

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Селективные процессы ИК-возбуждения и диссоциации молекул в газодинамически охлажденных струях и потоках

Г.Н. Макаров

*Представлены результаты исследований селективных процессов возбуждения и диссоциации молекул под воздействием интенсивного ИК-лазерного излучения в газодинамически охлажденных струях и потоках. Описываются методы и приводятся результаты исследований спектральных и энергетических характеристик возбуждения и диссоциации молекул. Показано, что на формирование структуры спектров и селективность диссоциации существенно влияют колебательная и вращательная температуры молекул, а также столкновительные процессы. Представлены результаты экспериментов по диодной спектроскопии динамики возбуждения молекул, находящихся на индивидуальных вращательных подуровнях основного колебательного состояния. Обсуждаются модели, предложенные для описания возбуждения молекул в области нижних колебательных переходов, и существующие проблемы. Проведено сравнение результатов эксперимента и теории, дан анализ причин расхождения этих результатов. Рассмотрены особенности изотопически-селективной диссоциации молекул в условиях низкой температуры и малой концентрации газа, возникающие при этом проблемы и способы их разрешения. Приведены результаты исследований зависимости основных характеристик диссоциации молекул — селективности и выхода диссоциации — от параметров лазерного излучения и параметров газа в потоке. Описаны методы увеличения эффективности диссоциации молекул. Указаны оптимальные условия для получения высоких значений селективности и выхода диссоциации.*

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

## Содержание

1. Введение (41).
2. Молекулярные состояния и процессы, характерные для ИКМФД молекул (43).
3. Методы исследования (45).
  - 3.1. Получение газодинамически охлажденных струй и потоков.
  - 3.2. Пироэлектрический метод детектирования поглощенной энергии.
  - 3.3. Обратная электронная релаксация как метод исследования ИКМФВ и ИКМФД молекул ( $\text{OsO}_4$ ).
  - 3.4. Метод детектирования люминесценции  $\text{HF}^+$ .
  - 3.5. Другие методы измерения поглощенной энергии и выхода диссоциации молекул.
4. Спектральные и энергетические характеристики ИКМФВ молекул (47).
  - 4.1. Энергетические характеристики ИКМФП.
  - 4.2. Роль интенсивности (длительности) возбуждающего импульса в МФП и МФД молекул.
  - 4.3. Спектральные характеристики МФП молекул.
  - 4.4. Факторы, влияющие на формирование спектров МФП.
  - 4.5. Структура спектров МФП колебательно-возбужденных молекул  $\text{SF}_6$  в пучке.
  - 4.6. Резонансное возбуждение высоких колебательных состояний молекул ( $\text{SF}_6$ ,  $\text{OsO}_4$ ) при одновременном воздействии несколькими ИК-импульсами.
- 4.7. Многофотонное поглощение  $\text{SF}_6$  в газодинамическом потоке с Ar.
5. Диодная спектроскопия динамики возбуждения молекул (58).
  - 5.1. Модели ИКМФВ молекул.
  - 5.2. Первые результаты.
  - 5.3. Бесстолкновительное возбуждение  $\text{SF}_6$  и  $\text{NH}_3$  импульсом  $\text{CO}_2$ -лазера.
  - 5.4. Влияние модового состава излучения  $\text{CO}_2$ -лазера на эффективность возбуждения молекул.
  - 5.5. Сопоставление экспериментальных и теоретических результатов.
  - 5.6. Выводы.
6. Селективная ИК-диссоциация молекул в импульсном газодинамическом потоке (66).
  - 6.1. Селективная диссоциация  $\text{CF}_3\text{I}$ .
  - 6.2. Селективная диссоциация  $\text{SF}_6$ .
  - 6.3. Селективная диссоциация  $\text{UF}_6$ .
  - 6.4. Методы увеличения эффективности изотопически-селективной диссоциации молекул.
  - 6.5. Выводы.
7. Селективная диссоциация молекул в импульсном газодинамическом потоке малой протяженности (76).
  - 7.1. Обоснование метода.
  - 7.2. Связь между параметрами элементарного акта разделения в условиях конкретного эксперимента.
  - 7.3. Эксперимент.
  - 7.4. Получение высокообогащенного изотопом  $^{13}\text{C}$  остаточного газа  $\text{CF}_3\text{I}$ .
  - 7.5. Выводы.
8. Заключение (80).

Список литературы (81).

Г.Н. Макаров. Институт спектроскопии РАН,  
142190 г. Троицк, Московская обл., Российская Федерация  
Тел. (095) 334-02-32. Факс (095) 334-08-86  
E-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

Статья поступила 25 мая 2004 г.,  
после доработки 27 августа 2004 г.

## 1. Введение

Среди направленных фотофизических и фотохимических процессов, индуцированных мощным инфракрасным (ИК) лазерным излучением, наибольшее развитие полу-

чила изотопически-селективная инфракрасная многофотонная диссоциация (МФД) молекул [1–17]. На основе селективной диссоциации молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}$  (фреона-22) в России открыто производство по разделению изотопов углерода [17–21]. В связи с потенциальной возможностью применения этого метода для разделения изотопов более тяжелых элементов (например Si, U, W, Os) актуальным является исследование инфракрасного многофотонного возбуждения (МФВ) и диссоциации молекул в газодинамически охлажденных струях и потоках [22, 23]. Вследствие сравнительной малости изотопсдвигов в спектрах ИК-поглощения молекул, содержащих указанные элементы ( $\Delta\nu_{\text{vis}} \leq 5-10 \text{ см}^{-1}$  для кремнийсодержащих молекул и  $\Delta\nu_{\text{vis}} \leq 1 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{UF}_6$ ,  $\text{WF}_6$ ,  $\text{OsO}_4$ ), спектры линейного, а также многофотонного поглощения (МФП) молекул, содержащих разные изотопы, сильно или практически полностью перекрываются. В этом случае увеличение селективности диссоциации может быть достигнуто только за счет охлаждения молекул в газодинамических струях или потоках. Охлаждение газа приводит к значительному сужению полос линейного [24, 25], а также многофотонного ИК-поглощения [26–28], формированию выраженной структуры в спектрах МФП [29–34] и в результате — к увеличению селективности диссоциации.

Использование газодинамически охлажденных молекулярных пучков и струй [22, 23, 35, 36] позволяет также проводить измерения в условиях практически полного отсутствия столкновений молекул, когда существенно устраняются возмущающие эффекты [35–38]. Кроме того, в связи с резким уменьшением числа заселенных квантовых состояний значительно упрощается исследование самих процессов возбуждения и диссоциации молекул, включая интерпретацию полученных результатов [27, 30, 32]. Все это открывает возможности для более глубокого и детального изучения физики взаимодействия молекул с интенсивным ИК-излучением, в том числе структуры молекулярных переходов, а также закономерностей и явлений, присущих селективному возбуждению и диссоциации молекул. Именно рассмотрению результатов исследований селективных процессов ИК-возбуждения и диссоциации молекул в газодинамически охлажденных молекулярных пучках, струях и потоках посвящен настоящий обзор. Отметим, что хотя будут обсуждаться результаты многих исследователей, обзор основан, главным образом, на результатах собственных исследований автора в коллективе с сотрудниками. Отметим также, что важным фактором, способствующим написанию обзора, явилось стремление автора собрать вместе, проанализировать и представить в одной публикации основные результаты большого числа исследований по названной проблеме, которые тесно связаны между собой и опубликованы во многих журналах.

Первые эксперименты по возбуждению и диссоциации молекул под воздействием интенсивного ИК-лазерного излучения в газодинамически охлажденных молекулярных пучках (см., например, [39–41]) были связаны с исследованием процесса фрагментации молекул. В более поздних экспериментах основное внимание сосредоточивалось на выяснении механизмов возбуждения молекул в области нижних колебательных переходов [26–34, 42–49], поскольку в молекулярных пучках реализуются уникальные возможности для упрощения спектров молекул

и проведения исследований в бесстолкновительных условиях возбуждения. Действительно, эксперименты с молекулярными пучками и струями позволили существенно продвинуться в понимании механизмов возбуждения молекул интенсивным ИК-лазерным излучением (см., например, [10, 50–52], а также разделы 4 и 5). В настоящем обзоре мы рассмотрим и кратко проанализируем эти результаты не только с точки зрения выяснения механизмов возбуждения молекул, но также с точки зрения их значения и применения для изотопически-селективных процессов диссоциации молекул в газодинамически охлажденных струях и потоках. Следует отметить, что хотя некоторые из рассматриваемых нами результатов по исследованию ИКМФВ молекул получены сравнительно давно (это касается, в частности, исследований по МФП молекул), мы полагаем, что эти результаты не потеряли своей актуальности. Это обусловлено, прежде всего, тем, что указанные результаты являются основой для изучения как изотопически-селективной диссоциации молекул в условиях газодинамического охлаждения, так и механизма, который до сих пор не полностью понят, бесстолкновительного возбуждения молекул интенсивным ИК-лазерным излучением в области нижних колебательных уровней [37, 51] (см. также разделы 4.3 и 5). Большинство же представленных в обзоре данных (см. разделы 6 и 7) являются результатами недавних экспериментальных исследований, в том числе выполненных за последние годы.

Обзор построен следующим образом. В разделе 2 кратко рассматриваются молекулярные состояния и процессы, характерные для ИКМФД молекул. Обсуждается принятая исследователями модель ИКМФД молекул. Материал этого раздела помогает лучше понять суть излагаемых в обзоре проблем. Раздел 3 посвящен методическим вопросам. В нем кратко рассмотрены методы получения газодинамически охлажденных молекулярных струй и потоков при истечении газа из сопловых источников, в том числе методы получения интенсивных импульсных молекулярных пучков и струй, которые применялись в наших работах. Дано описание экспериментальной установки и применяемых нами методов исследования ИК-многофотонного возбуждения и диссоциации молекул в газодинамически охлажденных струях и потоках (пирозлектрический метод измерения поглощенной энергии; метод детектирования видимой люминесценции, возникающей за счет процесса обратной электронной релаксации; метод детектирования ИК-люминесценции  $\text{HF}^*$  и некоторые другие методы).

В разделе 4 представлены основные результаты исследований по ИКМФВ молекул в молекулярных пучках и струях. Рассматриваются спектральные и энергетические характеристики ИКМФП молекул, влияние колебательной и вращательной температур молекул на формирование спектров многофотонного поглощения, роль интенсивности возбуждающего импульса в ИКМФП и выходе диссоциации. Рассмотрены результаты экспериментов по исследованию спектров МФП колебательно-возбужденных молекул, а также эксперименты по резонансному многочастотному возбуждению высоких колебательных состояний молекул. Показано, что методом многочастотного возбуждения можно эффективно заселять выбранные высоколежащие колебательные состояния молекул. Проанализированы

эксперименты по МФП  $SF_6$  в крупномасштабном молекулярном потоке  $SF_6/Ar$  (ширина потока 50 см). Установка, которая использовалась в этих экспериментах, являлась прототипом установки по лазерному разделению изотопов.

В разделе 5 изложены основные результаты экспериментов по диодной спектроскопии динамики возбуждения молекул (на примере  $SF_6$  и  $NH_3$ ), находящихся на индивидуальных вращательных подуровнях основного колебательного состояния. Описаны довольно сложные и прецизионные измерения, результаты которых допускают количественное сравнение с оценками теоретических моделей, что и позволило существенно продвинуться в понимании процессов взаимодействия интенсивного ИК-лазерного излучения с многоатомными молекулами. Показано, что зависимости доли возбужденных молекул от плотности энергии возбуждающего излучения, а также от отстройки частоты имеют одинаковый характер даже для таких существенно различных в спектроскопическом отношении молекул, как  $SF_6$  и  $NH_3$  (которые можно рассматривать соответственно как многоуровневую и двухуровневую системы), и определяются модовой структурой возбуждающего излучения  $CO_2$ -лазера. Установлено, что доля возбуждаемых из находящихся на индивидуальных вращательных подуровнях молекул существенно зависит от спектральной ширины и модового состава возбуждающего импульса. Рассмотрены модели для объяснения процесса возбуждения молекул в области нижних колебательно-вращательных переходов и связанные с этим проблемы. Проведено сравнение и дан анализ причин расхождения экспериментальных и теоретических результатов.

В разделе 6 описываются эксперименты по исследованию изотопически-селективной диссоциации молекул (на примере  $SF_6$ ,  $CF_3I$ ) в газодинамически охлажденных струях и потоках. Кратко изложены также результаты исследований по селективной диссоциации  $UF_6$ . На примере  $CF_3I$  рассмотрены особенности изотопически-селективной диссоциации молекул в условиях низкой температуры и малой концентрации газа, возникающие при этом проблемы и способы их разрешения. Анализируется поведение основных характеристик диссоциации молекул — селективности и выхода диссоциации — в зависимости от параметров лазерного излучения и параметров газа в потоке. Указаны оптимальные условия для получения высоких значений селективности и выхода диссоциации. Обсуждаются методы увеличения эффективности изотопически-селективной диссоциации молекул.

В разделе 7 излагаются результаты экспериментов, в которых использовался новый подход к реализации изотопически-селективной диссоциации молекул, а именно, — получение высокообогащенного целевым изотопом остаточного газа в одном цикле облучения молекулярного потока. Этот подход основан на использовании потока малой протяженности. Представленные результаты экспериментов по селективной диссоциации молекул (на примере  $CF_3I$ ) в импульсных газодинамических потоках малой протяженности, показывают, что, когда весь поток подвергается воздействию высокоинтенсивного ИК-излучения, можно получать высокие значения коэффициента обогащения остаточного газа за один цикл облучения. Обсуждаются результаты по получению высоких коэффициентов обогащения оста-

точного газа  $CF_3I$  изотопом  $^{13}C$  при облучении смеси молекул природного изотопного состава всего только одним лазерным импульсом. Наконец, в заключительном разделе 8 приведены основные результаты рассмотренных исследований и вытекающие из них выводы.

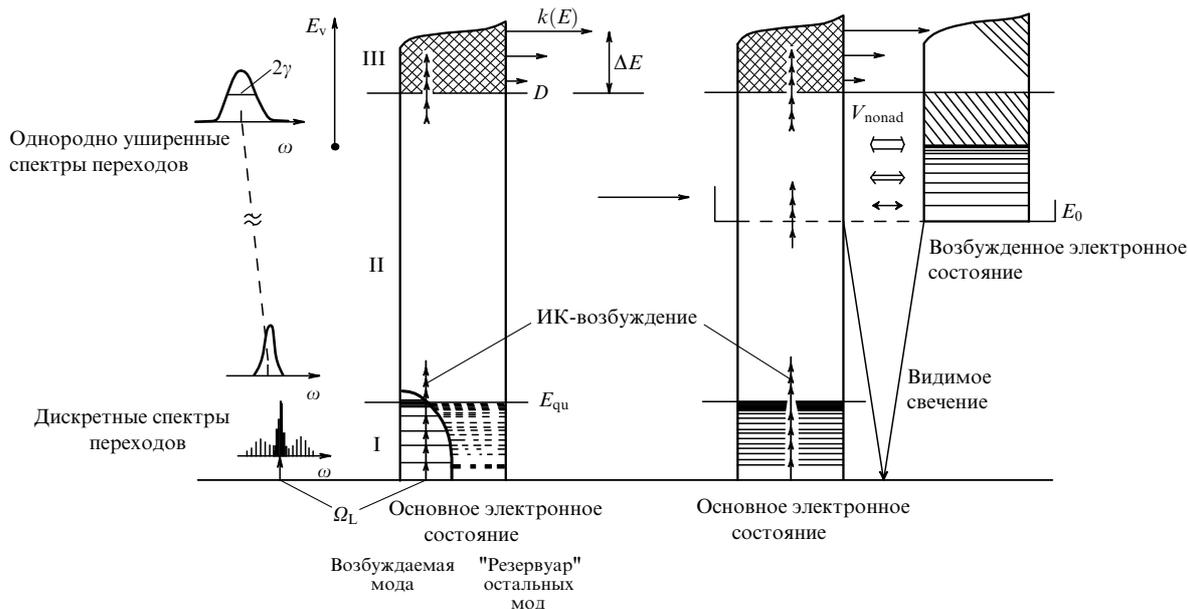
## 2. Молекулярные состояния и процессы, характерные для ИКМФД молекул

Прежде чем перейти непосредственно к изложению результатов, кратко рассмотрим молекулярные состояния и процессы, присущие ИКМФД молекул [12, 52, 53]. Мы полагаем, что это позволит лучше понять существо рассматриваемых вопросов. Суть процесса ИКМФД состоит в том, что в интенсивном ИК-лазерном поле молекула, несмотря на ангармонизм колебаний, в бесстолкновительных условиях возбуждения поглощает из лазерного импульса большое число (несколько десятков) ИК-фотонов и, достигая диссоциационного предела, распадается на фрагменты (радикалы). Эти фрагменты, взаимодействуя между собой или с акцептором радикалов, образуют отличающиеся от исходных молекул продукты, которые легко отделяются от исходной смеси молекул традиционными физико-химическими методами (конденсация, испарение, химические реакции и т.п.). Следовательно, за счет селективного возбуждения и диссоциации молекул выбранного изотопного состава в природной смеси изотопомеров можно получать обогащенные выбранным (целевым) изотопом продукты. Оставшийся после облучения (остаточный) газ обогащается при этом нецелевыми изотопами.

Чтобы понять, почему молекула может поглощать столь большое число ИК-фотонов, рассмотрим качественную модель ИКМФД молекул, которая принята за основу всеми исследователями [6–9, 12, 52–54]. Согласно этой модели при ИКМФД молекула последовательно проходит через три качественно различные области колебательной энергии  $E_v$  (рис. 1): 1) область низколежащих колебательных уровней ( $E_v \leq E_{qu}$ , где  $E_{qu}$  — нижняя граница колебательного квазиконтинуума); 2) область колебательного квазиконтинуума ( $E_{qu} \leq E_v \leq D$ , где  $D$  — энергия диссоциации молекулы по наиболее слабой связи); 3) область реального континуума, лежащую выше границы диссоциации ( $E_v > D$ ).

В области нижних колебательных уровней, где плотность колебательных состояний сравнительно мала, возбуждение молекулы происходит в результате либо последовательного поглощения квантов, когда реализуются различные механизмы компенсации ангармонизма, либо прямых многофотонных переходов. Для спектров поглощения в этой области характерна острорезонансная структура. Поглощенная энергия остается локализованной преимущественно в накачиваемой резонансной моде.

В области квазиконтинуума, где плотность колебательных состояний молекулы довольно высока, взаимодействие между уровнями приводит к формированию широкополосных спектров переходов. Хотя сечение поглощения при этом уменьшается, при высоких значениях плотности энергии лазерного импульса молекула может быть возбуждена до или выше границы диссоциации. Взаимодействие между уровнями в этой области приводит к стохастизации колебательной энергии  $E_v$ , т.е. быстрому внутримолекулярному перераспределению  $E_v$



**Рис. 1.** Молекулярные состояния и процессы, возникающие при ИКМФВ молекул;  $k(E)$  — скорость диссоциации молекул,  $\gamma$  — величина однородного уширения спектра перехода,  $\Omega_L$  — частота лазерного излучения.

по всем модам молекулы и потере модовой селективности. Здесь следует отметить, что недавно появились работы по возбуждению молекул ультракороткими фемтосекундными лазерными импульсами (см., например, [55–57]), в которых, очевидно, наблюдалась модовая селективность возбуждения высоких колебательных состояний. Однако рассмотрение этих довольно интересных работ требует отдельного внимания и не укладывается в рамки данного обзора.

В области, лежащей выше границы диссоциации, с процессом возбуждения начинает конкурировать процесс мономолекулярного распада молекулы. Возможный уровень перевозбуждения (т.е. возбуждения выше границы диссоциации) определяется соотношением между скоростями радиационного возбуждения и распада молекулы [10, 12]. Последний процесс, как это следует из большого числа экспериментов, хорошо описывается статистическими теориями мономолекулярных реакций [58, 59].

Если при распаде молекул образуются многоатомные осколки, то они тоже могут участвовать в процессе МФП и давать после диссоциации более простые фрагменты.

Разделение процесса МФВ на перечисленные стадии удобно для качественного описания основных черт довольно сложного процесса нелинейного взаимодействия ИК-излучения с квантовой системой (многоатомной молекулой), имеющей большое число степеней свободы. Такая простая модель сформировалась постепенно на основе нескольких ключевых идей, выдвинутых еще на раннем этапе исследований. Идея мягкой компенсации ангармонизма на нижних колебательных переходах, в частности за счет изменения вращательной энергии, была высказана в работе [60]. Роль многофотонных процессов в области нижних колебательных уровней рассматривалась в [61, 62]. Идея нерезонансного возбуждения молекул на переходах между высоколежащими колебательными состояниями, образующими квазиконтинуум, была выдвинута в работе [63] и затем обсужда-

лась в [64–67]. Прямые эксперименты по диссоциации молекул двухчастотным ИК-излучением (резонансное ИК-поле плюс нерезонансное для нижних переходов ИК-излучение) [68–70] подтвердили справедливость этой качественной модели. Роль перемешивания (или стохастизации) различных колебательных мод при возбуждении ИК-излучением одной колебательной степени свободы была рассмотрена в [71]. Степень колебательного перевозбуждения молекул исследовалась в работах [39–41, 72]. Именно в этих экспериментах с молекулярными пучками было показано, что диссоциация происходит по каналу разрыва слабой молекулярной связи и появление более простых фрагментов обусловлено последующей фотодиссоциацией первичных осколков [73].

Впоследствии многочисленные исследования характеристик МФВ и МФД большого числа различных молекул подтвердили справедливость описанной качественной картины (см., например, обзоры [7, 8, 11, 54, 74]). Кроме того, было достигнуто более глубокое понимание процесса МФВ молекул, и в результате развития описанной простой модели сформировалась более детальная модель процесса (см. рис. 1), в которой наиболее существенным дополнением является учет эволюции спектра ИК-поглощения резонансной с ИК-излучением колебательной моды по мере увеличения колебательной энергии всей молекулы [38, 75–78].

Выше мы рассмотрели МФВ и МФД молекул, вызванные интенсивным ИК-лазерным излучением с участием процессов, обусловленных совокупностью колебательных уровней основного электронного состояния. Возможны также случаи, когда ниже диссоциационного предела основного терма находится возбужденное электронное состояние, связанное с основным термом неадиабатическим или спин-орбитальным взаимодействием (см. рис. 1). Тогда колебательные уровни основного электронного состояния, лежащие выше энергии  $E_0$  перехода  $0-0$  ( $E_v > E_0$ ), смешиваются с уровнями возбужденного электронного состояния, которое свя-

зано с основным состоянием дипольно-разрешенным переходом. В итоге ИКМФВ молекулы будет приводить к появлению свечения в видимой или ультрафиолетовой (УФ) области спектра. Этот процесс, теория которого была развита в работах [79, 80], получил название "обратная электронная релаксация" (ОЭР). Экспериментально ОЭР впервые наблюдалась в [81–83].

Итак, полную схему уровней и процессов, присущих МФВ молекул в интенсивном ИК-лазерном поле, кратко можно представить следующим образом (см. рис. 1). Область нижних колебательных уровней ( $0 \leq E_v \leq E_{qu}$ ) характеризуется структурными (линейчатыми) спектрами переходов. В этой области, где колебательная энергия локализуется преимущественно в возбуждаемой моде, формируется изотопическая селективность процесса диссоциации. Указанная область является наиболее трудной для описания МФВ молекул — не существует количественной теории, которая могла бы объяснить возбуждение молекул в этой области. Это связано с отсутствием полной спектроскопической информации по всей совокупности нижних колебательно-вращательных уровней молекулы и со сложностью описания процесса возбуждения молекул реальным многомодовым излучением импульсных ИК-лазеров (см. разделы 5.3 и 6). Напротив, возбуждение в области колебательного квазиконтинуума ( $E_{qu} \leq E_v \leq D$ ) довольно хорошо изучено (см., например, [84–92]). Эта область характеризуется однородно уширенными спектрами переходов, что обеспечивает сохранение резонансности взаимодействия молекулы с лазерным излучением. Начиная с некоторого порогового значения колебательной энергии [93], здесь происходит быстрая внутримолекулярная релаксация колебательной энергии. Модовая селективность теряется — энергия равномерно распределена по всем модам. В случае, когда ниже уровня энергии диссоциации основного терма находится возбужденное электронное состояние, может начаться ОЭР — возникновение люминесценции в видимой или УФ-области спектра (см. раздел 3.3). Наконец, в области  $E_v > D$  происходит процесс диссоциации молекулы, который хорошо описывается теориями мономолекулярных реакций [58, 59].

### 3. Методы исследования

#### 3.1. Получение газодинамически охлажденных струй и потоков

Газодинамически охлажденные молекулярные струи получают при поступлении газа из сопла в вакуум, когда температура газа сильно понижается вследствие его адиабатического расширения [22, 23]. В приближении идеального газа в непрерывной газодинамической струе поток газа пропорционален величине  $p_{noz} d^2 T_0^{-1/2}$  [94], где  $d$  — диаметр отверстия сопла,  $p_{noz}$  и  $T_0$  — соответственно давление и температура газа над соплом. Для получения молекулярных струй обычно используются сопла с диаметром отверстия примерно от 5 до 100 мкм. Давление газа над соплом варьируется от нескольких сотен до нескольких тысяч торр. Температура газа над соплом чаще всего равняется комнатной температуре. Например, при  $d = 50$  мкм,  $p_{noz} = 2$  атм и  $T_0 = 300$  К поток газа составляет  $\approx 4$  атм см<sup>3</sup> с<sup>-1</sup> ( $\approx 0,16$  ммоль с<sup>-1</sup>). Отметим, что для реализации откачки такого потока газа

требуются довольно большие диффузионные насосы, обеспечивающие скорость откачки около 10000 л с<sup>-1</sup> для гелия ( $\approx 4000$  л с<sup>-1</sup> для азота) при предельном рабочем давлении около  $3 \times 10^{-4}$  торр. С помощью скиммера из газодинамически охлажденной струи можно выделить молекулярный пучок. Если молекулярная струя является ограниченной с двух или четырех сторон, то мы будем ее рассматривать как молекулярный поток. Из этой струи газа можно сформировать молекулярный пучок интенсивностью  $I \geq 2 \times 10^{19}$  (ср с)<sup>-1</sup>. Концентрация молекул в такой струе (или в пучке) на расстоянии примерно 10 см от сопла будет составлять  $N \approx 2 \times 10^{12}$  см<sup>-3</sup>. Для получения более интенсивных (на 2–3 порядка) молекулярных пучков и струй обычно используются импульсные сопла [95–97] с диаметрами отверстий, как правило, от 0,1 до 2 мм.

Для формирования импульсных молекулярных струй и потоков существуют сопла нескольких типов [97]. Наиболее распространенными являются: 1) сопла, управляемые с помощью соленоида (к этому типу относятся и автомобильный инжектор топлива); 2) сопла с пьезоэлектрическим механизмом управления; 3) сопла типа "токовая петля" [95–97]. Для первого типа сопел характерны импульсы длительностью от нескольких сотен микросекунд до нескольких миллисекунд, для второго — примерно от 100 мкс до 10 мс. С помощью сопла типа "токовая петля" обычно получают импульсы длительностью примерно от 30–40 до 150 мкс. Отметим, что в наших работах, рассматриваемых в этом обзоре, для получения молекулярных пучков, струй и потоков применялись сопла типа "токовая петля".

При использовании молекулярных пучков и струй в экспериментах требуется знать их характеристики [95, 97], поэтому развитие методов детектирования молекулярных пучков и изучения их характеристик является весьма актуальной задачей. К основным характеристикам импульсных молекулярных пучков относятся: интенсивность, длительность, скорость, а также разброс скоростей молекул в пучке (степень охлаждения газа). Очень важной характеристикой молекулярных пучков и струй является распределение энергии во внутренних степенях свободы молекул (распределение молекул по квантовым состояниям). Мы не будем рассматривать здесь методы детектирования и исследования молекулярных пучков. Довольно подробное описание этих методов можно найти, например, в работах [35, 36, 98, 99], наиболее распространенные из них рассмотрены в недавнем обзоре [100] (см. также [101]). Мы ограничимся здесь лишь кратким описанием методов исследования возбуждения и диссоциации молекул в пучках и струях (см. разделы 3.2–3.5), которые применялись в работах, обсуждаемых в настоящем обзоре.

#### 3.2. Пироэлектрический метод детектирования поглощенной энергии

В большинстве рассматриваемых в этом обзоре работ по исследованию ИКМФВ молекул для измерения поглощенной энергии, а также диагностики молекулярных пучков и струй использовался неохлаждаемый пироэлектрический приемник (ПЭП). Метод детектирования кинетической и внутренней энергии молекул в пучках и струях с помощью ПЭП и импульсного CO<sub>2</sub>-лазера был предложен в работе [102]. Такой приемник успешно применялся ранее для измерения ИКМФП молекул в

статических условиях в кювете [103, 104], а также в молекулярном пучке [26, 47].

Работа ПЭП основана на изменении спонтанного дипольного момента или спонтанной поляризации пироактивного элемента при изменении температуры. Устройство приемника подробно описано в [103] (см. также [100]). Его важным достоинством является довольно хорошее временное разрешение ( $\tau_T \approx 3-5$  мкс). Пироэлектрический приемник с таким временным разрешением позволяет получать времяпролетные (ВП) спектры молекул в импульсном пучке или струе и тем самым измерять как кинетическую, так и внутреннюю энергию молекул.

Метод детектирования молекулярных пучков и струй с помощью ПЭП, подробно описанный в работах [27, 102] (рис. 2), основан на измерении энергии молекул, достигших поверхности активного элемента приемника, где эта энергия преобразуется в тепло, в результате чего индуцируется сигнал. Индуцированный молекулами пучка сигнал с ПЭП предварительно усиливался ( $\times 100$ ) и подавался на осциллограф. Эксперименты проводились как со сформированным скиммером молекулярным пучком, так и без формирования пучка. В обоих случаях детектором измерялась энергия молекул, распространяющихся внутри телесного угла, определяемого размерами активного элемента ПЭП ( $4 \times 4$  мм<sup>2</sup>) и расстоянием от сопла до приемника. Это расстояние могло изменяться при перемещении ПЭП вдоль оси пучка с помощью механического устройства. Это позволяло нам измерять ВП-спектры молекул в пучке на различных расстояниях от сопла. По этим спектрам определялось распределение кинетической энергии молекул в пучке. В случае возбуждения молекул в пучке лазерным излучением нами измерялась также их внутренняя энергия.

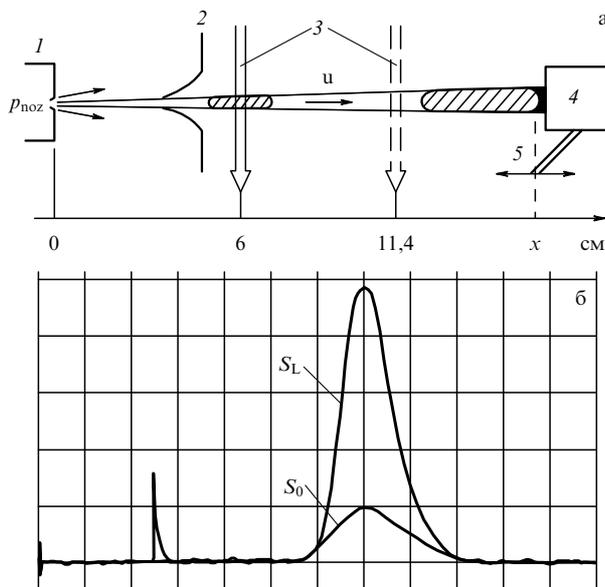


Рис. 2. (а) Схема экспериментальной установки: 1 — импульсное сопло, 2 — скиммер, 3 — лазерные пучки, 4 — пироэлектрический приемник, 5 — устройство для перемещения приемника. Штриховкой отмечен выделенный скиммером из струи "сгусток" молекул импульсного пучка. (б) Осциллограммы ВП-спектров молекул пучка без возбуждения ( $S_0$ ) и при возбуждении ( $S_L$ ) лазерным импульсом. Пик слева от ВП-спектров — сигнал, индуцированный лазерным импульсом.

В отсутствие возбуждающего лазерного импульса сигнал с детектора пропорционален величине

$$S_0 \sim nv \left( E_a + E + \frac{mv^2}{2} \right) \sim nvE_0, \quad (3.1)$$

где  $n$  — плотность числа молекул на поверхности детектора,  $v$  и  $m$  — соответственно скорость и масса молекулы,  $E$  — энергия молекулы (сумма колебательной, вращательной и "локальной" поступательной энергий),  $E_a$  — теплота адсорбции на молекулу и  $E_0$  — суммарная энергия, приведенная в скобках. При колебательном возбуждении молекул лазерным импульсом сигнал пропорционален величине

$$S_L \sim nv(E_0 + E_{ab}), \quad (3.2)$$

где  $E_{ab}$  — энергия, поглощенная молекулой из лазерного импульса. Таким образом, добавочный, отсутствующий в случае невозбужденных молекул сигнал, индуцированный на приемнике, определяет меру энергии, поглощенной молекулами пучка из лазерного импульса, при их колебательном возбуждении [27, 102].

Из анализа экспериментально наблюдаемых ВП-распределений "холодных" и колебательно-возбужденных молекул определялась поступательная, вращательная и колебательная температуры молекул в пучке [27, 102]. При анализе ВП-спектров молекул использовалось стандартное (с двумя параметрами) выражение для распределения плотности числа молекул по скоростям в сверхзвуковом молекулярном пучке [22, 105]

$$n(v) \sim \left( \frac{v}{u} \right)^2 \exp \left[ -\frac{(v-u)^2}{\alpha^2} \right], \quad (3.3)$$

где  $u$  — средняя скорость молекул в пучке;  $\alpha = (2kT/m)^{1/2}$  — наиболее вероятная скорость молекул в системе координат, связанной с пучком;  $k$  — постоянная Больцмана. Нами учитывался также баланс энергии молекул до и после вытекания из сопла. Таким образом, рассмотренный метод позволял измерять как кинетическую, так и внутреннюю энергию молекул в пучке [27, 102].

### 3.3. Обратная электронная релаксация как метод исследования ИКМФВ и ИКМФД молекул ( $\text{OsO}_4$ )

Инфракрасное многофотонное возбуждение и диссоциация молекул  $\text{OsO}_4$  в рассматриваемых нами работах исследовались методом детектирования видимой люминесценции, которая возникает вследствие процесса ОЭР [81], суть которого, как уже отмечалось в разделе 2, состоит в переходе колебательной энергии молекулы в энергию электронного возбуждения [81, 106]. Такой переход приводит либо к диссоциации молекулы, находящейся в возбужденном электронном состоянии, либо к излучению в УФ- или видимой области спектра. Обратная электронная релаксация наблюдалась на примере около 10 молекул (см., например, [106, 107] и приведенные там ссылки). Впервые ОЭР была обнаружена нами в экспериментах [81] по наблюдению и идентификации видимой люминесценции при ИКМФВ молекул  $\text{OsO}_4$ . В работе [108] было показано, что интенсивность люминесценции пропорциональна выходу диссоциации молекул. Это объясняется тем, что разность между энергией

диссоциации и энергией возбужденного электронного состояния  $\Delta E = D - E_0$  мала по сравнению с шириной колебательного распределения молекул, формируемого при ИКМФВ молекул  $\text{OsO}_4$ .

Обнаружение ОЭР и установление прямой связи между интенсивностью люминесценции и выходом диссоциации молекул  $\text{OsO}_4$  оказались чрезвычайно полезными при исследовании ИКМФВ и ИКМФД  $\text{OsO}_4$  [52, 53, 109, 110], в том числе в молекулярных пучках и струях [53, 111, 112]. Ценность метода исследования ИКМФВ молекул, основанного на наблюдении ОЭР, состоит в его высокой чувствительности и возможности получения информации в течение одного импульса, поскольку по интенсивности люминесценции можно измерять выход диссоциации, приходящийся на каждый импульс.

### 3.4. Метод детектирования люминесценции $\text{HF}^*$

При исследовании возбуждения и диссоциации молекул  $\text{SF}_6$  использовался метод детектирования люминесценции  $\text{HF}^*$  (в области 2,5 мкм), которая сопровождает диссоциацию  $\text{SF}_6$  в присутствии молекул  $\text{H}_2$  или  $\text{CH}_4$  [113]. Колебательно-возбужденные молекулы  $\text{HF}^*$  образуются в реакции атомов фтора (первичного продукта диссоциации  $\text{SF}_6$ ) с водородом или метаном. Интенсивность люминесценции  $\text{HF}^*$  хорошо коррелирует с выходом диссоциации  $\text{SF}_6$  [114, 115], поэтому, как и в случае детектирования видимой люминесценции, информацию о диссоциации молекулы можно получить за один импульс. Отметим, что этот метод довольно часто используется также для исследования ИК-диссоциации молекул  $\text{UF}_6$  (см., например, [116]).

### 3.5. Другие методы измерения поглощенной энергии и выхода диссоциации молекул

В рассматриваемых в обзоре работах применялись также и другие методы. Так, в экспериментах по исследованию ИКМФП молекул  $\text{SF}_6$  в газодинамическом потоке с Ar [33, 34] использовался калориметрический метод измерения поглощенной энергии. Следует отметить, что этот классический метод редко используется в экспериментах с молекулярными пучками, струями и потоками из-за малой величины поглощенной энергии в условиях разреженного газа. Применение этого метода в указанном случае стало возможным благодаря большим размерам потока (использовалось щелевое сопло длиной 50 см). За счет реализации двухпроходной схемы длина поглощающего слоя составила 1 м. Поэтому даже в случае потока разреженного газа оптическая толщина поглощающего слоя в указанных экспериментах составляла около 0,03–0,25 [33], что позволяло измерять поглощенную энергию при ИКМФВ молекул, используя прямой калориметрический метод. В этом методе поглощенная молекулами энергия определяется из измеренных значений падающей на поток и прошедшей через него энергии лазерного излучения (см. раздел 4.7).

В исследованиях по диссоциации молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  и в ряде экспериментов с молекулой  $\text{SF}_6$  нами использовались также прямые методы детектирования продуктов, образующихся при диссоциации молекул, и оставшегося после облучения газа, основанные на анализе ИК- и масс-спектров газа до и после облучения. Подробное описание этих методов дается в разделе 6.1.3, а также в других разделах при рассмотрении конкретных экспериментов.

В экспериментах по исследованию динамики возбуждения молекул ( $\text{SF}_6$ ,  $\text{NH}_3$ ), находящихся на индивидуальных вращательных подуровнях, использовался метод двойного ИК-ИК-резонанса с применением для зондирования возбужденных молекул перестраиваемых по частоте узкополосных импульсных диодных лазеров. Подробное описание этого метода приводится в разделах 5.2 и 5.3.

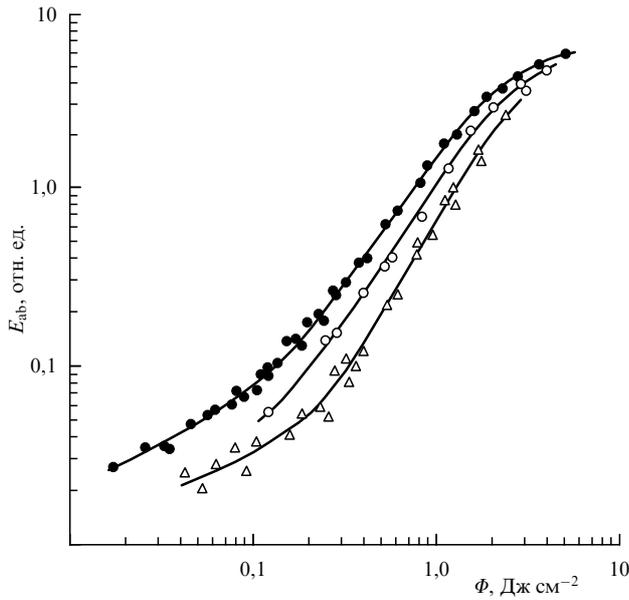
## 4. Спектральные и энергетические характеристики ИКМФВ молекул

### 4.1. Энергетические характеристики ИКМФП

Поскольку в основе изотопически-селективной диссоциации молекул интенсивным ИК-лазерным излучением лежит многофотонное поглощение, то наибольший интерес для понимания этого явления вызывает исследование МФП в сильном ИК-поле. Поэтому сразу же после первых экспериментов по наблюдению селективной диссоциации молекул [1, 2] началось изучение МФП [3, 117, 118].

В результате исследований ИК-многофотонного поглощения  $\text{SF}_6$  [26–28] и  $\text{CF}_3\text{I}$  [42] в газодинамически охлажденных молекулярных пучках (при  $T_{\text{vib}} \leq 160$  К и  $T_{\text{tot}} \leq 40$  К) установлено, что в этом случае характер МФП существенно отличается от такового, наблюдаемого в кювете при комнатной [3, 117, 118] и низкой [119–121] температурах. Зависимости поглощенной энергии  $E_{\text{ab}}$  от плотности энергии  $\Phi$  возбуждающего излучения имеют вид  $E_{\text{ab}} \sim \Phi^n$ , где  $n > 1$ . Следовательно, они отражают многофотонный характер взаимодействия молекул с ИК-излучением. В случае возбуждения молекул в кювете при  $T \approx 300$  К показатель  $n < 1$  [122, 123]. Ранее зависимости вида  $E_{\text{ab}} \sim \Phi^n$  с показателем степени  $n$  в диапазоне  $1 \leq n \leq 1,8$  наблюдались [124] при возбуждении охлажденных до  $T \approx 137$  К молекул  $\text{SF}_6$  в кювете на частотах линий 10P(20) и 10P(24)  $\text{CO}_2$ -лазера, вблизи которых расположены пики двух- и трехфотонных резонансов  $\text{SF}_6$  [125, 126]. В случае же возбуждения  $\text{SF}_6$  в импульсной струе зависимости вида  $E_{\text{ab}} \sim \Phi^n$  с показателем  $n > 1$  наблюдались практически на всех частотах накачки (см. также [28]), в том числе и в полосе колебания  $\nu_2 + \nu_6$  [48]. Аналогичные зависимости с  $n > 1$  наблюдались и при возбуждении газодинамически охлажденных молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  в пучке [42]. Причем как в случае  $\text{SF}_6$ , так и  $\text{CF}_3\text{I}$ , значения  $n$  возрастают (до 2–3) при смещении частоты возбуждения от спектра линейного поглощения (СЛП) молекулы в голубую сторону. Вероятно, здесь более отчетливо проявляются многофотонные переходы в системе нижних колебательно-вращательных уровней.

На рисунке 3 приведены полученные в [27] зависимости поглощенной энергии  $E_{\text{ab}}$  от плотности энергии  $\Phi$  возбуждающего импульса для линий P(18), P(16) и P(14) полосы 10,6 мкм генерации  $\text{CO}_2$ -лазера, частоты которых хорошо совпадают соответственно с частотами P-, Q- и R-ветвей СЛП  $\text{SF}_6$  при  $T_{\text{tot}} \leq 40$  К [24]. Поглощенная энергия хорошо описывается зависимостью  $E_{\text{ab}} \sim \Phi^n$ , где  $n$  изменяется примерно от 0,5–0,6 в области  $\Phi \leq 0,1–0,2$  Дж см<sup>-2</sup> (для линий P(14) и P(16)) до  $n = 1,4–1,7$  в области  $0,2 \leq \Phi \leq 2$  Дж см<sup>-2</sup> (для всех трех линий). При дальнейшем увеличении плотности энергии наклон зависимостей снова уменьшается. Зако-



**Рис. 3.** Зависимости поглощенной молекулами  $\text{SF}_6$  энергии от плотности энергии возбуждающего излучения для линий P(14) ( $\Delta$ ), P(16) ( $\bullet$ ) и P(18) ( $\circ$ ) полосы 10,6 мкм  $\text{CO}_2$ -лазера. Молекулы в струе возбуждались на расстоянии 11,4 см от сопла. Давление  $\text{SF}_6$  над соплом 5 атм. Расстояние от сопла до приемника 16,8 см. Параметры струи:  $T_{\text{vib}} \leq 160$  К,  $T_{\text{rot}} \leq 40$  К. (Из работы [27].)

номерностью является увеличение наклона зависимостей  $E_{\text{ab}}(\Phi)$  при смещении частоты возбуждения в коротковолновую область СЛП. Так, при возбуждении  $\text{SF}_6$  на линиях 10P(20)–10P(26) лазера  $n \approx 1,2-1,4$ , на линии 10P(12)  $n \approx 2$  и на линии 10P(10)  $n \approx 2,5-3$  [45, 46]. Эти результаты показывают, что при возбуждении молекул  $\text{SF}_6$ , охлажденных в импульсной струе, в бесстолкновительных условиях существенную роль играют многофотонные переходы в системе нижних колебательных уровней.

Уменьшение наклона зависимостей  $E_{\text{ab}}(\Phi)$  при  $\Phi \geq 2,5$  Дж см $^{-2}$  объясняется насыщением переходов в области квазиконтинуума, а также диссоциацией молекул и их "вылетом" из пучка [27, 42]. Максимальное поглощение при возбуждении на линии P(16) объясняется тем, что частота этой линии имеет наименьшую отстройку от частоты Q-ветви перехода  $v_3 = 1 \leftarrow v_3 = 0$  возбуждаемого колебания  $v_3$ , а также довольно низкими вращательной и колебательной температурами  $\text{SF}_6$  [27] ( $T_{\text{rot}} \leq 40$  К,  $T_{\text{vib}} \leq 160$  К), когда заселенность основного уровня сравнительно велика ( $\approx 85\%$  [127]). В этих условиях с излучением лазера на линии 10P(16) взаимодействует максимальная доля молекул [26, 27].

Из результатов, представленных на рис. 3, следует, что в области  $0,2 \leq \Phi \leq 2$  Дж см $^{-2}$  сечение поглощения молекул  $\sigma$  растет с увеличением плотности энергии возбуждения [26, 27]. Действительно,

$$\sigma = -\frac{\ln(T)}{Nl}, \quad (4.1)$$

где  $T = E_{\text{out}}/E_{\text{in}}$  — пропускание газа ( $E_{\text{in}}, E_{\text{out}}$  — соответственно значения падающей и прошедшей энергии),  $N$  — концентрация газа,  $l$  — длина поглощающего слоя. Поскольку в описываемых экспериментах [26, 27] из-за малой оптической плотности пучка поглощалась лишь

незначительная часть падающей энергии, то  $\ln(T)$  с достаточно большой точностью можно выразить как

$$-\ln(T) = \ln\left(1 + \frac{E_{\text{ab}}}{E_{\text{in}} - E_{\text{ab}}}\right) \sim \frac{E_{\text{ab}}}{E_{\text{in}}} \sim \frac{E_{\text{ab}}}{\Phi}. \quad (4.2)$$

Таким образом, сечение поглощения пропорционально наклону зависимости  $E_{\text{ab}}(\Phi)$ . Возрастание сечения поглощения при  $0,2 \leq \Phi \leq 2$  Дж см $^{-2}$  объясняется многофотонным характером взаимодействия в области нижних колебательных уровней [26, 27]. Отметим, что в многочисленных экспериментах, проведенных с молекулами при комнатной температуре, рост сечения МФП не отмечался [122, 123]. Лишь в бесстолкновительных условиях возбуждения молекул в газодинамически охлажденных молекулярных пучках, когда доля взаимодействующих с излучением молекул мала, наблюдался рост сечения МФП [26–28].

Наконец, кратко остановимся на результатах экспериментов по исследованию ИКМФП "большой" многоатомной молекулы  $(\text{CF}_3)_3\text{CBr}$  в пучке [128, 129]. Установлено [128], что в случае возбуждения  $(\text{CF}_3)_3\text{CBr}$  в молекулярном пучке, в отличие от случая возбуждения при комнатной температуре газа в кювете [130], имеет место значительное уменьшение сечения МФП (насыщение поглощения) при плотности энергии возбуждения  $\Phi \geq 0,8$  Дж см $^{-2}$ . Уменьшение сечения МФП может быть обусловлено, главным образом, двумя причинами: 1) диссоциацией молекул в течение времени воздействия возбуждающего лазерного импульса [130, 131]; 2) смещением спектра МФП колебательно-возбужденных молекул в красную сторону из-за ангармонизма. Методом зондирования возбужденных молекул вторым лазерным импульсом нами было установлено [128], что уменьшение сечения поглощения связано не с диссоциацией молекул под воздействием импульса накачки, а со смещением спектра колебательно-возбужденных молекул в красную сторону и, как следствие, выходом молекул из резонанса с лазерным импульсом. Это подтверждается также результатами измерения времени жизни колебательно-перевозбужденных (возбужденных выше границы диссоциации) молекул в пересекающихся лазерном и молекулярном пучках [129].

В работах [128, 129] также установлено, что для получения сильно перевозбужденных молекул  $(\text{CF}_3)_3\text{CBr}$  в бесстолкновительных условиях более эффективным (как и в случае "средних" молекул) является двухчастотное ИК-возбуждение. Показано [128, 129], что методом ИКМФВ молекул в условиях насыщения  $E_{\text{ab}}(\Phi)$  можно получать большие концентрации колебательно-перевозбужденных долгоживущих молекул  $(\text{CF}_3)_3\text{CBr}$  (время жизни по отношению к диссоциации около  $10^{-3}-10^{-4}$  с). С такими молекулами можно проводить эксперименты, в частности, измерять спектры ИК-поглощения перевозбужденных молекул (см., например, [75, 132]), а также в реальном времени измерять их времена жизни [129, 133].

**4.1.1. Оценка доли взаимодействующих молекул.** Приведенные на рис. 3 результаты позволяют оценить долю провзаимодействовавших с лазерным излучением молекул [109] при их возбуждении в молекулярном пучке. В работах [26, 27] установлено, что при умеренных значениях плотности энергии (около  $0,1-0,2$  Дж см $^{-2}$ ) доля

взаимодействующих молекул существенно (в 2–5 раз) меньше, чем в случае возбуждения  $\text{SF}_6$  в кювете при комнатной температуре [104, 134, 135]. Это связано с резким уменьшением числа резонансных переходов вследствие охлаждения газа, а также с отсутствием столкновений, при которых эта доля могла бы увеличиться за счет вращательной релаксации [26, 27].

**4.1.2. Влияние колебательной температуры на МФП.** В случае молекул  $\text{SF}_6$  с колебательной температурой  $T_{\text{vib}} \approx 160$  К, при которой были получены приведенные выше результаты, около 85 % молекул находится в основном колебательном состоянии [127]. Поэтому поглощение обусловлено, главным образом, переходами с основного состояния. Интерес представляет также случай, когда вращательное распределение молекул довольно узкое, а колебательное распределение не сильно отличается от распределения при комнатной температуре. Отметим, что именно такие условия часто реализуются в непрерывных газодинамических струях и потоках (см. раздел 4.7). В этих условиях на частотах возбуждения, отстроенных в красную сторону от частоты Q-ветви СЛП  $\text{SF}_6$  ( $\approx 948 \text{ см}^{-1}$  [136]), будет проявляться поглощение с высоколежащих колебательных уровней, которые довольно существенно заселены при высокой колебательной температуре. При комнатной температуре на основном уровне  $\text{SF}_6$  находится около 30 % молекул [127].

Влияние колебательной температуры на процесс МФП подробно исследовалось в [47] (см. также [27]). В работе [47] измерения проводились с молекулярными пучками и струями, характеризующимися примерно одинаковой вращательной, но разными колебательными температурами молекул. Чтобы получить такие пучки, использовалось следующее обстоятельство. Известно, что при свободном расширении газа из сопла в вакуум "замораживание" колебательной температуры происходит значительно раньше, чем вращательной [22]. Следовательно, соотношение температур  $T_{\text{rot}}$  и  $T_{\text{vib}}$  сильно зависит от расстояния между соплом и зоной наблюдения. Поэтому, устанавливая скиммер на различных расстояниях от сопла, из свободной струи можно выделять пучки молекул с различным соотношением  $T_{\text{rot}}$  и  $T_{\text{vib}}$ . Так, например, при установке скиммера на расстоянии 2,5 см от сопла нами выделялся [47] пучок, вращательная и колебательная температуры молекул в котором на расстоянии 6 см от сопла составляли  $T_{\text{rot}} \leq 50$  К и  $T_{\text{vib}} \approx 230$  К [47]. При такой колебательной температуре лишь около 55 % молекул находится в основном состоянии, а остальные распределены по более высоким колебательным состояниям [127]. Вращательная и колебательная температуры молекул на том же расстоянии от сопла при отсутствии скиммера составляли  $T_{\text{rot}} \leq 40$  К и  $T_{\text{vib}} \leq 160$  К [27, 47].

Анализ полученных на тех же частотах возбуждения, что и в случае рис. 3, зависимостей  $E_{\text{ab}}(\Phi)$  в диапазоне  $\Phi \approx 0,2-4 \text{ Дж см}^{-2}$  показал [27, 47], что при  $T_{\text{vib}} \approx 230$  К поглощение максимально на частоте линии 10P(18) лазера ( $945,98 \text{ см}^{-1}$ ), т.е. на более низкой частоте, чем при  $T_{\text{vib}} \approx 160$  К. Зависимость  $E_{\text{ab}}(\Phi)$  на этой частоте менее крутая ( $n \approx 1,1$ ), чем при  $T_{\text{vib}} \approx 160$  К ( $n \approx 1,4$ ). При возбуждении на частоте линии 10P(14), наоборот, наклон зависимости  $E_{\text{ab}}(\Phi)$  даже более крутой ( $n \approx 3$ ), чем в случае рис. 3 ( $n \approx 1,8-2$ ). Поглощение при облуче-

нии на частоте этой линии при  $T_{\text{vib}} \approx 230$  К существенно меньше, чем на частотах линий 10P(16) и 10P(18).

Такой характер поведения зависимостей объясняется следующим. С излучением лазера на частоте линии 10P(18) при  $T_{\text{vib}} \approx 230$  К эффективно взаимодействуют молекулы, находящиеся как в основном, так и более высоких колебательных состояниях. Доля взаимодействующих молекул значительно больше, чем при  $T_{\text{vib}} \approx 160$  К. При возбуждении на частоте линии 10P(14), наоборот, доля взаимодействующих молекул при  $T_{\text{vib}} = 230$  К меньше, чем при  $T_{\text{vib}} \approx 160$  К, так как в этом случае с лазерным излучением взаимодействуют, главным образом, лишь молекулы, находящиеся на основном уровне, населенность которого при  $T_{\text{vib}} \approx 230$  К примерно в 1,5 раза меньше, чем при  $T_{\text{vib}} \approx 160$  К [127]. Таким образом, в результате проведенных в [27, 47] исследований установлено, что как абсолютная величина поглощенной энергии, так и характер кривых  $E_{\text{ab}}(\Phi)$  сильно зависят от первоначальной доли взаимодействующих молекул. Сама же эта доля определяется интенсивностью импульса и температурой газа, т.е. распределением молекул по колебательным и вращательным состояниям (см. разделы 4.2 и 5).

#### 4.2. Роль интенсивности (длительности)

**возбуждающего импульса в МФП и МФД молекул**  
Результаты исследований по возбуждению  $\text{SF}_6$  [45, 46] и  $\text{CF}_3\text{I}$  [42] в молекулярном пучке позволили также установить роль интенсивности (длительности) возбуждающего импульса в МФП и МФД молекул. В экспериментах изменение интенсивности импульса достигалось за счет использования импульсов различной длительности с одинаковой энергией. Длительность импульса варьировалась посредством либо изменения состава лазерной смеси, либо укорочения импульса генерации лазера путем формирования оптического пробоя в фокусе телескопа, установленного на пути лазерного пучка. В работах [45, 46] длительность импульса изменялась примерно от 40 нс до 1 мкс. Усредненная интенсивность импульса излучения возрастала при этом приблизительно в 25 раз [45,46].

В результате этих исследований установлено [45, 46], что при малых значениях плотности энергии возбуждения ( $\Phi \leq 0,1-0,2 \text{ Дж см}^{-2}$ ) поглощенная молекулами энергия сильно зависит от интенсивности импульса. С увеличением плотности энергии различие в МФП при длинном и при коротком импульсах уменьшается. Так, при  $\Phi \approx 0,2 \text{ Дж см}^{-2}$  увеличение усредненной интенсивности импульса в 25 раз приводит к возрастанию поглощения  $\text{SF}_6$  примерно в 9–10 раз, а при  $\Phi \approx 3-4 \text{ Дж см}^{-2}$  различие в МФП при длинном и при коротком импульсах практически не наблюдается [45, 46]. Это связано с тем, что доля взаимодействующих молекул при высокой плотности энергии близка к единице, т.е. практически все молекулы уже возбуждены до высоколежащих состояний. Кроме того, установлено [45, 46], что выход диссоциации  $\text{SF}_6$  в бесстолкновительных условиях возбуждения в кювете при комнатной температуре также зависит от интенсивности импульса. В случае короткого импульса выход диссоциации значительно (в 1,5–5 раз в зависимости от частоты возбуждения) больше. Аналогичные зависимости поглощенной энергии и выхода диссоциации от интенсивности импульса наблюдались нами и при возбуждении  $\text{CF}_3\text{I}$  в импульсном молекуляр-

ном пучке [42], что также указывает на многофотонный характер возбуждения молекул в области нижних колебательных уровней.

Таким образом, в результате проведенных исследований с газодинамически охлажденными молекулярными пучками  $\text{SF}_6$  и  $\text{CF}_3\text{I}$  установлено:

1) доля взаимодействующих с лазерным излучением молекул при умеренных значениях плотности энергии значительно меньше, чем в случае возбуждения молекул в кювете при комнатной температуре;

2) поглощенная энергия и выход диссоциации сильно зависят от интенсивности импульса;

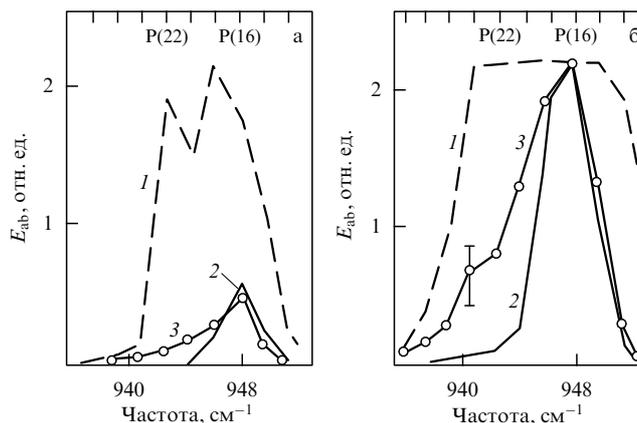
3) роль интенсивности существенно зависит, в свою очередь, от частоты возбуждения (от доли взаимодействующих молекул);

4) только в бесстолкновительных условиях возбуждения, когда доля вовлекаемых в процесс взаимодействия молекул определяется чисто радиационным механизмом, наблюдается сильная зависимость поглощенной энергии и выхода диссоциации от интенсивности импульса. Столкновения молекул приводят к уменьшению различия в величинах поглощенной энергии и выхода диссоциации для импульсов различной длительности, и при определенных условиях могут привести к большему поглощению при длительном импульсе [137–139]. Экспериментально определены [45, 46] значения интенсивности ( $\approx 100 \text{ МВт см}^{-2}$ ), при превышении которых в случае возбуждения  $\text{SF}_6$  импульсом  $\text{CO}_2$ -лазера "обычной" формы (состоящего из пика длительностью по полувысоте  $\approx 100 \text{ нс}$  и хвостовой части длительностью около  $0,6 \text{ мкс}$ ) зависимости выхода диссоциации от интенсивности не наблюдается.

Иная ситуация реализуется при возбуждении "больших" молекул. Так, в работе [128] было показано, что МФП молекул  $(\text{CF}_3)_3\text{CBr}$  характеризуется близкими к линейным зависимостями  $E_{\text{аб}}(\Phi)$  в широком диапазоне значений плотности энергии (вплоть до  $\Phi \approx 0,8 \text{ Дж см}^{-2}$ ) и не зависит от интенсивности импульса. Это, вероятно, связано с высокой плотностью спектра переходов молекулы (низкой границей квазиконтинуума) и незначительной вследствие этого ролью многофотонных процессов.

### 4.3. Спектральные характеристики МФП молекул

**4.3.1. Спектры МФП  $\text{SF}_6$  и  $\text{CF}_3\text{I}$  в импульсном молекулярном пучке.** В этом разделе мы рассмотрим результаты исследований спектральных характеристик МФП молекул (на примере  $\text{SF}_6$  и  $\text{CF}_3\text{I}$ ). Важность таких исследований обусловлена прежде всего тем, что именно спектральными характеристиками МФП определяется селективность процесса возбуждения и диссоциации. Особенности структуры спектров дают информацию о механизмах возбуждения молекул в области нижних переходов. Кроме того, по структуре спектров можно судить о влиянии колебательной и вращательной температур молекул на формирование селективности. Спектры МФП молекул  $\text{SF}_6$ , охлажденных в импульсной струе, исследовались в работах [26–28, 30, 32, 33, 47–49]. Установлено, что при плотности энергии  $\Phi \approx 0,05–2,0 \text{ Дж см}^{-2}$  эти спектры имеют ширину на полувысоте  $\Delta\nu \leq 5 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4), значительно меньшую ширины спектров МФП  $\text{SF}_6$  в кювете при комнатной ( $\Delta\nu \approx 14–16 \text{ см}^{-1}$  [117, 118, 124]), а также низкой ( $\Delta\nu \approx 8 \text{ см}^{-1}$  при  $T \approx 137–172 \text{ К}$  [119, 121, 124, 140]) температурах газа.



**Рис. 4.** Спектральные зависимости поглощенной молекулами  $\text{SF}_6$  энергии при плотности энергии возбуждения  $0,5 \text{ Дж см}^{-2}$  (а) и  $2,5 \text{ Дж см}^{-2}$  (б). Зависимости 1 (первая модель) и 2 (вторая модель) — результаты расчетов спектров при  $T = 40 \text{ К}$ ,  $\tau_p = 100 \text{ нс}$  в предположении изолированности молекул [143] (см. текст). Зависимости 3 — экспериментально измеренные спектры МФП  $\text{SF}_6$  в молекулярном пучке ( $T_{\text{vib}} \leq 160 \text{ К}$ ,  $T_{\text{rot}} \leq 20 \text{ К}$ ,  $\tau_p \approx 80 \text{ нс}$ ) [26, 27].

Спектры МФП молекул  $\text{CF}_3\text{I}$ , охлажденных в импульсной струе, исследовались в [42, 44]. Обнаружено, что эти спектры имеют ширину (на полувысоте)  $\Delta\nu \leq 8 \text{ см}^{-1}$  [42], т.е. являются значительно более узкими, чем спектры МФП молекул в кювете при комнатной ( $\Delta\nu \approx 24 \text{ см}^{-1}$  [141]) и низкой ( $T \approx 168 \text{ К}$ ) температурах газа ( $\Delta\nu \approx 16 \text{ см}^{-1}$  [141]). В спектрах МФП  $\text{CF}_3\text{I}$  уже при плотности энергии  $\Phi \leq 0,05 \text{ Дж см}^{-2}$  наблюдаются [42] пики, которые, вероятно, являются проявлением многофотонных переходов в системе нижних колебательно-вращательных уровней. Отметим, что структура в спектрах МФП и МФД  $\text{CF}_3\text{I}$ , обусловленная переходами в области нижних колебательных уровней, наблюдалась также в работах [44, 142] при возбуждении молекул плавно перестраиваемым по частоте  $\text{CO}_2$ -лазером. Кроме того, в экспериментах с  $\text{CF}_3\text{I}$  [44] наблюдались также зависимости  $E_{\text{аб}}(\Phi) \sim \Phi^n$  с  $n > 1$ .

Малая ширина спектров МФП газодинамически охлажденных молекул  $\text{SF}_6$  и  $\text{CF}_3\text{I}$  объясняется низкими вращательной и колебательной температурами молекул в пучке, а также бесстолкновительным характером возбуждения. В случае газодинамически охлажденных молекул  $\text{SF}_6$  ( $T_{\text{vib}} \approx 160 \text{ К}$  и  $T_{\text{rot}} \leq 40 \text{ К}$ ) максимум в спектрах МФП совпадает с Q-ветвью перехода  $\nu_3 = 1 \leftarrow \nu_3 = 0$  возбуждаемого колебания  $\nu_3$  молекул  $^{32}\text{SF}_6$  ( $\approx 948 \text{ см}^{-1}$  [136]). Следует отметить, что с увеличением плотности энергии лазерного излучения спектр МФП  $\text{SF}_6$  в целом, а также его максимум не смещаются в красную сторону. Это не согласуется с тем, что наблюдалось ранее в экспериментах с  $\text{SF}_6$  при комнатной температуре [117, 118]. Причины такого расхождения мы рассмотрим в разделе 4.4.

**4.3.2. Сравнение спектров МФП  $\text{SF}_6$  с результатами модельных расчетов.** Полученные нами результаты по исследованию спектров МФП  $\text{SF}_6$  в импульсных молекулярных пучках в бесстолкновительных условиях возбуждения [26, 27] стимулировали модельные расчеты спектров МФП  $\text{SF}_6$ . В работе [143] рассмотрены две модели. В первой из них нижним колебательным уровням приписываются однородные ширины порядка  $1/t_2$  ( $t_2$  — время

поперечной релаксации), которые, по предположению, возникают за счет связи с другими колебаниями молекулы. Поэтому уравнение Шрёдингера, описывающее возбуждение нижних колебательных уровней, в этом случае дополняется членами, ответственными за это уширение. Во второй модели не предполагается однородность ширины уровней. Положение колебательно-вращательных уровней определялось с учетом ангармонического расщепления и кориолисова взаимодействия. В расчетах учитывались все возможные ступенчатые и многофотонные переходы между колебательными уровнями возбуждаемой моды  $\nu_3$  до  $\nu_3 = 3$  включительно (четырёхуровневая модель), разрешенные стандартными правилами отбора. ИК-поле считалось монохроматическим с прямоугольной формой импульса.

Сравнение показывает (см. рис. 4) [52], что спектры, полученные на основе первой модели, даже качественно не согласуются с экспериментальными спектрами МФП  $\text{SF}_6$ , а в случае второй модели (хотя в спектрах проявляются некоторые общие черты) имеется довольно сильное расхождение между результатами расчета и эксперимента. Так, экспериментально измеренные спектры примерно в 1,5–2 раза шире расчетных. Вероятно, это связано с тем, что при расчетах использовались отличающиеся от экспериментальных форма и спектральный состав лазерного импульса (гладкий монохроматический импульс длительностью 100 нс по полувысоте без хвостовой части), а также колебательная температура молекул ( $T_{\text{vib}} = 40$  К). В экспериментах применялся многомодовый импульс с длительностями пиковой части 80 нс и хвостовой части  $\approx 0,6$  мкс, а колебательная и вращательная температуры молекул составляли  $T_{\text{vib}} \approx 160$  К и  $T_{\text{rot}} \approx 18$  К. В результате рассчитанная интенсивность излучения оказалась в 2–3 раза меньше экспериментальной. При расчетах полагалось, что практически все молекулы находятся в основном колебательном состоянии ( $T_{\text{vib}} = 40$  К), тогда как в эксперименте около 10 % молекул находилось в других низколежащих колебательных состояниях, в которых они легче возбуждаются на частотах, лежащих в длинноволновой стороне от максимума поглощения. А именно в этой области наблюдается наибольшее различие экспериментальных и расчетных спектров.

В работе [143] были рассчитаны также частотные зависимости отношения значений поглощенной энергии из длинного и короткого импульсов [45, 46] (см. раздел 4.2). Лучшее согласие результатов расчета с экспериментом получено для второй модели. Следует, однако, отметить, что хотя спектральные зависимости МФП  $\text{SF}_6$  удовлетворительно описываются некоторыми моделями (см. также [144]), высокие значения интенсивности экспериментально наблюдаемых спектров (большое среднее число поглощенных фотонов на одну молекулу) в рамках этих моделей не объясняются. Более подробно мы это рассмотрим в разделе 5.

#### 4.4. Факторы, влияющие на формирование спектров МФП

Чтобы выяснить, какие факторы являются определяющими при формировании спектров МФП молекул, нами были исследованы [47] спектры МФП  $\text{SF}_6$  в молекулярном пучке при различных колебательных и вращательных температурах, а также в кювете при комнатной температуре, но довольно низком давлении (8,5 торр).

При этом практически полностью исключалось влияние столкновений на процесс МФВ  $\text{SF}_6$  [104].

Как уже отмечалось в разделе 4.1.2, в работе [47] молекулярный пучок  $\text{SF}_6$  с  $T_{\text{rot}} \approx T_{\text{tr}} = (50 \pm 10)$  К и  $T_{\text{vib}} = (230 \pm 15)$  К нами формировался с помощью скиммера, который устанавливался на расстоянии 2,5 см от сопла. В случае, когда скиммер не использовался, вращательная и колебательная температуры молекул в зоне возбуждения составляли  $T_{\text{rot}} \leq 40$  К и  $T_{\text{vib}} \approx 160$  К. Концентрация молекул в области взаимодействия в обоих случаях не превышала  $N \approx 2 \times 10^{14}$  см $^{-3}$ . Таким образом, мы могли исследовать спектры МФП  $\text{SF}_6$  при различных колебательных и вращательных температурах в бесстолкновительном режиме возбуждения. Спектры измерялись при плотности энергии  $\Phi \approx 1$  Дж см $^{-2}$ . При анализе спектры сравнивались между собой, а также со спектром МФП  $\text{SF}_6$ , полученным [119] в случае возбуждения  $\text{SF}_6$  в кювете при  $T = 147$  К.

В результате этих исследований установлено, что при  $T_{\text{vib}} = (230 \pm 15)$  К спектр МФП  $\text{SF}_6$  является более широким ( $\Delta\nu \approx 6,5$  см $^{-1}$ ), чем при  $T_{\text{vib}} = (160 \pm 10)$  К ( $\Delta\nu \approx 4,5$  см $^{-1}$ ), и смещен относительно спектра, полученного при  $T_{\text{vib}} = (160 \pm 10)$  К, в красную сторону. С увеличением вращательной температуры молекул до 147 К спектр также уширяется, но частотное положение максимума остается при данной колебательной температуре неизменным. Смещение спектра МФП в красную сторону связано с тем, что при  $T_{\text{vib}} = (230 \pm 15)$  К лишь около 55 % молекул находится в основном состоянии [127], а примерно 45 % молекул — в более высоких колебательных состояниях. Спектры поглощения молекул, находящихся в высоколежащих состояниях, смещены в красную сторону относительно спектров поглощения молекул с основного уровня. В итоге интегральный спектр тоже оказывается смещенным в красную сторону.

Таким образом, в экспериментах с молекулой  $\text{SF}_6$  [47] (см. также [52]) установлено, что положение полосы и ширина спектра МФП определяются в основном колебательной температурой газа, т.е. исходным распределением молекул по колебательным состояниям. Так, максимум спектра МФП  $\text{SF}_6$  при  $T_{\text{vib}} \approx 160$  К,  $T_{\text{vib}} \approx 230$  К и  $T_{\text{vib}} \approx 300$  К (случай возбуждения молекул при комнатной температуре в кювете) наблюдается соответственно на частотах 947,74 см $^{-1}$  — линия Р(16) лазера, 945,98 см $^{-1}$  — линия Р(18) и 942,4 см $^{-1}$  — линия Р(22). Установленный в экспериментах [47, 52] факт, что с увеличением плотности энергии возбуждения (в области  $\Phi \geq 0,1$  Дж см $^{-2}$ ) спектр МФП не смещается в красную сторону, означает, что спектр формируется в основном уже при прохождении нижних колебательно-вращательных переходов (при  $\Phi \leq 0,1$  Дж см $^{-2}$ ).

Анализ полученных в [47, 52] данных позволил сделать вывод, что наблюдавшееся в ряде ранних работ [117, 118, 124, 140] увеличение красного смещения спектра МФП с ростом плотности энергии (по крайней мере при  $\Phi \geq 0,1$  Дж см $^{-2}$ ) связано с влиянием столкновений, поскольку в указанных экспериментах использовались довольно высокие концентрации газа ( $N \geq 10^{16}$  см $^{-3}$ ). Действительно, если в течение действия возбуждающего лазерного импульса происходит большое число столкновений, то вследствие вращательной релаксации заселяются многие вращательные подуровни участво-

щих в поглощении колебательных состояний, в том числе и промежуточных. Это приводит к тому, что наряду с вкладами многофотонных, а также резонансных однофотонных переходов (например типа  $P \rightarrow Q \rightarrow R$  [60]) возрастает вклад в поглощение последовательных однофотонных переходов со всех резонансных с полем вращательных подуровней, которые заселяются в результате вращательной релаксации. Сечение поглощения для таких переходов растет из-за ангармонизма колебаний при смещении частоты в красную сторону. Поскольку при увеличении плотности энергии средний уровень возбуждения возрастает, то это приводит к соответствующему красному смещению спектра МФП.

Напротив, в случае возбуждения молекул в бесстолкновительных условиях вклад в поглощение таких однофотонных переходов ничтожно мал из-за отсутствия вращательной релаксации. В последовательных переходах участвуют только заселенные излучением накачки вращательные подуровни. И поскольку сечение поглощения в области квазиконтинуума слабо зависит от частоты, то сформированный на нижних переходах спектр МФП не будет существенно изменяться с увеличением плотности энергии возбуждения. Именно такой характер поведения спектров МФП наблюдается в экспериментах с молекулярными пучками [26, 27, 52].

#### 4.5. Структура спектров МФП колебательно-возбужденных молекул SF<sub>6</sub> в пучке

При использовании одночастотной методики возбуждения и сильного ИК-поля не всегда удается наблюдать четко выраженную структуру в спектрах МФП и однозначно связать ее с определенными нижними переходами молекулы. Более широкими возможностями в этом плане обладает двухчастотная методика возбуждения [30, 68–70, 145, 146]. Используя слабое ИК-поле с частотой  $\omega_1$ , можно заселить определенные нижние колебательные состояния возбуждаемой моды, а затем провести зондирование на наличие возбужденных молекул на том или ином колебательном уровне излучением с частотой  $\omega_2$ . Таким способом можно изучать ИК-поглощение в области нижних переходов колебательно-возбужденных молекул (КВМ) с различным начальным энергетическим распределением. Ниже мы рассмотрим результаты такого исследования [32] спектров МФП SF<sub>6</sub> в условиях импульсного молекулярного пучка.

**4.5.1. Эксперимент и метод.** В экспериментах [32] использовались два импульсных CO<sub>2</sub>-лазера. Коллинеарные лазерные лучи пересекали молекулярный пучок под прямым углом к оси пучка. Поперечные размеры лазерных пучков в области пересечения с молекулярным пучком составляли  $10 \times 8$  мм<sup>2</sup>. Молекулы возбуждались на расстоянии 6 см от сопла. Временная задержка между возбуждающим ( $\omega_1$ ) и зондирующим ( $\omega_2$ ) импульсами равнялась  $1 \pm 0,05$  мкс. Молекулярный пучок SF<sub>6</sub> в зоне возбуждения имел следующие параметры [27, 102]: концентрация молекул  $N \leq 7 \times 10^{13}$  см<sup>-3</sup>,  $T_{\text{rot}} \approx 20$  К,  $T_{\text{vib}} \leq 160$  К.

Измерялись как суммарная энергия  $E_{\Sigma}$ , поглощенная молекулами SF<sub>6</sub> из обоих лазерных импульсов, так и значения энергии, поглощенной при воздействии каждого из импульсов отдельно:  $E_1^0(\omega_1)$  и  $E_2^0(\omega_2)$  — из первого и второго импульсов соответственно. В общем

случае

$$E_{\Sigma}(\omega_1, \omega_2) = E_1^0(\omega_1) + E_2(\omega_1, \omega_2). \quad (4.3)$$

Здесь  $E_2(\omega_1, \omega_2)$  — энергия, поглощенная молекулами из поля с частотой  $\omega_2$  при их предварительном возбуждении полем с частотой  $\omega_1$ . Энергию  $E_2$  можно представить в виде

$$E_2(\omega_1, \omega_2) = E_2^{\text{exc}}(\omega_1, \omega_2) + E_2^{00}(\omega_2), \quad (4.4)$$

где  $E_2^{\text{exc}}$  — энергия, поглощенная молекулами, возбужденными первым полем;  $E_2^{00}$  — энергия, поглощенная невозбужденными молекулами. Соотношение между  $E_2^{\text{exc}}$  и  $E_2^{00}$  зависит от частоты  $\omega_2$ , но важно подчеркнуть, что всегда

$$E_2^{00}(\omega_2) < E_2^0(\omega_2), \quad (4.5)$$

так как  $E_2^{00}/E_2^0 = 1 - f_1$ , где  $f_1$  — доля молекул, возбужденных излучением с частотой  $\omega_1$ . Поскольку в эксперименте плотность энергии первого поля составляла  $\Phi_1 \leq 0,2$  Дж см<sup>-2</sup>, то отсюда  $f_1 \leq 0,25$  [26, 27], и поэтому с достаточно высокой точностью ( $\geq 75\%$ ) можно считать, что  $E_2^{00}(\omega_2) \approx E_2^0(\omega_2)$ .

Зависимость поглощенной энергии  $E_2^{\text{exc}}$  от частоты  $\omega_2$  второго поля, представляющую собой спектр поглощения КВМ, можно определить через измеряемые в эксперименте величины  $E_{\Sigma}$ ,  $E_1^0$  и  $E_2^0$ . Из соотношения (4.4) имеем  $E_2^{\text{exc}} = E_2 - E_2^{00}$  и отсюда, учитывая (4.3) и (4.5), получим

$$E_2^{\text{exc}}(\omega_2) \geq E_{\Sigma}(\omega_1, \omega_2) - E_1^0(\omega_1) - E_2^0(\omega_2),$$

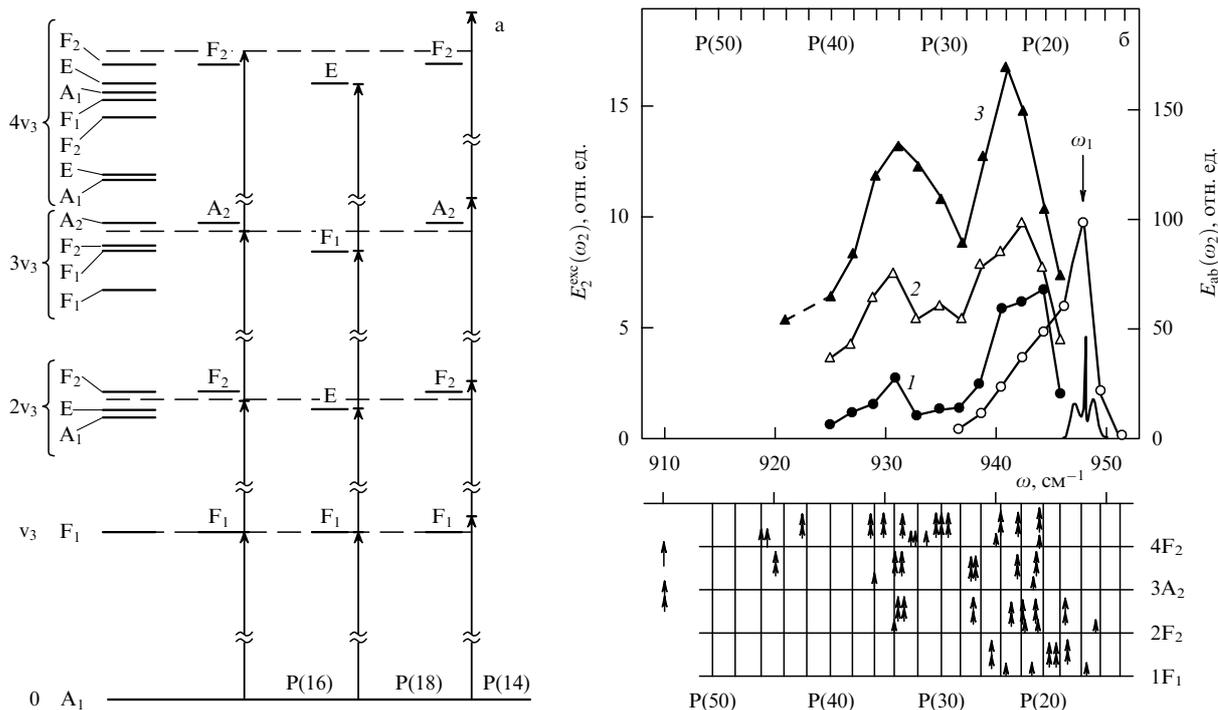
или с точностью  $(1 - f_1) \geq 0,75$

$$E_2^{\text{exc}}(\omega_2) \approx E_{\Sigma}(\omega_1, \omega_2) - E_1^0(\omega_1) - E_2^0(\omega_2). \quad (4.6)$$

Именно таким образом нами были получены [32] зависимости  $E_2^{\text{exc}}(\omega_2)$  — спектры поглощения колебательно-возбужденных молекул SF<sub>6</sub> в пучке, хотя следует отметить, что структура спектров поглощения КВМ проявляется и в суммарном спектре  $E_{\Sigma}(\omega_1, \omega_2)$ . Заметим также, что на частотах, отстроенных от спектра поглощения невозбужденных молекул SF<sub>6</sub>, точность определения  $E_2^{\text{exc}}(\omega_2)$  значительно превышает указанную выше величину, так как в этом случае второе поле с невозбужденными молекулами практически не взаимодействует, и поэтому  $E_2^0, E_2^{00} \ll E_2^{\text{exc}}$ . Отметим, что аналогичная методика ранее использовалась в [145].

**4.5.2. Анализ структуры спектров поглощения колебательно-возбужденных молекул.** При возбуждении SF<sub>6</sub> в импульсном молекулярном пучке, когда около 85% молекул находится в основном колебательном состоянии, ширина спектра линейного ИК-поглощения колебания  $\nu_3$  не превышает  $\approx 2$  см<sup>-1</sup> (так как заселены только состояния с  $J \leq 22$  [51]). Поэтому можно полагать, что при умеренных значениях плотности энергии первого поля,  $\Phi_1 \leq 0,2$  Дж см<sup>-2</sup> (когда полевое уширение переходов мало), наиболее эффективно будут возбуждаться колебательные подуровни, для которых отстройки по частоте не превышают  $\approx 2$  см<sup>-1</sup>.

Рассмотрим при таких отстройках возбуждение SF<sub>6</sub> первым полем на частотах  $\omega_1 = 945,98, 947,74$  и



**Рис. 5.** (а) Схема ангармонических колебательных уровней моды  $v_3$   $^{32}\text{SF}_6$  [147, 148] и наиболее резонансных колебательных переходов между ними при возбуждении молекул на частотах линий P(18), P(16) и P(14) полосы 10,6 мкм  $\text{CO}_2$ -лазера. Штриховыми прямыми показаны гармонические положения уровней моды  $v_3$ . (б) Частотные зависимости энергии, поглощенной колебательно-возбужденными молекулами  $\text{SF}_6$ , приготовленными при накачке на частоте 947,74  $\text{cm}^{-1}$  (линия 10P(16)) при плотности энергии  $\Phi_1$ : 1 — 0,023 Дж  $\text{cm}^{-2}$ , 2 — 0,06 Дж  $\text{cm}^{-2}$ , 3 — 0,2 Дж  $\text{cm}^{-2}$ . Плотность энергии зондирующего поля  $\Phi_2 = 0,22$  Дж  $\text{cm}^{-2}$  постоянна. Для сравнения приведены спектр МФП невозбужденных молекул ( $\Phi_1 = 0$ ,  $\Phi_2 = 0,56$  Дж  $\text{cm}^{-2}$ , правая шкала) и качественный вид СЛП  $\text{SF}_6$  в молекулярном пучке. (Из работы [32].)

949,48  $\text{cm}^{-1}$ , которые совпадают с частотами спектра СЛП молекул  $\text{SF}_6$  в пучке при  $T_{\text{rot}} \approx 20$  К и соответствуют линиям P(18), P(16) и P(14)  $\text{CO}_2$ -лазера. На рисунке 5а схематично изображены ангармонически расщепленные колебательные уровни  $\text{SF}_6$ , включая  $4v_3$ , и наиболее резонансные колебательные переходы для этих частот [147–149]. Из рисунка 5а видно, что частоты 947,74 и 949,48  $\text{cm}^{-1}$  наиболее резонансны с одними и теми же колебательными переходами, а различие для них состоит лишь в величинах отстроек ИК-излучения от данных переходов, которые примерно в 2 раза больше для частоты 949,48  $\text{cm}^{-1}$ . Поэтому следует ожидать, что спектральные зависимости  $E_2^{\text{exc}}(\omega_2)$  при возбуждении молекул первым полем на частотах линий P(16) и P(14)  $\text{CO}_2$ -лазера будут подобными, но сильно различающимися по интенсивности.

Из рисунка 5а также следует, что для линий P(16) и P(14) отстройки для однофотонных переходов приблизительно в 2 раза меньше, чем для двухфотонных. Для линии P(18), наоборот, отстройки для однофотонных переходов в 3–4 раза больше отстроек для двухфотонных переходов. Так, например, для последовательности первых четырех уровней при возбуждении  $\text{SF}_6$  на частоте линии P(18)  $\text{CO}_2$ -лазера эти отстройки составляют соответственно 2,1, 2,5 и 1,4  $\text{cm}^{-1}$  для однофотонных переходов и 0,4, 1,0 и 0,3  $\text{cm}^{-1}$  для двухфотонных. Причем для этой частоты есть и почти резонансный четырехфотонный переход  $0 \rightarrow 4E$  с отстройкой, равной всего 0,1  $\text{cm}^{-1}$  [148, 149]. Это означает, что при возбуждении  $\text{SF}_6$  на частотах линий P(16) и P(14) при сравнительно малых значениях плотности энергии,  $\Phi_1 \leq 0,2$  Дж  $\text{cm}^{-2}$ , молекулы в основном возбуждаются до первого колебатель-

ного уровня  $1F_1$  и с меньшими вероятностями — до уровней  $2F_2$  и  $3A_2$  (рис. 5а). При этом основную роль играют однофотонные переходы и меньшую — двухфотонные. На частоте же линии P(18) при  $\Phi_1 \leq 0,2$  Дж  $\text{cm}^{-2}$  молекулы сразу возбуждаются до уровня  $2E$  и с меньшими вероятностями — до уровней  $1F_1$ ,  $3F_1$  и  $4E$ . В этом случае существенную роль играют двухфотонные переходы. С ростом  $\Phi_1$  должны увеличиваться вероятности заселения более высоких колебательных уровней: в первом случае —  $2F_2$  и  $3A_2$ , во втором —  $3F_1$  и  $4E$ , а также состояния  $1F_1$ .

Таким образом, из рассмотрения структуры переходов в области нижних колебательных уровней [147–149] следует [32], что при возбуждении  $\text{SF}_6$  в молекулярном пучке в зависимости от частоты возбуждающего поля должны формироваться разные распределения КВМ. Это, в свою очередь, должно проявиться в спектрах поглощения КВМ — в различии их структуры и интенсивностей. Чтобы предсказать ожидаемую структуру спектров поглощения КВМ в поле частотой  $\omega_2$ , необходимо (аналогично описанной ранее процедуре) проанализировать, согласно [148, 149], отстройки частот  $\omega_2$  от однофотонных и многофотонных переходов из возбужденных первым полем состояний. Причем это проще отобразить графически, что для частот  $\omega_2$  показано на рис. 5б соответственно одной и двумя стрелками.

В цитируемой работе [32] были изучены спектры поглощения КВМ, приготовленных в случае возбуждения  $\text{SF}_6$  на частотах линий P(18), P(16) и P(14)  $\text{CO}_2$ -лазера. На рисунке 5б приведены спектры поглощения КВМ в случае возбуждения  $\text{SF}_6$  на частоте линии P(16) при различных значениях плотности энергии первого поля.

Для сравнения приведен также спектр МФП невозбужденных молекул  $SF_6$  ( $\Phi_1 = 0$ ) и качественный вид СЛП охлажденных молекул  $SF_6$  в пучке. Видно, что результаты эксперимента довольно хорошо согласуются с предсказаниями. Так, максимум поглощения при  $\Phi_1 = 0,023 \text{ Дж см}^{-2}$  находится на частоте второго поля, соответствующей линии P(20)  $CO_2$ -лазера. При такой плотности энергии в основном заселяются состояния  $1F_1$  и  $2F_2$ . Из диаграммы отстроек видно, что одно- и двухфотонные переходы с уровня  $2F_2$  находятся вблизи частот второго поля  $\omega_2$ , совпадающих с частотами линий P(20), P(22), P(26) и P(34)  $CO_2$ -лазера. По соответствующей зависимости (кривая I) видно, что именно на этих частотах наблюдается наибольшее поглощение.

С увеличением  $\Phi_1$  (см. кривую 2 при  $\Phi_1 = 0,06 \text{ Дж см}^{-2}$ ) начинают заметнее проявляться одно- и двухфотонные переходы с третьего уровня  $3A_2$  вблизи линии P(34). Увеличивается поглощение на линии P(26), в спектрах поглощения КВМ выделяются два пика на частотах линий P(34) и P(22). Таким образом, уже при  $\Phi_1 = 0,06 \text{ Дж см}^{-2}$  происходит эффективное заселение колебательных состояний  $2F_2$  и  $3A_2$ . Заселенности рассматриваемых колебательных уровней при  $\Phi_1 = 0,2 \text{ Дж см}^{-2}$  практически выравниваются, структура сглаживается, а в спектрах поглощения КВМ возникает два максимума (линии P(34) и P(24)), которые связаны с переходами из состояний  $2F_2$  и  $3A_2$  на уровень  $4v_3$  ( $F_2$ ,  $3788,9 \text{ см}^{-1}$ ) и более высокие состояния. Отметим, что провал, наблюдаемый в спектре поглощения КВМ на частоте  $\omega_2 \approx 937 \text{ см}^{-1}$  (линия P(28)), связан с тем, что в указанной области частот практически отсутствуют резонансные каналы для дальнейшего возбуждения молекул  $SF_6$ , находящихся в колебательных состояниях, заселенных первым полем.

При возбуждении  $SF_6$  на частоте  $\omega_1 = 949,48 \text{ см}^{-1}$  структура спектров поглощения КВМ, как и было предсказано, почти аналогична [32]. В спектрах также наблюдаются два максимума на тех же самых частотах ( $\omega_2 = 931$  и  $940,5 \text{ см}^{-1}$ ), но при таких же значениях  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  спектры существенно менее интенсивны, поскольку велики отстройки от резонансов для возбуждающего поля.

При постоянной плотности энергии первого поля начальное колебательное распределение возбужденных молекул фиксировано, поэтому изменения, которые происходят в структуре спектров поглощения КВМ при увеличении плотности энергии второго поля, связаны, главным образом, с увеличением числа резонансных каналов для дальнейшего возбуждения молекул, находящихся в заселенных первым полем состояниях. Следовательно, они должны отражать резонансный характер этого возбуждения. И действительно, в работе [32] показано, что при разных значениях  $\Phi_2$  структура спектров различна, что связано с проявлением резонансов разного порядка между ангармоническими подуровнями заселенных первым полем начальных и более высоких колебательных состояний.

Таким образом, анализ структуры спектров поглощения КВМ на основе данных из [147–149] показывает довольно хорошее соответствие частотных положений наблюдаемых максимумов однофотонным и двухфотонным резонансам между ангармоническими колебательными подуровнями моды  $v_3$  молекулы  $^{32}SF_6$ . Следует, однако, подчеркнуть, что здесь речь не идет о наблюде-

нии узких резонансов или отдельных переходов между возбужденными колебательно-вращательными уровнями. Такие резонансы можно наблюдать только с помощью диодных лазеров или  $CO_2$ -лазеров высокого давления с плавной перестройкой частоты. В указанных экспериментах продемонстрировано, что в условиях глубокого охлаждения газа, когда из-за узкого вращательного распределения спектр поглощения молекул сильно сужается, даже с помощью дискретно перестраиваемых лазеров можно наблюдать структуру переходов в области нижних колебательных состояний молекул, обусловленную одно- и многофотонными резонансами, и преимущественно заселять определенные ангармонически расщепленные колебательные уровни.

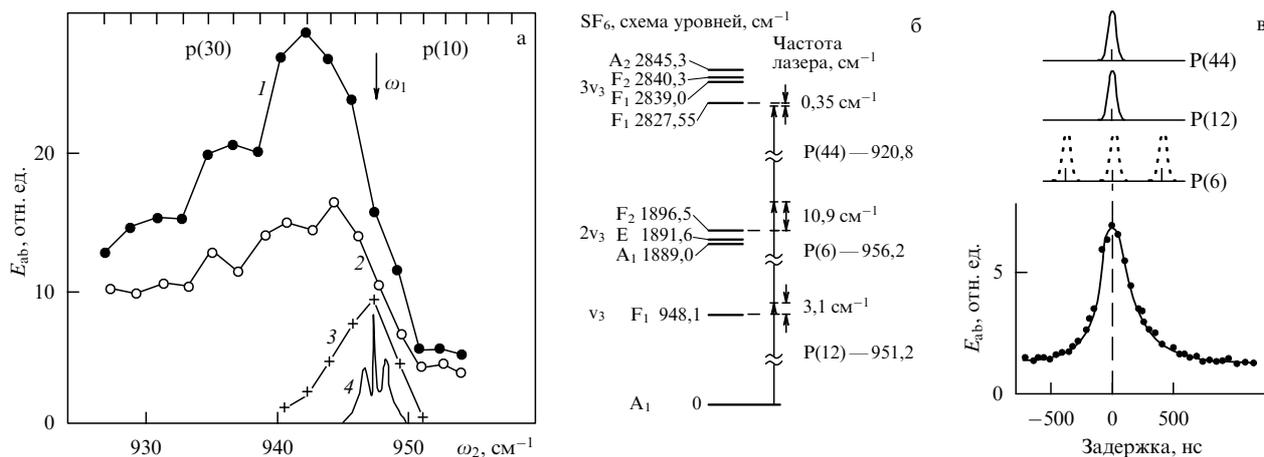
#### 4.6. Резонансное возбуждение высоких колебательных состояний молекул ( $SF_6$ , $OsO_4$ ) при одновременном воздействии несколькими ИК-импульсами

Как было показано в разделе 4.5, использование молекулярных пучков позволяет при умеренных интенсивностях импульсов излучения за счет преимущественного заселения определенных колебательных состояний получать и исследовать структуру переходов в области нижних колебательных уровней. Тем не менее при использовании одночастотного излучения дискретно перестраиваемых ИК-лазеров редко удается реализовать условия для резонансного возбуждения высоколежащих колебательных уровней. Поэтому, во-первых, не достигается высокая эффективность возбуждения (мало молекул возбуждается) и, во-вторых, возбужденные молекулы распределяются по многим уровням. В связи с этим особый интерес представляет метод [49, 112] резонансного МФВ молекул, находящихся в высоколежащих колебательных состояниях, путем одновременного воздействия фотонами разных частот, суммарная энергия которых удовлетворяет условию многофотонного резонанса [150]:

$$\omega_{\text{res}} = \sum_i^n \omega_i, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (4.7)$$

Этот метод по своей сути существенно отличается от метода двухчастотного [68, 69] или многочастотного [111, 151] возбуждения молекул задержанными во времени импульсами. При одновременном воздействии импульсами оказываются задействованными совершенно другие каналы возбуждения по сравнению со случаем возбуждения молекул последовательностью импульсов. Метод одновременного воздействия импульсами позволяет даже с помощью дискретно перестраиваемых ИК-лазеров легко реализовать условия резонансного возбуждения высоколежащих колебательных состояний и изучать многофотонные переходы в системе нижних колебательных уровней [49, 112].

Рассмотрим этот метод более подробно на примере резонансного возбуждения высоколежащих колебательных состояний молекулы  $SF_6$  [49]. В экспериментах [49] использовались два или три  $CO_2$ -лазера, импульсы которых синхронизовались во времени с точностью  $\pm 50 \text{ нс}$ . Молекулы  $SF_6$ , охлажденные в импульсной струе ( $T_{\text{rot}} \approx 20 \text{ К}$ ,  $T_{\text{vib}} \leq 160 \text{ К}$ ), возбуждались на расстоянии 6 см от сопла. Лазерные лучи совмещались в пространстве и пересекали молекулярный пучок в перпендикулярном оси пучка направлении. В экспериментах измерялась энергия, поглощенная молекулами  $SF_6$  из



**Рис. 6.** (а) Спектральные зависимости поглощенной молекулами SF<sub>6</sub> энергии от частоты поля  $\omega_2$  при двухчастотном возбуждении в случае одновременного,  $\tau_{\text{del}} \leq 50 \text{ нс}$  (кривая 1), и последовательного,  $\tau_{\text{del}} = 1 \pm 0,05 \text{ мкс}$  (кривая 2), воздействия импульсами при плотности энергии возбуждения  $\Phi_1 = 0,07 \text{ Дж см}^{-2}$ ,  $\Phi_2 = 0,6 \text{ Дж см}^{-2}$  и фиксированной частоте  $\omega_1 = 947,74 \text{ см}^{-1}$  (линия 10P(16) CO<sub>2</sub>-лазера); кривая 3 — спектр МФП SF<sub>6</sub> в одночастотном поле [26]; кривая 4 — СЛП при  $T \approx 55 \text{ К}$  [24]. (б) Схема трехчастотного возбуждения состояния F<sub>1</sub>3v<sub>3</sub> молекулы SF<sub>6</sub>. (в) Зависимости поглощенной молекулами SF<sub>6</sub> энергии от времени задержки между двумя предварительно синхронизованными импульсами (P(12)+P(44)) и третьим импульсом (P(6)), при плотности энергии на линиях P(6), P(12), P(44) — 0,6, 0,2, 0,5 Дж см<sup>-2</sup> соответственно. (Из работы [49].)

лазерных импульсов в режиме многофотонного (совпадения во времени всех возбуждающих импульсов), а также последовательного двух- или трехчастотного возбуждения, когда между импульсами устанавливалась задержка на  $1 \pm 0,05 \text{ мкс}$ . Для сравнения измерялось также поглощение при одночастотном возбуждении молекул.

Результаты представлены на рис. 6. На рисунке 6а показаны спектральные зависимости энергии, поглощенной молекулами SF<sub>6</sub>, от частоты поля  $\omega_2$  в случае одновременного воздействия двумя импульсами с частотами  $\omega_1 = 947,74 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_2$  ( $\tau_{\text{del}} \leq 50 \text{ нс}$ , кривая 1), а также в режиме "обычного" двухчастотного возбуждения этими же импульсами ( $\tau_{\text{del}} \approx 1 \text{ мкс}$ , кривая 2). Видно, что при одновременном воздействии двух импульсов с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$  поглощенная энергия значительно выше, чем в случае обычного двухчастотного возбуждения. Эффективность одновременного возбуждения импульсами особенно высока по сравнению с эффективностью возбуждения последовательностью импульсов в случае, когда частоты излучений лазеров не совпадают с частотами СЛП молекул. Например, когда частота  $\omega_1$  отстраивалась на 7–8  $\text{см}^{-1}$  в коротковолновую сторону, а частота  $\omega_2$  — на 10–12  $\text{см}^{-1}$  в длинноволновую сторону от СЛП, поглощенная энергия при одновременном воздействии импульсов была в 3–8 раз больше, чем при последовательном двухчастотном возбуждении молекул на тех же частотах.

Рисунки 6б и 6в демонстрируют возможности указанной методики для резонансного МФВ высоколежащих колебательных состояний. На рисунке 6б показана схема трехфотонного возбуждения состояния F<sub>1</sub> уровня 3v<sub>3</sub> SF<sub>6</sub> импульсами с тремя различными частотами, ни одна из которых в отдельности, а также попарно не находятся в резонансе с низколежащими переходами молекулы, но их сумма удовлетворяет условию многофотонного резонанса:  $\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 = \omega(3v_3(F_1))$ . Схема комбинации частот на рис. 6б соответствует наименьшим отстройкам каждой из них или из суммы от промежуточных уровней молекулы SF<sub>6</sub>. Наименьшие отстройки исполь-

зуемых частот от промежуточных уровней составляют 3 и 11  $\text{см}^{-1}$ . Отстройка суммарной частоты  $\omega_1 + \omega_2 + \omega_3$  от частоты трехфотонного резонанса составляет примерно 0,35  $\text{см}^{-1}$  [148]. На рисунке 6в показана зависимость энергии, поглощенной молекулами SF<sub>6</sub>, от времени задержки между двумя предварительно синхронизованными импульсами на линиях P(44) и P(12) лазеров и третьим импульсом на линии P(6). Наблюдается значительное увеличение поглощенной энергии при совпадении во времени всех трех импульсов, что связано с трехфотонным заселением состояния 3v<sub>3</sub>(F<sub>1</sub>) и, возможно, дальнейшим возбуждением молекул до более высоких уровней. По оценкам [49] при этом возбуждалось не менее 10–12 % молекул. Подобная картина наблюдалась нами при задержке любого из трех импульсов.

Аналогично, двумя импульсами на частотах линий P(4)+P(34) и P(6)+P(32) нами возбуждался двухфотонный резонанс A<sub>1g</sub>2v<sub>3</sub> (1888,8  $\text{см}^{-1}$ ) с переводом в это состояние около 35 % молекул при значениях плотности энергии  $\approx 0,5 \text{ Дж см}^{-2}$ . Отметим, что аналогичная методика бигармонического ИК-возбуждения молекул применялась в [112] при использовании в качестве одной из двух частот частоты излучения плавно перестраиваемого CO<sub>2</sub>-лазера высокого давления. Наблюдалось эффективное заселение состояний A<sub>1g</sub>2v<sub>3</sub> SF<sub>6</sub> и 2v<sub>3</sub> OsO<sub>4</sub> при возбуждении молекул в смеси с носителями в газодинамически охлажденной струе. Последующая диссоциация возбужденных молекул SF<sub>6</sub> и OsO<sub>4</sub> в [112] осуществлялась задержанным на 2 мкс излучением третьего импульса CO<sub>2</sub>-лазера. Заселение высоколежащих уровней определялось по выходу диссоциации молекул путем измерения интенсивности HF\*-люминесценции при возбуждении SF<sub>6</sub> и видимой люминесценции при возбуждении OsO<sub>4</sub>.

Таким образом, приведенные результаты показывают, что данный метод позволяет более эффективно и избирательно, чем при последовательном двухчастотном возбуждении, заселять высоколежащие колебательные состояния молекул, формировать более узкие ко-

лебательные распределения возбужденных молекул и полнее использовать возможности дискретно перестраиваемых ИК-лазеров для селективного возбуждения молекул. Эти результаты также показывают, что многофотонные переходы в системе нижних колебательных уровней играют существенную роль при возбуждении молекул в бесстолкновительных условиях газодинамически охлажденного молекулярного пучка. Отметим, что рассмотренную здесь многочастотную методику резонансного возбуждения высоких колебательных уровней можно рассматривать как один из путей одновременного увеличения эффективности и селективности процессов ИКМФВ и ИКМФД. Этот метод представляется особенно интересным в связи с тем, что при возбуждении молекул одночастотным излучением даже в полях с малой интенсивностью ( $\leq 10^4 - 10^5$  Вт см<sup>-2</sup>) спектры МФП являются сравнительно широкими, в том числе и в случае возбуждения молекул в газодинамически охлажденных струях и потоках (см. разделы 4.7 и 5).

#### 4.7. Многофотонное поглощение SF<sub>6</sub> в газодинамическом потоке с Ar

В случае молекул, содержащих тяжелые элементы (например U, W, Os), даже при низких температурах спектры ИК-поглощения молекул разного изотопного состава перекрываются. Высокую селективность возбуждения можно получить, лишь когда в результате охлаждения газа в спектрах линейного и (или) многофотонного поглощения появляется выраженная структура. При этом для возбуждения молекул необходимо использовать, чтобы уменьшить динамическое полевое уширение переходов, поля с умеренной плотностью энергии. В процессе возбуждения молекул важно знать абсолютную величину поглощенной энергии и значение сечения поглощения, а также зависимость этих величин от плотности энергии. В газовых потоках, как будет показано в разделе 4.7.1, имеется довольно большой разрыв между колебательной и вращательной температурами молекул, что приводит к формированию структуры в спектрах МФП, отличающейся от структуры таких спектров при комнатной температуре, а также в импульсных пучках. Поэтому изучение ИКМФП молекул в газодинамически охлажденных молекулярных потоках представляется весьма важным и актуальным. Такие исследования были выполнены в работах [33, 34] на крупномасштабной установке с молекулярным потоком SF<sub>6</sub>/Ar. Молекула SF<sub>6</sub> была выбрана в связи с тем, что она является классическим объектом с точки зрения ИКМФВ и моделью для UF<sub>6</sub> с точки зрения структуры и спектроскопии.

**4.7.1. Эксперимент и метод.** Многофотонное поглощение SF<sub>6</sub> в потоке с аргоном исследовалось при умеренных значениях плотности энергии возбуждения — от  $\approx 0,1$  до  $\approx 100$  мДж см<sup>-2</sup>, которые наиболее интересны для двухступенчатой (ИК-ИК, ИК-УФ) изотопически-селективной диссоциации молекул. Измерения проводились с гауссовым лазерным пучком, что позволило получить также функциональные зависимости поглощенной энергии  $\langle n \rangle$  (в квантах на молекулу) и сечения поглощения  $\sigma$  от локальной плотности энергии. Молекулы охлаждались при истечении из щелевого сопла (типа Лаваля) с длиной щели 50 см. Эксперименты проводились со смесью SF<sub>6</sub>/Ar при соотношении давлений 1/100. Сум-

марное давление газа над соплом могло изменяться и составляло 0,1 атм или 0,15 атм. Молекулы возбуждались на расстоянии  $\approx 3,5$  см от выхода из сопла. Давление газа и концентрация молекул SF<sub>6</sub> в зоне возбуждения составляли  $p \approx 1,12$  и  $2,15$  торр,  $N \approx 1,85 \times 10^{15}$  и  $3,8 \times 10^{15}$  см<sup>-3</sup> при давлении над соплом  $p_{noz} = 0,1$  и  $0,15$  атм соответственно. Концентрация молекул определялась из соотношения  $N = p/kT$ , где  $p$  — давление газа,  $T$  — поступательная температура газа в потоке. Колебательная  $T_{vib}$  и вращательная  $T_{rot}$  температуры молекул SF<sub>6</sub> в потоке вычислялись [152] из СЛП колебания  $\nu_3$  молекул SF<sub>6</sub> в потоке, полученных с помощью ИК-фурье-спектрометра, и имели значения:  $T_{vib} \approx 230$  К,  $T_{rot} \approx 60$  К при  $p_{noz} = 0,1$  атм и  $T_{vib} \approx 220$  К,  $T_{rot} \approx 55$  К при  $p_{noz} = 0,15$  атм. Средняя скорость потока в области возбуждения равнялась примерно  $450$  м с<sup>-1</sup>.

Молекулы возбуждались излучением ТЕА-CO<sub>2</sub>-лазера (transversely-excited atmospheric-pressure CO<sub>2</sub>-laser). С помощью диафрагмы, внесенной в резонатор лазера, выделялась одна поперечная TEM<sub>00</sub>-мода. Энергия импульса составляла до 30 мДж. Импульс генерации состоял из пика длительностью по полувысоте примерно 100 нс и хвостовой части длительностью около 1,5 мкс, в которой содержалось примерно 60 % энергии. Поперечное распределение плотности энергии по сечению лазерного пучка, полученное путем сканирования пучка во взаимно перпендикулярных направлениях измерителем энергии, перед которым устанавливалась щель шириной 0,1 мм, хорошо аппроксимировалось гауссовым распределением.

Лазерное излучение пересекало поток в перпендикулярном движению молекул направлении и отражалось обратно под небольшим углом ( $\approx 3^\circ$ ). Таким образом, общая длина поглощающего слоя составляла  $l = 100$  см. Измерялись значения падающей  $E_{in}$  и прошедшей через поток  $E_{out}$  энергии лазерного импульса. Энергия измерялась как с потоком SF<sub>6</sub>/Ar, так и без него. Для ввода лазерного излучения в поток использовались окна из ZnSe с антиотражающим покрытием. Измерители энергии и регистрирующая система имели линейный отклик в широком диапазоне — от  $\approx 10$  мкДж до  $\approx 100$  мДж. Сигналы с детекторов усреднялись по 30 импульсам. Лазер работал с частотой около 3 Гц. Поглощенная энергия  $E_{ab}$  определялась из значений прошедшей энергии, измеряемых без потока и с потоком SF<sub>6</sub>/Ar. В большинстве случаев поглощенная энергия не превышала  $\approx 25$  % от падающей энергии, поэтому изменение ее плотности вдоль оси пучка было незначительным, но, тем не менее, учитывалось при вычислении поглощенной энергии и сечения поглощения.

Поглощенная энергия выражалась в квантах на молекулу и определялась как

$$\langle n \rangle = \frac{E_{ab}}{\hbar\omega NV}, \quad (4.8)$$

где  $\hbar\omega$  — энергия лазерного фотона,  $N$  — концентрация молекул SF<sub>6</sub> в области возбуждения и  $V$  — облучаемый объем,  $V = Sl$ ,  $S = \pi a^2 = 0,23$  см<sup>2</sup>,  $S$  — сечение лазерного пучка,  $a$  — радиус гауссова пучка, на котором интенсивность падает в  $e^2$  раз,  $l = 100$  см — длина области взаимодействия. Плотность энергии определялась как  $\Phi_{av} = (E_{in} + E_{out})/2\pi a^2$ , что соответствует усредненной по длине области взаимодействия и сечению гауссова пучка плотности энергии.

В работах [33, 34] получены зависимости  $\langle n \rangle(\Phi_{av})$  для ряда линий излучения  $\text{CO}_2$ -лазера, совпадающих со спектром поглощения колебания  $\nu_3$  молекулы. Из зависимостей  $\langle n \rangle(\Phi_{av})$  были получены зависимости эффективного сечения поглощения  $\sigma(\Phi_{av})$  от усредненной по объему области взаимодействия плотности энергии. Для этого использовалось принятое определение (4.1):  $\sigma = -\ln(T)/NI$ , где  $T = E_{out}^{gas}/E_{out}^0$  — отношение значений энергии, прошедшей с потоком  $\text{SF}_6/\text{Ar}$  и без потока. Если поглощение мало, то, как обычно можно получить [27]:

$$\langle n \rangle = \sigma \Phi_{av}, \text{ или } \sigma = \frac{\langle n \rangle}{\Phi_{av}}. \quad (4.9)$$

Таким образом, значения  $\langle n \rangle$  и  $\sigma$  представляют собой усредненные по объему области взаимодействия величины и могут довольно сильно отличаться от значений  $\langle n \rangle$  и  $\sigma$ , характерных для случая пространственно-одномерного по интенсивности (плотности энергии) лазерного пучка. Поэтому для более корректной интерпретации экспериментальных данных и сравнения их с результатами других экспериментов необходимо иметь экспериментальные зависимости  $\langle n \rangle$  и  $\sigma$  от локальной плотности энергии.

**4.7.2. Зависимости поглощенной энергии от плотности энергии возбуждения.** В результате исследований [33, 34] установлено, что вплоть до  $\Phi_{av} \approx 10$  мДж см<sup>-2</sup> характер зависимостей  $\langle n \rangle(\Phi_{av})$  при возбуждении молекул на частоте линий P(14)–P(20) примерно одинаков: они имеют в логарифмической шкале наклон  $\approx 0,75$ , т.е.  $\langle n \rangle \sim \Phi_{av}^{0,75}$ . В области  $\Phi_{av} \geq 50$  мДж см<sup>-2</sup> эти зависимости становятся более крутыми, особенно зависимости  $\langle n \rangle$  от локальной плотности энергии. Полученные в работах [33, 34] зависимости хорошо согласуются с результатами по МФП  $\text{SF}_6$  в кювете при комнатной температуре [104], а также при  $T \approx 150$  К [123] при давлениях  $p \geq 0,1$  торр, когда на МФП оказывают влияние столкновения. Для молекул  $\text{SF}_6$  при комнатной температуре  $\tau_{rot} \approx 36$  нс торр и 32 нс торр для основного и первого возбужденного состояний соответственно [153, 154]. В рассматриваемом случае время вращательной релаксации  $\tau_{rot}$ , очевидно, в два-три раза больше из-за низкой температуры молекул ( $T_{tr} \approx 60$  К). Тем не менее при давлении в области возбуждения  $\approx 20$  мторр для  $\text{SF}_6$  и  $\approx 2$  торр для  $\text{Ar}$  вращательная релаксация  $\text{SF}_6$  в течение времени возбуждающего лазерного импульса ( $\approx 1,5$  мкс) в какой-то мере присутствовала [104]. Заметим, что примерно такие же наклоны зависимостей при  $\Phi_{av} \leq 0,1$  Дж см<sup>-2</sup> наблюдались в [27] при возбуждении  $\text{SF}_6$  в молекулярном пучке.

**4.7.3. Спектры МФП  $\text{SF}_6$  в потоке с  $\text{Ar}$ .** Как отмечалось в начале раздела 4.7, в рассматриваемых экспериментах имелся большой разрыв между колебательной и вращательной температурами молекул ( $T_{vib} \approx 230$  К,  $T_{rot} \approx 60$  К). Следовательно, экспериментальные условия отличались от таковых в случаях возбуждения  $\text{SF}_6$  как в кювете при  $T_{vib} = T_{rot} \approx 140$ – $150$  К [119–121, 124], так и в импульсных молекулярных пучках [26, 27]. Около 85 % молекул при  $T_{vib} = T_{rot} \approx 150$  К находится в основном колебательном состоянии [127] и, как следствие, "горячие полосы" сильно подавлены. Однако вращательное распределение молекул еще довольно широкое. В экспериментах с молекулярными пучками  $\text{SF}_6$  [26, 27]

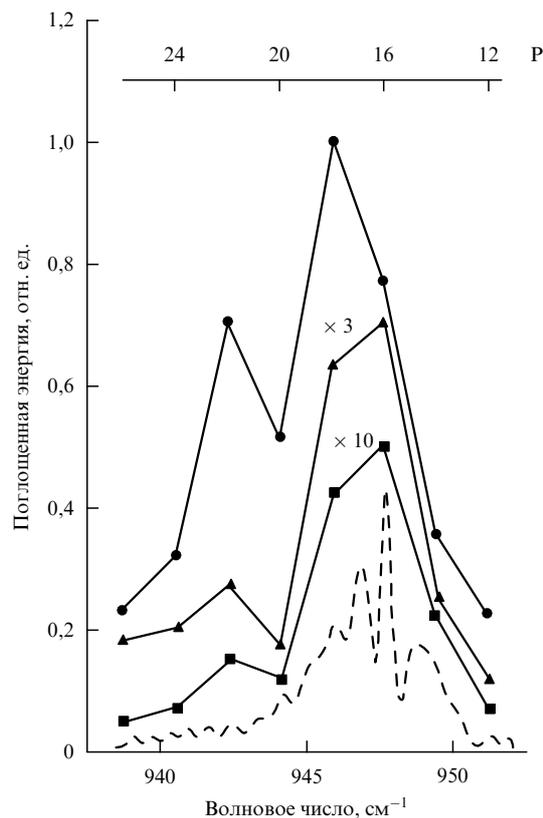


Рис. 7. Частотные зависимости поглощенной энергии в потоке  $\text{SF}_6/\text{Ar}$  (спектры МФП  $\text{SF}_6$ ) при плотности энергии возбуждающего излучения: 1 мДж см<sup>-2</sup> — ■, 10 мДж см<sup>-2</sup> — ▲, 80 мДж см<sup>-2</sup> — ●. Штриховая кривая — СЛП  $\text{SF}_6$  в потоке с  $\text{Ar}$  при  $T_{vib} \approx 230$  К и  $T_{rot} \approx 60$  К [152]. В верхней части рисунка показано положение линий  $\text{CO}_2$ -лазера. (Из работ [33, 34].)

были получены температуры  $T_{vib} \leq 150$  К и  $T_{rot} \leq 40$  К. При таких температурах как колебательное, так и вращательное распределение молекул обычно являются довольно узкими. В рассматриваемых экспериментах вращательное распределение узкое, а колебательное — сравнительно широкое. Так, около 50 % молекул при  $T_{vib} \approx 230$  К распределено по низколежащим возбужденным колебательным состояниям ( $\nu_6, \nu_5, 2\nu_6, \nu_4, \dots$ ) [127]. Это приводит к появлению довольно интенсивных "горячих полос" в СЛП (рис. 7) и, естественно, должно отразиться на формировании структуры спектров МФП.

На рисунке 7 приведены частотные зависимости поглощенной энергии (спектры МФП  $\text{SF}_6$ ) при трех различных значениях плотности энергии возбуждающего излучения. Чтобы лучше проследить эволюцию спектров с ростом плотности энергии, они при значениях 1 мДж см<sup>-2</sup> и 10 мДж см<sup>-2</sup> представлены в увеличенном масштабе по оси ординат, а поглощение приведено в относительных единицах. Абсолютная величина поглощенной энергии в максимуме спектра МФП при 80 мДж см<sup>-2</sup> составляет около 1 кванта на молекулу [33]. Для сравнения на рисунке приведен спектр линейного поглощения  $\text{SF}_6$  при  $T_{vib} \approx 230$  К и  $T_{rot} \approx 60$  К в аналогичном потоке  $\text{SF}_6/\text{Ar}$  (при сопле с длиной щели 12 см), полученный [152] с помощью ИК-фурье-спектрометра. Отметим две характерные особенности спектров МФП: 1) смещение основного максимума с линии P(16) лазера на линию P(18) по мере увеличения плотности энергии; 2) наличие второго максимума на линии P(22). В

работе [47], в которой были реализованы примерно аналогичные температурные условия в молекулярном пучке  $\text{SF}_6$  (см. раздел 4.4), в спектре МФП наблюдался единственный максимум на линии P(18), в то время как в случае охлажденных молекул  $\text{SF}_6$  [26, 27, 119, 124] максимум наблюдался на линии P(16). Смещение максимума спектра МФП с линии P(16) на P(18) связано [47] с довольно большим вкладом в поглощение молекул, находящихся в низколежащих колебательных состояниях ( $\nu_6$ ,  $\nu_5$ ,  $2\nu_6$ ,  $\nu_4$  и др.), заметно заселенных при  $T_{\text{vib}} \approx 230$  К. Максимум на линии P(22), возможно, связан с переходом на уровень  $(300)F_{1u}$  из основного колебательного состояния, обусловленным трехфотонным резонансом на частоте  $942,5 \text{ см}^{-1}$  [155], и(или) с переходами, вызванными многофотонным резонансом, из нижележащих возбужденных колебательных состояний. Отметим, что в цитируемой выше работе [47] выраженной структуры в спектрах МФП не наблюдалось из-за довольно высокой плотности энергии возбуждения ( $\geq 0,5 \text{ Дж см}^{-2}$ ) (см. также раздел 4.5).

Таким образом, в рассмотренных работах [33, 34] изучено ИКМФП молекул  $\text{SF}_6$ , охлажденных до  $T_{\text{vib}} \approx 230$  К и  $T_{\text{rot}} \approx 60$  К, в потоке с аргоном при значениях плотности энергии в диапазоне  $\approx 0,1$ – $100 \text{ мДж см}^{-2}$ . Получены зависимости поглощенной энергии ( $\langle n \rangle$ ) и сечения поглощения  $\sigma$  как от усредненной по объему области взаимодействия, так и от локальной плотности энергии возбуждающего импульса. Показано, что нелинейный (многофотонный) характер взаимодействия молекул с ИК-полем более отчетливо проявляется в зависимостях  $\langle n \rangle$  и  $\sigma$  от локальной плотности энергии. Получены спектры МФП  $\text{SF}_6$  в условиях большой разницы колебательной и вращательной температур молекул при малых значениях плотности энергии возбуждения. Обнаружена структура в спектрах МФП, которая обусловлена довольно высокой колебательной температурой молекул и многофотонным характером возбуждения в области нижних уровней.

Следует отметить также работу [156], в которой изучалось многофотонное поглощение  $\text{UF}_6$  в импульсном потоке с  $\text{CH}_4$  и  $\text{Ar}$  при молярном соотношении газов 0,5, 2,5 и 97% соответственно. Длительность импульса молекулярного потока составляла около 10 мс, ширина — 50 см. Исследовалось поглощение молекул в области колебания  $\nu_3$   $^{238}\text{UF}_6$  ( $\approx 627,7 \text{ см}^{-1}$  [157]). Молекулы возбуждались излучением рамановского лазера, имеющего длину волны генерации в диапазоне 16 мкм. Действие этого лазера основано на рамановском рассеянии излучения  $\text{CO}_2$ -лазера в параводороде [158, 159]. Длительность импульса лазера составляла 50 нс (по полувысоте). Лазерное излучение пересекало молекулярный поток в одном направлении. В зоне возбуждения молекул парциальное давление и температура  $\text{UF}_6$  составляли соответственно 0,045 торр и 90 К при суммарном давлении газа около 9 торр. Исследовалась зависимость сечения поглощения от плотности энергии возбуждающего излучения в диапазоне плотности энергии от 50–500 мДж  $\text{см}^{-2}$ . Показано, что на частоте  $627,8 \text{ см}^{-1}$ , на которой наблюдалось максимальное поглощение, сечение поглощения в исследуемом диапазоне пропорционально плотности энергии в степени  $-1/3$ , т.е.  $\sigma \sim \Phi^{-1/3}$ . Максимальное поглощение соответствовало примерно значению 1,4 кванта на молекулу при плотности энергии 0,2 Дж  $\text{см}^{-2}$ . Следует отметить, что такая зависимость

сечения поглощения от плотности энергии наблюдалась во многих работах при возбуждении ряда других молекул в столкновительных условиях (см., например, ссылки в рассматриваемой работе [156], а также работу [122]). Подобная зависимость  $\sigma(\Phi)$  (в диапазоне 0,1–50 мДж  $\text{см}^{-2}$ ) наблюдалась и нами в случае возбуждения  $\text{SF}_6$  в потоке с  $\text{Ar}$  [33] (см. выше). Такие зависимости характерны для нелинейного поглощения "средних" молекул в сильном ИК-поле при умеренных плотностях энергии возбуждения [27, 122, 123].

## 5. Диодная спектроскопия динамики возбуждения молекул

Как отмечалось в разделе 4.3.2, экспериментально полученные спектры МФП  $\text{SF}_6$ , в случае возбуждения молекул в бесстолкновительных условиях молекулярного пучка, не соответствует результатам модельных расчетов. Задачу количественного описания процесса МФВ молекул в области нижних колебательных уровней можно было бы считать решенной, если бы существовала теоретическая модель (включающая спектроскопическое описание молекулы и ее взаимодействия с лазерным полем), результаты которой разумным образом совпадали бы с экспериментальными данными. При сравнении результатов расчета и эксперимента представляют интерес такие характеристики процесса возбуждения, как населенности колебательных состояний; распределение молекул в заданном колебательном состоянии по вращательным уровням; доля непрореагировавших молекул и доля молекул, достигших области квазиконтинуума, а также зависимости этих характеристик от частоты и плотности энергии возбуждающего лазерного излучения.

Классическим объектом исследований процесса МФВ является молекула  $\text{SF}_6$ . Спектроскопические параметры моды  $\nu_3$  этой молекулы, резонансной с излучением  $\text{CO}_2$ -лазера, достаточно хорошо изучены [136]. В ряде работ по исследованию МФВ  $\text{SF}_6$  в области нижних колебательных уровней приведены экспериментальные результаты, допускающие количественное сравнение с теоретическими. Так, с помощью плавно перестраиваемого по частоте  $\text{CO}_2$ -лазера высокого давления получены спектры МФВ (МФП)  $\text{SF}_6$  в газодинамической струе при  $T \approx 30$  К [30]. В работе [160] с помощью зондирования моды  $\nu_1$  методом когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) исследовано распределение молекул  $\text{SF}_6$  по различным колебательным состояниям моды  $\nu_3$  после возбуждения импульсом  $\text{CO}_2$ -лазера и получены интегральные по вращательным, а также ангармонически расщепленным колебательным подуровням заселенности нескольких первых ( $\nu_3 = 0-3$ ) колебательных состояний возбуждаемой моды. В то же время для выяснения механизма прохождения молекулы при МФВ по нижним дискретным уровням наиболее важным является экспериментальное определение доли возбужденных молекул, находящихся на индивидуальных вращательных подуровнях основного колебательного состояния, и нахождение распределения молекул по вращательным подуровням возбуждаемых колебательных состояний. Именно такие исследования были проведены в работах [37, 51, 161–166], которые мы кратко рассмотрим в данном разделе. Эти исследования проводились с помощью метода двойного ИК-ИК-резонанса при использовании

в качестве источника зондирующего излучения импульсного перестраиваемого диодного лазера (ПДЛ).

Важными достоинствами зондирования с помощью импульсного ПДЛ являются высокая чувствительность к поглощению, позволяющая проводить измерения при сравнительно низкой концентрации молекул в газодинамической струе ( $N \leq 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ), высокое спектральное разрешение ( $\approx 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ ) и возможность получения спектра поглощения за один импульс. Ниже мы рассмотрим основные результаты этих исследований. Однако, прежде чем перейти непосредственно к изложению результатов, мы сначала, с целью более глубокого прояснения механизмов возбуждения молекул в области нижних уровней и связанных с ними трудностей, кратко рассмотрим модели, предложенные для объяснения ИКМФВ молекул.

### 5.1. Модели ИКМФВ молекул

Сразу же после первых экспериментов по бесстолкновительной диссоциации молекул ( $\text{SiF}_4$  [63],  $\text{BCl}_3$  [1],  $\text{SF}_6$  [2]) в поле импульса  $\text{CO}_2$ -лазера с интенсивностью  $10^8 - 10^9 \text{ Вт см}^{-2}$  было высказано предположение [1, 63], что ангармонизм колебаний в области нижних уровней преодолевается благодаря динамическому "уширению" линий поглощения резонансным ИК-излучением. Величина уширения, которая определяется амплитудой поля  $E$  и характерным дипольным моментом перехода  $\mu \approx 3 \times 10^{-19}$  (в единицах CGSE), при интенсивности поля  $I \approx 10^8 - 10^9 \text{ Вт см}^{-2}$  достигает значения  $\Delta\nu_R = \mu E / \hbar c \approx 2 - 5 \text{ см}^{-1}$ , что при константе ангармонизма порядка  $3 \text{ см}^{-1}$  является достаточным для компенсации ангармонической отстройки на нескольких нижних переходах. Однако вскоре после этого в работах [3, 167] на примере молекул  $\text{SF}_6$  и  $\text{OsO}_4$  было показано, что возбуждение высоколежащих колебательных состояний имеет место также в полях с интенсивностью  $10^6 - 10^7 \text{ Вт см}^{-2}$ , когда полевого уширения недостаточно для преодоления ангармонизма даже на переходе  $v = 1 \rightarrow v = 2$ .

Несколько позднее в теоретических работах [61, 62] была рассмотрена возможность многофотонных переходов в системе нижних колебательных уровней. Расчеты проводились в рамках модели одномерного ангармонического осциллятора, без учета реальной структуры спектра многоатомной молекулы. Из этих работ следовало, что многофотонные переходы возможны только при довольно высокой интенсивности ( $10^7 - 10^8 \text{ Вт см}^{-2}$ ) ИК-излучения.

Однако в экспериментах по двухчастотной ИК-диссоциации  $\text{SF}_6$  [68, 69] было показано, что возбуждение молекул до области квазиконтинуума происходит в полях со значительно меньшей интенсивностью, всего  $10^4 - 10^5 \text{ Вт см}^{-2}$ . Эти результаты заставили отказаться от существовавшей прежде трактовки преодоления ангармонизма колебаний как результата динамического уширения переходов, и тем самым стимулировали поиск и исследование других моделей для объяснения МФВ молекул в полях умеренной интенсивности. В частности, в работе [60] была предложена модель вращательной компенсации ангармонизма, которая хорошо объясняла возможность прохождения системы нижних колебательных уровней, но только для небольшой доли ( $\leq 1\%$ ) молекул, находящихся на определенных вращательных подуровнях. Впоследствии в экспериментах с молекулой

$\text{SF}_6$  было показано [168], что при значениях интенсивности  $10^5 - 10^6 \text{ Вт см}^{-2}$  возбуждается большая доля молекул, практически независимо от исходного вращательного состояния. Из результатов работ [68, 69, 168] следовало, что модели, претендующие на правильное описание поведения молекул в области нижних колебательных уровней, должны не только предсказывать возможность возбуждения молекул в полях умеренной интенсивности, но и объяснять участие в этом процессе одновременно большой доли молекул.

Этим требованиям удовлетворяли две модели, предложенные в работах [169] и [170, 171]. Одна из них [169] основывалась на учете при возбуждении нижних уровней запрещенных переходов, происходящих с нарушением правила отбора  $\Delta R = 0$  [172] ( $\mathbf{R}$  — вращательная часть полного момента  $\mathbf{J} = \mathbf{R} + \mathbf{I}$ ,  $\mathbf{I}$  — колебательный момент, возникающий при возбуждении вырожденных колебаний). Следует, однако, отметить, что слабые переходы недостаточно изучены, поэтому проблематично использование расчетов на их основе для интерпретации экспериментальных результатов.

Другая модель [170, 171] была основана на учете ангармонического расщепления. В случае трижды вырожденных колебаний молекул типа сферического волчка ( $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{OsO}_4$  и др.) ангармонизм колебаний приводит не только к смещению уровней относительно их гармонического положения, но также к их расщеплению и образованию зон колебательных уровней (рис. 5а). Величина ангармонического расщепления возрастает с увеличением главного квантового числа, что способствует компенсации ангармонического сдвига и открывает много возможных путей для ступенчатых и многофотонных резонансов в системе нижних колебательных уровней. Расчеты [173], выполненные с учетом ангармонического расщепления, показали, что из-за наличия слабо отстроенных промежуточных уровней уже в полях с интенсивностью  $10^5 - 10^6 \text{ Вт см}^{-2}$  происходит насыщение двух- и трехфотонных переходов. В результате значительная доля молекул может быть возбуждена до высоколежащих колебательных состояний.

Для понимания механизма прохождения молекулой системы нижних колебательных уровней наиболее информативными являются спектры МФП (МФВ), измеряемые при умеренных значениях плотности энергии возбуждения, когда поглощение связано в основном с нижними переходами. В последующих экспериментах [125, 126] при использовании  $\text{CO}_2$ -лазера высокого давления с плавной перестройкой частоты удалось наблюдать острорезонансную структуру в спектрах МФП  $\text{SF}_6$ , а именно, пики двухфотонных резонансов. Несколько позднее подобная структура в спектрах МФП и МФД была обнаружена также при возбуждении  $\text{CF}_3\text{I}$  [42, 44] и ряда других молекул [142]. В экспериментах с охлажденными в сверхзвуковой струе молекулами ( $\text{SF}_6$  [26–28, 46],  $\text{CF}_3\text{I}$  [42, 44],  $\text{OsO}_4$  [111]) было показано (см. раздел 4.1), что зависимости поглощенной энергии  $E_{\text{аб}}$  от плотности энергии возбуждения в большинстве случаев имеют характерный для многофотонных переходов вид  $E_{\text{аб}} \sim \Phi^n$ , где  $n > 1$ . Тем самым было продемонстрировано, что, по крайней мере при определенных условиях, существенную роль при возбуждении молекул играют многофотонные переходы в системе нижних колебательных уровней. Экспериментально наблюдаемые спектральные зависимости поглощенной энергии или спектры МФП в ряде

случаев, как казалось, хорошо описываются теоретическими моделями, основанными на учете одно- и многофотонных переходов в системе нижних колебательных уровней (см., например, [143, 174–176]).

Вместе с тем существующие теоретические модели не могут объяснить высокую интенсивность наблюдаемых в эксперименте спектров МФП, т.е. большое среднее число поглощенных квантов излучения на одну молекулу при заданной интенсивности ИК-поля. Интенсивность расчетных спектров МФП обычно на несколько порядков меньше интенсивности спектров МФП, наблюдаемых в эксперименте. Существующие модели не могут объяснить также ряд других экспериментальных результатов по поглощению молекул в интенсивном ИК-поле. Некоторые из таких результатов будут представлены в разделе 5.5.

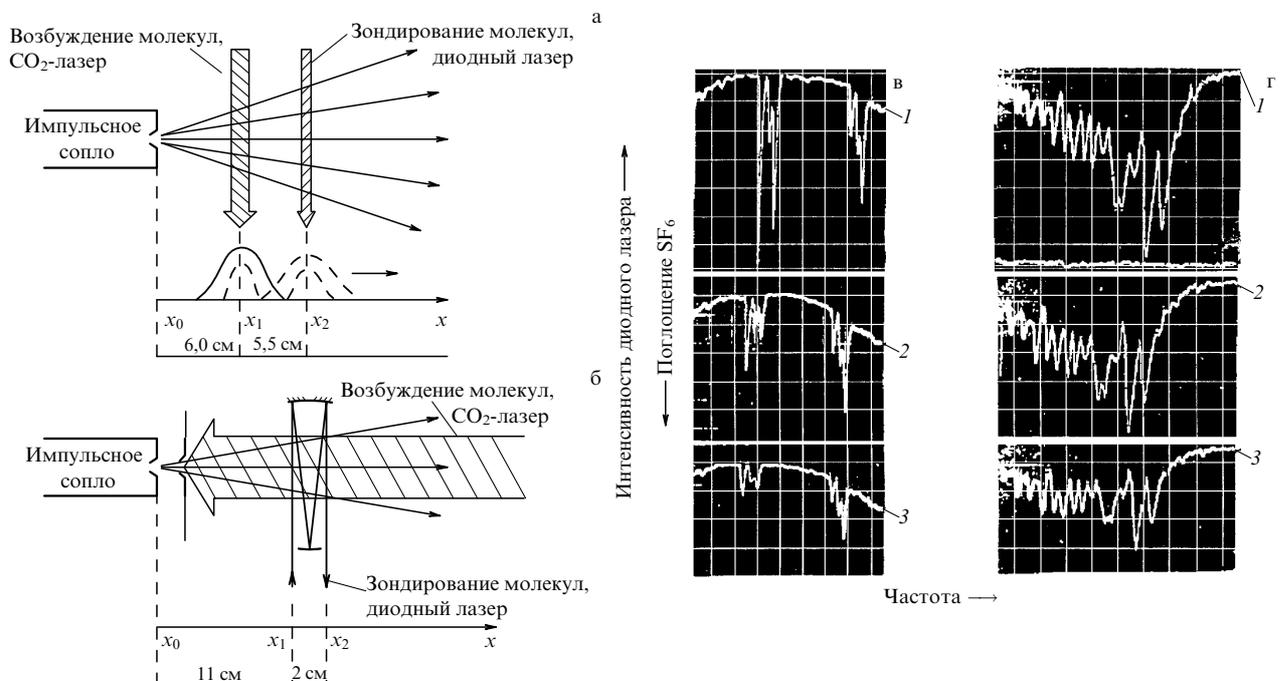
Из вышесказанного следует, что для полного описания процесса возбуждения молекул интенсивным ИК-лазерным излучением необходимы дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования. Результаты работ [37, 51, 161–166], которые рассматриваются в разделах 5.2 и 5.3, являются важным шагом в этом направлении.

## 5.2. Первые результаты

Первые результаты по исследованию опустошения индивидуальных вращательных подуровней основного колебательного состояния при возбуждении молекул интенсивным ИК-лазерным излучением были получены в [161, 162] на примере  $\text{SF}_6$ . В этих экспериментах молекулы  $\text{SF}_6$ , охлажденные в газодинамической струе, возбуждались импульсом  $\text{CO}_2$ -лазера. Лазерный импульс состоял из пика длительностью по полувысоте  $\approx 100$  нс и хвостовой

части длительностью около 0,6 мкс. Энергия импульса составляла около 2 Дж. Зондирование молекул производилось с помощью перестраиваемого по частоте диодного лазера. Газодинамическая струя формировалась импульсным соплом с диаметром отверстия 0,75 мм. Давление  $\text{SF}_6$  над соплом могло изменяться в диапазоне 1–5 атм.

В большинстве экспериментов использовалась схема возбуждения и зондирования молекул, геометрия которой представлена на рис. 8а. Возбуждение молекул производилось на расстоянии 6 см, а зондирование — на расстоянии 11,5 см от сопла. Возбуждающий и зондирующий лучи направлялись перпендикулярно оси струи. Апертура возбуждающего луча составляла  $\approx 12$  мм, а зондирующего —  $\approx 5$  мм. Колебательно-возбужденные импульсом  $\text{CO}_2$ -лазера молекулы зондировались диодным лазером при их пролете через зону зондирования. Время пролета молекул от зоны возбуждения до зоны зондирования равнялось приблизительно 120 мкс. Концентрация молекул в струе в зонах возбуждения и зондирования составляла соответственно  $N \leq (1,5-7,5) \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$  и  $N \leq (0,3-1,5) \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . С целью увеличения чувствительности регистрации поглощения молекулами излучения диодного лазера осуществлялась двухпроходная схема зондирования. Вращательная температура молекул  $\text{SF}_6$  в струе в зонах возбуждения и зондирования составляла  $T_{\text{rot}} \approx 18$  К. Она определялась по заселенности вращательных подуровней, которая измерялась по поглощению излучения диодного лазера молекулами  $\text{SF}_6$  на переходах  $\nu_3 = 0 \rightarrow \nu_3 = 1$  в Р-ветви [177]. В условиях эксперимента в течение времени задержки между моментами возбуждения и зондирования молекулы  $\text{SF}_6$  в струе испытывали



**Рис. 8.** (а, б) Схемы возбуждения и зондирования молекул в импульсной струе. Многопроходная зеркальная система на рис. б собрана по схеме Уайта на 28 проходов. Осциллограммы, показывающие линии поглощения  $\text{SF}_6$  — мультиплеты Р(10) и Р(9) (в) и Q-ветви (г) без возбуждения молекул в импульсной струе (осциллограммы 1) и при возбуждении с плотностью энергии 0,5 и 1,3 Дж  $\text{см}^{-2}$  (осциллограммы 2 и 3 соответственно). В верхней части рис. г (под осциллограммой 1) показан нулевой уровень, соответствующий 100% поглощения излучения диодного лазера. Частота излучения 947,74  $\text{см}^{-1}$  (линия Р(16)  $\text{CO}_2$ -лазера). Развертка 7,5 мкс или  $\approx 0,015 \text{ см}^{-1}$  на одно деление. Давление  $\text{SF}_6$  над соплом 5 атм. (Из работ [37, 161, 162].)

примерно одно газокинетическое столкновение, что могло привести к некоторому искажению вращательного распределения молекул, создаваемого импульсом CO<sub>2</sub>-лазера.

В ряде экспериментов нами использовалась также схема возбуждения и зондирования, аналогичная схеме, показанной на рис. 8б, но, как и в первом случае, с двумя проходами излучения диодного лазера. Луч CO<sub>2</sub>-лазера направлялся навстречу струе. Такая геометрия позволяла уменьшить время задержки между моментами возбуждения и зондирования до 5–10 мкс, а также реализовать столкновительные условия возбуждения молекул (на малых расстояниях от сопла) [162].

В экспериментах использовался импульсный диодный лазер на основе PbSnSe. Скорость перестройки частоты составляла  $(2-3) \times 10^{-3} \text{ см}^{-1} \text{ мкс}^{-1}$ . Зондирование в большинстве экспериментов производилось в области частот от 946,3 см<sup>-1</sup> до 948,2 см<sup>-1</sup>. Эта область при  $T_{\text{rot}} \approx 18 \text{ К}$  почти полностью перекрывала частотный диапазон Р- и Q-ветвей перехода молекулы  $v_3 = 0 \rightarrow v_3 = 1$ . Спектральное разрешение составляло  $\approx 0,003 \text{ см}^{-1}$ . Это позволяло разрешать отдельные вращательные компоненты мультиплетов в Р-ветви, соответствующих состояниям с  $J \leq 20$ , которые в основном и являлись заселенными при  $T_{\text{rot}} \approx 18 \text{ К}$ .

Осциллограммы, показывающие изменение поглощения (пропускания) SF<sub>6</sub> в области мультиплетов Р(10) и Р(9) и Q-ветви перехода  $v_3 = 1 \leftarrow v_3 = 0$  при воздействии импульсом CO<sub>2</sub>-лазера, приведены на рис. 8в, г. Из этих рисунков видно, что при возбуждении молекул происходит значительное просветление (уменьшение поглощения) SF<sub>6</sub>, вызванное уходом частиц из основного колебательного состояния (опустошением вращательных подуровней). Доля возбужденных из находившихся на индивидуальных вращательных подуровнях молекул  $f_J$  определялась на основе измерений просветления соответствующих линий.

В ходе этих экспериментов установлено [161, 162], что уже при малых значениях плотности энергии,  $\Phi \leq 0,02 \text{ Дж см}^{-2}$ , когда частота Раби  $\Delta v_R = \mu E / \hbar c \leq 0,04 \text{ см}^{-1}$  и ширина линии излучения лазера  $\Delta v_L \leq 0,015 \text{ см}^{-1}$  [178, 179] не превышают разности частот между соседними мультиплетами в Р-ветви, с лазерным излучением взаимодействуют все заселенные при  $T_{\text{rot}} \approx 18 \text{ К}$  вращательные состояния, независимо от величины отстройки частоты возбуждающего излучения относительно частот линий поглощения Р-ветви перехода  $v_3 = 1 \leftarrow v_3 = 0$  молекулы SF<sub>6</sub>. При накачке SF<sub>6</sub> на линии 10Р(16) CO<sub>2</sub>-лазера (947,74 см<sup>-1</sup>) эти отстройки составляют  $\Delta v \approx 0,05 \text{ см}^{-1}$  для мультиплета Р(5) и  $\Delta v \approx 0,7 \text{ см}^{-1}$  для мультиплета Р(16) SF<sub>6</sub>. Аналогичные результаты по опустошению многих вращательных состояний наблюдались нами и в случае, когда время задержки между моментами возбуждения и зондирования находилось в диапазоне от 5 до 10 мкс (встречная геометрия возбуждения, рис. 8б). При плотности энергии  $\Phi \leq 0,5 \text{ Дж см}^{-2}$  сильнее опустошаются вращательные подуровни с меньшей отстройкой от частоты возбуждающего импульса, в то время как при  $\Phi \geq 1,3 \text{ Дж см}^{-2} f_J$  практически не зависит от  $J$ .

При сравнительно высоких значениях плотности энергии,  $\Phi = 0,5-1,3 \text{ Дж см}^{-2}$ , взаимодействие всех вращательных состояний наблюдалось также и при возбуждении молекул SF<sub>6</sub> на частотах линий Р(12),

Р(20), Р(24) и Р(28) CO<sub>2</sub>-лазера [161, 162], которые сильно (от 3 до 11 см<sup>-1</sup>) отстроены от СЛП SF<sub>6</sub>, имеющего при  $T_{\text{rot}} \approx 18 \text{ К}$  ширину не более 2 см<sup>-1</sup>.

В экспериментах исследовалось также влияние столкновений на опустошение вращательных подуровней [162]. Столкновительные условия были реализованы в соосной геометрии (рис. 8б). Молекулы возбуждались в зоне столкновений на выходе из сопла. В столкновительных условиях возбуждения опустошение основного колебательного состояния происходит гораздо эффективнее. Например, при накачке SF<sub>6</sub> на линии 10Р(16) CO<sub>2</sub>-лазера  $f_J$  при  $\Phi \approx 0,1 \text{ Дж см}^{-2}$  в столкновительных условиях возбуждения была в 7–9 раз больше, чем в бесстолкновительных условиях, причем все вращательные состояния опустошались практически одинаково,  $f_J \approx 0,75$  для всех  $J$ , что объясняется влиянием вращательной релаксации и колебательно-колебательного обмена [162].

Таким образом, в работах [161, 162] впервые наблюдалось опустошение индивидуальных вращательных состояний молекул (на примере SF<sub>6</sub>) при ИКМФВ и была измерена доля возбужденных из находившихся на каждом вращательном подуровне молекул. Показано, что эффективное опустошение вращательных состояний основного уровня происходит также при значительной (8–11 см<sup>-1</sup>) отстройке частоты возбуждающего импульса от СЛП SF<sub>6</sub>. Установлено, что в столкновительных условиях возбуждения основной колебательный уровень SF<sub>6</sub> опустошается значительно эффективнее, чем в бесстолкновительном режиме.

### 5.3. Бесстолкновительное возбуждение SF<sub>6</sub> и NH<sub>3</sub> импульсом CO<sub>2</sub>-лазера

Более детальные исследования динамики возбуждения молекул, находящихся в индивидуальных вращательных состояниях основного колебательного уровня, при накачке интенсивным ИК-лазерным импульсом выполнены в работах [37, 51, 163–166] на примере SF<sub>6</sub>, <sup>14</sup>NH<sub>3</sub> и <sup>15</sup>NH<sub>3</sub>. Использовалась экспериментальная техника, в основном аналогичная описанной в разделе 5.2, но имелись и существенные различия, поэтому здесь мы более подробно опишем эксперимент и метод.

**5.3.1. Эксперимент.** Для формирования импульсной газодинамической струи, в отличие от ранних экспериментов [161, 162], нами использовалось сопло с щелевым отверстием (2 × 0,2 мм<sup>2</sup>). Изменяя давление газа над соплом от 0,1 до 0,5 атм, мы могли варьировать концентрацию молекул в зоне возбуждения и зондирования в диапазоне  $\approx (0,35-1,75) \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Охлажденные молекулы возбуждались не имеющим хвостовой части импульсом CO<sub>2</sub>-лазера. Длительность импульса составляла  $\approx 100 \text{ нс}$  (по полувысоте), энергия — около 1 Дж. Интенсивность возбуждающего излучения изменялась с помощью плоскопараллельных пластин из CaF<sub>2</sub>, ослабляющих излучение. Плотность энергии возбуждения варьировалась в широких пределах — от 10<sup>-6</sup> до 0,4 Дж см<sup>-2</sup>.

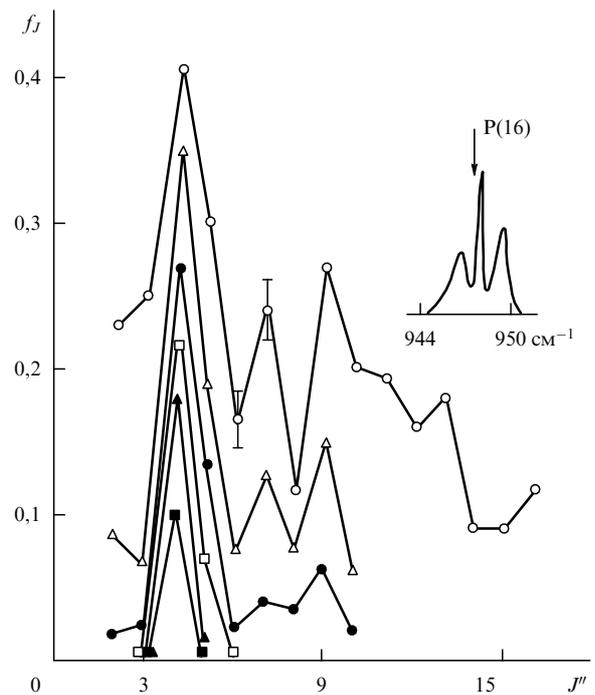
Для зондирования использовался ПДЛ на основе Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se, с областью генерации 900–1000 см<sup>-1</sup>. Лазер работал в импульсно-периодическом режиме. Спектральное разрешение, которое определялось скоростью перестройки частоты ПДЛ  $dv/dt = (1-3) \times 10^{-3} \text{ см}^{-1} \text{ мкс}^{-1}$  и быстрым действием системы регистрации, составляло  $1 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ . Регистрация излучения

диодного лазера осуществлялась с помощью фотосопро- тивления на основе HgCdTe. Временное разрешение ИК- детектора составляло около 500 нс. Сигнал с детектора усиливался и подавался на запоминающий осциллограф или быстродействующий аналогово-цифровой преобразователь, соединенный с микроЭВМ. Спектр молекул в струе регистрировался за один импульс с отношением сигнала к шуму не менее 100. Для уменьшения ошибок, связанных с нестабильностью работы струи и мощности излучения CO<sub>2</sub>-лазера, результаты измерений усреднялись не менее чем по 10 импульсам. Синхронизация моментов запуска отдельных блоков осуществлялась цифровой системой временных задержек с точностью не хуже 10 нс. Время задержки  $\tau_{del}$  между моментами возбуждения и зондирования не превышало 10–15 мкс, что позволяло проводить измерения с молекулой SF<sub>6</sub> в бесстолкновительном режиме. В экспериментах с молекулой NH<sub>3</sub> измерялась и учитывалась релаксация молекул за время между моментами возбуждения и зондирования [37, 163].

Использовалась схема возбуждения и зондирования молекул, геометрия которой показана на рис. 8б. Молекулы возбуждались встречным пучком излучения CO<sub>2</sub>-лазера. Зондирование излучением ПДЛ проводилось в направлении, перпендикулярном струе. Плоскости поляризации возбуждающего и зондирующего излучений являлись параллельными. Для повышения чувствительности применялась многопроходная трехзеркальная система с базовой длиной 185 см, собранная по схеме Уайта на 28 проходов. Поперечные размеры области зондирования не превышали  $0,5 \times 2$  см<sup>2</sup>. Ширина молекулярной струи варьировалась с помощью конических диафрагм и в области зондирования составляла от 3 до 12 см.

**5.3.2. Метод.** В экспериментах с помощью ПДЛ измерялись амплитуда поглощения  $A$  в центре зондируемой линии и изменение этой амплитуды  $\Delta A$  после воздействия импульса CO<sub>2</sub>-лазера. Затем определялось относительное изменение поглощения (просветление)  $f^* = \Delta A/A$ . Величина  $A$  во всех измерениях не превышала 20 % от амплитуды сигнала диодного лазера. Как известно [180], интерпретация  $f^*$  существенно зависит от того, в каких условиях проводятся измерения: двухуровневого двойного резонанса (ДР), когда возбуждаемый и зондируемый переходы совпадают, или трехуровневого ДР, когда начальное состояние является общим для возбуждаемого и зондируемого переходов, а конечные состояния различны. Измерения в случае молекулы SF<sub>6</sub> проводились по схеме трехуровневого ДР [37, 51], поэтому доля молекул, покинувших опустошаемый уровень основного колебательного состояния, равнялась наблюдаемой величине просветления,  $f_J = f^*$ , а в случае NH<sub>3</sub> — по схеме двухуровневого ДР [37, 163], поэтому доля молекул, покинувших опустошаемый уровень этого состояния составляла половину наблюдаемой величины просветления,  $f_J = f^*/2$ .

**5.3.3. Характер опустошения индивидуальных вращательных состояний SF<sub>6</sub>.** На рисунке 9 приведены зависимости доли  $f_J$  провазимодействовавших с полем молекул от вращательного квантового числа  $J''$ , полученные при возбуждении SF<sub>6</sub> на частоте 947,74 см<sup>-1</sup> линии 10P(16) CO<sub>2</sub>-лазера при различных значениях плотности энер-



**Рис. 9.** Зависимости доли  $f_J$  возбужденных молекул SF<sub>6</sub> с отдельных вращательных уровней основного колебательного состояния от вращательного квантового числа  $J''$  при воздействии импульсом CO<sub>2</sub>-лазера на частоте 947,74 см<sup>-1</sup> (линия P(16)) с плотностью энергии излучения 0,1 Дж см<sup>-2</sup> — ○, 0,03 Дж см<sup>-2</sup> — △, 0,01 Дж см<sup>-2</sup> — ●, 10<sup>-3</sup> Дж см<sup>-2</sup> — □, 10<sup>-4</sup> Дж см<sup>-2</sup> — ▲, 10<sup>-5</sup> Дж см<sup>-2</sup> — ■. (Из работы [51].)

гии  $\Phi$  возбуждающего излучения. Как видно из рисунка, в диапазоне значений плотности энергии  $10^{-6} \leq \Phi \leq 10^{-2}$  Дж см<sup>-2</sup> заметно возбуждаются только молекулы с подуровней  $J'' = 4$  и  $J'' = 5$ , имеющих небольшую отстройку  $\Delta\nu$  от частоты возбуждающего излучения: 0,009 см<sup>-1</sup> и 0,048 см<sup>-1</sup> соответственно. Эффект вовлечения молекул со многими вращательными уровнями основного колебательного состояния начинает проявляться при  $\Phi > 10^{-2}$  Дж см<sup>-2</sup>. При плотности энергии  $\Phi = 0,1$  Дж см<sup>-2</sup> зависимость  $f_J(J'')$  имеет отчетливую резонансную структуру. Согласно результатам [161, 162] при дальнейшем увеличении  $\Phi$  до 0,5–1,3 Дж см<sup>-2</sup> структура в зависимостях  $f_J(J'')$  сглаживается, а величина  $f_J$  достигает значения 0,5–0,7.

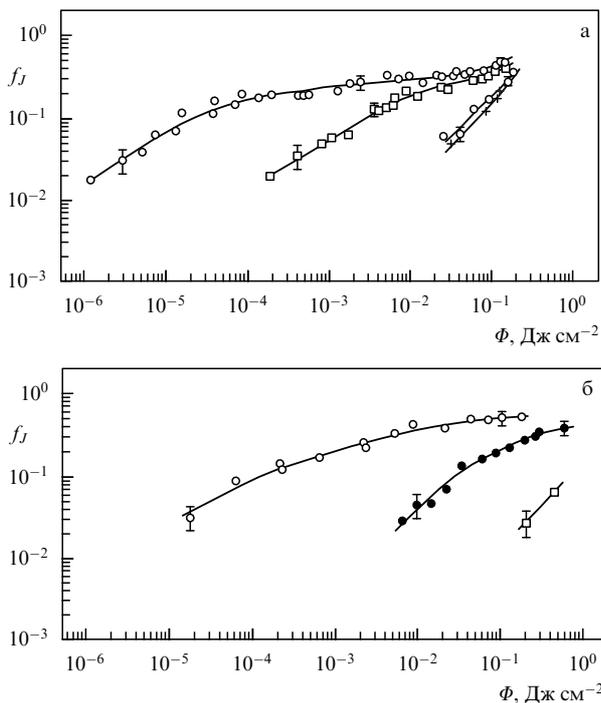
В рассматриваемых экспериментах [51, 163] опустошение многих вращательных состояний основного колебательного уровня наблюдалось также при возбуждении молекул SF<sub>6</sub> импульсом CO<sub>2</sub>-лазера на частотах 945,98 и 949,48 см<sup>-1</sup> линий 10P(18) и 10P(14) соответственно. Отстройки этих линий от центра Q-ветви перехода  $0 \rightarrow 1\nu_3$  составляют 1,5 см<sup>-1</sup> для 10P(18) и 2,0 см<sup>-1</sup> для 10P(14). Полученные зависимости  $f_J(J'')$  имеют различную структуру [51, 163], что, вероятно, связано с наличием индивидуальных каналов многофотонного возбуждения на разных линиях CO<sub>2</sub>-лазера.

**5.3.4. Заселение уровня  $\nu_3 = 1$  молекулы SF<sub>6</sub>.** При возбуждении SF<sub>6</sub> на линии 10P(16) CO<sub>2</sub>-лазера нами исследовалось заселение состояния  $\nu_3 = 1$ . Для получения данных о заселенности этого состояния использовались два различных метода [51, 163]. В первом случае сравнивалось наблюдаемое в экспериментах просветление линий

поглощения в Р- и R-ветвях для вращательных уровней  $J''$  в интервале  $2 \leq J'' \leq 10$ . Во втором случае для определения заселенности состояния  $v_3 = 1$  измерялось наведенное поглощение на частоте  $\approx 941,0 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей Q-ветви перехода  $2v_3A_{1g} \leftarrow v_3$ . В обоих случаях полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что даже при возбуждении вблизи Q-ветви полосы  $v_3$  на частоте линии 10P(16)  $\text{CO}_2$ -лазера лишь небольшая доля молекул ( $\leq 5\%$ ) из покинувших основное состояние заселяет колебательный уровень  $v_3 = 1$  — остальные молекулы возбуждаются до более высоких состояний.

**5.3.5. Зависимости  $f_J(\Phi)$  для  $\text{SF}_6$  и  $\text{NH}_3$ .** Для наиболее близких по частоте к линии 10P(16)  $\text{CO}_2$ -лазера переходов P(3)–P(6) в полосе  $v_3$  молекулы  $\text{SF}_6$  были измерены зависимости доли возбужденных из находившихся на отдельных вращательных подуровнях  $J''$  основного колебательного состояния молекул от плотности энергии (рис. 10а). Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что доля возбужденных молекул очень сильно зависит от отстройки  $\Delta\nu$  частоты возбуждающего излучения от частоты колебательно-вращательного перехода молекулы. Причем при малой отстройке зависимости  $f_J(\Phi)$  имеют нелинейный характер.

Для выяснения механизма, определяющего наблюдаемый характер  $f_J(\Phi)$ , были проведены [37, 51] анало-

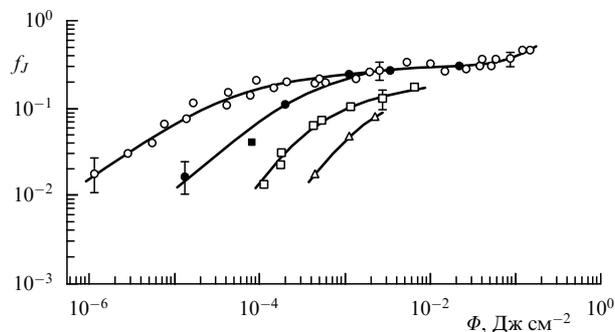


**Рис. 10.** (а) Зависимости  $f_J(\Phi) \approx f_J^*(\Phi)$  доли возбужденных молекул с вращательных уровней основного колебательного состояния  $J'' = 4$  ( $\circ$ ),  $J'' = 5$  ( $\square$ ),  $J'' = 3$  ( $\diamond$ ) и  $J'' = 6$  ( $+$ ) от плотности энергии при накачке  $\text{SF}_6$  на частоте  $947,74 \text{ см}^{-1}$  линии P(16)  $\text{CO}_2$ -лазера при соответствующих отстройках для переходов P( $J''$ ) от частоты возбуждения  $0,009$ ;  $0,048$ ;  $0,066$  и  $0,106 \text{ см}^{-1}$ . (б) Зависимости  $f_J(\Phi) \approx f_J^*(\Phi)/2$  доли возбужденных молекул  $^{14}\text{NH}_3$  с вращательных уровней основного колебательного состояния от плотности энергии. Переходы sQ(5,4) ( $\circ$ ), sQ(2,2) ( $\bullet$ ) и aR(1,1) ( $\square$ ) молекул  $^{14}\text{NH}_3$  возбуждались на линиях 10R(6), 10R(8) и 10R(14)  $\text{CO}_2$ -лазера при отстройках частоты перехода от частоты линии возбуждения  $0,019$ ,  $0,031$  и  $0,049 \text{ см}^{-1}$  соответственно. (Из работ [37, 51].)

гичные измерения с молекулами  $^{14}\text{NH}_3$  и  $^{15}\text{NH}_3$ . Отметим, что большой ангармонизм моды  $v_2$ , возникающий из-за инверсионного удвоения [172], препятствует многоступенчатому поглощению в  $\text{NH}_3$ . Полученные для молекул  $^{14}\text{NH}_3$  зависимости  $f_J(\Phi)$  приведены на рис. 10б. Для молекул  $^{15}\text{NH}_3$  зависимости  $f_J(\Phi)$  имеют аналогичный характер [37, 51]. Сравнение зависимостей  $f_J(\Phi)$ , приведенных на рис. 10а и 10б показывает качественное совпадение хода кривых для  $\text{SF}_6$  и  $\text{NH}_3$ . В обоих случаях доля возбужденных лазерным полем молекул резко уменьшается с увеличением отстройки  $\Delta\nu$ , а в случае резонанса ( $\Delta\nu \leq 0,02 \text{ см}^{-1}$ ) зависимости  $f_J(\Phi)$  носят нелинейный характер в широком диапазоне значений плотности энергии,  $10^{-6} \leq \Phi \leq 10^{-1} \text{ Дж см}^{-2}$ . Поэтому можно предположить, что такой характер зависимостей  $f_J(\Phi)$  как для  $\text{SF}_6$ , так и для  $\text{NH}_3$  определяется не столько спецификой молекулярной системы, сколько свойствами возбуждающего лазерного поля.

#### 5.4. Влияние модового состава излучения $\text{CO}_2$ -лазера на эффективность возбуждения молекул

Чтобы выяснить характер влияния модового состава излучения  $\text{CO}_2$ -лазера на эффективность возбуждения молекул, в [51, 163] были проведены измерения  $f_J(\Phi)$  в  $\text{SF}_6$  для уровня  $J'' = 4$ , для которого при возбуждении на линии 10P(16)  $\text{CO}_2$ -лазера реализуются резонансные условия возбуждения на переходе P(4) ( $\Delta\nu = 9 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ ), с импульсами разного спектрального (модового) состава. Зондирование опустошения производилось на переходе R(4). При измерениях спектр излучения  $\text{CO}_2$ -лазера изменялся следующим образом. Сначала молекулы возбуждались "обычным" импульсом с несколькими продольными и поперечными модами. Затем с помощью введенной в резонатор лазера диафрагмы выделялась одна поперечная мода. После этого спектр продольных мод сужался за счет понижения давления рабочей смеси в  $\text{CO}_2$ -лазере от 1 до 0,5 атм. И наконец в спектре генерации  $\text{CO}_2$ -лазера выделялась одна продольная мода с помощью введенного в резонатор германиевого эталона Фабри–Перо. Характер последовательных изменений в измеренных зависимостях  $f_J(\Phi)$ , показанных на рис. 11, подтверждает предположение о существенной роли модовой



**Рис. 11.** Зависимости  $f_J(\Phi)$  доли возбужденных молекул с уровня  $J'' = 4$   $\text{SF}_6$  от плотности энергии импульса  $\text{CO}_2$ -лазера при возбуждении на линии 10P(16), полученные с импульсами разного модового состава:  $\circ$  — импульс излучения содержит несколько поперечных мод и около 10 продольных мод,  $\bullet$  — импульс с одной поперечной модой,  $\square$  — спектр продольных мод сужен,  $\triangle$  — спектр содержит одну-две продольные моды (см. текст). (Из работы [51].)

структуры излучения в процессе возбуждения молекул. Например, для возбуждения 5 % молекул,  $f_J = 0,05$ , плотность энергии  $\Phi$  импульса с максимально суженным спектром (с эталоном Фабри–Перо) должна быть более чем на 2 порядка (примерно в 200 раз) выше, чем импульса с широким спектром (нижняя и верхняя кривые на рис. 11).

### 5.5. Сопоставление экспериментальных и теоретических результатов

Полученные в работах [51, 162, 163] экспериментальные результаты стимулировали модельные расчеты процесса возбуждения SF<sub>6</sub> [175, 176, 181]. Эти расчеты базируются на известных молекулярных константах SF<sub>6</sub>. Положения колебательно-вращательных (КВ) уровней резонансной с излучением CO<sub>2</sub>-лазера моды  $\nu_3$  молекулы SF<sub>6</sub> изучены экспериментально вплоть до состояний с  $\nu_3 = 3$  [149, 182, 183]. Наиболее точные молекулярные константы получены из исследований фундаментальной полосы  $1\nu_3 \leftarrow 0$  методами спектроскопии насыщенного поглощения [182], измерений спектра обертонового перехода  $3\nu_3 \leftarrow 0$  на разностном спектрометре [149] и по двухфотонному поглощению на переходе  $2\nu_3 \leftarrow 0$  [183]. Эти константы позволяют рассчитывать положение КВ-уровней резонансной моды  $\nu_3$  вплоть до  $\nu_3 = 3$  с точностью не хуже  $1 \times 10^{-3}$  см<sup>-1</sup>. Однако для адекватного предсказания положений более высоких уровней требуются дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования, сложность которых связана с необходимостью рассмотрения не только моды  $\nu_3$ , но и учета ее взаимодействия с другими колебательными модами, в том числе и случайных резонансов между КВ-уровнями.

При расчете динамики возбуждения молекул SF<sub>6</sub>, находящихся в основном состоянии, в [175] учитывались колебательные уровни резонансной моды  $\nu_3$  до  $\nu_3 = 4$  включительно (пятиуровневая модель). Положение КВ-уровней рассчитывалось с учетом эффектов ангармонического расщепления, центробежного искажения и взаимодействия колебания с вращением. Вращательная структура вычислялась до  $J = 30$ . Возбуждающее поле считалось монохроматичным, а его включение и выключение полагались мгновенными. В модели учитывались все возможные переходы вплоть до четырехфотонных.

В работе [176] расчет зависимостей  $f_J(J'')$  выполнен с учетом колебательных уровней  $\nu_3 = 0-3$ . Рассматривались модель простого ангармонического осциллятора и жесткого волчка и модель, учитывающая, аналогично модели из [175], сферическое ангармоническое расщепление, центробежное искажение и кориолисово взаимодействие. При расчете по первой, простой модели возбуждающее излучение предполагалось монохроматичным, во втором случае считалось, что лазерная линия имеет лоренцевский профиль.

Наконец, в работе [181] для выяснения причин, приводящих к опустошению основного состояния согласно модели [175], и сравнения роли однофотонных и многофотонных переходов зависимости  $f_J(J'')$  вычислялись при различных значениях интенсивности излучения с учетом только двух колебательных состояний резонансной моды  $\nu_3$  — основного и первого возбужденного (двухуровневая модель).

Сопоставление результатов расчета [175, 176] с результатами первых экспериментов [162] показывает

удовлетворительное согласие теоретических зависимостей  $f_J(J'')$  из [175] с экспериментальными данными [162] для значений  $\Phi = 0,5$  Дж см<sup>-2</sup> и  $1,3$  Дж см<sup>-2</sup> при возбуждении SF<sub>6</sub> на частоте линии 10P(16) CO<sub>2</sub>-лазера. Однако при  $\Phi \leq 0,1$  Дж см<sup>-2</sup> наблюдается заметное различие, особенно в области  $J'' = 4$ , где измеренное значение  $f_J$  примерно на 30 % меньше расчетного, что авторы работы [175] связывали с влиянием вращательной релаксации за время пролета молекул от зоны возбуждения до зоны зондирования. Однако результаты работ [51, 163] показывают, что в условиях экспериментов [162] вращательная релаксация на величину  $f_J$  практически не влияла. Предложенные в работах [175, 176] модели не могли объяснить также экспериментальные результаты, полученные в [162] при больших отстройках частоты возбуждающего излучения от СЛП SF<sub>6</sub>.

Сравним теперь результаты расчетов с экспериментальными данными, полученными в [51, 163]. На рисунке 12 приведены зависимости  $f_J(J'')$ , соответствующие плотности энергии возбуждения  $\Phi = 0,1$  Дж см<sup>-2</sup> ( $I \approx 1$  МВт см<sup>-2</sup>). Видно, что пятиуровневая модель [175] неплохо описывает структуру зависимости  $f_J(J'')$ . Так, теоретическая кривая практически повторяет все локальные максимумы и минимумы, наблюдающиеся при  $J'' \leq 8$ . Лишь при  $J'' = 3-6$  теоретические значения более чем в 1,5 раза превосходят экспериментальные. Однако это согласие является только кажущимся.

В работе [181] выявлены основные недостатки используемых при теоретическом расчете предположений и показано, что существуют серьезные расхождения между результатами теории [175] и эксперимента. На рисунке 12 видно, что зависимости  $f_J(J'')$ , полученные в результате сложного расчета с учетом пяти колебатель-

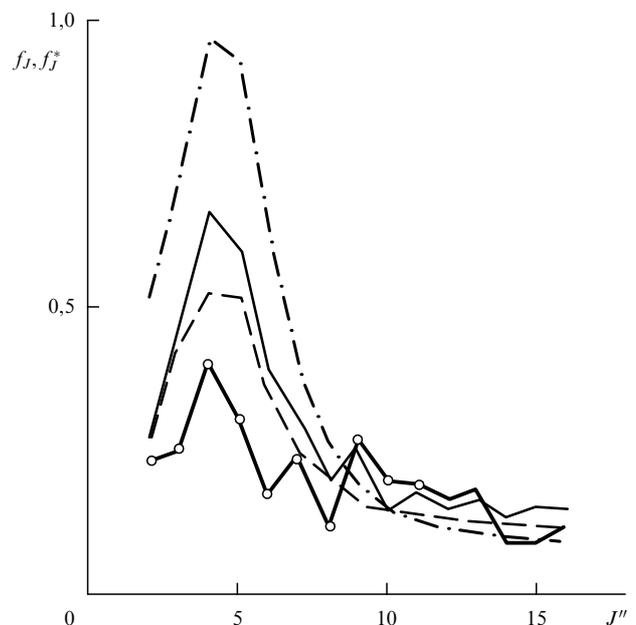


Рис. 12. Результаты теоретического расчета  $f_J(J'')$  опустошения вращательных уровней основного состояния молекулы SF<sub>6</sub> при возбуждении CO<sub>2</sub>-лазером на линии 10P(16) в рамках пятиуровневой модели ( $\nu_3 = 0-4$ ) [175] (тонкая сплошная кривая), двухуровневой модели ( $\nu_3 = 0-1$ ) [181] (штриховая кривая) и экспериментальные результаты [51] (кружки). Штрихпунктирная кривая — теоретическая зависимость  $f_J^*(J'')$  просветления переходов при зондировании SF<sub>6</sub> в Р-ветви полосы  $\nu_3$ . (Из работ [51, 163].)

ных состояний  $v_3 = 0-4$  и простого расчета в рамках двухуровневой модели ( $v_3 = 0, 1$ ), практически совпадают (за исключением тонких деталей структуры). Этот факт свидетельствует о том, что согласно пятиуровневой модели определяющую роль в опустошении основного состояния играют однофотонные переходы  $0 \rightarrow v_3$  из основного в первое возбужденное колебательное состояние  $v_3 = 1$ , а роль многофотонных переходов в опустошении мала. При этом ушедшие из основного состояния молекулы заселяют согласно модельному расчету преимущественно состояние  $v_3 = 1$ . Это должно приводить к существенному различию просветления при зондировании в Р- и R-ветвях (на рис. 12 зависимость  $f_J^*(J'')$ , которая должна возникать согласно моделям [175, 176, 181] при зондировании в Р-ветви, показана штрихпунктирной кривой). В то же время экспериментальные данные свидетельствуют, что значения  $f_J^*$ , наблюдаемые в Р- и R-ветвях в пределах погрешности эксперимента совпадают для всех  $J''$  из интервала  $2 \leq J'' \leq 10$  кроме  $J'' = 4$ .

Приведенные выше экспериментальные результаты указывают на то, что в условиях наших экспериментов роль однофотонных переходов  $0 \rightarrow v_3$  (приводящих к заселению состояния  $v_3 = 1$ ) в опустошении вращательных уровней основного состояния незначительна. Этот вывод противоречит результатам теоретических расчетов в [175]. Во-первых, согласно расчетам должно существенным образом заселяться состояние  $v_3 = 1$ . Во-вторых, в рамках теории роль двух-, трех- и четырехфотонных переходов в опустошении основного состояния оказывается малой [181].

Главная причина этого расхождения относительно заселенности уровня  $v_3 = 1$ , как указывалось в [181], — это несоответствие экспериментальных условий предположению о мгновенном включении поля, которое приводит к завышению роли однофотонных переходов в условиях малой отстройки линии 10P(16) от центра Q-ветви полосы  $v_3$  SF<sub>6</sub>. В работе [51] показано, что модель прямоугольного монохроматического импульса не позволяет адекватно описать процесс возбуждения молекул в реальном ИК-поле.

Что касается расхождения результатов теории [175] и эксперимента относительно роли многофотонных переходов, то, по крайней мере, одной из причин этого является игнорирование при расчетах реальной (ненулевой) ширины спектра генерации CO<sub>2</sub>-лазера и его модовой структуры. Приведенные нами результаты показывают, что в бесстолкновительных условиях процессы колебательного возбуждения в молекулах SF<sub>6</sub> и NH<sub>3</sub> имеют качественно сходный характер. Эффективность опустошения вращательных подуровней нижнего колебательного уровня резко уменьшается с ростом величины отстройки частоты возбуждающего излучения от частоты соответствующего перехода, а при наличии резонансных условий ( $\Delta\nu \leq 0,02 \text{ см}^{-1}$ ) зависимость  $f_J(\Phi)$  носит нелинейный характер в широком диапазоне плотности энергии ( $10^{-6} \leq \Phi \leq 10^{-1} \text{ Дж см}^{-2}$ ). При последовательном "упрощении" спектра генерации CO<sub>2</sub>-лазера (переход к генерации на одной поперечной моде и сужение спектра продольных мод до одной моды) наблюдается значительное уменьшение эффективности возбуждения.

В моделях [175, 176], привлекаемых для описания процесса МФВ SF<sub>6</sub> в области нижних колебательных

уровней, лазерное поле считается монохроматичным, а временная форма импульса излучения — прямоугольной. Это связано, в первую очередь, со значительным усложнением расчета при введении в рассмотрение реальной (более или менее гладкой) временной формы импульса излучения и, тем более, многомодового поля. Задача описания взаимодействия импульсного ИК-многомодового излучения с молекулой, насколько нам известно, не рассматривалась в литературе даже для самого простого случая двухуровневой системы и двухчастотного поля. В то же время из экспериментальных результатов следует вывод, что предположение о монохроматичности, т.е. неучет реальной структуры поля и его временной формы, не является физически оправданным упрощением [51, 52, 164].

## 5.6. Выводы

Итак, в цитированных работах [37, 51, 161–166] исследовано опустошение индивидуальных вращательных уровней основного колебательного состояния молекул SF<sub>6</sub> и NH<sub>3</sub> при возбуждении интенсивным излучением CO<sub>2</sub>-лазера. Полученные зависимости  $f_J(J'')$  доли возбужденных молекул SF<sub>6</sub> от вращательного квантового числа на разных частотах возбуждения имеют различную структуру. При возбуждении молекул на частоте линии 10P(16) лазера (в Q-ветви SF<sub>6</sub>) зависимости  $f_J(J'')$  получены в широком диапазоне плотности энергии,  $10^{-5} \leq \Phi \leq 10^{-1} \text{ Дж см}^{-2}$ . Установлено, что зависимости доли возбужденных молекул от плотности энергии возбуждающего излучения в диапазоне  $10^{-6} \leq \Phi \leq 10^{-1} \text{ Дж см}^{-2}$ , а также от отстройки частоты имеют одинаковый характер для различающихся в спектроскопическом отношении молекул SF<sub>6</sub> и NH<sub>3</sub> и определяются модовой структурой возбуждающего излучения CO<sub>2</sub>-лазера.

На основе сравнения наблюдавшихся в Р- и R-ветвях полосы  $v_3$  эффектов просветления SF<sub>6</sub> под действием ИК-импульса сделан вывод, что при возбуждении на частоте линии 10P(16) CO<sub>2</sub>-лазера лишь незначительная доля из покинувших основное состояние молекул заселяет состояние  $v_3 = 1$ . Этот вывод подтверждается также отсутствием заметного поглощения в области частоты  $\approx 941 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей Q-ветви перехода  $2v_3A_{1g} \leftarrow v_3$ . Показано, что эффективность вовлечения молекул в процесс взаимодействия с лазерным полем при заданной частотной отстройке резко падает при сужении спектра генерации CO<sub>2</sub>-лазера.

Полученные с помощью диодного лазера результаты по исследованию опустошения индивидуальных вращательных подуровней основного колебательного состояния молекул (SF<sub>6</sub>, NH<sub>3</sub>) под действием интенсивного ИК-лазерного импульса допускают количественное сравнение с теоретическими оценками. Сравнение экспериментальных результатов с расчетными [175, 176] показывает довольно сильное несоответствие результатов эксперимента предсказаниям теории как по заселенности состояния  $v_3 = 1$  SF<sub>6</sub>, так и относительно роли многофотонных переходов. Это расхождение обусловлено игнорированием при расчетах реальной временной и модовой структуры возбуждающего импульса CO<sub>2</sub>-лазера. В то же время, как показано экспериментально, ширина спектра генерации и модовая структура лазерного импульса играют существенную роль при возбуждении молекул.

## 6. Селективная ИК-диссоциация молекул в импульсном газодинамическом потоке

В этом разделе мы подробно рассмотрим результаты экспериментов по исследованию изотопически-селективной диссоциации молекул  $\text{SF}_6$  и  $\text{CF}_3\text{I}$  в импульсных газодинамически охлажденных молекулярных потоках, а также кратко обсудим некоторые опубликованные результаты по селективной диссоциации  $\text{UF}_6$ . Следует отметить, что при использовании газодинамически охлажденных молекулярных потоков представляет интерес исследование селективной диссоциации, прежде всего, молекул, характеризующихся малым изотоп-сдвигом в спектрах ИК-поглощения ( $\Delta\nu_{\text{is}} \leq 1-5 \text{ см}^{-1}$ ). Именно для таких молекул труднее всего реализовать высокую селективность диссоциации при комнатной температуре. Однако, чтобы лучше понять процессы, происходящие при диссоциации молекул в газодинамических потоках, исследовать факторы, влияющие на выход целевых продуктов и коэффициентов обогащения, научиться получать и эффективно собирать образующиеся продукты, в качестве объектов исследования нами были выбраны хорошо изученные молекулы  $\text{CF}_3\text{I}$  и  $\text{SF}_6$ .

### 6.1. Селективная диссоциация $\text{CF}_3\text{I}$

Изотопически-селективная диссоциация  $\text{CF}_3\text{I}$  изучалась в [184–186]. Целью этих работ являлось исследование возможности получения обогащенного выбранным изотопом продукта при изотопически-селективной ИКМФД молекул в газодинамических потоках и измерение зависимости выхода целевого продукта и его коэффициента обогащения от параметров лазерного излучения и характеристик молекулярного потока. Следует отметить, что процессы ИК-многофотонного возбуждения и диссоциации  $\text{CF}_3\text{I}$  довольно хорошо изучены [187–192], в том числе в молекулярном пучке [42, 44]. Эта молекула имеет сравнительно низкую энергию диссоциации ( $\approx 2,3 \text{ эВ}$  [193]) и эффективно диссоциирует при умеренных значениях плотности потока энергии лазерного излучения,  $\Phi \leq 4 \text{ Дж см}^{-2}$  [187–191]. При ее диссоциации образуются устойчивые продукты ( $\text{C}_2\text{F}_6$  и  $\text{I}_2$ ). Первоначально молекула  $\text{CF}_3\text{I}$  рассматривалась как исходное вещество для крупномасштабного лазерного разделения изотопов углерода [194], поэтому были подробно изучены ИК-спектры поглощения изотопомеров  $^{12}\text{CF}_3\text{I}$  и  $^{13}\text{CF}_3\text{I}$  и измерены изотоп-сдвиги в этих спектрах (изотоп-сдвиг в полосе возбуждаемого колебания  $\nu_1$  составляет  $\Delta\nu_{\text{is}} = 27,9 \text{ см}^{-1}$ ) [195].

#### 6.1.1. Связь между параметрами процесса разделения.

После воздействия лазерного излучения на ограниченный в пространстве импульсный молекулярный поток  $\text{CF}_3\text{I}$  с полным числом частиц  $N_{\text{п}}$  концентрации молекул в потоке будут равны:

$$N_{12} = N_{12}^0(1 - \beta_{12}\eta), \quad (6.1)$$

$$N_{13} = N_{13}^0(1 - \beta_{13}\eta), \quad (6.2)$$

где  $N_{12}^0$ ,  $N_{13}^0$  — концентрации изотопомеров  $^{12}\text{CF}_3\text{I}$  и  $^{13}\text{CF}_3\text{I}$  в исходной смеси,  $\beta_{12}$ ,  $\beta_{13}$  — выходы диссоциации этих молекул соответственно,  $\eta = N_{\text{иг}}/N_{\text{п}}$ .

Пусть лазерное излучение настроено в резонанс с молекулярными колебаниями таким образом, что пре-

имущественно диссоциируют молекулы  $^{13}\text{CF}_3\text{I}$ , т.е.  $\beta_{13} > \beta_{12}$ . Селективность диссоциации определим, как обычно, следующим образом:

$$\alpha_{13} = \frac{\beta_{13}}{\beta_{12}}. \quad (6.3)$$

Коэффициент обогащения остаточного газа будет иметь вид

$$K_{12}^{\text{res}} = \frac{N_{12}/N_{13}}{N_{12}^0/N_{13}^0} = \frac{N_{12}N_{13}^0}{N_{12}^0N_{13}}, \quad (6.4)$$

или, с учетом (6.1)–(6.3):

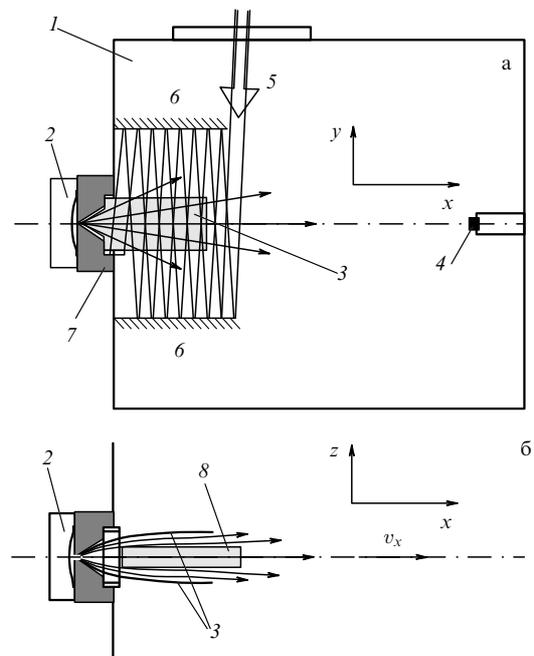
$$K_{12}^{\text{res}} = \frac{1 - \beta_{12}\eta}{1 - \beta_{13}\eta} = \frac{1 - \beta_{13}\eta/\alpha_{13}}{1 - \beta_{13}\eta}. \quad (6.5)$$

Коэффициент обогащения продуктов (без учета потерь селективности в химических реакциях) будет равен:

$$K_{13}^{\text{prod}} = \frac{N_{13}^{\text{prod}}/N_{12}^{\text{prod}}}{N_{13}^0/N_{12}^0} = \frac{\beta_{13}}{\beta_{12}} = \alpha_{13}. \quad (6.6)$$

Из выражения (6.5) следует, что если  $\eta \ll 1$ , то коэффициент обогащения остаточного газа будет низким даже при больших значениях параметров  $\alpha_{13}$  и  $\beta_{13}$ . Следовательно, высокий коэффициент обогащения можно получить только для продуктов.

**6.1.2. Эксперимент.** Схема эксперимента приведена на рис. 13а. Для получения молекулярного потока использовалось импульсное сопло типа "токовая петля" [95, 97].



**Рис. 13.** Схемы экспериментальной установки (а) и формирования молекулярного потока (б): 1 — вакуумная камера; 2 — импульсное сопло; 3 — полоски, формирующие молекулярный поток; 4 — пироприемник; 5 — лазерный пучок; 6 — зеркала; 7 — поглотитель излучения; 8 — сечение облучаемого объема в плоскости  $xz$  [184].

Длительность импульса открывания сопла составляла  $\tau_{\text{noz}} \approx 150$  мкс (по полувысоте). Диаметр отверстия сопла равнялся 0,75 мм. Давление газа над соплом могло изменяться от  $\approx 0,1$  до 5 атм. Число молекул  $N_{\text{п}}$ , истекающих из сопла за один импульс, зависело от давления газа над соплом и амплитуды импульса тока, подаваемого на сопло. В экспериментах  $N_{\text{п}}$  могло изменяться от  $\approx 10^{16}$  до  $\approx 1,5 \times 10^{17}$  молекул на импульс. Сопло было способно работать как в режиме одиночных импульсов, так и с частотой повторения до 1 Гц.

Вакуумная камера (объемом  $V_{\text{ch}} \approx 20$  л), в которой формировался молекулярный поток, откачивалась до давления  $\leq 10^{-5}$  торр турбомолекулярным насосом ТМН-500 (скорость откачки  $500$  л  $\text{с}^{-1}$ ). Давление в камере контролировалось с помощью ионизационного преобразователя ПМИ-10. Длительность импульса открывания сопла  $\tau_{\text{noz}}$  и средняя скорость потока  $v_x$  определялись с помощью ПЭП по ВП-методике [27, 102]. Средняя скорость молекулярного потока  $\text{CF}_3\text{I}$  в зоне возбуждения равнялась  $v_x = (400 \pm 20)$  м  $\text{с}^{-1}$  [196].

Молекулярный поток формировался (рис. 13б) с помощью двух тонких (100 мкм) металлических полосок, которые крепились непосредственно к выходному конусу сопла (угол раствора около  $60^\circ$ , высота 14 мм) таким образом, что образовывали двугранный угол. В плоскости  $xz$  полоски имели переменный радиус кривизны. Максимальный угол раствора полосок (внутри конуса сопла) составлял  $\approx 30^\circ$ . Вне конуса сопла полоски имели размеры  $3,0 \times 2,5$  см<sup>2</sup>. Расстояние между ними на выходе из конуса составляло  $\approx 1,0$  см, а в области наибольшего удаления друг от друга — 1,6 см. Молекулы в потоке подвергались облучению во время пролета между полосками.

Молекулы возбуждались перестраиваемым по частоте излучением  $\text{CO}_2$ -лазера при энергии импульса до 1,5 Дж. Излучение лазера, сфокусированное линзой ( $f_L = 2$  м), направлялось в вакуумную камеру в область между полосками, формирующими молекулярный поток. Сечение лазерного пучка в зоне облучения составляло  $\approx 0,6 \times 0,6$  см<sup>2</sup>. В камере с помощью двухзеркальной системы была реализована многопроходная схема облучения молекул — осуществлялось до 7–9 проходов. Затем лазерный пучок попадал на поглотитель (пластинку из тефлона). С учетом многократного пересечения потока размеры облучаемой области в направлении осей  $x$  и  $z$  составляли  $\Delta x \approx 3,5$  см и  $\Delta z \approx 0,6$  см. В направлении оси  $y$  поток полностью облучался лазером. Минимальное расстояние от среза сопла до переднего края зоны возбуждения равнялось примерно 1,8 см.

Синхронизация моментов запуска сопла,  $\text{CO}_2$ -лазера и системы регистрации молекулярного потока, которая включала в себя пироприемник, усилитель ( $\times 100$ ) и цифровой осциллограф С9-8, осуществлялась генератором задержанных импульсов ГИ-1. Синхронизация лазерного импульса с молекулярным потоком контролировалась с помощью пироприемника по сигналу, наведенному на приемнике колебательно-возбужденными молекулами  $\text{CF}_3\text{I}$  [42, 196].

**6.1.3. Процедура сбора продуктов и остаточного газа и их анализ.** Вакуумная камера, в которой формировался молекулярный поток, имела кроме основного дополнительного канала откачки. В этом канале располагались

охлаждаемая жидким азотом криогенная ловушка (непосредственно на выходе из камеры), оптическая кювета, снабженная ловушкой-"аппендиксом" и измеритель давления ПМТ-6.

Процедура облучения и сбора газа состояла в следующем. Сначала вакуумная камера и байпасный канал с криогенной ловушкой откачивались турбомолекулярным насосом до давления  $\approx 10^{-5}$  торр. Затем канал откачки камеры закрывался, криогенная ловушка заливалась жидким азотом, включались сопло,  $\text{CO}_2$ -лазер, и начинался процесс облучения газа в потоке. В ряде экспериментов перед началом облучения молекулярного потока в камеру вводился буферный ( $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ) или акцепторный ( $\text{O}_2$ ) газ. Образующиеся продукты ( $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{COF}_2$ ) и остаточный газ  $\text{CF}_3\text{I}$  собирались в ловушку. Цикл облучения включал в себя от 5 до 200 импульсов. Особое внимание уделялось тому, чтобы давление в камере за время облучения молекулярного потока не поднималось выше  $10^{-2}$  торр.

После окончания цикла облучения, для того чтобы полностью собрать остаточный газ и продукты из камеры в криогенную ловушку, в камеру вводился кислород (до давления  $\approx 1$  торр). Затем камера медленно откачивалась через криогенную ловушку до давления  $\approx 3 \times 10^{-3}$  торр, при этом кислород удалялся, а  $\text{CF}_3\text{I}$  и  $\text{C}_2\text{F}_6$  конденсировались в ловушке. Газ из ловушки собирался в оптическую кювету для ИК- и масс-анализа. Поскольку давление насыщенных паров  $\text{CF}_3\text{I}$  и  $\text{C}_2\text{F}_6$  при температуре жидкого азота довольно низкое ( $< 10^{-4}$  торр), то с помощью описанной процедуры удавалось собирать в оптическую кювету практически все молекулы  $\text{CF}_3\text{I}$  и  $\text{C}_2\text{F}_6$  из камеры.

С помощью ИК-спектрофотометра "Specord 75 IR" производился ИК-анализ газа. Измерялось поглощение газа в области частот  $680$ – $1400$  см<sup>-1</sup>, в которой лежат наиболее интенсивные полосы поглощения молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  и  $\text{C}_2\text{F}_6$  [195, 197]. Масс-анализ газа проводился на масс-спектрометре МХ-7303. Изотопный состав  $\text{CF}_3\text{I}$  определялся по ионным пикам  $\text{CF}_3\text{I}^+$  ( $m/e = 196$  и  $197$ ), а  $\text{C}_2\text{F}_6$  — по ионным пикам  $\text{C}_2\text{F}_5^+$  ( $m/e = 119$ ,  $120$  и  $121$ ). Коэффициент обогащения  $\text{C}_2\text{F}_6$  изотопом  $^{13}\text{C}$  определялся как

$$K_{13}^{\text{prod}} = \frac{2I_{121} + I_{120}}{(I_{120} + 2I_{119})\xi}, \quad (6.7)$$

где  $I_{121}$ ,  $I_{120}$  и  $I_{119}$  — интенсивности масс-пиков иона  $\text{C}_2\text{F}_5^+$ , а  $\xi \approx [^{13}\text{C}]/[^{12}\text{C}] \approx 0,011$  — отношение процентного содержания изотопов углерода в исходном газе  $\text{CF}_3\text{I}$ .

**6.1.4. Измерение параметров молекулярного потока.** Определение числа молекул в потоке. Полное число молекул в потоке  $N_{\text{п}}$  определялось двумя способами. В первом способе  $N_{\text{п}}$  оценивалось по приращению давления  $\Delta p$  в вакуумной камере за  $n$  импульсов сопла, произведенных при закрытой откачке:

$$N_{\text{п}} = \frac{\Delta p V_{\text{ch}}}{nkT}, \quad T \approx 300 \text{ К}. \quad (6.8)$$

Во втором способе  $N_{\text{п}}$  определялось по ИК-спектру поглощения молекул  $\text{CF}_3\text{I}$ , собранных из вакуумной камеры в оптическую кювету после  $n$  импульсов сопла. Оценка  $N_{\text{п}}$  довольно хорошо коррелировала с измеренным значением.

Протяженность молекулярного потока  $\Delta x_{\text{п}}$ . Протяженность потока в зоне облучения также измерялась двумя способами: 1) ВП-методом с помощью ПЭП [27, 102]; 2) по зависимости выхода продукта  $\text{C}_2\text{F}_6$  ( $Q_{\text{C}_2\text{F}_6}$ ) при облучении  $\text{CF}_3\text{I}$  в потоке от времени задержки  $t_{\text{del}}$  между импульсом сопла и возбуждающим лазерным импульсом [184]. В этих измерениях для длительности молекулярного потока получено значение  $\Delta\tau_{\text{п}} \approx 200$  мкс. Примерно такой же результат был получен и при измерении длительности потока с помощью ВП-метода. Поскольку средняя скорость молекул составляла  $v_x \approx 400$  м с<sup>-1</sup>, то протяженность потока в зоне облучения достигала  $\Delta x_{\text{п}} \approx v_x \Delta\tau_{\text{п}} \approx 8$  см.

Оценка доли облучаемых молекул в потоке. Зная протяженность молекулярного потока, а также геометрию облучения (рис. 13б) можно приближенно оценить долю  $\eta$  облучаемых молекул в потоке, если считать, что "средняя" концентрация молекул в облучаемом объеме равна их "средней" концентрации во всем потоке (конечно, — это лишь грубое приближение):

$$\eta = \frac{N_{\text{irr}}}{N_{\text{п}}} \approx \frac{V_{\text{irr}}}{V_{\text{п}}}, \quad (6.9)$$

где  $V_{\text{irr}}$  — облучаемый объем, а  $V_{\text{п}}$  — полный объем потока. Отсюда было получено значение  $\eta \approx 0,2$ .

**6.1.5. Зависимость выхода  $\text{C}_2\text{F}_6$  от плотности потока энергии.** В работе [184] изучена зависимость выхода  $\text{C}_2\text{F}_6$  от усредненной по сечению лазерного пучка плотности энергии возбуждающего излучения в области  $\approx 0,6-3$  Дж см<sup>-2</sup>. Молекулярный поток облучался на частоте 1073,3 см<sup>-1</sup> (линия 9R(12) лазера). Давление  $\text{CF}_3\text{I}$  над соплом составляло 5 атм. Время задержки между импульсом сопла и импульсом  $\text{CO}_2$ -лазера,  $t_{\text{del}} = 240$  мкс, соответствовало области оптимальных задержек по выходу  $\text{C}_2\text{F}_6$ .

Усредненная плотность энергии в зоне облучения определялась как  $\Phi_{\text{ав}} = E/S$ , где  $E$  — энергия импульса,  $S = 0,6 \times 0,6 = 0,36$  см<sup>2</sup> — сечение лазерного пучка. Получены данные о характере зависимости выхода  $\text{C}_2\text{F}_6$  от плотности потока энергии (наблюдается тенденция к насыщению при  $\Phi_{\text{ав}} \geq 2$  Дж см<sup>-2</sup>) и о выходе диссоциации молекул  $\text{CF}_3\text{I}$ . Установлено, что при  $\Phi_{\text{ав}} = 3$  Дж см<sup>-2</sup> выход  $\text{C}_2\text{F}_6$  составляет  $Q_{\text{C}_2\text{F}_6} = 1,75 \times 10^{-9}$  моль на импульс при количестве остаточного газа  $\text{CF}_3\text{I}$   $Q_{\text{CF}_3\text{I}} = 3,2 \times 10^{-8}$  моль на импульс. Следовательно, выход диссоциации молекул  $^{12}\text{CF}_3\text{I}$  при этом должен быть не меньше величины

$$\frac{2Q_{\text{C}_2\text{F}_6}}{\eta(Q_{\text{CF}_3\text{I}} + 2Q_{\text{C}_2\text{F}_6})} = 0,5.$$

В действительности, выход диссоциации был больше этого значения. Часть радикалов  $\text{CF}_3$  терялась на стенках, не образуя  $\text{C}_2\text{F}_6$  (см. разделы 6.1.6 и 6.1.7).

**6.1.6. Зависимость выхода  $\text{C}_2\text{F}_6$  от давления  $\text{CF}_3\text{I}$  над соплом.** В работе [184] изучена также зависимость выхода продукта  $\text{C}_2\text{F}_6$  от давления газа над соплом. Молекулярный поток облучался на частоте 1073,3 см<sup>-1</sup> (линия 9R(12) лазера). На рисунке 14 приведены зависимости выхода целевого продукта и оставшегося после облучения газа  $\text{CF}_3\text{I}$ , поступающего из сопла в камеру за

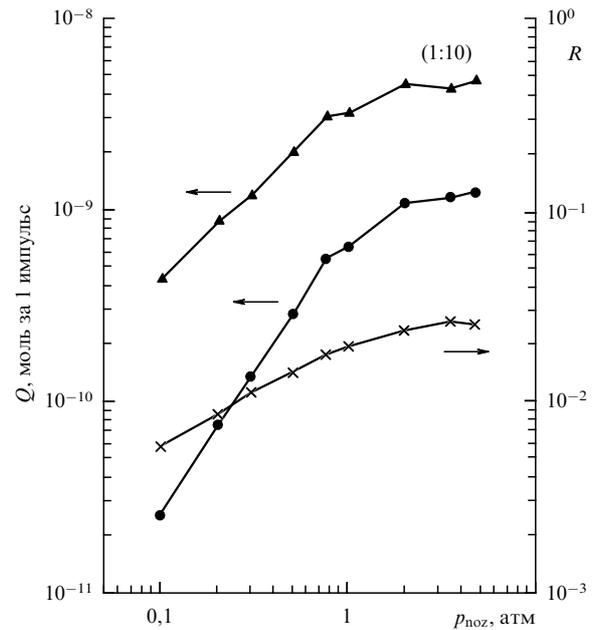


Рис. 14. Зависимости выхода  $\text{C}_2\text{F}_6$  (●), оставшегося после облучения газа  $\text{CF}_3\text{I}$  (▲) и их отношения  $R = Q(\text{C}_2\text{F}_6)/Q(\text{CF}_3\text{I})$  (×) от давления  $\text{CF}_3\text{I}$  над соплом. Молекулы  $\text{CF}_3\text{I}$  облучались на частоте 1073,3 см<sup>-1</sup> (линия 9R(12) лазера) при плотности энергии  $\Phi = 2,5$  Дж см<sup>-2</sup>. Время задержки  $t_{\text{del}} = 240$  мкс. (Из работы [184].)

один импульс, а также их отношения

$$R = \frac{Q_{\text{C}_2\text{F}_6}}{Q_{\text{CF}_3\text{I}}}$$

от давления  $\text{CF}_3\text{I}$  над соплом. Видно, что выход  $\text{C}_2\text{F}_6$  резко падает при уменьшении давления  $\text{CF}_3\text{I}$  над соплом. В области от 0,1 до 1,0 атм  $Q_{\text{C}_2\text{F}_6} \sim p_{\text{noz}}^{1,6}$ . Такой характер зависимости указывает на важную роль концентрации радикалов в образовании продукта  $\text{C}_2\text{F}_6$ . Отметим, что в работе [190] при диссоциации  $^{12}\text{CF}_3\text{I}$  в кювете при комнатной температуре в сфокусированном лазерном пучке наблюдалась примерно квадратичная зависимость выхода  $\text{C}_2\text{F}_6$  от давления  $\text{CF}_3\text{I}$ . Очевидно, с уменьшением концентрации радикалов все большая их относительная доля теряется на стенках, не образуя продукт  $\text{C}_2\text{F}_6$ , что подтверждается также результатами исследований зависимости выхода  $\text{C}_2\text{F}_6$  от числа импульсов облучения.

**6.1.7. Зависимость выхода  $\text{C}_2\text{F}_6$  от числа импульсов.** В указанных исследованиях [184, 185] перед облучением потока буферный или акцепторный газ в камеру не вводился. Роль буферного газа выполняли сами молекулы  $\text{CF}_3\text{I}$ , накапливающиеся в камере. Суть эксперимента состояла в том, чтобы выяснить влияние давления буферного газа ( $\text{CF}_3\text{I}$ ) на выход  $\text{C}_2\text{F}_6$ . Установлено [184, 185], что с уменьшением числа импульсов выход  $\text{C}_2\text{F}_6$  довольно сильно падает, например, при  $n = 5$  выход  $\text{C}_2\text{F}_6$  почти в два раза меньше, чем при  $n = 100$ . Это связано с тем, что при малом числе импульсов ( $n \leq 10$ ) давление буферного газа ( $\text{CF}_3\text{I}$ ) в камере является еще довольно низким ( $\leq 1$  мторр), а длина свободного пробега радикалов  $\text{CF}_3$  велика ( $\geq 10$  см), поэтому относительно большая часть радикалов теряется на стенках, не образуя  $\text{C}_2\text{F}_6$ . Оптимальное значение выхода  $\text{C}_2\text{F}_6$  [184, 185]

достигается при  $n \approx 100$ , и с дальнейшим увеличением  $n$  в исследуемом диапазоне выход  $C_2F_6$  практически не зависит от числа импульсов. Таким образом, эти и приведенные на рис. 14 результаты указывают на то, что, заполняя камеру буферным или акцепторным газом, можно уменьшить потери радикалов  $CF_3$  и тем самым увеличить выход целевых продуктов.

**6.1.8. Влияние буферного (акцепторного) газа на выход продуктов.** Действительно, в экспериментах установлено [184, 185], что при наличии в камере буферного газа  $H_2$  или  $D_2$  выход  $C_2F_6$  оказывается на 25–30 % больше, чем при облучении  $CF_3I$  в отсутствие буферного газа. В случае использования акцепторного газа  $O_2$  кроме  $C_2F_6$  образуется  $COF_2$ . Суммарный выход  $C_2F_6$  и  $COF_2$  значительно превышает выход  $C_2F_6$ , полученный при облучении  $CF_3I$  без акцептора. Влияние буферного (акцепторного) газа на выход продуктов при изотопически-селективной диссоциации  $CF_3I$  в газодинамически охлажденном потоке детально исследовано в работе [185].

Следует отметить, что влияние буферного (акцепторного) газа на выход диссоциации  $CF_3I$ , а также на выход продуктов при возбуждении молекул в кювете исследовалось в ряде работ (см., например, ссылки в [185]). В этих работах эксперименты проводились при сравнительно высоких давлениях  $CF_3I$  (0,2–1 торр) и буферного (акцепторного) газа (0,5–20 торр), т.е. в условиях, когда большое влияние на выход диссоциации  $CF_3I$ , а следовательно, и на выход продуктов оказывают вращательная и колебательно-поступательная релаксации молекул. В то же время при указанных давлениях практически не происходит потерь радикалов  $CF_3$  на стенках, поэтому влиянием таких потерь на выход продуктов можно пренебречь. В экспериментах с молекулярными струями и потоками мы имеем дело с довольно низкими концентрациями молекул, когда вращательная и колебательно-поступательная релаксации  $CF_3I$  практически отсутствуют, и их влияние на выход продуктов мало, однако потери радикалов  $CF_3$  на стенках велики. Поэтому роль буферного и акцептор-

ного газов заключается, главным образом, в уменьшении потерь радикалов  $CF_3$  на стенках и подавлении рекомбинации первичных продуктов диссоциации. Потеря радикалов  $CF_3$  происходит, вероятно, вследствие реакции с молекулярным йодом.

Чтобы уменьшить потери радикалов  $CF_3$ , образующихся при диссоциации молекул, и за счет этого увеличить выход целевых продуктов, нами предложено [184, 185] использовать в камере, в которой формируется молекулярный поток, буферный (акцепторный) газ при давлении 1–3 мторр.

Небольшое давление газа в камере не приводит к заметному нарушению параметров молекулярного потока и температуры газа в нем на небольших расстояниях от сопла ( $x \leq 5$  см). Но при этом существенно уменьшается средняя длина свободного пробега радикалов, и в результате увеличивается их время жизни в газовой фазе, а также уменьшается вероятность попадания на стенки. В качестве буферного (акцепторного) газа использовались  $H_2$ ,  $D_2$  и  $O_2$ . В тех случаях, когда газ в камеру не вводился, роль буферного газа выполняли сами молекулы  $CF_3I$ , поступающие из сопла в камеру в процессе облучения потока.

При исследовании влияния буферного (акцепторного) газа на выход продуктов нами проводилось [185] три типа экспериментов:

- 1) облучался молекулярный поток  $CF_3I$  в отсутствие буферного или акцепторного газа в камере. Роль буферного газа в этом случае выполняли сами молекулы  $CF_3I$ , накапливающиеся в камере в ходе эксперимента;
- 2) поток  $CF_3I$  облучался при наличии буферного (акцепторного) газа ( $H_2$ ,  $D_2$  или  $O_2$ ) в камере;
- 3) облучался молекулярный поток  $CF_3I/O_2$  без предварительного заполнения камеры каким-либо газом.

Во всех случаях возбуждение молекул в потоке производилось в полосе поглощения колебания  $\nu_1$  молекул  $^{12}CF_3I$  ( $1075 \text{ см}^{-1}$  [195]). Условия и результаты девяти экспериментов приведены в табл. 1. Каждая серия облучения состояла из 100–200 импульсов. Установлено (эксперименты 1–3), что при наличии в камере

**Таблица 1.** Результаты экспериментов с молекулярными потоками  $CF_3I$  и  $CF_3I/O_2$  [185]

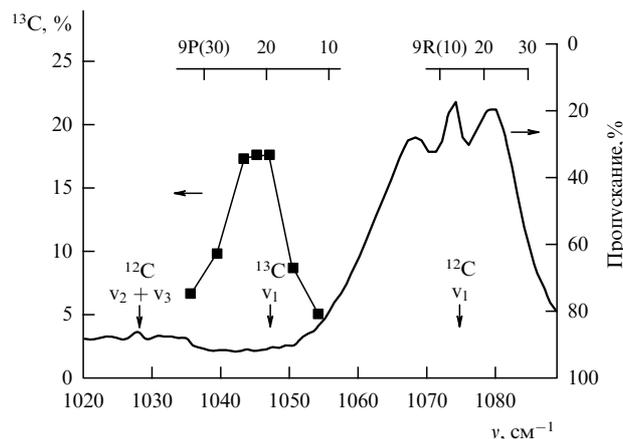
Номер эксперимента	Состав газовой смеси	Давление газа над соплом, атм	Давление буферного (акцепторного) газа в камере, мторр	Линия лазера, частота, $\text{см}^{-1}$	Плотность потока энергии, Дж $\text{см}^{-2}$	Выход $C_2F_6$ , нмоль на импульс	Выход $COF_2$ , нмоль на импульс	$\frac{[COF_2]}{[C_2F_6]}$
1	$CF_3I$	4,0	—	9R(12) 1073,3	3,0	15,3	—	—
2	$CF_3I$	4,0	$H_2$ , 3,0	9R(12)	3,0	17,6	—	—
3	$CF_3I$	4,0	$D_2$ , 3,0	9R(12)	3,0	19,5	—	—
4	$CF_3I$	4,0	$O_2$ , 3,0	9R(12)	3,0	10,2	16,8	1,65
5	$CF_3I$	5,0	$O_2$ , 3,0	9R(12)	2,4	8,3	14,3	1,72
6	$CF_3I/O_2$ (1:5)	2,4	—	9R(12)	2,4	1,0	2,3	2,3
7	$CF_3I/O_2$ (1:1)	2,7	—	9R(12)	2,4	3,5	9,0	2,57
8	$CF_3I/O_2$ (1:1)	2,7	—	9P(16) 1050,4	2,4	0,12	0,99	8,25
9	$CF_3I/O_2$ (1:1,2)	2,75	—	9P(8) 1057,3	1,3	0,026	0,53	20,5

буферного газа ( $H_2$ ,  $D_2$ ) выход продукта  $C_2F_6$  больше, чем в случае облучения  $CF_3I$  без буферного газа, хотя и не намного (примерно на 15 % в случае  $H_2$  и на 25–30 % в случае  $D_2$ ). Не слишком сильное увеличение выхода  $C_2F_6$  при заполнении камеры  $H_2$  или  $D_2$  объясняется тем, что и при отсутствии этих молекул буферный газ в камере все же имеется — это сами молекулы  $CF_3I$ , которые истекают из сопла и накапливаются в камере в ходе эксперимента.

При наличии в камере акцептора радикалов — кислорода — выход  $C_2F_6$  уменьшается примерно в 1,5 раза (эксперименты 1 и 4), но образуется  $COF_2$ . При этом суммарный выход продуктов  $C_2F_6$  и  $COF_2$  превышает выход продукта  $C_2F_6$  при облучении молекулярного потока  $CF_3I$  без буферного газа в камере. Полное количество радикалов  $CF_3$ , которое пошло на образование продуктов  $C_2F_6$  и  $COF_2$  (эксперимент 4) примерно на 22 % больше, чем в случае облучения  $CF_3I$  при отсутствии буферного газа в камере (эксперимент 1).

При облучении молекулярного потока  $CF_3I/O_2$  (эксперименты 6–9) среди продуктов доминирует  $COF_2$ . Причем, чем меньше образуется продуктов, т.е. чем меньше выход диссоциации  $CF_3I$  (мала плотность энергии, велика отстройка частоты возбуждающего импульса от центра полосы поглощения молекул), тем больше относительная доля  $COF_2$  в продуктах (эксперименты 8, 9). Такое поведение выходов  $COF_2$  и  $C_2F_6$  в случае диссоциации молекул  $CF_3I$  в потоке с  $O_2$  объясняется следующим. В присутствии избыточного количества кислорода, вероятно, выход  $COF_2$  линейно зависит от концентрации образующихся радикалов  $CF_3$ . В то же время при образовании  $C_2F_6$  велика роль концентрационных эффектов, поскольку для образования  $C_2F_6$  необходимы парные столкновения радикалов  $CF_3$ . Поэтому с уменьшением концентрации радикалов  $CF_3$  выход  $C_2F_6$  уменьшается быстрее, чем выход  $COF_2$ . В ходе проведенных исследований также установлено [185], что в случае использования акцептора радикалов (кислорода) абсолютный выход продуктов  $C_2F_6$  и  $COF_2$  существенно увеличивается, когда в камеру вводится кислород и используется интенсивный поток  $CF_3I$  без кислорода (эксперименты 4 и 5).

**6.1.9. Частотная зависимость содержания  $^{13}C$  в продукте  $C_2F_6$ .** На рисунке 15 приведена зависимость содержания углерода  $^{13}C$  в продукте  $C_2F_6$  от частоты возбуждающего излучения  $CO_2$ -лазера. Для сравнения показан также спектр линейного поглощения  $CF_3I$  в области от 1020 до 1090  $cm^{-1}$ , полученный с помощью ИК-спектрофотометра "Specord 75 IR" (разрешение  $\approx 1 cm^{-1}$ ). В верхней части рисунка показано положение линий  $CO_2$ -лазера. Видно, что контур полученной частотной зависимости довольно узкий ( $\approx 10 cm^{-1}$ ). Содержание  $^{13}C$  в  $C_2F_6$  является максимальным в случае диссоциации молекул  $CF_3I$  на линиях 9P(20)–9P(24). При отстройке частоты возбуждающего излучения как в голубую, так и в красную сторону относительно частот этих линий, содержание  $^{13}C$  в продукте  $C_2F_6$  резко падает. Это связано с тем, что при смещении частоты в голубую сторону увеличивается выход диссоциации  $^{12}CF_3I$  за счет возбуждения колебания  $\nu_1$  (1075  $cm^{-1}$  [195]), а при смещении частоты в красную сторону — за счет возбуждения колебания  $\nu_2 + \nu_3$  (1028  $cm^{-1}$  [195]). В результате оптимальные по селективности  $\alpha_{13}$  условия диссоциации



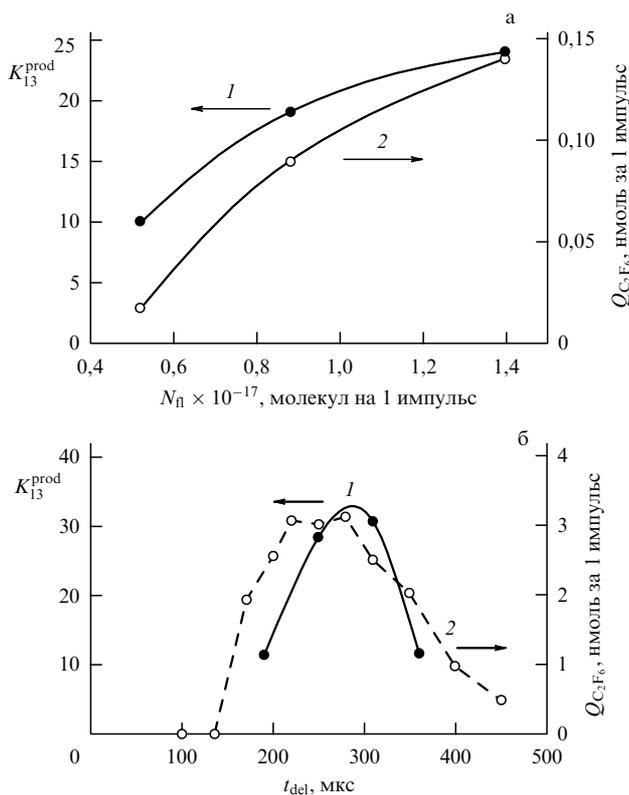
**Рис. 15.** Зависимость содержания  $^{13}C$  в  $C_2F_6$  от частоты возбуждающего излучения при облучении  $CF_3I$  с плотностью энергии  $\Phi = 1,6 Дж см^{-2}$ . Давление  $CF_3I$  над соплом 5 атм, время задержки  $t_{del} = 250$  мкс. Тонкая сплошная кривая — СЛП  $CF_3I$  (правая шкала). (Из работы [184].)

$CF_3I$  реализуются в довольно узком спектральном интервале, а именно, только на линиях 9P(20)–9P(24).

#### 6.1.10. Зависимость коэффициента обогащения продукта $C_2F_6$ изотопом $^{13}C$ от концентрации молекул $CF_3I$ в потоке.

В работе [186] изучалась зависимость коэффициента обогащения  $C_2F_6$  изотопом  $^{13}C$  от концентрации молекул в потоке. С этой целью исследовалась зависимость коэффициента обогащения  $K_{13}^{prod}$  продукта  $C_2F_6$  изотопом  $^{13}C$  от полного числа молекул в потоке  $N_{fl}$ , а также от времени задержки  $t_{del}$  между импульсом сопла и возбуждающим лазерным импульсом. На рисунке 16а приведена зависимость  $K_{13}^{prod}(N_{fl})$ . Молекулы облучались на частоте 1043,16  $cm^{-1}$  (линия 9P(24) лазера), резонансной с колебанием  $\nu_1$   $^{13}CF_3I$  [195]. Именно на этой частоте наблюдался [184] максимальный коэффициент обогащения  $C_2F_6$ . Показана также зависимость выхода  $C_2F_6$  от  $N_{fl}$ ,  $Q_{C_2F_6}(N_{fl})$ . Видно, что с понижением концентрации  $N_{fl}$  уменьшается не только выход, но и  $K_{13}^{prod}$ . Так, при понижении  $N_{fl}$  от  $\approx 1,4 \times 10^{17}$  до  $\approx 5,2 \times 10^{16}$  молекул на импульс  $K_{13}^{prod}$  уменьшается от приблизительно 25 до 10. На рисунке 16б показана зависимость  $K_{13}^{prod}(t_{del})$ . Для сравнения приведена также зависимость  $Q_{C_2F_6}(t_{del})$ , полученная при возбуждении молекул  $^{12}CF_3I$  на частоте 1071,9  $cm^{-1}$  (линия 9R(10) лазера) [184], которая характеризует временную эволюцию интенсивности молекулярного потока. Видно, что  $K_{13}^{prod}$  довольно сильно уменьшается как при увеличении, так и при уменьшении  $t_{del}$  относительно значения  $t_{del} \approx 280$  мкс, при котором облучалась наиболее интенсивная часть молекулярного потока. Этот результат еще раз подтверждает, что  $K_{13}^{prod}$  сильно уменьшается с понижением концентрации образующихся в потоке радикалов  $CF_3$ .

Основной причиной уменьшения  $K_{13}^{prod}$  с понижением концентрации в потоке облучаемых молекул  $CF_3I$  является потеря радикалов  $CF_3$  на стенках камеры. Как было показано в [184], с уменьшением концентрации образующихся радикалов  $CF_3$  все большая их относительная доля теряется на стенках, не образуя  $C_2F_6$ . Поскольку величина селективности диссоциации в данных экспериментах была меньше отношения содержаний изотопов  $^{12}C$  и  $^{13}C$  в исходном газе  $CF_3I$



**Рис. 16.** (а) Зависимости коэффициента обогащения  $C_2F_6$  изотопом  $^{13}C$  (кривая 1) и выхода  $C_2F_6$  (кривая 2) от полного числа молекул  $CF_3I$  в потоке  $N_n$ ; время задержки  $t_{del} = 250$  мкс. (б) Зависимость коэффициента обогащения  $C_2F_6$  изотопом  $^{13}C$  от времени задержки  $t_{del}$  (кривая 1). Молекулы  $CF_3I$  облучались на частоте  $1043,16 \text{ см}^{-1}$  (линия 9P(24) лазера) при плотности энергии  $\Phi = 1,6 \text{ Дж см}^{-2}$  и  $p_{noz}(CF_3I) = 5 \text{ атм}$ . Кривая 2 на рис. б — зависимость выхода  $C_2F_6$  от  $t_{del}$ , полученная при облучении молекул на частоте  $1071,9 \text{ см}^{-1}$  (линия 9R(10)) при  $\Phi = 3 \text{ Дж см}^{-2}$  и  $p_{noz}(CF_3I) = 4 \text{ атм}$ . (Из работы [186].)

( $\alpha_{13} < [^{12}C]/[^{13}C]$ ), то радикалов  $^{13}CF_3$  всегда образовывалось меньше, чем  $^{12}CF_3$ , и, следовательно, относительно большая часть именно радикалов  $^{13}CF_3$  терялась на стенках, что и приводило к уменьшению  $K_{13}^{prod}$  с понижением концентрации облучаемых молекул в потоке.

Таким образом, в работе [186] показано, что коэффициент обогащения  $C_2F_6$  изотопом  $^{13}C$ ,  $K_{13}^{prod}$ , резко падает при понижении концентрации молекул  $CF_3I$  в потоке. Уменьшение  $K_{13}^{prod}$  связано с потерей радикалов  $CF_3$  на стенках камеры, в которой формируется молекулярный поток. Следовательно, для получения обогащенных изотопом  $^{13}C$  продуктов необходимо реализовать сравнительно высокую концентрацию радикалов  $^{13}CF_3$  в потоке ( $N \geq 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ) и (или) использовать акцептор радикалов (например  $O_2$ ) в камере.

В связи с рассмотренными в данном разделе вопросами отметим работу [198], в которой при исследовании изотопически-селективной ИКМФД молекул  $CF_3Br$  в сверхзвуковой молекулярной струе наблюдалась сравнительно низкая селективность в продукте  $C_2F_6$  ( $K_{13}^{prod} \approx 6,9$ ), в то время как газ в струе был довольно холодным ( $T_{rot} \approx 70 \text{ К}$ ). На наш взгляд, такая небольшая селективность объясняется концентрационными эффектами в процессе образования  $C_2F_6$  за счет парных

столкновений радикалов  $CF_3$  и возможной потерей радикалов на стенках камеры. Полученные нами результаты с молекулой  $CF_3I$  подтверждают это предположение.

## 6.2. Селективная диссоциация $SF_6$

В данном разделе мы рассмотрим результаты по исследованию изотопически-селективной диссоциации  $SF_6$  [199]. Следует отметить, что хотя эта молекула является наиболее изученной (см., например, [10–12]), селективность в продукте  $SF_4$  исследовалась лишь в нескольких работах [67, 140]. В большинстве работ, посвященных исследованию селективной диссоциации  $SF_6$ , изучались спектральные (частотные) зависимости выхода диссоциации  $^{32}SF_6$ . Такие зависимости получены в случае возбуждения молекул в кювете при комнатной [67, 200, 201] и низких (190 К [68], 175 К [140], 140 К [201]) температурах, а также в молекулярном пучке [43, 73, 202] и импульсной газодинамической струе [115]. Спектральные зависимости выхода диссоциации  $^{32}SF_6$  исследовались также при возбуждении молекул двухчастотным ИК-полем [43, 68, 115]. В работе [73] указанные зависимости получены при различных температурах газа над соплом в диапазоне 210–450 К. Наиболее подробно спектральная зависимость выхода диссоциации  $SF_6$  при комнатной, а также при низкой температурах газа в кювете исследовалась в [201]. Отметим, что спектральная зависимость выхода диссоциации позволяет оценить селективность процесса. Вместе с тем наблюдаемые в продуктах значения селективности, как правило, всегда меньше ожидаемых значений, рассчитанных из спектральной зависимости выхода диссоциации [67, 140], что связано с потерей селективности в химических реакциях. Поэтому, чтобы использовать метод ИКМФД для разделения изотопов на практике, необходимо знать селективность в продуктах.

Основной целью работы [199] являлось изучение спектральной зависимости выхода  $SF_4$  при диссоциации  $SF_6$  в импульсном газодинамическом потоке и исследование селективности процесса по коэффициенту обогащения в продукте изотопом  $^{34}S$ . Отметим, что в работе не ставилась цель получить максимально возможные значения селективности. Поэтому диссоциация молекул проводилась одночастотным излучением и при довольно высоких значениях плотности энергии. Основное внимание уделялось тому, чтобы в условиях импульсного газодинамически охлажденного молекулярного потока сопоставить селективность в продукте с ожидаемым значением, полученным из спектральной зависимости выхода  $^{32}SF_4$ .

**6.2.1. Эксперимент и метод.** Экспериментальная установка и метод измерений в работе [199] были в основном аналогичны, описанным в разделах 6.1.2 и 6.1.3. Молекулы в потоке возбуждались излучением  $CO_2$ -лазера с энергией импульса до 3 Дж. Излучение лазера фокусировалось цилиндрической линзой с фокусным расстоянием  $f_L = 12 \text{ см}$  в область между полосками, формирующими молекулярный поток. Минимальное сечение лазерного пучка в фокальной области линзы составляло  $\approx 0,6 \times 18 \text{ мм}^2$ . После пересечения молекулярного потока лазерный луч попадал на поглотитель (пластинку из тефлона). Минимальное расстояние от среза сопла до переднего края зоны возбуждения равнялось

приблизительно 4 см. Образующийся при диссоциации  $\text{SF}_6$  продукт  $\text{SF}_4$  и непродиссоциировавшие молекулы  $\text{SF}_6$  собирались в криогенную ловушку. В процессе облучения молекул в потоке особое внимание уделялось тому, чтобы к концу каждого цикла облучения давление в вакуумной камере не поднималось выше 5–6 мторр во избежание сильного рассеяния молекулярного потока на фоновом газе.

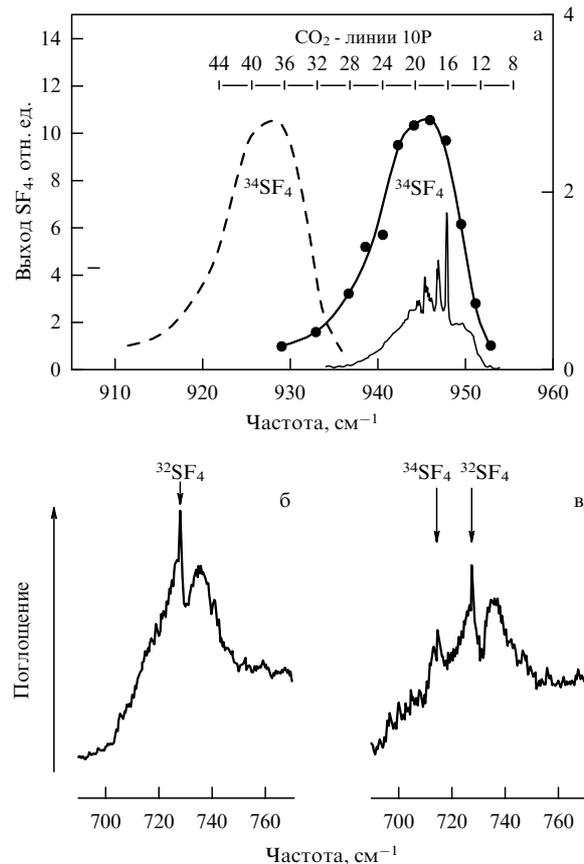
Поскольку масс-спектр  $\text{SF}_4$  накладывается на масс-спектр  $\text{SF}_6$ , анализ  $\text{SF}_4$  в смеси с  $\text{SF}_6$  сильно затруднен, и поэтому анализ изотопного состава  $\text{SF}_4$  мы проводили по ИК-спектру поглощения. Наиболее интенсивная полоса поглощения  $^{32}\text{SF}_4$  лежит в области  $728\text{ см}^{-1}$  (колебание  $\nu_6$  [203]). Изотоп-сдвиг для молекул  $^{32}\text{SF}_4$  и  $^{34}\text{SF}_4$  в этой полосе составляет  $\Delta\nu_{\text{is}} \approx 12,3\text{ см}^{-1}$  [204].

В работе [199] получены зависимости выхода продукта  $\text{SF}_4$  от усредненной по объему взаимодействия плотности энергии возбуждения  $Q_{32}^{\text{prod}}(\Phi_{\text{av}})$  для целого ряда линий излучения  $\text{CO}_2$ -лазера в диапазоне от 10P(10) до 10P(36). На основе этих измерений построены спектральные зависимости выхода  $\text{SF}_4$ .

**6.2.2. Спектральная зависимость выхода  $\text{SF}_4$ .** На рисунке 17а приведена зависимость выхода  $^{32}\text{SF}_4$  от частоты излучения  $\text{CO}_2$ -лазера, возбуждающего молекулы  $\text{SF}_6$ . Зависимость получена при усредненной плотности потока энергии  $\Phi_{\text{av}} \approx 12\text{ Дж см}^{-2}$  (при энергии импульса  $E_p = 2,5\text{ Дж}$ ). С целью анализа полученных результатов приведена также аналогичная зависимость для выхода  $^{34}\text{SF}_4$ , построенная путем смещения экспериментальной зависимости  $Q_{32}^{\text{prod}}(\nu)$  на величину изотоп-сдвига ( $\Delta\nu_{\text{is}} \approx 17,4\text{ см}^{-1}$  [205]). В нижней части рисунка для сравнения показан СЛП  $^{32}\text{SF}_6$  при  $T \approx 300\text{ К}$ , взятый из работы [123].

Контур полученной нами зависимости  $Q_{32}^{\text{prod}}(\nu)$  существенно уже ( $\Delta\nu \approx 11\text{ см}^{-1}$  по полувысоте) частотной зависимости выхода диссоциации  $^{32}\text{SF}_6$ , которая наблюдалась в [67] при возбуждении  $\text{SF}_6$  в кювете при комнатной температуре ( $\Delta\nu \approx 18\text{ см}^{-1}$  по полувысоте). Это, несомненно, связано с низкой температурой молекул  $\text{SF}_6$  в наших экспериментах. Максимум полученной зависимости  $Q_{32}^{\text{prod}}(\nu)$  находится в области  $946\text{ см}^{-1}$  (линия 10P(18) лазера). Отметим, что в работе [73] максимум частотной зависимости выхода диссоциации  $^{32}\text{SF}_6$  в сверхзвуковом молекулярном пучке при температуре  $\text{SF}_6$  в источнике  $T \approx 295\text{ К}$  и плотности энергии  $\Phi = 5\text{ Дж см}^{-2}$  наблюдался вблизи  $943\text{ см}^{-1}$ , а ширина контура составляла  $\Delta\nu \approx 14\text{ см}^{-1}$  по полувысоте. Полученные нами результаты, а именно, довольно узкий контур частотной зависимости выхода  $^{32}\text{SF}_4$  и сравнительно небольшое смещение его максимума относительно Q-ветви перехода  $\nu_3 = 1 \leftarrow \nu_3 = 0$   $^{32}\text{SF}_6$  объясняются тем [27], что в наших экспериментах колебательная температура  $\text{SF}_6$  в потоке была значительно ниже, чем в непрерывном молекулярном пучке в работе [73].

На основе полученной зависимости  $Q_{32}^{\text{prod}}(\nu)$  можно оценить ожидаемый коэффициент обогащения  $\text{SF}_4$  изотопом  $^{34}\text{S}$  (селективность процесса). Определим коэффициент обогащения как  $K_{34}^{\text{prod}} = Q_{34}^{\text{prod}} / (Q_{32}^{\text{prod}} \xi)$ , где  $\xi = [^{34}\text{S}] / [^{32}\text{S}] \approx 0,044$  — отношение процентных содержаний изотопов  $^{34}\text{S}$  и  $^{32}\text{S}$  в природном газе  $\text{SF}_6$ . Если принять, что спектральные зависимости выходов  $^{34}\text{SF}_4$  и  $^{32}\text{SF}_4$  аналогичны, как это следует из рис. 17а, то коэффициент обогащения на любой частоте будет равен



**Рис. 17.** (а) Зависимости выхода  $^{32}\text{SF}_4$  (сплошная жирная кривая) и  $^{34}\text{SF}_4$  (штриховая кривая) от частоты возбуждающего молекулы  $\text{SF}_6$  излучения  $\text{CO}_2$ -лазера; сплошная тонкая кривая — СЛП  $\text{SF}_6$  при  $T \approx 300\text{ К}$  [123];  $p_{\text{noz}}(\text{SF}_6) = 1,26\text{ атм}$ . Спектры ИК-поглощения молекул  $^{32}\text{SF}_4$  (б) и молекул  $\text{SF}_4$ , обогащенных изотопом  $^{34}\text{S}$  (в). В случае рис. б молекулы  $\text{SF}_4$  были получены при облучении  $\text{SF}_6$  на частоте  $947,74\text{ см}^{-1}$  (линия 10P(16) лазера), резонансной с  $^{32}\text{SF}_6$ , а в случае рис. в — на частоте  $929\text{ см}^{-1}$  (линия 10P(36)), резонансной с  $^{34}\text{SF}_6$ . (Из работы [199].)

отношению удельных выходов  $^{34}\text{SF}_4$  и  $^{32}\text{SF}_4$ . В этом случае, например, на частоте  $929\text{ см}^{-1}$  (линия 10P(36) лазера) ожидаемый коэффициент обогащения  $\text{SF}_4$  изотопом  $^{34}\text{S}$  будет равен приблизительно 12. Однако реальный коэффициент обогащения продукта  $\text{SF}_4$  может быть меньше ожидаемой величины из-за влияния вторичных химических реакций (см., например, [67, 140]). Как будет показано в разделе 6.2.3, в данных экспериментах нами получено значение коэффициента обогащения в  $\text{SF}_4$  изотопом  $^{34}\text{S}$ , близкое к ожидаемому.

**6.2.3. Коэффициент обогащения  $\text{SF}_4$  изотопом  $^{34}\text{S}$ .** С целью получения обогащенного изотопом  $^{34}\text{S}$  продукта  $\text{SF}_4$  возбуждение  $\text{SF}_6$  производилось на частоте  $929\text{ см}^{-1}$  (линия 10P(36) лазера), которая примерно на  $1,6\text{ см}^{-1}$  смещена в красную сторону относительно Q-ветви перехода  $\nu_3 = 1 \leftarrow \nu_3 = 0$  колебания  $\nu_3$   $^{34}\text{SF}_6$  ( $\approx 930,6\text{ см}^{-1}$  [205]). Можно полагать, что выход диссоциации молекул  $^{34}\text{SF}_6$  на этой частоте примерно равен выходу диссоциации молекул  $^{32}\text{SF}_6$  на частоте  $946\text{ см}^{-1}$  (линия 10P(18) лазера), смещенной примерно на  $1,8\text{ см}^{-1}$  в красную сторону относительно Q-ветви перехода  $\nu_3 = 1 \leftarrow \nu_3 = 0$  молекул  $^{32}\text{SF}_6$ .

Чтобы накопить достаточное для измерений ИК-спектра количество обогащенного изотопом  $^{34}\text{S}$  продукта  $\text{SF}_4$ , нами было произведено примерно в 20 раз больше импульсов, чем в случае облучения  $\text{SF}_6$  на линии 10P(18) лазера (в исходном газе  $\text{SF}_6$  отношение  $[\text{S}^{32}]/[\text{S}^{34}] \approx 22$ ). На рисунках 17б и 17в приведены спектры ИК-поглощения  $^{32}\text{SF}_4$ , полученного при облучении  $\text{SF}_6$  на линии 10P(16) лазера, и  $\text{SF}_4$ , обогащенного изотопом  $^{34}\text{S}$ . На рисунке 17в отчетливо проявляется пик поглощения молекул  $^{34}\text{SF}_4$ . В этих экспериментах получено значение коэффициента обогащения  $K_{34}^{\text{prod}} \approx 13 \pm 3$ , которое довольно хорошо совпадает с ожидаемым значением этого коэффициента, установленным на основе спектральной зависимости выхода  $\text{SF}_4$  (рис. 17а).

Заметим, что полученный нами коэффициент обогащения  $K_{34}^{\text{prod}}$  является несколько заниженным вследствие того, что в данных экспериментах одновременно с диссоциацией молекул  $\text{SF}_6$  в потоке происходила диссоциация "фоновых" молекул  $\text{SF}_6$ , которые накапливались в камере в процессе облучения потока и находились при  $T \approx 300$  К. Селективность диссоциации "фоновых" молекул значительно меньше селективности диссоциации  $\text{SF}_6$  в потоке и, вероятно, составляет  $\alpha \leq 3$  [67, 201]. Сделанные нами, с учетом величины среднего давления "фонового" газа  $\text{SF}_6$  в камере  $\approx 3$  мторр, оценки показывают (см., например, [185]), что вклад "фоновых" молекул  $\text{SF}_6$  в выход  $\text{SF}_4$  составлял примерно 30%. Поэтому, в пересчете на молекулы, диссоциирующие в потоке, коэффициент обогащения  $\text{SF}_4$  составляет  $K_{34}^{\text{prod}} \approx 17 \pm 5$ .

Следует отметить, что анализ спектральных зависимостей выхода диссоциации  $\text{SF}_6$ , измеренных в кювете при низкой температуре, а также в молекулярном пучке, показывает, что в большинстве упомянутых выше работ ожидаемые значения селективности на той же частоте не превышают полученную нами величину, хотя в экспериментах использовались более низкие плотности потока энергии. Лишь в случае диссоциации  $\text{SF}_6$  в кювете при  $T \approx 140$  К ожидаемое значение селективности на указанной частоте ( $\alpha(34/32) \approx 30$ ) превышает [201] полученную нами величину. Однако диссоциация  $\text{SF}_6$  в [201] происходила при значительно меньшей плотности потока энергии,  $\Phi = 5$  Дж см $^{-2}$ .

Итак, в результате исследований изотопически-селективной ИКМФД  $\text{SF}_6$  показана возможность получения и эффективного сбора обогащенного целевым изотопом продукта  $\text{SF}_4$  в условиях импульсного потока. Определена спектральная зависимость выхода  $\text{SF}_4$  и измерен коэффициент обогащения продукта изотопом  $^{34}\text{S}$ . В случае возбуждения молекул на частоте 929 см $^{-1}$  (линия 10P(36) лазера) при сравнительно высокой плотности потока энергии  $\Phi_{\text{av}} \geq 10$  Дж см $^{-2}$  получено значение  $K_{34}^{\text{prod}} \approx 13 \pm 3$ , а в пересчете на молекулы, диссоциирующие в потоке, коэффициент обогащения составляет  $K_{34}^{\text{prod}} \approx 17 \pm 5$ . Измеренная величина коэффициента обогащения довольно хорошо совпадает с ожидаемым значением, оцененным по спектральной зависимости выхода  $^{32}\text{SF}_4$ .

В контексте рассмотренных в данном разделе вопросов, связанных с селективностью диссоциации  $\text{SF}_6$ , следует отметить работу [206], в которой исследовалась кинетика ИК-диссоциации  $\text{SF}_6$  методом ИК-УФ-возбуждения. Обнаружено образование ионов  $\text{S}^+$  и  $\text{SF}^+$  при воздействии УФ-излучения на радикал  $\text{SF}_5$ , образующийся при ИК-диссоциации  $\text{SF}_6$ . В работе [206] по

кинетическим кривым выхода ионов  $^{34}\text{S}^+$  и  $^{32}\text{S}^+$  было получено очень высокое значение селективности ( $\alpha(34/32) \approx 80$ ), которая рассматривалась как первичная селективность ИК-диссоциации газодинамически охлажденных молекул  $\text{SF}_6$  в пучке. Однако в цитируемой работе не были установлены все возможные каналы образования указанных ионов. Поэтому связывать измененную в этих экспериментах селективность только с процессом ИК-диссоциации  $\text{SF}_6$  было не вполне оправдано. В последующих работах [207, 208] авторы установили, что одновременно с УФ-фрагментацией радикалов  $\text{SF}_5$  происходит также УФ-фрагментация колебательно-высоковозбужденных молекул  $\text{SF}_6$ . Следовательно, наблюдаемая селективность в образующихся фрагментах  $^{34}\text{S}^+$  и  $^{32}\text{S}^+$  обусловлена совместными процессами ИК-УФ-возбуждения молекул, а не только ИК-диссоциацией. В работе [209] этой же группы метод УФ-фотоионизации использовался для детектирования радикалов  $\text{CF}_2$ , образующихся при ИКМФД молекул  $\text{CF}_2\text{HCl}$  при комнатной температуре в кювете, а также в молекулярном пучке. По образующимся ионным осколкам  $\text{CF}^+$  авторы работы [209] измерили селективность диссоциации молекул и установили, что в условиях эксперимента селективность составляет  $\alpha(13/12) \approx 18$  в случае возбуждения молекул при комнатной температуре и она существенно выше —  $\alpha(13/12) \approx 45,5$  — в случае возбуждения молекул в импульсном газодинамически охлажденном молекулярном пучке.

### 6.3. Селективная диссоциация $\text{UF}_6$

Кратко рассмотрим теперь результаты исследований изотопически-селективной диссоциации  $\text{UF}_6$ . Отметим, что в природном уране содержится около 0,71% изотопа  $^{235}\text{U}$  и 99,28% изотопа  $^{238}\text{U}$ , а для использования в реакторах АЭС требуется уран, обогащенный изотопом  $^{235}\text{U}$  до 3–4%. В процессах разделения изотопов урана методом ИКМФД исходной молекулой служит  $\text{UF}_6$ . Это соединение урана является наиболее удобным для обогащения изотопом  $^{235}\text{U}$ , так как из всех известных соединений урана имеет наиболее высокое давление паров, а фтор обладает только одним стабильным изотопом.

Как отмечалось в разделе 4.7.1, интенсивная полоса колебания  $\nu_3$   $\text{UF}_6$  лежит в области 16 мкм ( $\approx 627,7$  см $^{-1}$  для  $^{238}\text{UF}_6$  [157]). Изотопный сдвиг для молекул  $^{235}\text{UF}_6$  и  $^{238}\text{UF}_6$  в указанной полосе составляет около 0,6 см $^{-1}$ , ширина полосы поглощения при комнатной температуре —  $\approx 20$  см $^{-1}$ , а ширина Q-ветви — около 3,5 см $^{-1}$ . Поэтому при комнатной температуре спектры поглощения молекул  $^{235}\text{UF}_6$  и  $^{238}\text{UF}_6$  практически полностью перекрываются [24]. Заселенность основного состояния при  $T \approx 300$  К составляет всего  $\approx 0,45\%$ . Следовательно, только в условиях охлаждения газа в струях или потоках и, реализуя при этом двух- или трехчастотный метод возбуждения, можно достичь сравнительно высокой селективности диссоциации молекул  $\text{UF}_6$ .

Источниками излучения для возбуждения  $\text{UF}_6$  в полосе 16 мкм являются рамановские лазеры на параводороде [158, 159] и оптически накачиваемые излучением  $\text{CO}_2$ -лазера молекулярные  $\text{CF}_4$ -лазеры (см., например, [210, 211]). Отметим, что имеется довольно много работ по исследованию диссоциации  $\text{UF}_6$  как одночастотным, так и двухчастотным (ИК-ИК, ИК-УФ) излучением (см., например, [212] и приведенные там ссылки). В

случае диссоциации  $UF_6$  в кювете при комнатной температуре [213] изотопная селективность не была обнаружена. Одно из первых сообщений по изотопически-селективной диссоциации  $UF_6$ , вызываемой ИК-излучением, было сделано в [214] (см. также работу [215] этой же группы). Эксперименты проводились с использованием эффузионного молекулярного пучка, который формировался при истечении эквимолярной смеси изотопомеров  $UF_6$  через отверстие диаметром 25 мкм. Молекулы в пучке возбуждались излучением двух частот, полученных в результате рамановского рассеяния излучения  $CO_2$ -лазера в параводороде (см. раздел 4.7.3). Одна из частот, которая использовалась для селективного возбуждения молекул, сканировалась в диапазоне 613,4–628,9  $cm^{-1}$ , а другая частота, которая вызывала диссоциацию возбужденных молекул, являлась фиксированной — 596,8  $cm^{-1}$ . После облучения молекулы в пучке анализировались по изотопному составу. Селективность определялась как отношение обеднения пучка молекулами  $^{235}UF_6$  к обеднению молекулами  $^{238}UF_6$ . Очевидно, что, чем больше отклонение этого соотношения от единицы, тем выше селективность. Наибольшие отклонения от единицы (1,2 и 0,73) наблюдались соответственно на частотах возбуждения 627,8  $cm^{-1}$  и 613,4  $cm^{-1}$ .

В работах [216, 217] исследовалось влияние присутствия  $H_2$ ,  $CH_4$  и  $C_2H_6$  на селективность диссоциации молекул  $UF_6$ , охлажденных до температуры  $-35^\circ C$  в кювете, в поле излучения параводородного рамановского лазера с энергией импульсов 0,1–0,16 Дж при давлении гексафторида урана 0,2–0,4 торр и давлении добавочных газов 1 торр. Максимальная селективность 1,043 получена при облучении  $UF_6$  без добавок и  $UF_6$  в смеси с  $CH_4$ , а селективность в смесях  $UF_6/H_2$  и  $UF_6/C_2H_6$  составила соответственно 1,028 и 1,024.

В работах [218, 219] представлены результаты экспериментов по двухчастотному облучению переохлажденной смеси  $UF_6$ ,  $CH_4$ ,  $Ag$  или  $Kr$  на выходе из сверхзвукового сопла (при  $T \leq 100 K$ ). Источником возбуждающего излучения служил непрерывно перестраиваемый рамановский лазер на параводороде. Получено значение селективности  $\sim 4$ . По последним данным максимальная селективность (обогащение продуктов)  $\sim 5$  была достигнута в аналогичных условиях в Институте физических и химических исследований (RIKEN, Япония), но уже при трехчастотном облучении. Такая селективность является достаточной для обогащения природного урана изотопом  $^{235}U$  до 3–3,5 %, что позволяет использовать его в качестве топлива для АЭС. Однако следует отметить, что создание модулей промышленного типа для лазерного разделения изотопов урана методом ИКМФД молекул  $UF_6$  считается при современном уровне развития лазерной технологии нерентабельным [212]. Необходимо оптимизация на существующих установках всех ступеней этого довольно сложного процесса, в том числе селективного возбуждения и многофотонной диссоциации молекул  $UF_6$ , включая параметры лазерных источников излучения и газовых потоков.

#### 6.4. Методы увеличения эффективности изотопически-селективной диссоциации молекул

В разделе 6.1 на примере  $SF_6I$  показано, что одним из способов увеличения выхода продуктов при изотопически-селективной диссоциации молекул в потоках является добавление в камеру, в которой формируется и

облучается молекулярный поток, буферного или акцепторного газа. При этом коэффициент обогащения продуктов остается практически неизменным. Наши недавние исследования [220–227] показали, что сравнительно простым и удобным методом увеличения эффективности изотопически-селективной диссоциации молекул в газодинамически охлажденных струях и потоках является формирование скачка уплотнения перед твердой поверхностью, на которую падает поток. Результаты этих исследований подробно рассмотрены в работе [100]. Поэтому здесь мы лишь кратко изложим суть метода [221–223].

Метод основан на формировании скачка уплотнения перед твердой поверхностью. В работах [221–223] показано, что при взаимодействии интенсивного импульсного газодинамически охлажденного сверхзвукового молекулярного потока (или пучка) с твердой поверхностью перед ней формируется скачок уплотнения (ударная волна) [228–230], неравновесные условия в котором являются обратными неравновесным условиям в падающем (невозмущенном) потоке ( $T_{tr} \leq T_{rot} \leq T_{vib}$  — в падающем потоке и  $T_{tr} \geq T_{rot} \geq T_{vib}$  — в скачке уплотнения). Это дает возможность изучать изотопически-селективную ИКМФД молекул в новых неравновесных условиях и позволяет существенно увеличить эффективность селективной диссоциации молекул (см. разделы 6.4.1 и 6.4.2).

**6.4.1. Возбуждение молекул в потоке, падающем на поверхность.** В работах [220, 221] показано, что при возбуждении молекул  $SF_6$  в потоке, падающем на поверхность, в условиях, когда расстояние от зоны возбуждения до поверхности  $\Delta x \gtrsim 30$  мм, импульс люминесценции  $HF^*$  состоит из двух пиков, разнесенных во времени тем больше, чем больше расстояние  $\Delta x$ . Напомним, что люминесценция  $HF^*$  сопровождает диссоциацию  $SF_6$  в присутствии  $H_2$  или  $CH_4$  (см. раздел 3.4). 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. Эти пики при  $\Delta x \leq 20$  мм не разрешаются во времени из-за небольшой полосы пропускания ИК-приемника ( $\approx 16$  кГц), однако наблюдается сильная зависимость интенсивности люминесценции  $HF^*$  от того, есть поверхность на пути потока или ее нет. При наличии поверхности на пути потока интенсивность люминесценции в пять-восемь раз больше, чем в невозмущенном потоке.

Увеличение интенсивности люминесценции  $HF^*$  в случае возбуждения молекул в потоке, падающем на поверхность, связано с увеличением выхода диссоциации молекул за счет образования скачка уплотнения перед поверхностью [228–230]. При ИК-многофотонном возбуждении формируется ансамбль высоковозбужденных молекул с довольно широким распределением по колебательным состояниям [12, 14]. В результате часть молекул диссоциирует радиационно (без столкновений), а часть — вследствие 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, [12, 67]), отсутствует из-за дефицита столкновений. В формирующемся перед поверх-

ностью скачке уплотнения, куда попадают возбужденные молекулы, плотность и температура газа существенно выше, чем в падающем потоке. Поэтому здесь реализуются условия для столкновений высоковозбужденных молекул между собой, в результате чего увеличивается выход диссоциации. Селективность процесса, как показано в работах [220–223], лишь незначительно (на 10–12 %) меньше селективности диссоциации молекул в невозмущенном потоке.

**6.4.2. Возбуждение молекул в скачке уплотнения.** В случае возбуждения молекул в самом скачке уплотнения (на расстоянии  $\Delta x = 1–5$  мм от поверхности) максимальная величина интенсивности люминесценции  $\text{HF}^*$  более чем на порядок выше по сравнению с таковой при возбуждении молекул в невозмущенном потоке [221–226]. С уменьшением (увеличением) расстояния  $\Delta x$  от зоны возбуждения до поверхности интенсивность люминесценции  $\text{HF}^*$  в скачке уплотнения увеличивается (уменьшается).

В экспериментах также установлено [221–223], что с возрастанием интенсивности исходного пучка (давления газа над соплом) интенсивность люминесценции в скачке уплотнения резко увеличивается в связи с повышением плотности газа в скачке уплотнения. При малых давлениях газа над соплом ( $\leq 0,2$  атм), когда концентрация молекул в потоке составляет  $N_{\text{п}} \leq 3 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , скачок уплотнения имеет малую интенсивность и слабо проявляется в сигнале люминесценции. При сравнительно высоких давлениях газа над соплом ( $\geq 1$  атм) интенсивность люминесценции в скачке уплотнения существенно (в 20–30 раз) превышает интенсивность люминесценции в невозмущенном потоке. Аналогичные результаты нами получены также и с молекулой  $\text{CF}_3\text{I}$  [227]. При возбуждении  $\text{CF}_3\text{I}$  в потоке, падающем на поверхность, выход  $\text{C}_2\text{F}_6$  в 2–3 раза больше по сравнению с таковым при возбуждении в невозмущенном потоке. А в случае возбуждения  $\text{CF}_3\text{I}$  в скачке уплотнения выход  $\text{C}_2\text{F}_6$  примерно в 15 раз больше, чем в невозмущенном потоке.

В указанных работах [221–223] установлено (табл. 2), что при возбуждении  $\text{SF}_6$  в невозмущенном потоке коэффициент обогащения при плотности энергии  $\approx 10 \text{ Дж см}^{-2}$  составляет  $K_{34}^{\text{prod}} = 17 \pm 5$ , тогда как в скачке уплотнения —  $K_{34}^{\text{prod}} = 14 \pm 3$ . При возбуждении  $\text{CF}_3\text{I}$  в невозмущенном потоке коэффициент обогащения при плотности энергии  $\approx 1,5 \text{ Дж см}^{-2}$  составляет  $K_{13}^{\text{prod}} = 21 \pm 3$ , а при возбуждении в скачке уплотнения —  $K_{13}^{\text{prod}} = 15 \pm 3$ . Следовательно, селективность диссоциации молекул в скачке уплотнения незначительно (примерно на 25–30 %) меньше селективности диссоциации молекул в невозмущенном потоке, в то время как выход

продуктов в скачке уплотнения выше более чем на порядок [223, 227].

Увеличение выхода продуктов при возбуждении молекул в скачке уплотнения происходит за счет следующих факторов [221–223]: 1) повышения плотности газа; 2) увеличения выхода диссоциации молекул благодаря, во-первых, их более эффективному возбуждению в скачке уплотнения, во-вторых, 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 [225].

Таким образом, в цитируемых работах [220–227] установлено, что за счет формирования скачка уплотнения перед твердой поверхностью можно существенно увеличить эффективность изотопически-селективной ИКМФД молекул в импульсных газодинамически охлажденных молекулярных потоках.

## 6.5. Выводы

В ходе проведенных исследований изучена изотопически-селективная ИКМФД молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  и  $\text{SF}_6$  в импульсных газодинамически охлажденных молекулярных потоках. Определены параметры молекулярного потока  $\text{CF}_3\text{I}$  ( $N_{\text{п}}$ ,  $\Delta x_{\text{п}}$ ,  $\eta$ ). Получены зависимости выхода целевого продукта  $\text{C}_2\text{F}_6$  от плотности потока энергии возбуждающего лазерного излучения, числа импульсов и давления  $\text{CF}_3\text{I}$  над соплом. Получена зависимость содержания  $^{13}\text{C}$  в продукте  $\text{C}_2\text{F}_6$  от частоты лазерного излучения. Определены оптимальные по выходу  $\text{C}_2\text{F}_6$  и коэффициенту обогащения условия диссоциации  $\text{CF}_3\text{I}$ .

Изучено влияние буферного (акцепторного) газа на выход продуктов  $\text{C}_2\text{F}_6$  и  $\text{COF}_2$ . Предложен способ, который позволяет при изотопически-селективной ИКМФД  $\text{CF}_3\text{I}$  в импульсных газодинамических потоках существенно уменьшить потери образующихся радикалов на стенках и за счет этого увеличить выход целевых продуктов, — использование в камере, в которой формируется молекулярный поток, разреженного буферного (акцепторного) газа.

Установлено, что выход целевого продукта  $\text{C}_2\text{F}_6$  резко уменьшается с понижением концентрации молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  в потоке (с уменьшением концентрации радикалов  $\text{CF}_3$ ). Поэтому для получения обогащенных изотопом  $^{13}\text{C}$  продуктов необходимо реализовать сравнительно высокую концентрацию радикалов  $^{13}\text{CF}_3$  в потоке ( $N \geq 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ) и (или) использовать акцепторный газ (например  $\text{O}_2$ ) в камере. Показано, что влияние акцептора радикалов — кислорода — на выход продуктов

**Таблица 2.** Выход продуктов  $\text{SF}_4$  и  $\text{C}_2\text{F}_6$  и их коэффициенты обогащения изотопами  $^{34}\text{S}$  и  $^{13}\text{C}$  при возбуждении молекул  $\text{SF}_6$  и  $\text{CF}_3\text{I}$  в невозмущенном потоке, в потоке, падающем на поверхность, и в скачке уплотнения [223, 227]

Состав и давление газа над соплом, атм	Линия $\text{CO}_2$ -лазера	Плотность энергии, $\text{Дж см}^{-2}$	Выход продуктов ( $\text{SF}_4$ , $\text{C}_2\text{F}_6$ ), отн. ед.			Коэффициенты обогащения ( $K_{34}^{\text{prod}}$ , $K_{13}^{\text{prod}}$ )		
			Невозмущенный поток	Падающий поток	Скачок уплотнения	Невозмущенный поток	Падающий поток	Скачок уплотнения
$\text{SF}_6$ 1,25	10P(16)	12	$1 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,5$	$12 \pm 3$			
	10P(36)	10				$17 \pm 5$	$15 \pm 3$	$14 \pm 3$
$\text{CF}_3\text{I}$ 1,5	9R(12)	1,3	$1 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,5$	$14 \pm 3$			
	9P(20)	1,5				$21 \pm 3$	$19 \pm 3$	$15 \pm 3$

особенно велико при малых концентрациях образующихся радикалов  $\text{CF}_3$ .

Вследствие особенностей спектра ИК-поглощения  $\text{CF}_3\text{I}$  (близость частоты колебания  $\nu_2 + \nu_3$  молекул  $^{12}\text{CF}_3\text{I}$  к частоте возбуждаемого колебания  $\nu_1$  молекул  $^{13}\text{CF}_3\text{I}$ ) получение высокообогащенного изотопом  $^{13}\text{C}$  продуктов является проблематичным даже в газодинамических струях или потоках. Вероятно, более целесообразным в этом случае является обогащение изотопом  $^{13}\text{C}$  остаточного газа, как это было реализовано в работах [231, 232] (см. раздел 7).

В экспериментах с молекулой  $\text{SF}_6$  показана возможность получения и эффективного сбора обогащенного целевым изотопом продукта  $\text{SF}_4$  в условиях импульсного потока. Получена спектральная зависимость выхода  $\text{SF}_4$  и измерен коэффициент обогащения продукта изотопом  $^{34}\text{S}$ . В случае возбуждения молекул на частоте  $929\text{ см}^{-1}$  (линия 10P(36) лазера) при сравнительно высокой плотности потока энергии,  $\Phi_{\text{av}} \geq 10\text{ Дж см}^{-2}$ , получено значение  $K_{34}^{\text{prod}} \approx 13 \pm 3$ , а в пересчете на молекулы, диссоциирующие в потоке, коэффициент обогащения составил  $K_{34}^{\text{prod}} \approx 17 \pm 5$ . Измеренная величина коэффициента обогащения довольно хорошо совпадает с ожидаемым значением, полученным из спектральной зависимости выхода  $^{32}\text{SF}_4$ .

В экспериментах с молекулой  $\text{UF}_6$  установлено, что только в условиях газодинамического охлаждения и при возбуждении молекул излучением нескольких частот можно получить сравнительно высокую селективность диссоциации.

## 7. Селективная диссоциация молекул в импульсном газодинамическом потоке малой протяженности

В данном разделе мы рассмотрим результаты работ [231, 232] по исследованию селективной диссоциации молекул (на примере  $\text{CF}_3\text{I}$ ) в импульсном газодинамическом потоке малой протяженности (длина потока  $\Delta x_{\text{fl}} \leq 1\text{ см}$ ) в условиях, когда на весь поток воздействует высокоинтенсивное ИК-лазерное излучение. Результаты этих работ представляют собой новый подход к реализации изотопически-селективной диссоциации молекул. Использование потока малой протяженности позволяет достигать высоких значений выхода диссоциации резонансно-возбуждаемых молекул во всем объеме потока и за счет этого получать высокообогащенный остаточный газ в одном цикле облучения.

### 7.1. Обоснование метода

В разделе 6.1 показано, что при селективной диссоциации молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  в струях и потоках возникают проблемы, связанные с получением целевого продукта. Вследствие высокой химической активности радикалов  $\text{CF}_3$ , образующихся при диссоциации молекул, и их малой концентрации в условиях газодинамического потока, трудно реализовать получение и эффективный сбор продуктов диссоциации и последующих химических реакций. Реакции на стенках могут превалировать и существенно изменять кинетику и каналы образования продуктов. Кроме того, в случае диссоциации молекул, имеющих небольшой изотоп-сдвиг в спектрах ИК-поглощения, достигаемые значения селективности, как правило, невелики,  $\alpha \leq 2-5$ . В связи с этим невозможно получить

высокообогащенный продукт в одном цикле облучения исходного газа. Поэтому во многих случаях целесообразно "выжигать" нецелевой компонент в исходной смеси и обогащать целевым изотопом остаточный газ.

Однако в случае использования газодинамических струй или потоков невозможно получить высокий коэффициент обогащения остаточного газа без реализации циркуляции газа с целью его многократного облучения. В одном цикле из-за сравнительно малой скважности лазерных импульсов можно облучить лишь незначительную часть молекул в потоке  $\eta$ , определяемую соотношением

$$\eta = \frac{\Delta x_{\text{L}} f}{v_x}, \quad (7.1)$$

где  $\Delta x_{\text{L}}$  — размер лазерного пучка в направлении оси  $x$ ,  $f$  — частота следования лазерных импульсов,  $v_x$  — средняя скорость потока. Здесь мы полагаем, что лазерный луч направлен перпендикулярно оси  $x$ , а поток в направлении осей  $y$  и  $z$  ограничен и полностью облучается лазером.

При использовании для разделения изотопов мощных импульсно-периодических  $\text{CO}_2$ -лазеров [233] можно реализовать параметры  $\Delta x_{\text{L}} \approx 1\text{ см}$  и  $f \approx 500\text{ Гц}$ . При характерной средней скорости молекулярного потока  $v_x \approx 5 \times 10^4\text{ см с}^{-1}$  доля облучаемых молекул составляет величину  $\eta \approx 10^{-2}$ . (Здесь мы приняли, что длительность импульса  $\text{CO}_2$ -лазера  $\tau_p \leq 1\text{ мкс}$  и  $\tau_p \ll \Delta x_{\text{L}}/v_x$ , поэтому в течение времени воздействия лазерного импульса положение потока в пространстве практически не изменяется.) Если выход диссоциации имеет значение  $\beta \approx 0,2$ , то доля продиссоциировавших молекул в потоке за время облучения составит  $\eta_{\beta} \approx \eta\beta \approx 2 \times 10^{-3}$ . Следовательно, за один цикл облучения коэффициент обогащения остаточного газа будет ничтожно мал.

В этом отношении ситуация улучшается в случае использования импульсных молекулярных потоков. При характерной длительности импульса открывания сопла  $\tau_{\text{noz}} \approx 200\text{ мкс}$  молекулярный поток будет иметь длину  $\Delta x_{\text{fl}} \approx v_x \tau_{\text{noz}} \approx 10\text{ см}$ . В этом случае одним лазерным импульсом можно облучить долю молекул в потоке  $\eta = \Delta x_{\text{L}}/\Delta x_{\text{fl}} \approx 0,1$ ; при  $\beta \approx 0,2$  получим  $\eta_{\beta} \approx 2 \times 10^{-2}$ . Однако это тоже сравнительно малая доля, и, следовательно, коэффициент обогащения остаточного газа также будет небольшим.

Принципиально иная ситуация складывается при использовании импульсного молекулярного потока малой протяженности,  $\Delta x_{\text{fl}} \leq 1\text{ см}$ , который можно получить, применяя сопло с малым временем открывания,  $\tau_{\text{noz}} \leq 20\text{ мкс}$ . В этом случае на весь поток действует высокоинтенсивное ИК-лазерное излучение. Коэффициент обогащения остаточного газа будет определяться при этом, в основном, выходом диссоциации резонансно-возбуждаемых молекул. При выходе диссоциации  $\beta \approx 1$  даже при умеренных значениях селективности,  $\alpha \geq 3$ , можно получить высокообогащенный остаточный газ в результате облучения смеси изотопомеров всего только одним лазерным импульсом.

Именно такой подход развит в работах [231, 232] и на примере изотопически-селективной диссоциации молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  продемонстрированы его возможности. Выбор молекулы  $\text{CF}_3\text{I}$  как объекта для исследования процесса изотопически-селективной диссоциации обоснован в раз-

деле 6.1. В рассматриваемых работах молекула  $\text{CF}_3\text{I}$  была выбрана, главным образом, в связи с тем, что она имеет довольно низкую энергию диссоциации ( $\approx 2,3$  эВ [193]) и эффективно диссоциирует при умеренных значениях плотности потока энергии лазерного излучения  $\Phi \leq 4$  Дж  $\text{см}^{-2}$  [188–191]. Поэтому для этой молекулы легко реализовать условия, при которых достигается практически равный единице выход диссоциации.

### 7.2. Связь между параметрами элементарного акта разделения в условиях конкретного эксперимента

В условиях, когда весь молекулярный поток подвергается воздействию лазерного излучения, связь между параметрами элементарного акта разделения будет описываться соотношениями (6.1)–(6.6), в которых полагается, что  $\eta = 1$ .

Поэтому, если лазерное излучение настроено в резонанс с молекулярными колебаниями таким образом, что диссоциируют преимущественно молекулы, соответ-

ствующие индексу 1, т.е.  $\beta_1 > \beta_2$ , а селективность диссоциации определяется обычным образом, как  $\alpha = \beta_1/\beta_2$ , то коэффициент обогащения в остаточном газе будет иметь вид (см. соотношение (6.5)):

$$K_2^{\text{res}} = \frac{1 - \beta_2}{1 - \beta_1} = \frac{1 - \beta_1/\alpha}{1 - \beta_1}. \quad (7.2)$$

Коэффициент обогащения продуктов диссоциации определяется соотношением (6.6), из которого следует, что для получения высокообогащенного каким-либо изотопом продукта необходимо реализовать довольно высокую селективность диссоциации. Однако это не всегда удается, в особенности, в случае молекул, характеризующихся небольшой величиной изотоп-сдвига.

В то же время можно получить (даже при сравнительно небольшой селективности,  $\alpha \geq 3$ ) высокообогащенный остаточный газ, если диссоциацию молекул проводить в условиях, когда интенсивное лазерное излучение действует на весь молекулярный поток и значение выхода диссоциации резонансно-возбуждаемых молекул приближается к единице.

Как следует из соотношения (7.2), коэффициент обогащения остаточного газа  $K_2^{\text{res}}$  слабо зависит от селективности  $\alpha$  (при  $\alpha \geq 3$ ) и очень сильно — от выхода диссоциации в области  $\beta \approx 1$ . Это хорошо видно из приведенных на рис. 18 зависимостей  $K_2^{\text{res}}(\beta_1)$ . Например, если  $\beta_1 \approx 0,95$ , то при изменении  $\alpha$  от 2 до  $10^3$   $K_2^{\text{res}}$  увеличивается от  $\approx 10$  до  $\approx 20$ , т.е. всего примерно в 2 раза. Однако практически независимо от величины  $\alpha$  (если  $\alpha \geq 3$ )  $K_2^{\text{res}}$  достигает довольно больших значений при  $\beta_1 \rightarrow 1$ . Так, увеличение  $\beta_1$  от 0,9 до 0,99 при  $\alpha = 5$  приводит к возрастанию  $K_2^{\text{res}}$  от приблизительно 10 до 100; при  $\beta_1 \rightarrow 1$   $K_2^{\text{res}} \rightarrow \infty$ . Следовательно, в условиях, когда весь поток подвергается лазерному облучению и выход диссоциации резонансно-возбуждаемых молекул достигает единицы ( $\beta_1 \approx 1$ ), можно получить высокообогащенный остаточный газ всего за один импульс облучения. Именно такие условия и были реализованы нами в работах [231, 232].

### 7.3. Эксперимент

Схема эксперимента приведена на рис. 19а. Для получения молекулярного потока использовалось импульсное сопло типа "токовая петля" [95, 97]. Длительность импульса открывания сопла составляла  $\approx 18$  мкс (по полувысоте). Диаметр отверстия сопла равнялся 0,75 мм. Давление газа над соплом могло изменяться от  $\approx 1$  до 5 атм. Число молекул  $N_{\text{п}}$ , вытекающих из сопла за один импульс, зависело от давления газа над соплом и при давлении  $\text{CF}_3\text{I}$  над соплом  $\approx 2$  атм составляло  $N_{\text{п}} \approx 10^{16}$  молекул на импульс. Сопло могло работать как в режиме одиночных импульсов, так и с частотой повторения до 1 Гц.

Молекулярный поток формировался (рис. 19б) с помощью двух тонких (толщиной 100 мкм) металлических полосок размером  $2,5 \times 2,5$  см<sup>2</sup>. Полоски прикреплялись непосредственно на выходе сопла таким образом, что образовывали двугранный угол с ребром, параллельным оси  $y$ . В плоскости  $xz$  они имели переменный радиус кривизны. Максимальный угол раствора полосок ( $y$  среза сопла) составлял  $\approx 60^\circ$ . Минимальное расстояние между ними ( $y$  отверстия сопла) равнялось 1,5 мм, а максимальное — 8 мм. Поскольку "сгусток"

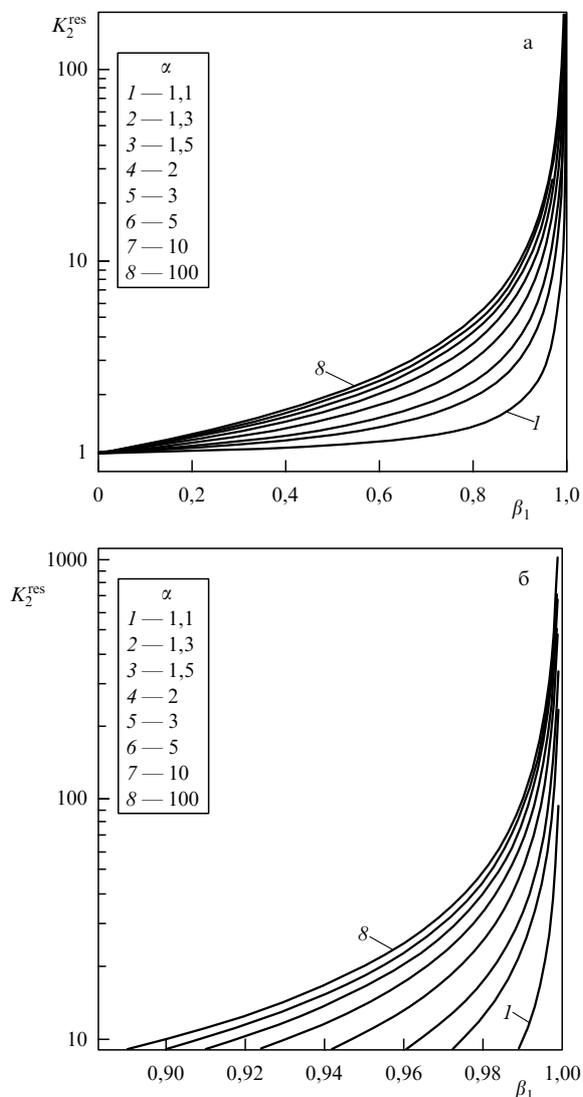
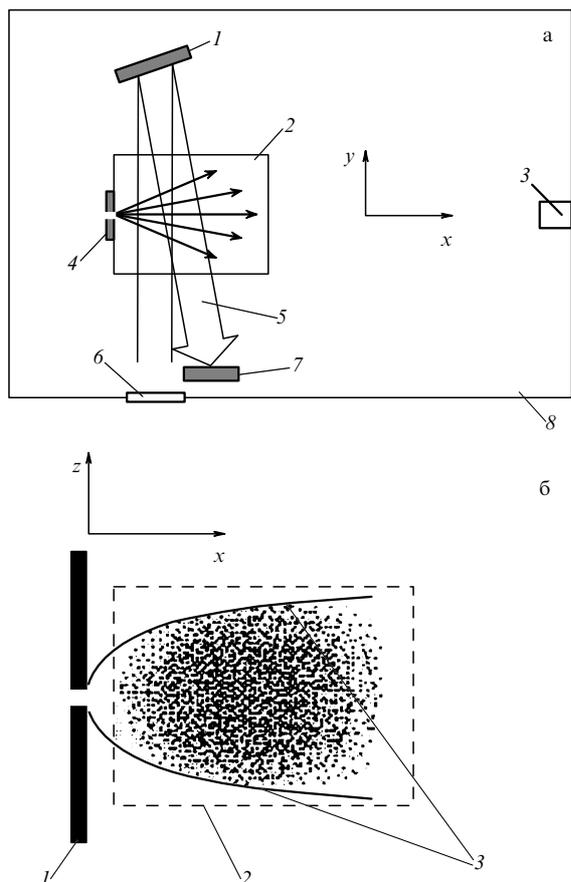


Рис. 18. Зависимости коэффициента обогащения  $K_2^{\text{res}}$  остаточного газа от выхода диссоциации  $\beta_1$  при различных значениях селективности  $\alpha$  (указанных на рисунке) при облучении двухкомпонентной смеси изотопомеров в условиях  $\beta_1 > \beta_2$  и (а)  $0 \leq \beta_1 < 1$ , (б)  $0,9 \leq \beta_1 < 1$ . (Из работ [231, 232].)



**Рис. 19.** (а) Схема эксперимента: 1 — зеркало; 2 — полоски, формирующие поток; 3 — пироприемник; 4 — импульсное сопло; 5 — лазерный луч; 6 — окно; 7 — поглотитель; 8 — вакуумная камера. (б) Геометрия схемы облучения молекулярного потока лазером: 1 — импульсное сопло; 2 — сечение лазерного пучка; 3 — полоски, формирующие молекулярный поток. (Из работы [232].)

молекул, вытекающих из сопла, имел длину  $\Delta x_{\text{пл}} = v_x \tau_{\text{noz}} \leq 7,5$  мм (по полувысоте), то он целиком помещался в область между полосками, в которой молекулы подвергались облучению.

Возбуждение молекул производилось излучением  $\text{CO}_2$ -лазера. Энергия импульса составляла до 3 Дж. Излучение лазера фокусировалось линзой ( $f_L = 1$  м) и направлялось в вакуумную камеру в область между полосками, ограничивающими молекулярный поток. Луч лазера направлялся перпендикулярно потоку. Минимальное расстояние от среза сопла до края зоны возбуждения равнялось примерно 3 мм. В области взаимодействия с потоком сечение лазерного пучка составляло  $\approx 6 \times 6$  мм<sup>2</sup>. В вертикальном направлении (вдоль оси  $z$ ) лазерный пучок полностью облучал область между полосками, ограничивающими поток, в то время как вдоль оси  $x$  его размер  $\Delta x_L \approx 6$  мм был меньше длины потока  $\Delta x_{\text{пл}} \approx 7,5$  мм. Чтобы облучить поток полностью, лазерный пучок отражался зеркалом под небольшим углом в обратном направлении, при этом размер облучаемой области в направлении оси  $x$  составлял  $\Delta x_L \approx 12$  мм. Таким образом, в условиях эксперимента высокоинтенсивное лазерное излучение могло действовать на весь молекулярный поток. Плотность потока энергии лазера в области возбуждения молекул достигала значений до 8 Дж см<sup>-2</sup>. При такой плотности

потока энергии выход диссоциации молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  практически равняется единице [42, 189].

Процедура сбора остаточного газа и продуктов и их анализ подробно описаны в разделе 6.1.3. Остаточный газ  $\text{CF}_3\text{I}$  и образующиеся продукты (в основном  $\text{C}_2\text{F}_6$ ) собирались в ловушку. Цикл облучения состоял от 50 до 500 импульсов. За время облучения давление в вакуумной камере не поднималось выше  $10^{-2}$  торр. Действительно, например, за 500 импульсов в камеру из сопла поступало  $N_{\Sigma} \approx N_{\text{пл}} \times n \approx 10^{16} \times 500 \approx 5 \times 10^{18}$  частиц. При объеме камеры  $V_{\text{ch}} \approx 2 \times 10^4$  см<sup>3</sup> приращение давления составляло  $\Delta p_{\text{ch}} \approx \Delta N k T / V_{\text{ch}} \approx 2,5 \times 10^{14} k T \approx 7 \times 10^{-3}$  торр. Средняя концентрация молекул в зоне облучения равнялась приблизительно  $10^{16}$  см<sup>-3</sup>.

С помощью ИК-спектрофотометра "Specord 75 IR" производился ИК-анализ газа. Измерялось поглощение газов в области 680–1400 см<sup>-1</sup>, в которой лежат наиболее интенсивные полосы поглощения молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  и  $\text{C}_2\text{F}_6$  [195, 197]. Регистрация поглощения в нескольких полосах требовалась для более точного определения количества собранного газа. Обогащение остаточного газа изотопом <sup>13</sup>C или <sup>12</sup>C определялось по ИК-спектру поглощения молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  в полосе колебания  $\nu_4$  (1187 см<sup>-1</sup> [195]), где спектры поглощения изотопомеров <sup>12</sup>CF<sub>3</sub>I и <sup>13</sup>CF<sub>3</sub>I довольно хорошо разрешены ( $\Delta \nu_{\text{is}} = 33$  см<sup>-1</sup>). Более точно обогащение определялось по масс-спектрам (см. раздел 6.1.3).

#### 7.4. Получение высокообогащенного изотопом <sup>13</sup>C остаточного газа $\text{CF}_3\text{I}$

Возбуждение молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  производилось в полосе колебания  $\nu_1$  (1075 см<sup>-1</sup> для <sup>12</sup>CF<sub>3</sub>I и 1047,1 см<sup>-1</sup> для <sup>13</sup>CF<sub>3</sub>I [195]). Изотоп-сдвиг в этой полосе составляет  $\Delta \nu_{\text{is}} = 27,9$  см<sup>-1</sup> [195]. Молекулы <sup>12</sup>CF<sub>3</sub>I возбуждались на частоте либо линии 9R(10) лазера (1071,9 см<sup>-1</sup>), либо линии 9R(12) (1073,3 см<sup>-1</sup>), а молекулы <sup>13</sup>CF<sub>3</sub>I — на частоте линии 9P(24) (1043,2 см<sup>-1</sup>). Как было установлено в [42], линии 9R(10) и 9R(12) являются оптимальными для диссоциации молекул <sup>12</sup>CF<sub>3</sub>I, охлажденных в импульсной газодинамической струе. Линия 9P(24) смещена относительно линии 9R(10) в красную сторону примерно на величину изотоп-сдвига.

Результаты представлены на рис. 20. Спектру поглощения молекул  $\text{CF}_3\text{I}$ , поступивших в молекулярном потоке из сопла в камеру, но не облученных лазером, соответствует кривая 1. Как и следовало ожидать, соотношение изотопомеров в смеси — естественное (содержание <sup>13</sup>C  $\approx 1,1$  %,  $[\text{C}^{13}]/[\text{C}^{12}] \approx 90$ ). Спектр поглощения молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  (кривая 2), облученных в потоке на частоте линии 9R(10) при плотности потока энергии лазерного излучения  $\Phi \approx 8$  Дж см<sup>-2</sup>, измерен в эксперименте, в котором лазерное излучение пересекало поток только в одном направлении. Зеркало, отражающее лазерный пучок в обратном направлении, не устанавливалось, поэтому облучались не все молекулы в потоке ( $\Delta x_L < \Delta x_{\text{пл}}$ ,  $\Delta x_L \approx 6$  мм,  $\Delta x_{\text{пл}} \approx 7,5$  мм по полувысоте). Получено почти семикратное обогащение ( $K_{13}^{\text{res}} \approx 6,8$ ) остаточного газа изотопом <sup>13</sup>C. Спектр поглощения молекул (кривая 3), облученных в потоке на частоте линии 9R(12) при  $\Phi \approx 3,5$  Дж см<sup>-2</sup>, отвечает условиям, когда поток полностью облучался лазером (при установке отражающего зеркала  $\Delta x_L \approx 12$  мм). Получено примерно пятикратное обогащение остаточного газа  $\text{CF}_3\text{I}$  изотопом <sup>13</sup>C ( $K_{13}^{\text{res}} \approx 5,2$ ). При используемом значе-

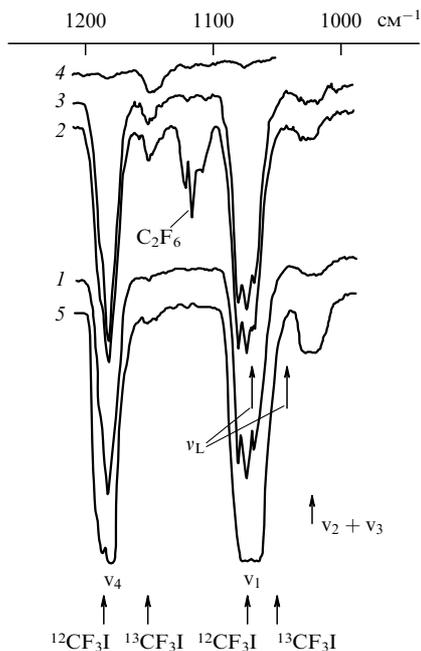


Рис. 20. ИК-спектры поглощения молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  естественного изотопического состава до (кривая 1) и после облучения в молекулярном потоке при резонансном возбуждении молекул  $^{12}\text{CF}_3\text{I}$  (кривые 2–4) и  $^{13}\text{CF}_3\text{I}$  (кривая 5). (Из работы [232].)

нии плотности энергии возбуждающего излучения выход диссоциации  $\text{CF}_3\text{I}$  близок к единице [189, 194], но не достигает ее. Наконец, кривая 4 соответствует спектру поглощения молекул, облученных на частоте линии 9R(10) в условиях, когда весь поток подвергался воздействию высокоинтенсивного лазерного излучения ( $\Phi \approx 7,5 \text{ Дж см}^{-2}$ ,  $\Delta x_L \approx 12 \text{ мм}$ ). Видно, что продиссоциировали практически все молекулы  $^{12}\text{CF}_3\text{I}$ , которые содержались в естественной смеси ( $\approx 99\%$ ). Остаточный газ  $\text{CF}_3\text{I}$  состоял в основном из молекул  $^{13}\text{CF}_3\text{I}$  ( $\geq 82\%$ ). В этом эксперименте получено почти 400-кратное обогащение остаточного газа  $\text{CF}_3\text{I}$  изотопом  $^{13}\text{C}$ . Измеренная по продукту  $\text{C}_2\text{F}_6$ , а также оцененная по ИК-спектрам поглощения  $\text{CF}_3\text{I}$  (с учетом доли продиссоциировавших молекул  $^{12}\text{CF}_3\text{I}$ ) селективность составила  $\alpha \geq 10$ . Более точно величину селективности мы не могли определить, поскольку диапазон измеряемых интенсивностей масс-спектров используемого нами масс-спектрометра был менее  $10^3$ . Выход диссоциации молекул  $^{12}\text{CF}_3\text{I}$  в этом эксперименте составил  $\beta_{12} \approx 99,8\%$ .

Отметим, что в данных экспериментах селективность и выход диссоциации, а также обогащение остаточного газа не зависят от числа импульсов облучения, а характеризуют процесс разделения в каждом отдельном импульсе. Серия импульсов была необходима лишь для получения большего количества обогащенного газа. Следовательно, приведенные выше коэффициенты обогащения остаточного газа достигались в результате облучения молекулярного потока  $\text{CF}_3\text{I}$  всего только одним лазерным импульсом.

На рисунке 20 показан спектр (кривая 5) поглощения молекул  $\text{CF}_3\text{I}$ , облученных в потоке на частоте линии 9R(24), которая попадает в резонанс с молекулами  $^{13}\text{CF}_3\text{I}$ , при плотности потока энергии лазерного излучения  $\Phi \approx 8 \text{ Дж см}^{-2}$ . Как и в случае спектра 2 в этом

эксперименте не было реализовано полное перекрытие молекулярного потока лазерным излучением (отсутствовало возвратное зеркало). Видно, что содержание молекул  $^{13}\text{CF}_3\text{I}$  в остаточном газе значительно меньше, чем в исходном. Получено примерно двукратное обогащение остаточного газа ( $K_{13}^{\text{res}} \approx 2,2$ ) изотопом  $^{12}\text{C}$ . Измеренная по продукту  $\text{C}_2\text{F}_6$  селективность диссоциации при этом составила  $\alpha_{13} \approx 11$ . Сравнительно небольшая величина селективности при диссоциации молекул  $^{13}\text{CF}_3\text{I}$  связана с тем, что вблизи возбуждаемого колебания  $\nu_1$   $^{13}\text{CF}_3\text{I}$  локализована полоса колебания  $\nu_2 + \nu_3$  молекул  $^{12}\text{CF}_3\text{I}$  ( $\approx 1028 \text{ см}^{-1}$  [195]). Следует отметить, что при возбуждении молекул  $^{13}\text{CF}_3\text{I}$  достигаемое обогащение остаточного газа (при одинаковых условиях облучения) было в 1,5–2 раза меньше, чем при возбуждении молекул  $^{12}\text{CF}_3\text{I}$ . Это, вероятно, связано с тем, что происходит обменная реакция между радикалами  $^{13}\text{CF}_3$  и исходными молекулами  $^{12}\text{CF}_3\text{I}$ . Обнаружено также, что количество образующегося продукта  $\text{C}_2\text{F}_6$  резко уменьшается при понижении концентрации молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  в потоке. Несомненно, это обусловлено механизмом образования  $\text{C}_2\text{F}_6$  в результате парных столкновений радикалов  $\text{CF}_3$ .

По коэффициенту обогащения остаточного газа  $K_{13}^{\text{res}}$ , который определяется соотношением, аналогичным (6.5):

$$K_{13}^{\text{res}} = \frac{1 - \beta_{13}\eta}{1 - \beta_{12}\eta} = \frac{1 - \beta_{12}\eta/\alpha_{12}}{1 - \beta_{12}\eta}, \quad (7.3)$$

можно определить долю облучаемых молекул в потоке  $\eta$ . Оценим эту долю исходя из полученного в эксперименте коэффициента обогащения  $K_{13}^{\text{res}} \approx 6,8$  (случай кривой 2 на рис. 20). Когда поток не полностью облучается лазером, в соотношении (7.3)  $\beta_{12}$  необходимо заменить величиной  $\beta_{12, \text{eff}}$  ( $\beta_{12, \text{eff}} = \beta_{12}\eta$ ). Подставив в (7.3) значения  $\alpha_{12} = 10$  и  $K_{13}^{\text{res}} = 6,8$ , получим  $\beta_{12}\eta = 0,86$ . Поскольку выход диссоциации  $\beta_{12} \approx 1$ , то  $\eta \approx 0,86$ .

Используя соотношение (7.3), можно определить также выход диссоциации молекул  $^{12}\text{CF}_3\text{I}$  в случае облучения при  $\Phi \approx 3,5 \text{ Дж см}^{-2}$  (случай спектра 3 на рис. 20). Подставив в (7.3) значения  $\alpha_{12} = 10$  и  $K_{13}^{\text{res}} = 5,2$ , получим  $\beta_{12} \approx 0,82$ .

## 7.5. Выводы

В рассмотренных работах [231, 232] развит подход, который позволяет получать при изотопически-селективной ИКМФД молекул высокообогащенный остаточный газ в одном цикле облучения. В основе подхода лежит использование импульсного молекулярного потока малой протяженности,  $\Delta x_{\text{fl}} \leq 1 \text{ см}$ . Изучена изотопически-селективная диссоциация  $\text{CF}_3\text{I}$  в таком потоке. Реализованы условия, при которых на весь поток воздействовало высокоинтенсивное лазерное излучение и достигался практически равный единице выход диссоциации резонансно возбуждаемых молекул. Получено примерно 400-кратное обогащение остаточного газа изотопом  $^{13}\text{C}$  в результате облучения молекулярного потока  $\text{CF}_3\text{I}$  природного изотопического состава всего только одним лазерным импульсом.

Поскольку в описанном подходе высокие коэффициенты обогащения остаточного газа могут быть достигнуты при умеренных значениях селективности ( $\alpha \geq 2-3$ ), возможно, он применим также для молекул, характеризующихся малым изотоп-сдвигом. Указанный подход

можно использовать для глубокой очистки веществ в газовой фазе от примесей [234]. С целью увеличения производительности установки и более эффективного использования лазерного излучения целесообразно применять импульсные щелевые сопла.

## 8. Заключение

В результате проведенных исследований развита спектроскопия ИКМФВ молекул в газодинамически охлажденных молекулярных пучках, струях и потоках. Разработаны методы исследования возбуждения и диссоциации молекул (пирозлектрический метод детектирования молекулярных пучков и измерения поглощенной энергии, диодная спектроскопия динамики возбуждения молекул, находящихся на индивидуальных вращательных подуровнях, селективное многочастотное возбуждение высоких колебательных состояний молекул, методы изотопически-селективной диссоциации молекул в импульсных потоках малой протяженности и в потоках, взаимодействующих с твердой поверхностью). Достигнуто более глубокое понимание физики взаимодействия интенсивного ИК-лазерного излучения с многоатомными молекулами. Получены результаты, которые позволили существенно продвинуться в понимании механизмов возбуждения молекул в области нижних колебательных уровней и изотопически-селективной диссоциации интенсивным ИК-излучением, а также многих явлений и процессов, происходящих при этом. Анализ спектральных и энергетических характеристик МФП молекул (на примере  $SF_6$ ,  $CF_3I$ ) показал, что практически на всех частотах возбуждения наблюдаются характерные для многофотонных процессов зависимости поглощенной энергии от плотности энергии (интенсивности) возбуждающего импульса вида  $E_{ab} \sim \Phi^n$  ( $E_{ab} \sim I^n$ ), где  $n > 1$ , а также рост сечений МФП молекул с увеличением плотности энергии возбуждения. Полученные результаты позволили сделать вывод о том, что при возбуждении молекул в бесстолкновительных условиях молекулярного пучка существенную роль играют многофотонные переходы в системе нижних колебательных уровней.

Результаты исследований по возбуждению  $SF_6$  и  $CF_3I$  в молекулярных пучках и струях позволили установить роль интенсивности (длительности) возбуждающего импульса в многофотонном поглощении и диссоциации молекул в бесстолкновительных условиях. Показано, что с увеличением интенсивности (в области  $I \leq 50$  МВт см<sup>-2</sup>) значительно возрастает как поглощенная энергия, так и выход диссоциации. Обнаружено, что наиболее сильная зависимость этих величин от интенсивности наблюдается на крыльях СЛП, т.е. в области частот, где преимущественно локализованы многофотонные резонансы.

В рассмотренных работах изучена роль колебательной и вращательной температур молекул в формировании спектров МФП. Полученные в ходе этих исследований результаты позволили понять основные факторы, влияющие на формирование спектров МФП и МФД молекул. Установлено, что положение максимума (величина "красного" смещения) и ширина спектров МФП в основном определяются колебательной температурой, т.е. исходным распределением молекул по колебательным состояниям.

В результате исследований спектров МФП колебательно-возбужденных молекул (на примере  $SF_6$ ), характеризующихся разным исходным распределением по нижним колебательным уровням, показано, что структура в спектрах обусловлена одно- и двухфотонными резонансами между ангармоническими подуровнями возбуждаемой моды  $\nu_3$  в области нижних колебательных состояний (вплоть до  $\nu_3 \approx 4-5$ ). Установлено, что методом одновременного резонансного воздействия несколькими ИК-лазерными импульсами можно эффективно заселять выбранные высоколежащие колебательные состояния молекул. Указанный метод можно рассматривать как один из путей одновременного увеличения эффективности и селективности процессов ИКМФВ и ИКМФД молекул.

С помощью метода двойного ИК-ИК-резонанса с использованием для зондирования колебательно-возбужденных молекул излучения диодных лазеров изучена динамика возбуждения интенсивным ИК-лазерным излучением молекул ( $SF_6$ ,  $NH_3$ ), находящихся на индивидуальных вращательных подуровнях основного колебательного состояния. Показано, что зависимости доли возбужденных молекул от плотности энергии возбуждающего излучения, а также от отстройки частоты имеют одинаковый характер для различных в спектроскопическом отношении молекул  $SF_6$  и  $NH_3$  и определяются модовой структурой излучения  $CO_2$ -лазера. Установлено, что доля возбуждаемых из находящихся на индивидуальных вращательных подуровнях молекул существенно зависит от спектральной ширины и модового состава возбуждающего импульса.

Результаты по диодной спектроскопии динамики возбуждения молекул позволили существенно продвинуться в понимании проблемы взаимодействия интенсивного ИК-лазерного излучения с многоатомными молекулами. Из полученных данных и сравнения их с результатами теоретических моделей следует, что для адекватного описания результатов эксперимента необходимо в расчетах учитывать реальную временную форму и модовый состав возбуждающего лазерного импульса, т.е. необходимо решать довольно сложную задачу о взаимодействии многоуровневой квантовой системы (молекулы) с многочастотным ИК-излучением. Решение этой задачи, вероятно, позволит количественно описывать процесс МФВ молекул интенсивным ИК-лазерным излучением.

В результате исследований по изотопически-селективной диссоциации молекул в газодинамически охлажденных струях и потоках показана возможность получения обогащенных целевыми изотопами продуктов ( $C_2F_6$ ,  $SF_4$ ) в условиях импульсного потока. Получены спектральные зависимости выходов  $SF_4$  и  $C_2F_6$ . Измерены коэффициенты обогащения продуктов  $SF_4$  и  $C_2F_6$  соответственно изотопами  $^{34}S$  и  $^{13}C$ . На примере молекул  $SF_6$  показано, что измеренная величина коэффициента обогащения довольно хорошо совпадает с ожидаемым значением, полученным из спектральной зависимости выхода  $^{32}SF_4$ .

В ходе проведенных исследований на примере  $CF_3I$  показано, что в случае диссоциации молекул в условиях низкой температуры и малой концентрации газа происходят значительные потери радикалов на стенках камеры, что приводит в итоге к уменьшению селективности и выхода продуктов. Предложенный нами способ —

использование в камере, в которой формируется молекулярный поток, разреженного буферного (акцепторного) газа — позволяет существенно уменьшить потери образующихся радикалов и благодаря этому увеличить селективность и выход целевых продуктов. Установлено, что для эффективного получения обогащенных изотопом  $^{13}\text{C}$  продуктов необходимо реализовать сравнительно высокую концентрацию радикалов  $^{13}\text{CF}_3$  в потоке ( $N \geq 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ) и (или) использовать акцепторный газ в камере.

В результате исследований с интенсивными импульсными молекулярными пучками и потоками, взаимодействующими с твердой поверхностью, установлено, что за счет формирования скачка уплотнения перед поверхностью, на которую падает молекулярный поток, можно существенно увеличить эффективность изотопически-селективной диссоциации молекул в газодинамически охлажденных струях и потоках.

В рассмотренных работах разработан подход, который позволяет получать при изотопически-селективной ИКМФД молекул высокообогащенный остаточный газ в одном цикле облучения. В основе подхода лежит использование импульсного молекулярного потока малой протяженности ( $\Delta x_{\text{п}} \leq 1 \text{ см}$ ). Показана возможность получения с помощью этого подхода высокообогащенного изотопом  $^{13}\text{C}$  остаточного газа в результате облучения молекулярного потока  $\text{CF}_3\text{I}$  природного изотопического состава в одном цикле. Указанный подход, вероятно, применим также для глубокой очистки веществ в газовой фазе от примесей.

В заключение отметим, что представленные в настоящем обзоре методы и результаты могут составить основу для разработки лазерных процессов разделения изотопов в газодинамически охлажденных струях и потоках.

Материал обзора во многом основан на результатах исследований, проводимых в области лазерной спектроскопии и селективного взаимодействия лазерного излучения с веществом в Отделе лазерной спектроскопии Института спектроскопии РАН. Результаты по диодной спектроскопии динамики возбуждения молекул получены в сотрудничестве с Лабораторией молекулярной спектроскопии высокого разрешения и аналитической спектроскопии ИСАН. Автор глубоко благодарен Р.В. Амбарцумяну и В.С. Летохову за поддержку первых работ по исследованию ИКМФВ молекул в газодинамически охлажденных молекулярных пучках и струях, В.М. Апатину, Л.М. Дорожкину, В.В. Кривцу, Ю.А. Курицыну, В.Н. Лохману, Д.Е. Малиновскому, В.Р. Мироненко, Д.Д. Огурку, И. Паку, А.Н. Петину и М.В. Сотникову за плодотворное сотрудничество на разных этапах работы, С.С. Алимпиеву, В.Н. Баграташвили, В.Г. Колошникову, А.А. Макарову, А.А. Пурецкому, Е.А. Рябову и Б.Г. Сартакову за полезное обсуждение ряда результатов, а также Е. Ронандеру (E. Ronander), М. Говсу (M. Gouws), С.П. ван Хердену (S.P. van Heerden) и К. ван дер Мерве (K. van der Merwe) из корпорации по атомной энергии (Претория, ЮАР) за совместную работу по исследованию МФП молекул  $\text{SF}_6$  в крупномасштабном газодинамическом потоке. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 03-02-17067.

## Список литературы

1. Амбарцумян Р В и др. *Письма в ЖЭТФ* **20** 597 (1974)
2. Амбарцумян Р В и др. *Письма в ЖЭТФ* **21** 375 (1975)
3. Амбарцумян Р В и др. *ЖЭТФ* **69** 1956 (1975)
4. Летохов В С, Мур С В *Квантовая электрон.* **3** 248, 485 (1976)
5. Карлов Н В, Прохоров А М *УФН* **118** 583 (1976)
6. Ambartzumian R V, Letokhov V S "Multiple photon infrared laser photochemistry", in *Chemical and Biochemical Applications of Lasers* Vol. 3 (Ed. C B Moore) (New York: Academic Press, 1977) p. 167
7. Bloembergen N, Yablonovitch E *Phys. Today* **31** (5) 23 (1978)
8. Schulz P A et al. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **30** 379 (1979)
9. Алимпиев С С и др. *Лазерное разделение изотопов* (М.: ВНИИТИ, 1981)
10. Летохов В С *Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах* (М.: Наука, 1983)
11. *Индукцируемые лазером химические процессы* (Под ред. Дж Стейнфельда) (М.: Мир, 1984)
12. Bagratashvili V N et al. *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry* (Chur: Harwood Acad. Publ., 1985)
13. Молин Ю Н, Панфилов В Н, Петров А К *Инфракрасная фотохимия* (Новосибирск: Наука, 1985)
14. Cantrell C D (Ed.) *Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules* (Topics in Current Physics, Vol. 35) (Berlin: Springer-Verlag, 1986)
15. Lyman J L, in *Laser Spectroscopy and Its Applications* (Optical Engineering, Vol. 11, Eds L J Radziemski, R W Solarz, J A Paisner) (New York: M. Dekker, 1987) p. 417
16. Летохов В С, Рябов Е А "Многофотонная изотопически-селективная ИК диссоциация молекул", в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение* (Под ред. В Ю Баранова) (М.: ИздАТ, 2000) с. 329
17. Баранов В Ю и др. "Разделение изотопов углерода методом ИК МФД молекул", в сб. *Сборник докладов 2-й Всеросс. научной конф. "Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул"*, Звенигород, 1997 (Под ред. В Ю Баранова, Ю А Колесникова) (М.: ЦНИИатоминформ, 1997) с. 21
18. Баранов В Ю, Дядькин А П "Лазерное разделение изотопов углерода", в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение* (Под ред. В Ю Баранова) (М.: ИздАТ, 2000) с. 343
19. Varanov V Y et al. *Proc. SPIE* **4165** 314 (2000)
20. Дядькин А П и др. "Оптимизация технологического процесса лазерного разделения изотопов углерода", в сб. *Сборник докл. VIII Всеросс. (Международной) научной конф. "Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул"*, Звенигород, 2003 (Под ред. Ю А Колесникова) (М.: ЦНИИатоминформ, 2003) с. 121
21. Letokhov V S, Ryabov E A "Laser isotope separation", in *The Optics Encyclopedia. Basic Foundations and Practical Applications* Vol. 2 (G-L) (Eds Th G Brown et al.) (Weinheim: Wiley-VCH, 2004) p. 1015
22. Anderson J B "Molecular beams from nozzle sources", in *Molecular Beams and Low Density Gasdynamics* (Gasdynamics, Vol. 4, Ed. P P Wegener) (New York: M. Dekker, 1974)
23. Miller D R "Free jet sources", in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
24. Jensen R J et al. *Laser Focus* **12** (5) 51 (1976)
25. Levy D H, Wharton L, Smalley R E, in *Chemical and Biochemical Applications of Lasers* Vol. 2 (Ed. C B Moore) (New York: Academic Press, 1977) p. 1
26. Apatin V M, Makarov G N *Appl. Phys. B* **28** 367 (1982)
27. Апатин В М, Макаров Г Н *ЖЭТФ* **84** 15 (1983)
28. Radloff W, Stert V, Ritz H H *Appl. Phys. B* **38** 179 (1985)
29. Borsella E et al. *Chem. Phys. Lett.* **93** 523 (1982)

30. Алимпиев С С и др. *Квантовая электроника*. **10** 562 (1983)
31. Bassi D et al. *Laser Chem.* **5** 143 (1985)
32. Апатин В М, Лохман В Н, Макаров Г Н *Оптика и спектроскоп.* **63** 762 (1987)
33. Makarov G N et al. *Appl. Phys. B* **65** 583 (1997)
34. Макаров Г Н, Лохман В Н, Ронандер Е *Оптика и спектроскоп.* **83** 232 (1997)
35. Scoles G (Ed.) *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
36. Scoles G (Ed.) *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 2 (New York: Oxford Univ. Press, 1992)
37. Kuritsyn Yu A et al. *Chem. Phys.* **122** 97 (1988)
38. Bagratashvili V N, Ionov S I, Makarov G N, in *Laser Spectroscopy of Highly Vibrationally Excited Molecules* (Ed. V S Letokhov) (Bristol: A. Hilger, 1989)
39. Grant E R et al. *Chem. Phys. Lett.* **52** 595 (1977)
40. Sudbø Aa S et al. *J. Chem. Phys.* **70** 912 (1979)
41. Sudbo Aa S et al. *J. Chem. Phys.* **68** 1306 (1978)
42. Апатин В М, Макаров Г Н *Квантовая электроника*. **10** 1435 (1983)
43. Borsella E et al. *Nuovo Cimento D* **4** 548 (1984)
44. del Bello U et al. *Chem. Phys. Lett.* **114** 467 (1985)
45. Апатин В М, Макаров Г Н *Appl. Phys. B* **30** 207 (1983)
46. Апатин В М, Макаров Г Н *Квантовая электроника*. **10** 1308 (1983)
47. Апатин В М, Макаров Г Н *Квантовая электроника*. **9** 1668 (1982)
48. Апатин В М, Bezuglova T V, Makarov G N *Opt. Commun.* **42** 255 (1982)
49. Апатин В М, Lokhman V N, Makarov G N *Laser Chem.* **5** (4) 231 (1985)
50. Letokhov V S, in *Laser Spectroscopy of Highly Vibrationally Excited Molecules* (Ed. V S Letokhov) (Bristol: A. Hilger, 1989)
51. Курицын Ю А и др. *ЖЭТФ* **94** (11) 65 (1988)
52. Макаров Г Н, Дисс. ... докт. физ.-мат. наук (Троицк: ИСАН, 1989)
53. Пурецкий А А, Дисс. ... докт. физ.-мат. наук (Москва: ИХФАН, 1987)
54. Летохов В С, Макаров А А *УФН* **134** 45 (1981)
55. Lee I-R et al. *J. Phys. Chem. A* **104** 10595 (2000)
56. Windhorn L et al. *Chem. Phys. Lett.* **357** 85 (2002)
57. Windhorn L et al. *J. Chem. Phys.* **119** 641 (2003)
58. Робинсон П, Холбрук К *Мономолекулярные реакции* (М.: Мир, 1975)
59. Eyring H, Lin S H, Lin S M *Basic Chemical Kinetics* (New York: Wiley, 1980)
60. Амбарцумян Р В и др. *Письма в ЖЭТФ* **23** 26 (1976)
61. Larsen D M, Bloembergen N *Opt. Commun.* **17** 254 (1976)
62. Larsen D M *Opt. Commun.* **19** 404 (1976)
63. Isenor N R et al. *Can. J. Phys.* **51** 1281 (1973)
64. Акулин В М и др. *ЖЭТФ* **69** 836 (1975)
65. Bloembergen N *Opt. Commun.* **15** 416 (1975)
66. Letokhov V S, Makarov A A *Opt. Commun.* **17** 250 (1976)
67. Амбарцумян Р В и др. *ЖЭТФ* **71** 440 (1976)
68. Амбарцумян Р В и др. *Письма в ЖЭТФ* **23** 217 (1976)
69. Ambartzumian R V et al. *Opt. Commun.* **18** 517 (1976)
70. Акулин В М и др. *Письма в ЖЭТФ* **25** 428 (1977)
71. Шурык Э В *ЖЭТФ* **71** 2039 (1976)
72. Grant E R et al. *Phys. Rev. Lett.* **40** 115 (1978)
73. Schulz P A et al. *J. Chem. Phys.* **72** 4985 (1980)
74. Fuss W, Kompa K L *Prog. Quantum Electron.* **7** 117 (1981)
75. Баграташвили В Н и др. *Письма в ЖЭТФ* **44** 450 (1986)
76. Ionov S I et al. *Appl. Phys. B* **47** 229 (1988)
77. Баграташвили В Н и др. *ЖЭТФ* **93** 1188 (1987)
78. Bagratashvili V N et al. *Chem. Phys. Lett.* **146** 599 (1988)
79. Nitzan A, Jortner J *Chem. Phys. Lett.* **60** 1 (1978)
80. Nitzan A, Jortner J *J. Chem. Phys.* **71** 3524 (1979)
81. Амбарцумян Р В, Макаров Г Н, Пурецкий А А *Письма в ЖЭТФ* **28** 696 (1978)
82. Karny Z et al. *Chem. Phys.* **37** 15 (1979)
83. Hudgens J W et al. *J. Chem. Phys.* **70** 5906 (1979)
84. Макаров А А, в кн. *Лазерная спектроскопия колебательно-возбужденных молекул* (Отв. ред. В С Летохов) (М.: Наука, 1990)
85. Bagratashvili V N et al. *Chem. Phys.* **97** 13 (1985)
86. Макаров А А, Тяхт В В *ЖЭТФ* **83** 502 (1982)
87. Kay K G *J. Chem. Phys.* **75** 1690 (1981)
88. Платоненко В Т *Квантовая электроника*. **5** 1783 (1978)
89. Quack M *J. Mol. Struct.* **292** 171 (1993)
90. Nesbitt D J, Field R W *J. Phys. Chem.* **100** 12735 (1996)
91. Malinovsky A L et al. *J. Phys. Chem. A* **102** 9353 (1998)
92. Gruebele M *Adv. Chem. Phys.* **114** 193 (2000)
93. Баграташвили В Н и др. *Письма в ЖЭТФ* **30** 502 (1979)
94. Knuth E L *J. Chem. Phys.* **107** 9125 (1997)
95. Gentry W R, Giese C F *Rev. Sci. Instrum.* **49** 595 (1978)
96. Gentry W R *Comments Atom. Mol. Phys.* **IX** 113 (1980)
97. Gentry W R "Low-energy pulsed beam sources", in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
98. Bassi D, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
99. Zen M, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988)
100. Макаров Г Н *УФН* **173** 913 (2003)
101. Макаров Г Н *УФН* **174** 225 (2004)
102. Апатин В М et al. *Appl. Phys. B* **29** 273 (1982)
103. Ambartzumian R V et al. *Appl. Phys.* **22** 409 (1980)
104. Ambartzumian R V, Makarov G N, Puzetzy A A *Opt. Commun.* **34** 81 (1980)
105. Gallagher R J, Fenn J B *J. Chem. Phys.* **60** 3487 (1974)
106. Makarov A A et al. *Appl. Phys.* **23** 391 (1980)
107. Kompa K L et al. *J. Chem. Phys.* **84** 2020 (1986)
108. Ambartzumian R V et al. *Opt. Commun.* **25** 69 (1978)
109. Амбарцумян Р В, Макаров Г Н, Пурецкий А А *Письма в ЖЭТФ* **28** 246 (1978)
110. Puzetzy A A, Tyakht V V, in *Laser Spectroscopy of Highly Vibrationally Excited Molecules* (Ed. V S Letokhov) (Bristol: A. Hilger, 1989)
111. Evseev A V, Puzetzy A A, Tyakht V V *Laser Chem.* **8** (2–4) 137 (1988)
112. Алимпиев С С и др. *Квантовая электроника*. **12** 434 (1985)
113. Quick C R (Jr), Wittig C *Chem. Phys. Lett.* **48** 420 (1977)
114. Алимпиев С С *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **45** 1070 (1981)
115. Алимпиев С С и др. *Квантовая электроника*. **10** 376 (1983)
116. Okada Y et al. *J. Nucl. Sci. Technol.* **31** 130 (1994)
117. Bagratashvili V N et al. *Opt. Commun.* **18** 525 (1976)
118. Ham D O, Rothschild M *Opt. Lett.* **1** 28 (1977)
119. Deutsch T F *Opt. Lett.* **1** 25 (1977)
120. Lyman J L et al. *Opt. Lett.* **3** 238 (1978)
121. Lyman J L et al. *Chem. Phys.* **45** 325 (1980)
122. Judd O P *J. Chem. Phys.* **71** 4515 (1979)
123. Lyman J L, Quigley G P, Judd O P, in *Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules* (Topics in Current Physics, Vol. 35, Ed. C D Cantrell) (Berlin: Springer-Verlag, 1986)
124. Alimpiev S S et al. *Opt. Commun.* **26** 45 (1978)
125. Алимпиев С С и др. *Письма в ЖЭТФ* **30** 279 (1979)
126. Alimpiev S S et al. *Opt. Commun.* **31** 309 (1979)
127. Pine A S, Robiette A G *J. Mol. Spectrosc.* **80** 388 (1980)
128. Апатин В М, Макаров Г Н *ЖЭТФ* **91** 1219 (1986)
129. Апатин В М, Макаров Г Н *Письма в ЖЭТФ* **38** 120 (1983)
130. Bagratashvili V N et al. *Laser Chem.* **1** (3) 133 (1983)
131. Boriev I A et al. *Chem. Phys. Lett.* **105** 555 (1984)

132. Баграташвили В Н, Ионов С И, Макаров Г Н, в кн. *Лазерная спектроскопия колебательно-возбужденных молекул* (Отв. ред. В С Летохов) (М.: Наука, 1990)
133. Apatin V M et al. *Chem. Phys. Lett.* **127** 438 (1986)
134. Баграташвили В Н, Должиков В С, Летохов В С *ЖЭТФ* **76** 18 (1979)
135. Баграташвили В Н и др. *ЖЭТФ* **80** 1008 (1981)
136. McDowell R S et al. *Spectrochim. Acta A* **42** 351 (1986)
137. Akhmanov A S et al. *Opt. Commun.* **23** 357 (1977)
138. Black J G et al. *Phys. Rev. A* **19** 704 (1979)
139. Kolodner P, Winterfeld C, Yablonovitch E *Opt. Commun.* **20** 119 (1977)
140. Баранов В Ю и др. *Квантовая электрон.* **6** 1062 (1979)
141. Алимпиев С С и др. *Квантовая электрон.* **6** 2597 (1979)
142. Borsella E et al. *Chem. Phys. Lett.* **101** 86 (1983)
143. Dilonardo M, Capitelli M, Cantrell C D *Chem. Phys.* **101** 337 (1986)
144. Alimpiev S S, Sartakov V G *Laser Chem.* **12** (3–4) 147 (1992)
145. Карлов Н В, в сб. *Применение лазеров в атомной, молекулярной и ядерной физике: Труды I Всесоюз. школы, Вильнюс, 21–31 августа 1978 г.* (М.: Наука, 1979)
146. Borsella E et al. *Chem. Phys. Lett.* **87** 284 (1982)
147. Jensen C C et al. *Opt. Commun.* **20** 275 (1977)
148. Patterson C W, Krohn B J, Pine A S *Opt. Lett.* **6** 39 (1981)
149. Patterson C W, Krohn B J, Pine A S *J. Mol. Spectrosc.* **88** 133 (1981)
150. Летохов В С, Чеботаев В П *Принципы нелинейной лазерной спектроскопии* (М.: Наука, 1975)
151. Макаров Г Н *Квантовая электрон.* **13** 1801 (1986)
152. Thiar C J H et al. *NO J. (South Africa)* **9** 31 (1993)
153. Moulton P F et al. *Opt. Lett.* **1** 51 (1977)
154. Dubs M et al. *J. Chem. Phys.* **77** 3824 (1982)
155. Patterson C W, Pine A S *Opt. Commun.* **44** 170 (1983)
156. Okada Y et al. *Appl. Phys. B* **59** 475 (1994)
157. Harzer R, Schweizer G, Selter K J. *Mol. Spectrosc.* **132** 310 (1988)
158. Byer R L *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-12** 732 (1976)
159. Midorikawa K et al. *Appl. Phys. Lett.* **47** 1033 (1985)
160. Алимпиев С С и др. *Письма в ЖЭТФ* **38** 349 (1983)
161. Апатин В М и др. *Письма в ЖЭТФ* **37** 365 (1983)
162. Apatin V M et al. *Opt. Commun.* **47** 251 (1983)
163. Kuritsyn Yu A et al. *Laser Chem.* **8** 151 (1988)
164. Курицын Ю А и др. *Квантовая электрон.* **16** 1664 (1989)
165. Курицын Ю А и др. *Оптика и спектроскоп.* **69** 543 (1990)
166. Kuritsyn Yu A et al. *Appl. Phys. B* **53** 58 (1991)
167. Амбарцумян Р В и др. *Письма в ЖЭТФ* **22** 96 (1975)
168. Алимпиев С С и др. *Письма в ЖЭТФ* **25** 582 (1977)
169. Knyazev I N, Letokhov V S, Lobko V V *Opt. Commun.* **25** 337 (1978)
170. Cantrell C D, Galbraith H W *Opt. Commun.* **18** 513 (1976)
171. Cantrell C D, Galbraith H W *Opt. Commun.* **21** 374 (1977)
172. Герцберг Г *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул* (М.: ИЛ, 1949)
173. Акулин В М и др. *ЖЭТФ* **74** 490 (1978)
174. Hodgkinson D P et al. *Chem. Phys. Lett.* **90** 230 (1982)
175. Hodgkinson D P, Taylor A J *Opt. Commun.* **50** 214 (1984)
176. Tosa V et al. *Appl. Phys. B* **36** 55 (1985)
177. Рак И, Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (Троицк: ИСАН, 1989)
178. Даварашвили О И и др. *Квантовая электрон.* **17** 1077 (1990)
179. Kunets A V et al. *Opt. Commun.* **84** 37 (1991)
180. Стейнфельд Дж, Хоустон П, в кн. *Лазерная и когерентная спектроскопия* (Под ред. Дж Стейнфельда) (М.: Мир, 1982)
181. Makarov A A, Tyakht V V *Opt. Commun.* **54** 270 (1985)
182. Bobin V et al. *J. Mol. Spectrosc.* **121** 91 (1987)
183. Patterson C W et al. *J. Mol. Spectrosc.* **108** 31 (1984)
184. Макаров Г Н и др. *Квантовая электрон.* **25** 545 (1998)
185. Макаров Г Н и др. *Хим. физ.* **18** (3) 71 (1999)
186. Макаров Г Н *Письма в ЖТФ* **24** (12) 35 (1998)
187. Bittenson S, Houston P L *J. Chem. Phys.* **67** 4819 (1977)
188. Drouin M et al. *Chem. Phys. Lett.* **60** 16 (1978)
189. Баграташвили В Н и др. *ЖЭТФ* **77** 2238 (1979)
190. Gauthier M, Hackett P A, Willis C *Chem. Phys.* **45** 39 (1980)
191. Bagratashvili V N et al. *Appl. Phys.* **20** 231 (1979)
192. Weulersse J M, Genier R *Appl. Phys.* **24** 363 (1981)
193. Гурвич Л В и др. *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону* (Отв. ред. В Н Кондратьев) (М.: Наука, 1974)
194. Абдушлишвили Г И и др. *Квантовая электрон.* **9** 743 (1982)
195. Fuss W *Spectrochim. Acta A* **38** 829 (1982)
196. Макаров Г Н *ЖЭТФ* **108** 404 (1995)
197. Вейблен Д Г, в кн. *Фтор и его соединения* Т. 2 (Под ред. Дж Саймонса) (М.: ИЛ, 1956) Гл. 7, с. 431
198. Takahachi M et al. *Appl. Phys. B* **41** 91 (1986)
199. Макаров Г Н, Петин А Н *Химия высоких энергий* **34** (6) 440 (2000)
200. Gower M C, Billman K W *Opt. Commun.* **20** 123 (1977)
201. del Bello U et al. *Appl. Phys. B* **42** 147 (1987)
202. Brunner F, Proch D *J. Chem. Phys.* **68** 4936 (1978)
203. Levin I W, Berney C V *J. Chem. Phys.* **44** 2557 (1966)
204. Christie K O et al. *Spectrochim. Acta. A* **32** 1141 (1976)
205. Baldacchini G, Marchetti S, Montelatici V J. *Mol. Spectrosc.* **91** 80 (1982)
206. Dem'yanenko A V et al. *Chem. Phys. Lett.* **320** 594 (2000)
207. Lokhman V N et al. *Z. Phys. Chem.* **215** 1469 (2001)
208. Lokhman V N et al. *Chem. Phys.* **286** 385 (2003)
209. Lokhman V N, Ogurok D D, Ryabov E A *Chem. Phys.* **271** 357 (2001)
210. Tise J J, Wittig C *Appl. Phys. Lett.* **30** 420 (1977)
211. Баранов В Ю и др. *Квантовая электрон.* **23** 782 (1996)
212. Баранов В Ю и др. "Лазерно-молекулярное разделение изотопов урана", в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение* (Под ред. В Ю Баранова) (М.: ИздАТ, 2000) с. 357
213. Алимпиев С С и др. *Квантовая электрон.* **6** 2155 (1979)
214. Rabinowitz P et al. *Opt. Lett.* **7** 212 (1982)
215. Rabinowitz P, Kaldor A, Gnauck A *Appl. Phys. B* **28** 187 (1982)
216. Takeuchi K et al. *J. Nucl. Sci. Technol.* **23** 282 (1986)
217. Kato S et al. *J. Nucl. Sci. Technol.* **26** 256 (1989)
218. Kato S et al., in *Intern. Symp. Advanced Nuclear Energy Research. Near-Future Chemistry in Nuclear Energy Field: Proc., February 15–16, 1989, Ibaraki, Japan* (Токио: The Institute, 1989) p. 53
219. Takeuchi K et al. *J. Nucl. Sci. Technol.* **26** 301 (1989)
220. Макаров Г Н, Петин А Н *Квантовая электрон.* **30** 738 (2000)
221. Макаров Г Н, Петин А Н *Письма в ЖЭТФ* **71** 583 (2000)
222. Makarov G N, Petin A N *Chem. Phys. Lett.* **323** 345 (2000)
223. Макаров Г Н, Петин А Н *ЖЭТФ* **119** 5 (2001)
224. Makarov G N, Petin A N *Chem. Phys.* **266** 125 (1986)
225. Апатин В М и др. *Оптика и спектроскоп.* **91** 910 (2001)
226. Макаров Г Н, Петин А Н *Химия высоких энергий* **36** 472 (2002)
227. Макаров Г Н, Мочалов С А, Петин А Н *Квантовая электрон.* **31** 263 (2001)
228. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Гидродинамика* (М.: Наука, 1986)
229. Зельдович Я Б, Райзер Ю П *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений* (М.: Наука, 1966)
230. Абрамович Г Н *Прикладная газовая динамика* Ч. 1 (М.: Наука, 1991)
231. Makarov G N, Malinovsky D E, Ogurok D D *Laser Chem.* **17** 205 (1998)
232. Макаров Г Н, Малиновский Д Е, Огурок Д Д *ЖТФ* **69** (1) 35 (1999)
233. Велихов Е П и др. *Импульсные СО<sub>2</sub>-лазеры и их применение для разделения изотопов* (М.: Наука, 1983)
234. Амбарцумян Р В и др. *Квантовая электрон.* **4** 171 (1977)

### Selective IR excitation and dissociation of molecules in gas dynamically cooled jets and flows

**G.N. Makarov**

*Institute of Spectroscopy, Russian Academy of Sciences*

*142190 Troitsk, Moscow Region, Russian Federation*

*Tel. (7-095) 334-02 32*

*Fax (7-095) 334-08 86*

*E-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru*

Research into the selective excitation and dissociation of molecules by intense IR laser radiation in gas dynamically cooled jets and flows is reviewed. Methods for and results of the studies of the spectral and energetic characteristics of molecular excitation and dissociation are described. It is shown that vibrational and rotational temperatures, together with collision processes, are essential in forming spectral structures and the selectivity of dissociation. Diode laser spectroscopic data on the dynamics of the excitation of molecules from the individual rotational sublevels of the ground vibrational state are presented. Molecular excitation models for lower vibrational transitions are discussed and the related problems are considered. Experimental and theoretical results are compared, and what makes them discrepant is analyzed. Isotope selective dissociation of molecules under low temperature, low gas concentration conditions is discussed, the related problems are identified, and methods for their solution considered. Results on how the main dissociation characteristics — selectivity and dissociation yield — vary with the laser radiation and flowing gas parameters are presented. Methods for improving dissociation efficiency are described, and optimum conditions for high selectivity and dissociation yield are pointed out.

PACS numbers: **33.80. – b**, 42.62.Fi, 82.40.Fp, 82.50.Bc

Bibliography — 234 references

*Received 25 May 2004, revised 27 August 2004*

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **175** (1) 41 – 84 (2005)

*Physics – Uspekhi* **48** (1) (2005)