭ **10**, 376 (1983).
14. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *Химия высоких энергий* **34**, 448 (2000).
15. G. N. Makarov, E. Ronander, S. P. van Heerden, M. Gouws, and K. van der Merve, *Appl. Phys. B* **65**, 583 (1997).
16. Г. Н. Макаров, В. Н. Лохман, Д. Е. Малиновский, Д. Д. Огурок, КЭ **25**, 545 (1998).
17. G. N. Makarov, D. E. Malinovsky, and D. D. Ogurok, *Laser Chem.* **17**, 205 (1998).
18. Г. Н. Макаров, В. Н. Лохман, Д. Е. Малиновский, Д. Д. Огурок, *Хим. физика* **18**, 71 (1999).
19. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, КЭ **30**, 738 (2000).
20. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Письма в ЖЭТФ **71**, 583 (2000).
21. G. N. Makarov and A. N. Petin, *Chem. Phys. Lett.* **323**, 345 (2000).

22. J. B. Anderson, in *Gas dynamics, molecular beams and low-density gas dynamics*, Marcel Dekker, New York (1974), vol. 4, p. 1.
23. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Гидродинамика*, Наука, Москва (1986).
24. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер, *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*, Наука, Москва (1966).
25. Г. Н. Абрамович, *Прикладная газовая динамика*, ч. 1, Наука, Москва (1991).
26. Е. В. Ступоченко, С. А. Лосев, А. И. Осипов, *Релаксационные процессы в ударных волнах*, Наука, Москва (1965).
27. J. I. Steinfeld, I. Burak, D. G. Sutton, and A. V. Novak, *J. Chem. Phys.* **52**, 5421 (1970).
28. W. R. Gentry and C. F. Giese, *Rev. Sci. Instrum.* **49**, 595 (1978).
29. V. M. Apatin, L. M. Dorozhkin, G. N. Makarov, and G. M. Pleshkov, *Appl. Phys. B* **29**, 273 (1982).
30. В. М. Апатин, Г. Н. Макаров, *ЖЭТФ* **84**, 15 (1983).
31. С. А. Quick, Jr. and C. Wittig, *Chem. Phys. Lett.* **48**, 420 (1977).
32. С. С. Алимшиев, *Изв. АН СССР, серия физ.* **45**, 1070 (1981).
33. Г. Н. Макаров, Д. Е. Малиновский, Д. Д. Огурок, *ЖТФ* **69**, 35 (1999).
34. I. W. Levin and C. V. Berney, *J. Chem. Phys.* **44**, 2557 (1966).
35. K. O. Christe, E. C. Curtis, C. J. Schack, S. J. Cyvin, J. Brunvoll, and W. Sawodny, *Spectrochim. Acta. A* **32**, 1141 (1976).
36. R. S. McDowell, B. J. Krohn, H. Flicker, and C. Vasquez, *Spectrochim. Acta. A* **42**, 351 (1986).
37. G. Baldacchini, S. Marchetti, and V. Montelatici, *J. Mol. Spectr.* **91**, 80 (1982).
38. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, ed. by David R. Lide, CRC Press, Boca Raton (1993–1994).
39. *Таблицы физических величин*, справочник под ред. И. К. Кикоина, Атомиздат, Москва (1976).
40. Г. Н. Макаров, *Письма в ЖТФ* **24**, 35 (1998).
41. В. М. Апатин, Г. Н. Макаров, *Письма в ЖЭТФ* **38**, 120 (1983).
42. В. Н. Баграташвили, С. И. Ионов, В. С. Летохов, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, А. А. Стучебрюхов, *ЖЭТФ* **93**, 1188 (1987).