

Лекция 16. Лазерная химия.

А. Двухступенчатая фотоионизация

Двухступенчатая фотоионизация является атомным аналогом селективной двухфотонной диссоциации. Этот процесс широко использовался при лазерном разделении изотопов в парах атомов. На рис. 1 приведены несколько возможных схем селективной двухступенчатой фотоионизации. Все процессы изотопически селективны в первом переходе, когда излучение точно настроено на линию поглощения только одного изотопа.

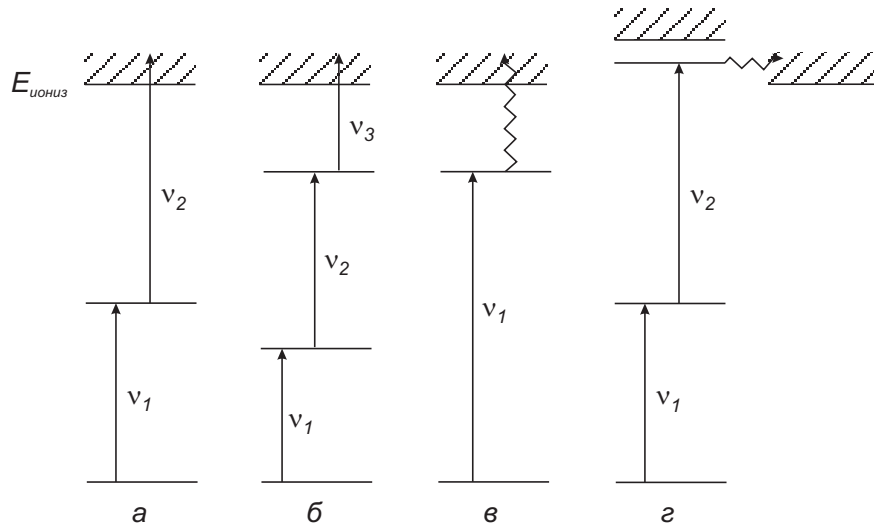


Рис. 1: Селективная фотоионизация атомов. а — двухступенчатая фотоионизация; б — трехступенчатая фотоионизация; в — инициируемая соударениями фотоионизация; г — автоионизация.

На рис. 1, а показан переход при резонансной двухступенчатой фотоионизации, включающий резонансное селективное поглощение излучения частотой ν_1 , и последующее поглощение излучения частотой ν_2 , вызывающее ионизацию. Отметим, что при $\nu_1 = \nu_2$ наблюдается частный случай резонансной двухступенчатой фотоионизации. Применение этого простого метода к конкретным атомным системам ограничивается условием $E_{\text{иониз}} \leq (h\nu_1 + h\nu_2)$.

Резонансная трехступенчатая фотоионизация (рис. 1, б) может применяться для атомов с большими потенциалами ионизации. Поперечное сечение трехступенчатой ионизации выражается в виде $\sigma_I \sim I(\nu_1)I(\nu_2)I(\nu_3)$.

Если первый фотон вызывает заселение атомного уровня, расположенного в пределах интервала $\simeq kT$ энергии ионизации (рис. 1, в), то ионизация возникает при соударении. Другими словами, переход в континуум может быть вызван ИК- или СВЧ-фотонами.

Эффективная ионизация осуществляется при возбуждении до автоионизационного состояния (рис. 1, г). Автоионизационный уровень обычно связан с нижним уровнем сильным разрешенным переходом, что позволяет осуществлять эффективное возбуждение и обеспечивает резкое увеличение сечения фотоионизации.

Из рассмотрения обычной двухступенчатой фотоионизации (рис. 1, а) оценим мощность лазера, необходимую для эффективного разделения изотопов. Для насыщения поглощения на частоте ν_1 необходима интенсивность излучения лазера

$$I_s(\nu_1) = h\nu_1/2\sigma_1\tau,$$

где σ_1 — поперечное сечение возбуждения и τ — время жизни возбужденного состояния. Характерные значения этих параметров следующие: $h\nu_1 = 5 \cdot 10^{-19}$ Дж, $\sigma_1 = 10^{-12}$ см², τ (радиационный) = 10^{-8} с. Подстановка этих значений дает $I_s(\nu_1) \sim 25$ Вт/см². При насыщении поглощения на частоте ν_2

$$I_s(\nu_2) = h\nu_2/\sigma_2\tau = (2\nu_2/\nu_1)(\sigma_1/\sigma_2)I_s(\nu_1).$$

Принимая $\nu_2 \sim \nu_1$, получим $I_s(\nu_2) \sim (\sigma_1/\sigma_2)I_s(\nu_1)$. Так как $\sigma_2 \sim 10^{-18}$ см², то $I_s(\nu_2) \sim 10^6 I_s(\nu_1)$. Отсюда видно, что мощности двух лазеров должны существенно различаться: в рассмотренном примере $I_s(\nu_1) = 25$ Вт/см², $I_s(\nu_2) \sim 5 \cdot 10^7$ Вт/см².

Разделение изотопов методом двухступенчатой фотоионизации обычно проводится в атомном пучке (рис. 2). Поток нейтральных атомов, полученный испарением, пересекается в указанной точке двумя лазерными пучками, вызывающими селективное возбуждение и фотоионизацию. Образовавшиеся ионы затем отклоняются сильным электрическим полем (несколько киловольт на сантиметр). Так как область взаимодействия между лазерными пучками и атомным пучком пространственно ограничена, значительная часть падающего лазерного излучения может быть не использована. Действительно, при условии насыщения перехода на частоте ν_1 доля поглощенной энергии падающего излучения на частоте ν_1 равна $\sigma_1 NL/2$, а излучения на частоте ν_2 равна

$\sigma_2 NL/2$. В этих выражениях N — число атомов в 1 см^3 и L — поперечный размер атомного пучка. Таким образом, даже для оптически толстого атомного пучка при частоте ν_1 ($\sigma_1 NL \approx 1$) только малая доля излучения с частотой ν_2 будет поглощена. Эта особенность накладывает серьезное ограничение на эффективность процесса разделения в целом. Частично это ограничение устраняется использованием ударной ионизации (рис. 1, в) или возбуждением до автоионизационных состояний (рис. 1, г). Кроме того, для осуществления ионизации может быть использовано СВЧ- или ИК-излучение.

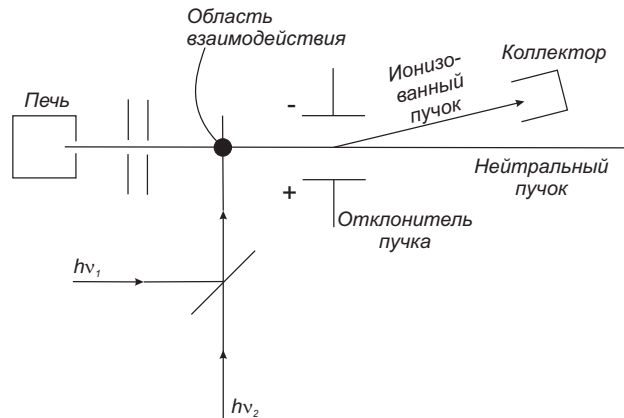


Рис. 2: Схема устройства для разделения изотопов методом двухступенчатой фотоионизации

Эксперименты показывают, что без особого труда можно получить значения коэффициента обогащения $10^2 - 10^3$. Во всех экспериментах, кроме эксперимента с Li^6 , проводилась фотоионизация атомных состояний. Значительное обогащение по изотопу Li^6 можно получить при двухфотонной ионизации Li_2 .

В. Оптическое отклонение атомного пучка

Разделение изотопов световым давлением было предложено еще в 1970 г. Если частота излучения настроена на резонансную линию атома в атомном пучке, то каждый поглощенный фотон передает атому количество движения h/λ . При $\lambda = 600 \text{ нм}$ это количество движения примерно равно $10^{-27} \text{ кг}\cdot\text{м/с}$. При массе атома $\sim 10^{-25} \text{ кг}$ это соответствует поперечной скорости 1 см/с .

Для тяжелых атомов, испаряющихся из печи при температуре 1000 К , тепловая скорость примерно равна 500 м/с . Угловая расходимость атомного пучка $\theta = v_{\perp}/v_{\parallel}$, где v_{\parallel}

— скорость атомов в направлении пучка и v_{\perp} — скорость в перпендикулярном направлении. При $\theta = 10^{-3}$ рад $v_{\perp} = 10^{-3} \cdot 500 = 0,5$ м/с. Таким образом, если тщательная коллимация исходного пучка обеспечивает расходимость 1 мрад, то разделение можно получить при поглощении каждым атомом не менее 50 фотонов лазерного излучения.

Если предположить, что лазер облучает 1 см длины атомного пучка, то каждый атом будет пребывать в облучаемой области $0,2 \cdot 10^{-4}$ с. В течение этого времени необходимо обеспечить не менее 50 переходов с энергией ~ 3 эВ или $5 \cdot 10^{-19}$ Дж. Таким образом для отделения каждого атома требуется энергия $250 \cdot 10^{-19}$ Дж, или $1,5 \cdot 10^7$ Дж/моль. Эти весьма значительные количества энергии не учитывают потерь при генерировании необходимого лазерного излучения. Поэтому оптическое отклонение является неэффективным способом производства изотопов в достаточных количествах.

Проведено исследование разделения различных изотопов Ва в атомном пучке методом оптического отклонения при облучении непрерывным лазером на красителе мощностью ~ 50 мВт. Лазер настраивался на резонансную линию $6s^2\ ^1S_0 \rightarrow 6s6p\ ^1P_1^{\circ}$ отдельных изотопов Ва.

Проведена также оценка эффективности разделения молекулярных газов давлением света при различных длинах волн. Теоретически показано, что возможное разделение при ИК- или СВЧ-облучении на несколько порядков величины меньше, чем при облучении видимым или УФ-светом. Экспериментальные исследования показали изменение давления в SF_6 при возбуждении излучением на волне 10,6 мкм и в парах Na, возбуждаемых видимым светом.

С. Многофотонная диссоциация

Многоатомная молекула, подвергаемая действию интенсивного ИК-излучения, в отсутствие соударений будет накапливать энергию поглощенного излучения в различных внутренних состояниях. При непрерывном облучении накапливаемая энергия может достигнуть величины, при которой происходит разрыв связи. Это явление часто сопровождается люминесценцией в видимой или УФ-областях.

Многофотонная диссоциация (МФД) происходит при существенно меньшей напряженности поля, чем пробой газа. Интенсивность люминесценции, наблюдаемая в этих условиях, на несколько порядков величины слабее интенсивности света при пробое газа.

Пороговая интенсивность, вызывающая люминесценцию в видимой области, составляет 10^8 Вт/см² или 10^{-2} интенсивности, вызывающей оптический пробой. При возбуждении молекул, содержащих выбранный изотоп, излучением такой интенсивности происходит селективная диссоциация данной молекулы. Селективный процесс происходит даже в том случае, когда возбуждающее излучение не находится в строгом резонансе с полосой поглощения данной изотопической молекулы.

В этих условиях степень диссоциации возрастает с числом поглощенных импульсов лазерного излучения. Коэффициент обогащения экспоненциально зависит только от полного числа импульсов и возрастает с уменьшением давления газа. Общий эффект поглощения лазерного излучения изотопной молекулой заключается в запасании энергии этой молекулой до некоторой пороговой величины, при которой происходит ее распад.

Механизм многофотонной диссоциации объяснен в изящных экспериментах Амбарцумяна и др. Начальное поглощение фотонов ИК-излучения происходит путем последовательных колебательно-вращательных переходов до уровня запасенной молекулой энергии 0,5 эВ. На этой стадии ангармоничность компенсируется сдвигами при переходе к другим вращательным ветвям ($P \rightarrow Q \rightarrow R$) с возрастанием колебательного уровня (рис. 3). Когда достигается высоковозбужденное колебательное состояние ($\nu = 3$ или 4), перекрытие колебательных состояний разных типов порождает квазиконтинуальное состояние. Это приводит к быстрому перераспределению накопленной энергии в соответствующую колебательную моду, что облегчает дальнейшее поглощение фотонов.

На рис. 4 показано, как возрастает плотность молекулярных колебательных состояний с увеличением энергии возбуждения некоторых многоатомных молекул. При $\rho_{\text{кол}} > 1 - 10$ на 1 см^{-1} возникает квазиконтинуум колебательных состояний. Для SF₆ это состояние достигается при превышении энергии возбуждения $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$.

а. Разделение изотопов серы. В промышленном масштабе многофотонная диссоциация применяется для разделения изотопов серы в виде газа SF₆. Используется лазер на CO₂, работающий в импульсно-периодическом режиме со средней мощностью 1 кВт и частотой повторения импульсов 200 Гц. За один импульс диссоциирует до 20 процентов молекул SF₆ и сильно обогащенная смесь выводится из кюветы путем быстрой прокачки. Производительность составляет 6 г/час изотопа S³² с обогащением 99,5% и 0,3 г/час изотопа S³⁴ с обогащением 50%. При этом следует отметить, что

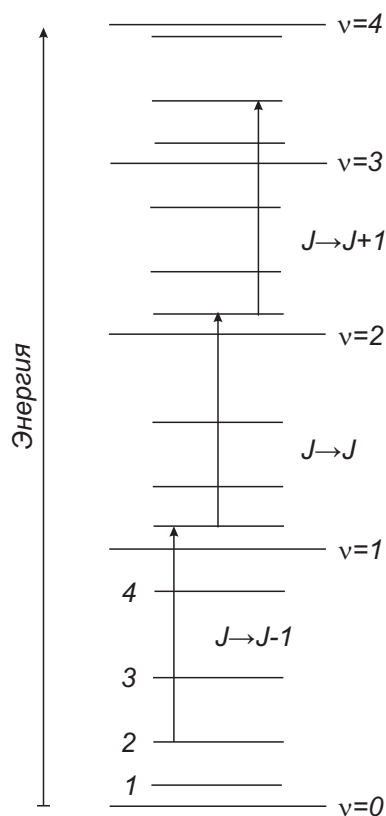


Рис. 3: Пример последовательного поглощения ИК-фотонов одинаковой энергии в серии вращательно-колебательных переходов при наличии ангармоничности колебательных уровней

процесс диссоциации носит ярко выраженный пороговый характер, как можно видеть из (рис. 5, на котором представлена зависимость скорости диссоциации W от интенсивности лазерного излучения при возбуждении лазером основного колебания ν_3 , или составного колебания $\nu_2 + \nu_6$. Длительность импульса 90 нс, давление SF_6 26,6 Па. При 20 Мвт/см² наблюдается отчетливый порог. Выше порога скорость диссоциации линейно возрастает с интенсивностью, хотя наклон кривых для основного и составного колебаний различен.

На рисунке 6 представлены зависимости коэффициента обогащения изотопов серы в зависимости от настройки линии излучения лазера на значение, соответствующее максимуму сечения поглощения молекулы SF_6 , содержащей тот, или иной изотоп серы.

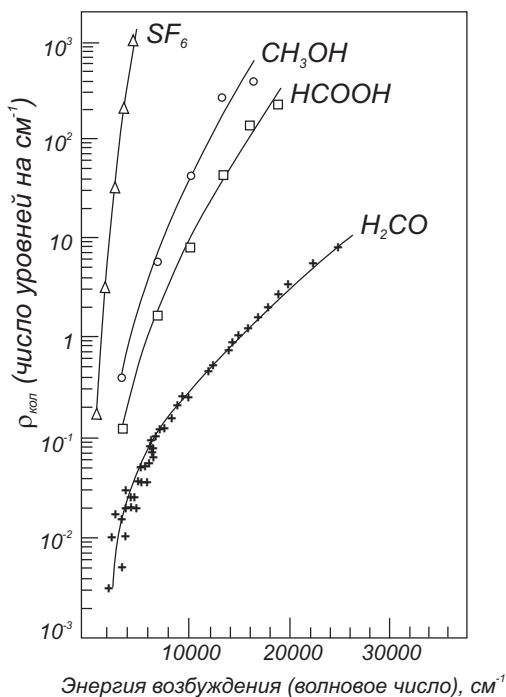


Рис. 4: Плотность колебательных состояний $\rho_{\text{кол}}$ в зависимости от энергии возбуждения для SF_6 , CH_3OH , HCOOH и H_2CO

Д. Лазерное разделение изотопов в атомной энергетике.

в. Экономические проблемы .

Типичный реактор на легкой воде вырабатывает 10^9 Вт энергии. Это требует переработки 600 тонн руды U_3O_8 для первой заправки и затем 200 тонн ежегодно для дозаправки. Топливо обогащается до содержания в 3% U^{235} при естественном содержании 0,75%. После обогащения остается обедненный UF_6 с содержанием U^{235} в 0,2÷0,3 %. В промышленности развиты два типа обогащения: газодиффузионное и газоцентрифугное. Газовая диффузия требует затрат 5 МэВ на атом U^{235} , технология центрифугного разделения - 0,3 МэВ на атом. Стоимость разделения составляет 5 млн. долларов на 1 тонну U^{235} . Оценим энергетические затраты лазерного метода. Для разделения 1 атома требуется порядка 10 эВ, что с учетом к.п.д. лазеров, затрат на химическую обработку и содержания U^{235} в природной руде дает значение около 1 кэВ на атом. При этом очень высокая селективность, присущая лазерному методу позволила бы сократить потребности в новой руде на 40%.

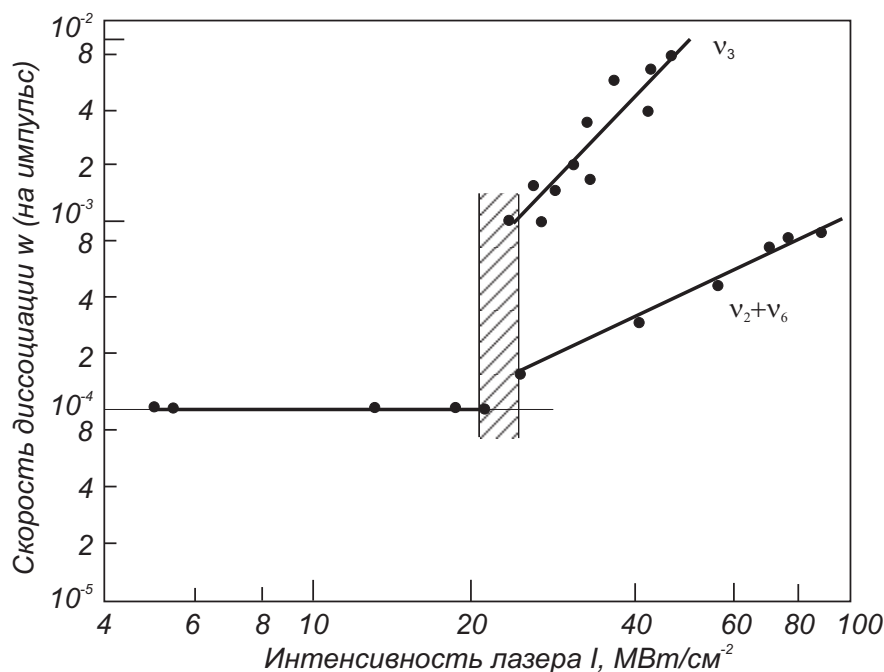


Рис. 5: Пороговый характер процесса диссоциации молекул SF_6 в зависимости от плотности мощности лазерного излучения.

2-ой путь - использование природного урана в реакторах с тяжелой водой. В этом случае возникает не менее сложная задача получения тяжелой воды, так как природное содержание дейтерия составляет 1 атом на 5000 атомов водорода.

с. Наиболее перспективные методы для разделения изотопов урана. По аналогии с разделением изотопов серы методом многофотонной диссоциации молекул SF_6 были осуществлены попытки разделения изотопов урана многофотонной диссоциацией молекул гексафторида урана. Однако, в отличие от SF_6 , молекулы UF_6 поглощают излучение в более длинноволновой области 16 мкм, в которой нет мощных лазерных источников. Преобразование излучения CO_2 -лазеров в этот диапазон с помощью комбинационного рассеяния в водороде позволило достичь эффекта разделения, однако коэффициент обогащения был значительно меньше, чем в случае SF_6 . Наиболее перспективным методом оказался метод ионизации атомов в атомарном пучке: AVLIS-метод (atomic vapor laser isotope separation). Несмотря на то, что температура кипения металлического урана составляет 2600 К, использование лазеров на парах меди со средней мощностью 4 кВт, длительностью импульса 20 нс и частотой повторения импульсов 23 кГц позволило получить достаточные для промышленного использова-

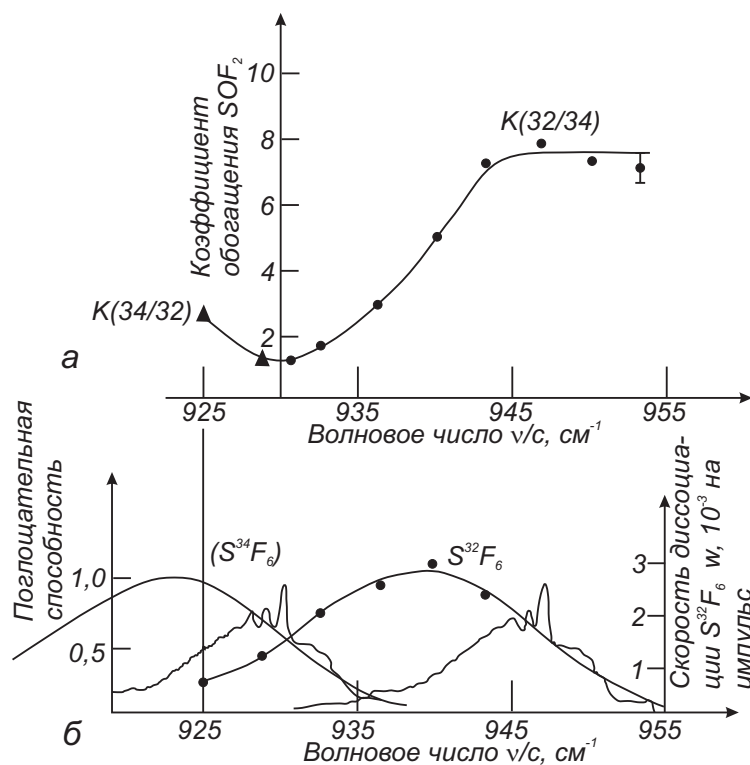


Рис. 6: Коэффициент обогащения S^{32}/S^{34} (вверху) и сечение поглощения (внизу) в зависимости от волнового числа лазерного излучения.

ния коэффициенты поглощения. Поскольку энергия ионизации U^{235} составляет 6 эВ, процесс ионизации обеспечивается за счет трехфотонного поглощения.

d. Лазерное выделение дейтерия В одной из первых работ по разделению D и H методом многофотонной диссоциации смесь CD_2Cl_2 и CH_2Cl_2 облучалась импульсами ТЕА CO_2 -лазера длительностью 100 нс на частоте 943 см^{-1} . Заметный эффект наблюдался только при точном фокусировании излучения на кювету. Коэффициент обогащения β был равен 1,2.

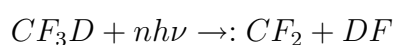
Выделение D осуществлялось также из формальдегида. В табл. I перечислены некоторые линии $C^{12}O_2^{16}$ -лазера, совпадающие с линиями поглощения H_2CO , $HDCO$ и D_2CO . Очевидно, что линии полосы $9,4\text{ мкм}$ более подходящи для возбуждения $HDCO$ и D_2CO . Для облучения формальдегида использовали линию $P(20)$ этой полосы. После облучения 300 импульсами длительностью 100 нс и энергией каждого импульса 4 Дж коэффициент обогащения достигал ~ 40 . Подобный же результат был получен Летоховым и др. Исследована также МФД смеси H_2CO и D_2CO при облучении импульсами DF-лазера.

Таблица I: Совпадающие частоты линии излучения $C^{12}O_2^{16}$ -лазера и линии поглощения изотопного формальдегида.

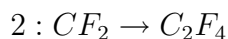
Полоса излучения, мкм	Линия лазера	Волновое число, cm^{-1}			
		лазера	H_2CO	$HDCO$	D_2CO
10,4	$P(26)$	938,8	–	–	938,5
	$P(14)$	949,5	–	–	949,1
	$P(12)$	951,2	–	951,6	–
	$R(18)$	974,6	–	–	974,5
9,4	$P(28)$	1039,4	–	1039,7	–
	$P(24)$	1043,2	–	–	1043,4
	$P(16)$	1050,4	1051	–	–
	$P(12)$	1053,9	–	–	1053,8
	$P(10)$	1055,6	–	1055,6	–
	$R(16)$	1076	1075,9	–	–
	$R(26)$	1082,3	–	1082	–

При использовании HF-лазера получен коэффициент обогащения по H смеси $HCOOH$ и $HCOOD$ $\beta \approx 25$. Было установлено, что коэффициент обогащения резко возрастает с понижением давления газа. Для диссоциации $HCOOH$ требуется 260 кДж/моль лазерной энергии. Тот же самый лазер использовался при исследовании изотопически селективной диссоциации метанола. При малом давлении смеси CH_3OH и CH_3OD (266 Па) получен коэффициент обогащения по H $\beta \approx 60$. При понижении давления также наблюдалось увеличение коэффициента обогащения.

Большой выход D был получен при МФД фтороформа. CF_3D имеет сильные линии поглощения совпадающие с несколькими линиями R -ветви полосы 10,4 мкм CO_2 ($\sigma \sim 3 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$), тогда как CF_3H почти прозрачен в этой области ($\sigma \sim 4 \cdot 10^{-23} \text{ см}^2$). Облучение на этих частотах ($\nu \sim 970 \text{ см}^{-1}$) поэтому вызывает эффективную МФД



с последующей реакцией



Установлено, что диссоциация CF_3D значительно усиливается при добавлении в качестве буферного газа Ar при давлении выше предельно допустимого для CF_3D . Это связано с влиянием вращательной релаксации на увеличение доли молекул, которые могут поглотить ИК-фотоны. Показано, что при оптимальном давлении Ar и плотности энергии в фокусе лазерного луча 30 Дж/см^2 распадается 100% молекул CF_3D . При отсутствии дезактивирующих соударений для достижения такого же эффекта требуется уже 180 Дж/см^2 , а при плотности энергии 30 Дж/см^2 в этом случае происходит распад только 2% молекул.

Благодаря высоким коэффициентам обогащения, достигаемым методом многофотонной диссоциации, рассматривается возможность использования этого метода при создании промышленных установок по разделению H и D.

Е. Получение особо чистых веществ.

В качестве примера приведем получение особо чистых материалов микроэлектроники. Для получения особо чистого кремния газ SiH_4 очищался от остаточных примесей с помощью излучения эксимерного ArF- лазера с длиной волны 196 нм. В результате органические примеси диссоциировали и получен кремний с рекордным значением содержания примесей -10^{10} в см^3 . Один из важных материалов полупроводниковой электроники - трихлорид мышьяка - $AsCl_3$. Очищается от основных примесей - 1,2-дихлорэтана $C_2H_4Cl_2$ и четыреххлористого углерода - CCl_4 облучением излучением CO_2 -лазера, которое приводит к диссоциации молекул примесей при настройке частота на соответствующие линии поглощения.

Ф. Лазерный синтез новых соединений.

- 1 -Поливинилхлорид -лазерное излучение позволило снизить температуру синтеза и избавиться от примесей.
2. Синтез витамина D (2 стадии- KrF и азотный лазеры)
3. Фрагментация молекул: $SF_6 \longrightarrow SF_5 \longrightarrow SF_4$
4. Синтез молекулы P_2N_5 .