

ЛАЗЕРНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ МОЛЕКУЛЯРНОГО СИТА

*Н.В.Карлов, И.К.Мешковский, Р.П.Петров, Ю.Н.Петров,
А.М.Прохоров*

Экспериментально обнаружено существенное изменение проницаемости монодисперсного пористого фильтра, прозрачного для лазерного излучения, для резонансно возбуждаемых молекул брома, диффундирующих через фильтр.

Последнее время большой интерес вызывает возможность лазерного управления гетерогенными процессами [1]. К числу таких процессов относится диффузия газов через пористые преграды. Ранее сообщалось [2] о лазерном стимулировании разделения изотопов при колебательном возбуждении молекул, диффундирующих через прозрачный для ИК-лазерного излучения пористый фильтр. При этом была отмечена также возможность существования различия в проницаемости пористых структур для электронно-возбужденных и невозбужденных атомов и молекул.

В этой статье сообщается о первом наблюдении эффекта управления проницаемостью пористой структуры типа молекулярное сито при резонансном лазерном возбуждении электронных термов молекул газа, диффундирующего через сито.

Эксперимент выполнен для пористых мембран, состоящих на 95% из кварца и обладающих монодисперсной пористой структурой с узким распределением пор по размерам. Максимум распределения соответствует размеру в 40 \AA (рис.1). Мембрана вклеена поперек в кварцевую кювету, во входной отсек которой подается порция исследуемого газа давлением несколько торр. Выходной отсек кюветы непосредственно присоеди-

нен к ионизационной камере квадрупольного масс-спектрометра (давление $10^{-5} - 10^{-6}$ торр, откачка ионным титановым насосом производительностью 100 л/сек). В этих условиях длина свободного пробега молекул газа существенно превышает размер пор перегородки и реализуется свободное молекулярное течение газа (кнудсеновская диффузия или эффузия). Для облучения газа, проходящего через мембрану, применен аргоновый лазер (Spectra Physics 171, длина волны излучения 5145 \AA , мощность 5 Вт). Это излучение мембраной практически не поглощается, не рассеивается и легко проникает в объем пор.

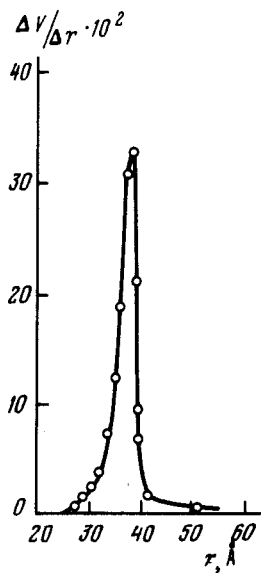


Рис. 1. Распределение пор по размерам

Исследовано влияние лазерного облучения на проницаемость мембраны для молекулярного брома, Br_2 , взятого без примесей или в смесях с HBr , SF_6 или Ar . На рис. 2 показано изменение во времени парциального давления Br_2 за мембраной при последовательных актах включения и выключения лазерного облучения. Парциальное давление регистрируется масс-спектрометрически. Аналогичное изменение проницаемости мембраны для брома наблюдалось во всех исследованных смесях в диапазоне концентраций от 90 до 9%. При этом изменение проницаемости для газов-растворителей HBr , SF_6 , Ar не наблюдалось. Изменение направления облучения (по или против потока газа) не меняет характер и величину эффекта. Нагрев мембраны, в том числе и лазерный нагрев, увеличивает проницаемость мембраны для всех составляющих пропускаемой через мембрану смеси. Конкуренция специфически лазерного уменьшения проницаемости для Br_2 и вызванного лазерным нагреванием увеличения проницаемости для этого газа отчетливо проявляются при длительном облучении (рис. 3).

Таким образом, обнаруженный эффект лазерного управления проницаемостью мелкопористой мембраны носит избирательный характер и не может быть объяснен тепловым действием лазерного излучения.

Как хорошо известно, излучение аргонового лазера резонансно поглощается молекулярным бромом, попадая на волне 5145 \AA (переход

$^1\Sigma_{0g}^+ \rightarrow B^3\Pi_{0u}^+$) в область преддиссоциации. Диссоциационный предел терма $^3\Pi_{0u}^+$ на 150 см^{-1} превышает энергию кванта излучения на волне 5145 \AA . Поэтому возбужденные молекулы $B\Gamma_2^*$ ($^3\Pi_{0u}^+$) легко диссоциируют столкновительно, а преддиссоциация сопровождается прямой диссоциацией [3]. Радиационное время жизни $B\Gamma_2^*$ составляет $10^{-6} + 10^{-5}$ сек; скорость спонтанной диссоциации — $10^6 + 10^7\text{ сек}^{-1}$, сечение столкновительной диссоциации — 10^{-14} см^{-2} превышает газокинетическое сечение [4]. Экспериментальные данные [5] позволяют оценить сечение поглощения $B\Gamma_2$ на волне 5145 \AA величиной $2 \cdot 10^{-18}\text{ см}^2$. Тогда доля молекул, возбужденных лазерным излучением за время пролета одной поры $\tau = 2 \cdot 10^{-11}$ сек, составляет $I\sigma\tau / h\nu = 10^{-10}$.

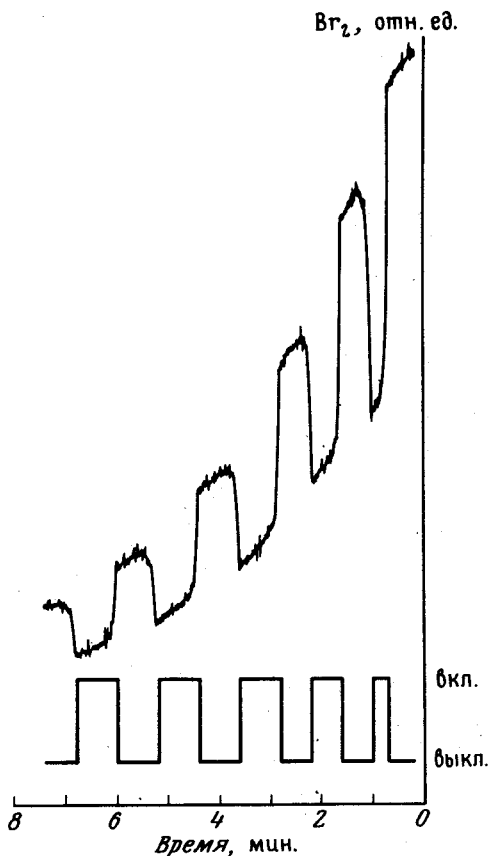


Рис.2. Изменение во времени концентрации молекулярного брома на выходе мембраны при облучении мощностью 4 Вт .

Примем, что при столкновении со стенкой все возбужденные молекулы диссоциируют, а полученные при этом атомы адсорбируются стенкой. Тогда в одном элементарном акте блуждания по пористой структуре молекулярного сита вероятность адсорбции для одной молекулы составляет 10^{-10} . Общее число актов блуждания, необходимое для прохождения через мембрану толщины z равно $(z/\delta)^2$, где δ — средняя величина элементарного акта блуждания, т.е. — средний размер поры. При $z = 4\text{ мм}$ и $\delta = 40\text{ \AA}$ это число достигает 10^{12} , и поэтому результирующая вероятность адсорбции может быть велика.

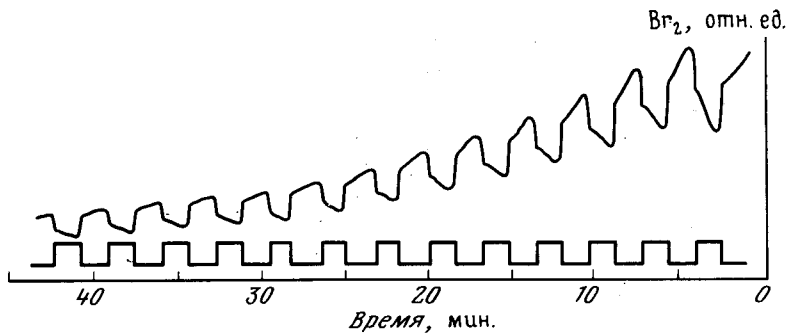


Рис.3.Изменение во времени концентрации молекулярного брома на выходе мембраны при облучении мощностью 13 Вт.

Оценка в рамках рассматриваемой модели может быть сделана с помощью скоростных уравнений, подобных примененным в [6] при анализе эффективности лазерного разделения изотопов методом селективной фотоионизации атомов в молекулярном пучке

$$\frac{\partial}{\partial t} n_1(x) = (n_2 - n_1) \frac{l\sigma}{h\nu} - V_D \frac{\partial n_1}{\partial x} \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} n_2(x) = (n_1 - n_2) \frac{l\sigma}{h\nu} - \frac{n_2}{\tau} - V_D \frac{\partial n_2}{\partial x}$$

Здесь $n_1(x)$ и $n_2(x)$ – плотности молекул в состоянии $^1\Sigma$ и $^3\Pi$ соответственно, x – координата вдоль нормали к плоскости мембраны, V_D – скорость диффузии по этому направлению, τ – время, приходящееся на одно блуждание, т.е. время пролета одной поры. Так как время диффузии через мембрану толщиной z составляет $t = \tau z^2 / \delta^2$, то средняя скорость диффузии может быть оценена как $V_D = z/t = V_T \delta/z$, где средняя тепловая скорость $V_T = \delta/\tau$. Сильное замедление направленного движения по градиенту концентрации при диффузии через мелкопористую мембрану резко увеличивает эффективность лазерного воздействия. Действительно, решение (1) стандартными методами в стационарных условиях при граничных условиях $n_1(0) = n_0$, $\partial n(0)/\partial x = 0$ дает с высокой степенью точности

$$n_1(z) = n_0 \exp \left[- \frac{z^2}{\delta^2} \frac{l\sigma\tau}{h\nu} \right] \quad (2)$$

При $z^2/\delta^2 = 10^{12}$ и $l\sigma\tau/h\nu = 10^{-10}$ (2) приводит к ничтожно малой плотности молекул на выходе мембраны.

То обстоятельство, что выполненная оценка, несмотря на свою приблизительность, по порядку величины правильно описывает изменение проницаемости мембраны, свидетельствует в пользу предположения о резонансном возбуждении молекул, их поверхностной диссоциации и адсорбции продуктов диссоциации как возможном механизме наблюдаемого эффекта резонансного лазерного управления проницаемостью

молекулярного сита. Отметим, что этот эффект позволяет производить разделение веществ и, по-видимому, изотопов.

Существующие лазеры видимого и УФ-диапазонов (эксимерные и на красителях) придают достаточно общую применимость эффекту лазерного управления проницаемостью молекулярного сита.

Физический институт
им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
18 мая 1979 г.

Литература

- [1] Н.В.Карлов, А.М.Прохоров. УФН, 123,, 57, 1977.
 - [2] К.С.Гочелашвили, Н.В.Карлов, Н.А.Карпов, Н.И.Мдинарадзе, Ю.Н.Петров, А.М.Прохоров. Письма в ЖТФ, 2, 721, 1976.
 - [3] R.M.Lum, K.V.McAfee, Jr. Chem .Phys.,63, 5029, 1975.
 - [4] S.R.Leone, C.V.Moore. Phys. Rev. Lett., 33, 269, 1974.
 - [5] М.Р.Бакланов, И.М.Бетеров, С.М.Репинский, А.В.Ржанов, В.П.Чеботаев, Н.И.Юршина. ДАН СССР, 216, 524, 1974.
 - [6] Н.В. Карлов, А.М.Прохоров. Квантовая электроника, 2, 1071, 1975.
-