

ИНДУЦИРОВАННАЯ ТЕА CO_2 -ЛАЗЕРОМ СЕЛЕКТИВНАЯ ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ В ХОЛОДНОЙ УДАРНОЙ ВОЛНЕ

Г.Н.Макаров¹⁾, А.Н.Петин⁺

Институт спектроскопии РАН
142190 Троицк, Московская обл., Россия

⁺Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований
142190 Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 27 марта 2000 г.

После переработки 25 апреля 2000 г.

Исследовалась селективная ИК многофотонная диссоциация молекул (на примере SF_6) в неравновесных условиях холодной ударной волны (скачка уплотнения), формирующейся при взаимодействии импульсного газодинамически охлажденного молекулярного потока с твердой поверхностью. Обнаружено аномально большое (более, чем на порядок) увеличение выхода продуктов (по сравнению со случаем возбуждения молекул в невозмущенном потоке) при незначительном (менее, чем на 25–30%) уменьшении селективности процесса.

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

1. Применение газодинамически охлажденных молекулярных струй и потоков [1] для увеличения селективности индуцированных лазерным излучением процессов, включая селективную ИК многофотонную диссоциацию молекул [2], хорошо известно [2–4]. Из-за сильного охлаждения газа происходит резкое сужение полос поглощения молекул, в результате чего увеличивается селективность возбуждения и диссоциации. Однако в струях и потоках низка эффективность фотохимических процессов. Из-за малой концентрации молекул и низкой температуры газа малы скорости химических реакций, в том числе приводящих к образованию целевых продуктов. В данной работе сообщаются результаты экспериментов по исследованию изотопически-селективной ИК многофотонной диссоциации молекул (на примере SF_6) в неравновесных условиях холодной ударной волны (скачка уплотнения), формирующейся при взаимодействии импульсного газодинамически охлажденного молекулярного потока с твердой поверхностью. Обнаружено аномальное увеличение (в 10–20 раз) выхода продуктов по сравнению со случаем возбуждения молекул в невозмущенном потоке, без существенного уменьшения селективности процесса.

2. Схема эксперимента показана на рис.1. Для получения молекулярного потока использовалось импульсное сопло типа “токовая петля” [5] с диаметром отверстия 0.75 мм. Длительность импульса открывания сопла была ≈ 100 мкс. Давление газа над соплом могло изменяться в диапазоне 0.1–3 атм. Молекулярный поток формировался с помощью двух тонких металлических полосок, прикрепленных к выходному конусу сопла [4]. Вакуумная камера, в которой формировался молекулярный поток, откачивалась до давления $(1 \div 2) \cdot 10^{-6}$ торр. Число молекул, истекающих из сопла за один импульс, зависело от давления газа над соплом и в данных экспериментах изменялось от $\approx 10^{16}$ до $\approx 10^{17}$ молекул/импульс. Средняя скорость молекул в потоке измерялась времяпролетным методом [6, 7]. Она составляла 420 ± 20 м/с.

¹⁾ e-mail: g.makarov@isan.troitsk.ru

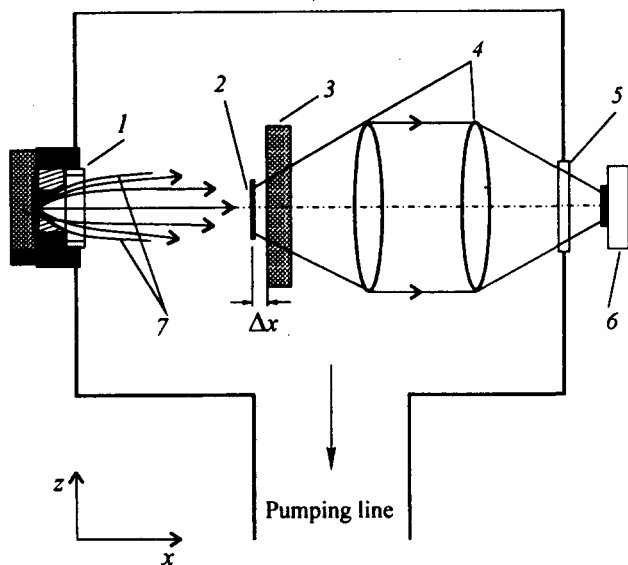


Рис.1. Схема экспериментальной установки (показано сечение в плоскости xz , лазерный пучок направлен вдоль оси y): 1 – импульсное сопло, 2 – лазерный пучок, 3 – поверхность (KBr, CaF₂), 4 – конденсор, 5 – окно, 6 – ИК детектор, 7 – полоски, формирующие молекулярный поток

На расстоянии $\cong 50 - 150$ мм от сопла располагалась перпендикулярно направлению потока твердая поверхность (использовались пластинки из кристаллов KBr или CaF₂). В результате взаимодействия сверхзвукового молекулярного потока с поверхностью перед ней формировался скачек уплотнения (ударная волна) [8–11] с существенно неоднородными, нестационарными и неравновесными условиями. Характерный размер фронта волны, который по порядку величины равен длине свободного пробега молекул [8, 9], в условиях эксперимента составлял 0.2–5 мм.

Молекулы возбуждались вблизи поверхности на расстоянии $\Delta x = 1.5 - 3$ 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 $\cong 0.18 \times 12$ мм.

Исследовалась диссоциация молекул в прямом скачке уплотнения, а также в невозмущенном потоке (при отсутствии поверхности на пути потока). В экспериментах измерялась интенсивность HF*-люминесценции ($\lambda \cong 2.5$ мкм), которая сопровождает диссоциацию SF₆ в присутствии H₂ или CH₄, а ее интенсивность является мерой выхода диссоциации SF₆ [3], а также измерялся выход продукта SF₄ и коэффициент обогащения в нем изотопом ³⁴S. HF*-люминесценция детектировалась с помощью ИК приемника на основе PbS с приемной площадкой 1 × 1 см. Коэффициент обогащения в SF₄ определялся как

$$K_{34}^{prod} = [^{34}\text{SF}_4]/[^{32}\text{SF}_4]\zeta,$$

где $[^{34}\text{SF}_4]/[^{32}\text{SF}_4]$ – отношение концентраций указанных в скобках молекул в продукте SF₄, а $\zeta = ^{34}\text{S}/^{32}\text{S} \cong 0.044$ – отношение процентных содержаний изотопов серы в исходном газе SF₆. Отношение концентраций ³⁴SF₄ и ³²SF₄ в продукте измерялось по спектрам ИК поглощения колебания ν_8 молекулы (728 см⁻¹), в котором изотоп-сдвиг для ³²SF₄ и ³⁴SF₄ составляет $\cong 12.3$ см⁻¹ [12].

3. На рис.2 приведены зависимости интенсивности HF*-люминесценции от времени задержки τ_d между импульсом сопла и импульсом излучения TEA CO₂-лазера

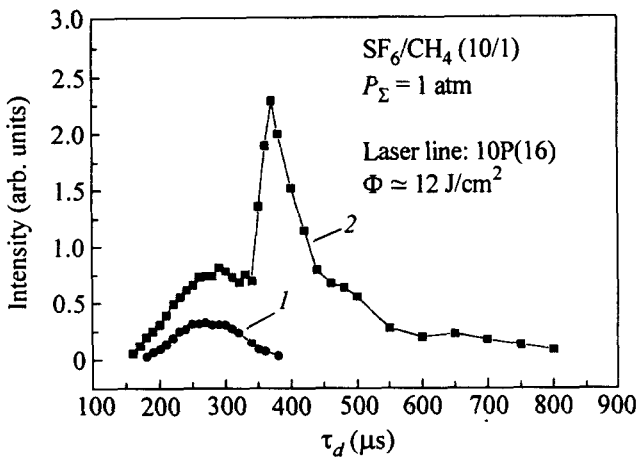


Рис.2. Зависимости интенсивности HF^* -люминесценции от времени задержки τ_d между импульсом сопла и импульсом излучения TEA CO_2 -лазера в случае возбуждения SF_6 в смеси с CH_4 ($SF_6/CH_4 = 10/1$) в невозмущенном потоке (кривая 1) и в потоке, взаимодействующем с поверхностью (кривая 2)

в случае возбуждения SF_6 в смеси с CH_4 ($SF_6/CH_4 = 10/1$) в невозмущенном потоке (кривая 1) и в потоке, взаимодействующем с поверхностью (кривая 2). Суммарное давление газа над соплом было 1 атм. Расстояние от сопла до поверхности – 51 мм, $\Delta x = 2.5$ мм. Видно, что в случае возбуждения SF_6 в потоке, взаимодействующем с поверхностью, максимальная величина интенсивности HF^* -люминесценции почти 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 $\tau_d = 370$ мкс. При меньших расстояниях Δx от поверхности до зоны возбуждения пик HF^* -люминесценции наблюдался при меньших временах задержки τ_d , а его интенсивность была больше. Так, при $\Delta x = 1.6$ мм фронт скачка уплотнения наблюдался при $\tau_d = 310$ мкс, а интенсивность HF^* -люминесценции в скачке уплотнения была примерно в 20 раз больше, чем в невозмущенном потоке.

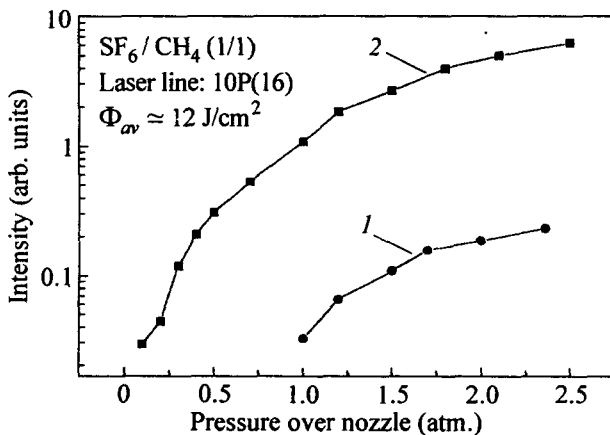


Рис.3. Зависимости интенсивности HF^* -люминесценции от давления газа над соплом в случае возбуждения SF_6 в смеси с CH_4 ($SF_6/CH_4 = 1/1$) в невозмущенном потоке (кривая 1) и в скачке уплотнения (кривая 2)

На рис.3 показаны зависимости интенсивности HF^* -люминесценции от давления газа над соплом в случае возбуждения SF_6 в смеси с CH_4 ($SF_6/CH_4 = 1/1$) в невозмущенном потоке (кривая 1) и в скачке уплотнения (кривая 2). Расстояние от сопла до поверхности – 102 мм, $\Delta x = 2.5$ мм. Видно, что во всем исследуемом диапазоне

давлений газа над соплом интенсивность HF^* -люминесценции в скачке уплотнения значительно (более, чем в 20 раз) больше, чем в невозмущенном потоке.

Нами были выполнены также эксперименты по прямому измерению выхода конечного продукта SF_4 при возбуждении молекул в скачке уплотнения и в невозмущенном потоке. Метод измерения описан в [4, 13]. Выход 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 (см. рис.2). Расстояние от сопла до поверхности было 51 мм, $\Delta x = 2.5$ мм. Давление SF_6 над соплом было 1.25 атм. Обнаружено, что в случае возбуждения молекул в потоке, взаимодействующем с поверхностью, выход 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. Заметим, что аналогичные результаты нами были получены также с молекулой CF_3I . Выход продукта C_2F_6 в скачке уплотнения был примерно в 16 раз больше, чем в невозмущенном потоке.

Селективность процесса исследовалась путем измерения коэффициента обогащения в SF_4 изотопом ^{34}S при возбуждении SF_6 в скачке уплотнения, а также в невозмущенном потоке. Молекулы возбуждались на частоте 929 см^{-1} (линия $10\text{P}(36)$ CO_2 -лазера), резонансной с колебанием ν_3 $^{34}\text{SF}_6$ [14]. При возбуждении молекул в невозмущенном потоке коэффициент обогащения при плотности энергии $\cong 12 \text{ Дж/см}^2$ составлял $K_{34}^{\text{prod}} = 17 \pm 4$, а при возбуждении в скачке уплотнения — $K_{34}^{\text{prod}} = 14 \pm 3$. Таким образом, выход продуктов в скачке уплотнения более чем на порядок больше, чем в падающем потоке, в то время как селективность лишь незначительно меньше.

Увеличение выхода продуктов в скачке уплотнения происходит за счет: 1) увеличения плотности газа, 2) увеличения скорости химических реакций и 3) увеличения выхода диссоциации молекул из-за: а) более эффективного их возбуждения в скачке уплотнения и б) столкновительной диссоциации молекул, возбужденных ИК импульсом ниже границы диссоциации, которые в невозмущенном потоке не диссоциируют из-за дефицита столкновений. Предельное увеличение плотности газа в прямом скачке уплотнения определяется соотношением [8–10]: $\rho_2/\rho_1 = (\gamma + 1)/(\gamma - 1)$, где ρ_1 и ρ_2 — плотности газа в падающем потоке и в скачке уплотнения, соответственно; $\gamma = c_p/c_v$ — отношение удельных теплоемкостей. Для SF_6 $\gamma \cong 1.1$, поэтому $\rho_2/\rho_1 \cong 21$. Отметим, что в данных экспериментах предельная плотность на расстоянии $\Delta x = 2.5$ мм от поверхности еще не достигалась (при меньших значениях Δx интенсивность HF^* -люминесценции была больше), и увеличение выхода SF_4 в скачке уплотнения, вероятно, связано не только с увеличением плотности газа, но также и с другими рассмотренными выше факторами.

Довольно высокая селективность в скачке уплотнения является следствием того, что колебательная и, возможно, вращательная температуры молекул в потоке, взаимодействующем с поверхностью, остаются довольно низкими. В газодинамически охлажденном молекулярном потоке обычно реализуются неравновесные условия: $T_{1, \text{tr}} \leq T_{1, \text{rot}} \leq T_{1, \text{vib}}$ ($T_{1, \text{tr}}$, $T_{1, \text{rot}}$ и $T_{1, \text{vib}}$ — поступательная, вращательная и колебательная температуры молекул, соответственно). В скачке уплотнения из-за разницы в скоростях поступательной, вращательной и колебательной релаксаций [11] могут реализоваться “обратные” неравновесные условия: $T_{2, \text{tr}} \geq T_{2, \text{rot}} \geq T_{2, \text{vib}}$. Причем, из-за большого времени колебательно-поступательной релаксации (для SF_6 $\rho\tau_{\nu-T} \cong 150$ мкс·торр [15]) колебательная температура молекул в скачке уплотнения

в случае использования импульсного потока разреженного газа может практически не отличаться от колебательной температуры в падающем потоке ($T_{2,vib} \cong T_{1,vib}$), в то время как $T_{2,tr} > T_{1,tr}$ и $T_{2,rot} > T_{1,rot}$. Разогрев газа в скачке уплотнения за счет торможения можно оценить [8, 10] как $\Delta T = v_0^2/2c_p$, где v_0 – скорость потока, а c_p – теплоемкость газа. Подставив соответствующие значения для SF_6 ($v_0 \cong 420$ м/с, $c_p \cong 665$ Дж/кг·град), получим $\Delta T \cong 130$ К. Если поступательная температура SF_6 в падающем потоке $T_{1,tr} \leq 40$ К [7], то в скачке уплотнения она составляет $T_{2,tr} \leq 170$ К. Следует отметить, что поскольку теплоемкость SF_6 в газодинамически охлажденном потоке, вероятно, меньше указанной величины для $T \cong 300$ К, поступательная температура молекул $T_{2,tr}$ может быть и выше оцененного нами значения. Вращательная температура, вероятно, близка к поступательной, а колебательная – $T_{2,vib} \cong T_{1,vib} \leq 150$ К [7]. Поэтому, если при формировании селективности колебательная температура молекул является доминирующим фактором, то селективность диссоциации в скачке уплотнения не должна сильно отличаться от селективности диссоциации в падающем 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 [16].

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 (грант #00-03-33003-а).

-
1. J.B.Anderson, in: *Gasdynamics, molecular beams and low density gasdynamics*, N. Y., Marcel Dekker, 1974, vol.4, p.1.
 2. V.N.Bagratashvili, V.S.Letokhov, A.A.Makarov, and E.A.Ryabov, *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry*, N.Y., Harwood, Academic, 1985.
 3. С.С.Алимпиев, Г.С.Баронов, С.М.Караваев и др., *Квантовая электроника* **10**, 376 (1983).
 4. Г.Н.Макаров, В.Н.Лохман, Д.Е.Малиновский, Д.Д.Огурок, *Квантовая электроника* **25**, 545 (1998).
 5. W.R.Gentry and C.F.Giese, *Rev. Sci. Instrum.* **49**, 595 (1978).
 6. V.M.Apatin, L.M.Dorozhkin, G.N.Makarov, and L.M.Pleshkov, *Appl. Phys.* **B29**, 273 (1982).
 7. В.М.Апатин, Г.Н.Макаров, *ЖЭТФ* **84**, 15 (1983).
 8. Я.Б.Зельдович, Ю.П.Райзер, *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*, М.: Наука, 1966.
 9. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, *Гидродинамика*, М.: Наука, 1986.
 10. Г.Н.Абрамович, *Прикладная газовая динамика*, ч. 1, М.: Наука, 1991.
 11. Е.В.Ступоченко, С.А.Люсев, А.И.Осипов, *Релаксационные процессы в ударных волнах*, М.: Наука, 1965.
 12. K.O.Christe, E.C.Curtis, C.J.Schack et al., *Spectrochim. Acta* **32A**, 1141 (1976).
 13. G.N.Makarov, D.E.Malinovsky, and D.D.Ogurok, *Laser Chem.* **17**, 205 (1998).
 14. R.S.McDowell, B.J.Krohn, H.Flicker, and M.C.Vasquez, *Spectrochimica Acta* **42A**, 351 (1986).
 15. J.I.Steinfeld, I.Burak, D.G.Sutton, and A.V.Novak, *J. Chem. Phys.* **52**, 5421 (1970).
 16. Г.Н.Макаров, *Письма в ЖТФ* **24**, 35 (1998).