

СЕЛЕКТИВНОЕ ГЕТЕРОГЕННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ

*К.С.Гочелашвили, Н.В.Карлов, А.Н.Орлов,
Р.П.Петров, Ю.Н.Петров, А.М.Прохоров*

Анализируется возможность отделения селективно возбужденных молекул в протекающих селективно гетерогенных процессах. Рассмотрен адсорбционный механизм разделения смеси молекул в элементарной ячейке — сосуде, содержащем газ малого давления и облучаемом лазером. Оценена эффективность адсорбции при разделении смеси молекул в хроматографической колонке с охлажденными стенками в присутствии поля лазерного излучения.

Хорошо известно, что задача лазерного разделения молекул различного состава или строения сводится к проблеме отделения селективно возбужденных молекул требуемого сорта от невозбужденных. Применительно к лазерному разделению изотопов предложены методы светового давления [1] и отклонения пучка колебательно возбужденных молекул в неоднородном электрическом поле [2]. Эти методы, равно как и применение бесстолкновительной диссоциации [3], ограничены малым количеством подвергаемых разделению молекул. Двухступенчатая фотодиссоциация [4, 5] затруднена для тяжелых молекул. В нашей работе анализируется возможность выделения селективно возбужденных молекул в избирательно протекающих процессах адсорбции.

Известно, что вероятность отрыва молекулы при адсорбции на стенке определяется специфической энергией взаимодействия молекулы со стенкой E_0 и энергией молекулы E

$$p = 1 - c = e^{-E_0/E}, \quad (1)$$

где c — коэффициент захвата при адсорбции. При этом, как показывает проведенный нами анализ опубликованных экспериментальных данных по адсорбции молекул термодинамически равновесного газа [6], величина E должна включать в себя колебательную энергию молекулы. Постоянство значения E_0 при изменении соотношения между температурами газа и стенки в широких пределах позволяет предположить, что коэффициент захвата c^* при наличии неравновесного колебательного возбуждения молекул также определяется соотношением (1). При этом величина E_0 остается неизменной, а E включает в себя энергию колебательного возбуждения молекулы E_K . Тогда отношение вероятностей отрыва колебательно возбужденных и равновесных молекул дается формулой

$$p^*/p = (1/p)^{E_K/(E_T + E_K)}, \quad (2)$$

где E_T — средняя энергия равновесных молекул. При $E_K \gg E_T$ $p^* \rightarrow 1$; а $c^* \rightarrow 0$.

Очевидно, что различие в вероятностях отрыва возбужденных молекул позволяет проводить их селективное разделение при условии селективности возбуждения.

В качестве примера рассмотрим газ, находящийся в сосуде, характерные размеры которого меньше длины свободного пробега. Тогда лазерное излучение воздействует только на молекулы одного сорта. Из скоростных уравнений для двухуровневой системы

$$\frac{dn_1}{dt} = (n_2 - n_1)W - c \frac{n_1 - n_0}{\tau} \quad n_1 + n_2 = n, \quad (3)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -(n_2 - n_1)W - c^* \frac{n_2}{\tau}$$

где W — вероятность индуцированных переходов, τ — среднее время пролета, n_0 — равновесное количество молекул, вытекает, что в стационарных условиях и при насыщении ($n_1 = n_2 = n/2$) количество молекул в газовой фазе существенно отличается от равновесного

$$n = 2n_0 \frac{c}{c + c^*} \quad (4)$$

и при $c^* \ll c$ удваивается. При записи уравнений (3) принят во внимание тот экспериментальный факт, что отрыв предварительно адсорбированных молекул происходит в колебательно невозбужденном состоянии [7]. Считается также, что температуры газа и стенок одинаковы. Поток мощности, необходимой для насыщения, определяется условием $I > \hbar\nu/\sigma\tau$ и для случая CO_2 -лазера и молекул типа BCl_3 составляет $1 + 10 \text{ вт/см}^2$.

Рассмотренный пример, относящийся, по существу, к элементарной ячейке обсуждаемого метода разделения, носит иллюстративный характер.

Избирательность адсорбции колебательно возбужденных молекул может быть эффективно использована при пропускании через цилиндр с охлажденными стенками непрерывного потока неадсорбирующегося газа, к которому подмешана в малой концентрации смесь подлежащих разделению адсорбирующихся молекул. В условиях потока Пуазейля концентрации возбуждаемых и невозбуждаемых молекул при насыщении полем лазерного излучения по мере проточка экспоненциально уменьшаются с существенно различными показателями затухания. Такая лазерная хроматографическая колонка может обладать высокими коэффициентами обогащения при значительных массовых потоках. Коэффициент обогащения на выходе из колонки длины L и радиуса R при скорости пото-

ка на оси v_0 и коэффициенте диффузии молекул в газе-носителе D равен

$$\eta = \exp\{(\lambda - \lambda^*) LD/v_0 R\}, \quad (5)$$

где значения λ и λ^* даются приведенным в [8] трансцендентным уравнением, в которое для определения λ и λ^* надо подставлять безразмерные параметры G и G^* соответственно, причем $G = \frac{2c}{2-c} v_T R/4D$ и $G^* = \frac{1}{2} \left(\frac{2c}{2-c} + \frac{2c^*}{2-c^*} \right) v_T R/4D$, а v_T — средняя тепловая скорость молекул.

Заметим, что при селективном насыщении многоуровневой системы эффективность разделения увеличивается с ростом числа возбуждаемых уровней.

Выходная плотность потока выделяемых молекул на оси колонки

$$\dot{n} = n_0 v_0 e^{-\lambda^* LD/v_0 R} \quad (6)$$

при малом λ^* и разумном выборе параметров может не сильно отличаться от входной плотности $n_0 v_0$.

Для потока смеси газов BCl_3 (10^{-2} тор) + He (10^{-1} тор) при скорости $v_0 = 50$ м/сек, температуре 195К и температуре стенок 77К, диаметре трубы 1 см, длине 2 см можно получить $\eta = 3,5$ и при исходной концентрации разделяемых молекул 1:1 $\dot{m}_{\text{BCl}_3} = 0,4$ г/час. Расход гелия ~ 5 г/час.

Аналогичные результаты могут быть получены при адсорбции на стенках труб при свободном молекулярном течении разделяемого газа без газа носителя (Кнудсеновское истечение). Кроме физической адсорбции для селективного гетерогенного разделения колебательно возбужденных молекул может быть использована хемосорбция, а также различия в растворимости колебательно возбужденных молекул в жидкостях и в скоростях диффузии.

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

Поступила в редакцию
7 апреля 1975 г.

Литература

- [1] А. Ashkin, Т.М. Dziedzic. Appl. Phys. Lett., 19, 283, 1971.
- [2] С.С. Алимбиев, Н.В. Карлов, А.М. Прохоров, Б.Г. Сартаков. Письма в ЖЭТФ, 21, 257, 1975.
- [3] Р.В. Амбарцумян, В.Н. Калитин, В.С. Летохов. Письма в ЖЭТФ, 13, 305, 1971.
- [4] Н.В. Карлов, Ю.Б. Конев, А.М. Прохоров. Письма в ЖЭТФ, 14, 178, 1971.

- [5] Р.В.Амбарцумян, В.С.Летохов, Е.А.Р'ябов, Н.В.Чекалин. Письма в ЖЭТФ, 20, 597, 1974.
- [6] T.Dawson, T.Haygood. Cryogenics, 5, 57, 1965.
- [7] G.Black, H.Wise, S.Schechter, R.L.Sharpless J. Chem. Phys., 60, 3526, 1974.
- [8] Ю.М.Гершензон, В.Б.Розенштейн, А.И.Спасский, А.М.Коган. ДАН СССР, 205, 871, 1972.
-