

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Низкоэнергетические методы молекулярного лазерного разделения изотопов

Г.Н. Макаров

Из большого числа предложенных на сегодня лазерных методов разделения изотопов наибольшее развитие получила изотопно-селективная инфракрасная (ИК) многофотонная диссоциация (МФД) молекул. На её основе в России (г. Калининград) было открыто и работало производство по разделению изотопов углерода. Развитие этого лазерно-молекулярного метода разделения изотопов применительно к тяжёлым элементам, в том числе к урану, сдерживается высокой энергоёмкостью процесса ИК МФД молекул, отсутствием высокоэффективных и мощных лазерных систем и рядом других факторов. В связи с этим весьма актуальны и востребованы исследования, направленные на разработку низкоэнергетических методов лазерного разделения изотопов, в том числе тяжёлых элементов. Представлен обзор подходов к реализации индуцированных ИК-лазерным излучением изотопно-селективных процессов, ряд из которых может стать основой для разработки низкоэнергетических методов молекулярного лазерного разделения изотопов. Рассматриваются физико-химические основы и принципы указанных подходов. Проведён анализ возможности их применения на практике для разделения изотопов. Обсуждаются преимущества и недостатки описанных подходов. Предложены подходы, которые могут быть перспективной альтернативой низкоэнергетическим методам молекулярного лазерного разделения изотопов.

Ключевые слова: атомы, молекулы, кластеры, молекулярные и кластерные пучки, лазерная спектроскопия, индуцированные лазером селективные процессы, лазерное разделение изотопов

PACS numbers: 07.77.Gx, 33.80.-b, 36.40.-c, 42.62.-b, 42.62.Fi, 82.40.Fp, 82.50.Bc

DOI: 10.3367/UFNr.0185.201507b.0717

Содержание

1. Введение (717).
2. Гетерогенное молекулярное лазерное разделение изотопов (719).
 - 2.1. Основы метода и предложенные модели.
 - 2.2. Экспериментальные результаты.
3. Селективная инфракрасная колебательная предиссоциация ван-дер-ваальсовых молекул (720).
 - 3.1. Физические основы метода.
 - 3.2. Некоторые результаты.
4. Селективное управление процессом кластеризации молекул в струях и потоках (723).
 - 4.1. Основы метода.
 - 4.2. Результаты исследований.
5. Разделение изотопов с использованием процесса захвата молекулами низкоэнергетических электронов (725).
 - 5.1. Процессы, лежащие в основе метода.
 - 5.2. Суть метода и некоторые результаты.
6. Селекция молекул, внедрённых в нанокапли (кластеры) сверхтекущего гелия (727).
 - 6.1. Общие замечания.
 - 6.2. Физические основы метода.
 - 6.3. Некоторые результаты.
 - 6.4. Сопоставление с методом инфракрасной многофотонной диссоциации молекул.
7. Взаимодействие колебательно-высоковозбуждённых и невозбуждённых молекул с конденсированными на холодной поверхности молекулами (кластерами) (729).
 - 7.1. Некоторые замечания.
 - 7.2. Эксперимент и метод исследования.
 - 7.3. Результаты.
 - 7.4. Обсуждение результатов и выводы.
8. Разделение изотопов с участием кластеров и наночастиц (735).
 - 8.1. Лазерное управление процессом захвата молекул большими кластерами (наночастицами).
 - 8.2. Селекция молекул за счёт дезинтеграции кластеров.
9. О компании и технологии SILEX (742).
 - 9.1. Компания SILEX.
 - 9.2. О технологии SILEX.
10. Селективная инфракрасная многофотонная диссоциация молекул в неравновесных условиях скачка уплотнения как альтернатива низкоэнергетическим методам молекулярного лазерного разделения изотопов (743).
 - 10.1. Неравновесные условия в скачке уплотнения.
 - 10.2. Эксперимент и метод исследования.
 - 10.3. Спектральные и энергетические характеристики диссоциации молекул.
 - 10.4. Выход продуктов и селективность процесса.
 - 10.5. Оценка эффективности метода.
 - 10.6. Выводы.
11. Заключение (748).

Список литературы (749).

Г.Н. Макаров. Институт спектроскопии РАН,
ул. Физическая 5, 142190 Троицк, Москва, Российская Федерация
E-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

Статья поступила 27 февраля 2015 г.,
после доработки 21 апреля 2015 г.

1. Введение

Изотопы химических элементов широко используются во многих областях науки и практики, в частности в химии, биологии, медицине, ядерной энергетике и дру-

гих отраслях промышленности [1]. В химии стабильные изотопы используются для изучения механизмов химических реакций, синтеза химических элементов, процессов катализа. В медицине изотопы (например, ^{13}C , ^{18}O) применяются для диагностики различных заболеваний. В полупроводниковой промышленности широко применяется кремний. Потребность в изотопах кремния, углерода, кислорода и азота с каждым годом возрастает. Быстро растущий спрос на стабильные изотопы стимулирует поиск новых высокопроизводительных экономичных методов разделения изотопов.

В последнее время благодаря наличию источников лазерного излучения в области длин волн от 0,2 до 20 мкм довольно интенсивно исследуются методы лазерного разделения изотопов. Наиболее перспективным из них для разделения изотопов со средними массами считается метод, основанный на селективной многофотонной диссоциации (МФД) молекул интенсивным инфракрасным (ИК) лазерным излучением. К достоинствам этого метода относится то, что в качестве источников излучения в нём используются импульсные CO_2 -лазеры, которые могут работать с частотой повторения импульсов до 400–500 Гц при средней мощности излучения несколько киловатт с коэффициентом полезного действия 5%–10%. Кроме того, CO_2 -лазер довольно прост в эксплуатации и сравнительно дёшев. Для разделения изотопов углерода метод был доведён до практической реализации. В недавнем прошлом в г. Калининграде был построен и успешно функционировал завод по разделению изотопов углерода ^{13}C на основе изотопно-селективной многофотонной диссоциации молекул CF_2HCl (фреона-22) импульсно-периодическим CO_2 -лазером [1–7].

В связи с интенсивным развитием во всём мире ядерной энергетики растёт спрос на обогащённый уран. Сегодня основными методами промышленного обогащения урана являются газовая диффузия и газовое центрифугирование с использованием в качестве исходного материала гексафторида урана (UF_6). В указанных методах используется непосредственно разница между массами изотопов неделящегося урана-238 и расщепляемого урана-235. Лазерные методы разделения изотопов урана основаны на различии в спектрах поглощения лазерного излучения либо изотопами атомарного урана (метод AVLIS — Atomic Vapor Laser Isotope Separation) [8, 9], либо изотопомерами гексафторида урана (методы MLIS — Molecular Laser Isotope Separation и SILEX — Separation of Isotopes by Laser EXcitation) [10, 11].

В 1970-х годах в США предпринимались серьёзные усилия по проектированию эффективных лазерных систем для разделения изотопов урана, которые можно было бы запустить в серийное производство. Однако возникшие технические трудности преодолеть не удалось, и работы в этом направлении практически прекратились. В ряде других стран (Англии, Германии, Франции, ЮАР, Японии) начиная с 1970-х годов также предпринимались попытки разработать более экономичные методы обогащения урана по сравнению с традиционным газодиффузионным методом, который в настоящее время становится непривлекательным из-за его высокого энергопотребления. Большинство этих проектов также было закрыто в конце 1990-х годов.

В настоящее время в США началось строительство четырёх новых заводов по обогащению урана, в трёх из них будут использоваться перспективные технологии,

основанные на центрифугировании, а в четвёртом планируется использовать лазерное обогащение, основанное на технологии SILEX (см. раздел 9).

Развитие лазерно-молекулярного метода разделения изотопов тяжёлых элементов на основе ИК МФД молекул [12–17] сдерживается из-за высокой энергоёмкости процесса (для диссоциации молекулы UF_6 необходимо поглощение около 40–50 квантов ИК-излучения с длиной волны 16 мкм, т.е. поглощение энергии около 3,5–4,5 эВ), отсутствия высокоэффективных и мощных лазерных систем и ряда других факторов. Высокая энергоёмкость процесса снижает его рентабельность по сравнению с таковой традиционного центрифужного метода разделения изотопов. Отсутствие высокоэффективных и мощных лазерных систем, перестраиваемых по частоте, в области длин волн 16 мкм затрудняет проведение работ по изотопно-селективной ИК МФД молекул UF_6 . Однако работы в этом направлении всё же продолжаются (см., например, [18–20]). Поэтому актуальными и вос требованными являются исследования, направленные на разработку низкоэнергетических методов (НЭМ) молекулярного лазерного разделения изотопов (МЛРИ), в том числе тяжёлых элементов. В случае НЭМ энергия активации должна составлять ≤ 1 эВ. Такие энергии активации характерны для физико-химических процессов адсорбции и десорбции молекул на поверхности, в том числе покрытой молекулами или кластерами, а также на поверхности больших кластеров, и процессов диссоциации и фрагментации слабосвязанных ван-дер-ваальсовых молекул.

В настоящем обзоре представлены различные подходы к реализации индуцированных ИК-лазерным излучением изотопно-селективных процессов. Некоторые из этих подходов могут стать основой для разработки низкоэнергетических методов молекулярного лазерного разделения изотопов. Обзор построен следующим образом.

В разделе 2 описаны результаты ранних экспериментов по исследованию разделения изотопов с использованием индуцированных непрерывными CO_2 -лазерами гетерогенных процессов на поверхности.

Раздел 3 посвящён рассмотрению метода лазерной изотопно-селективной ИК-колебательной предиссоциации ван-дер-ваальсовых молекул.

В разделе 4 обсуждается метод селективного управления с помощью лазерного ИК-излучения процессом конденсации молекул в газодинамически охлаждённых струях и потоках.

В разделе 5 представлен метод разделения изотопов с использованием процесса захвата молекулами низкоэнергетических электронов.

В разделе 6 рассматривается возможность селекции молекул, внедрённых в нанокапли (кластеры) сверхтекучего гелия.

В разделе 7 излагаются и анализируются в контексте применения для разделения изотопов результаты экспериментов по взаимодействию колебательно-высоковозбуждённых и невозбуждённых молекул с конденсированными на холодной поверхности молекулами (кластерами).

Раздел 8 посвящён рассмотрению метода разделения изотопов с участием кластеров и наночастиц.

В разделе 9 приведены некоторые данные о компании и технологии SILEX.

В разделе 10 кратко рассматривается и анализируется метод изотопно-селективной ИК-многофотонной диссоциации молекул в неравновесных условиях импульсного газодинамически охлаждённого молекулярного потока, взаимодействующего с твёрдой поверхностью, который, на наш взгляд, может быть перспективной альтернативой низкоэнергетическим методам молекулярного лазерного разделения изотопов.

Наконец, в заключительном разделе 11 представлены основные результаты обсуждаемых исследований и наиболее важные, по мнению автора, достижения и перспективы.

2. Гетерогенное молекулярное лазерное разделение изотопов

2.1. Основы метода и предложенные модели

Ещё на раннем этапе применения ИК-лазеров для разделения изотопов были предложены методы селекции молекул на основе гетерогенных процессов, происходящих при взаимодействии молекул с холодной поверхностью. В этих методах используется различие вероятностей физической адсорбции (или десорбции) возбуждённых и невозбуждённых молекул на холодной поверхности, покрытой слоем, находящимся в конденсированной фазе, падающих на неё молекул. В случае физической адсорбции энергии адсорбции E_{ad} и десорбции E_{des} равны, $E_{ad} = E_{des}$ [21]. Энергии адсорбции молекул на поверхности, покрытой молекулами (или кластерами), сопоставимы с энергиями взаимодействия Ван-дер-Ваальса ($0,1 - 0,5$ эВ [22]), т.е. существенно меньше энергии диссоциации молекул ($\approx 3 - 5$ эВ [23]). Поэтому гетерогенные селективные процессы адсорбции и десорбции представляют большой интерес с точки зрения разработки низкоэнергетических методов молекулярного лазерного разделения изотопов.

Проведены теоретические [24–27] и экспериментальные [27–29] исследования процесса конденсации молекул на холодной поверхности в зависимости от их внутренней энергии. Рассматривались разные механизмы, приводящие к различию коэффициентов прилипания (адсорбции) для колебательно-возбуждённых и невозбуждённых молекул к поверхности. Так, в работе [24] предполагалось, что коэффициент прилипания S многоатомной молекулы к поверхности можно выразить соотношением

$$S = 1 - \exp\left(-\frac{E_{ad}}{E_{tot}}\right), \quad (2.1)$$

где E_{tot} — полная энергия падающей молекулы — сумма поступательной, E_{trans} , колебательной, E_{vib} , и вращательной, E_{rot} , энергий,

$$E_{tot} = E_{trans} + E_{vib} + E_{rot}. \quad (2.2)$$

Из соотношения (2.1) следует, что благодаря разнице коэффициентов прилипания (а следовательно, и отражения) для селективно возбуждённых и невозбуждённых молекул можно проводить селекцию молекул по изотопному и (или) компонентному составу. Вместе с тем очевидно, что эта модель очень упрощённо описывает сложные процессы передачи энергии при взаимодействии молекул с поверхностью.

В работе [27] предполагалось, что локальный нагрев фононов адсорбированной частицей за счёт передачи энергии E_{tot} может привести к испарению молекулы с поверхности. Однако такое описание процессов конденсации и испарения не вполне корректно. В работе [25] полагалось, что увеличение вероятности отражения возбуждённых молекул должно критически зависеть от эффективности процесса колебательно-поступательной ($V-T$) релаксации, т.е. перехода колебательной энергии в поступательную, при столкновении молекул с поверхностью. В работе [26] предложена феноменологическая модель для описания влияния внутренней энергии молекул на процесс конденсации, в которой предполагается, что вращательные и низкочастотные колебательные возбуждения существенно влияют на коэффициент прилипания молекул.

2.2. Экспериментальные результаты

Все упомянутые в разделе 2.1 модели, несмотря на их упрощённость, действительно предсказывают, что возбуждение внутренних степеней свободы молекул должно сдерживать процесс конденсации. Что касается экспериментальных результатов, то в них содержится много противоречий относительно влияния внутренней энергии молекул на процессы физической адсорбции. Так, проведённые в работах [27, 28] (см. также [29]) эксперименты с молекулами CO и CO₂, возбуждёнными электрическим разрядом [27], и молекулами BCl₃, возбуждёнными лазерным излучением [28], показали довольно сильную зависимость скорости конденсации молекул от их колебательной температуры. Однако впоследствии в работе [30] не удалось воспроизвести результаты работы [28] и обнаружить сколько-нибудь заметного влияния внутренней энергии возбуждённых лазером молекул BCl₃ на процесс конденсации. В то же время, по мнению авторов работы [30], не следует исключать из рассмотрения зависимость скорости конденсации от колебательной энергии молекул.

Влияние колебательной и поступательной энергий молекул на вероятность конденсации (адсорбции) при их столкновении с конденсированной фазой на холодной поверхности детально исследовано в работе [31] на примере молекул CCl₄ и SF₆ с использованием эфузионного молекулярного пучка (см. также работу [32]). Изменение внутренней (колебательной и вращательной) температуры молекул в пучке осуществлялось посредством изменения температуры источника пучка в диапазоне от 300 до 700 К, что позволяло получать молекулярные пучки с разными величинами внутренней и поступательной энергий, а также с разными соотношениями между ними. Температура поверхности, на которой конденсировались молекулы, составляла 50 К. При этом реализовывались условия, при которых вероятность прилипания молекул к поверхности составляла не менее 99 %. Это позволяло авторам [31] детектировать молекулы, неупруго рассеянные поверхностью.

Установлено [31], что термическое возбуждение колебательных и вращательных степеней свободы молекул может приводить к увеличению вероятности их отражения от поверхности (уменьшению вероятности прилипания). Влияние внутренней энергии молекул на вероятность их отражения особенно сильно проявляется при малых скоростях падения молекул на поверхность и практически исчезает при больших (рис. 1а). В пределе

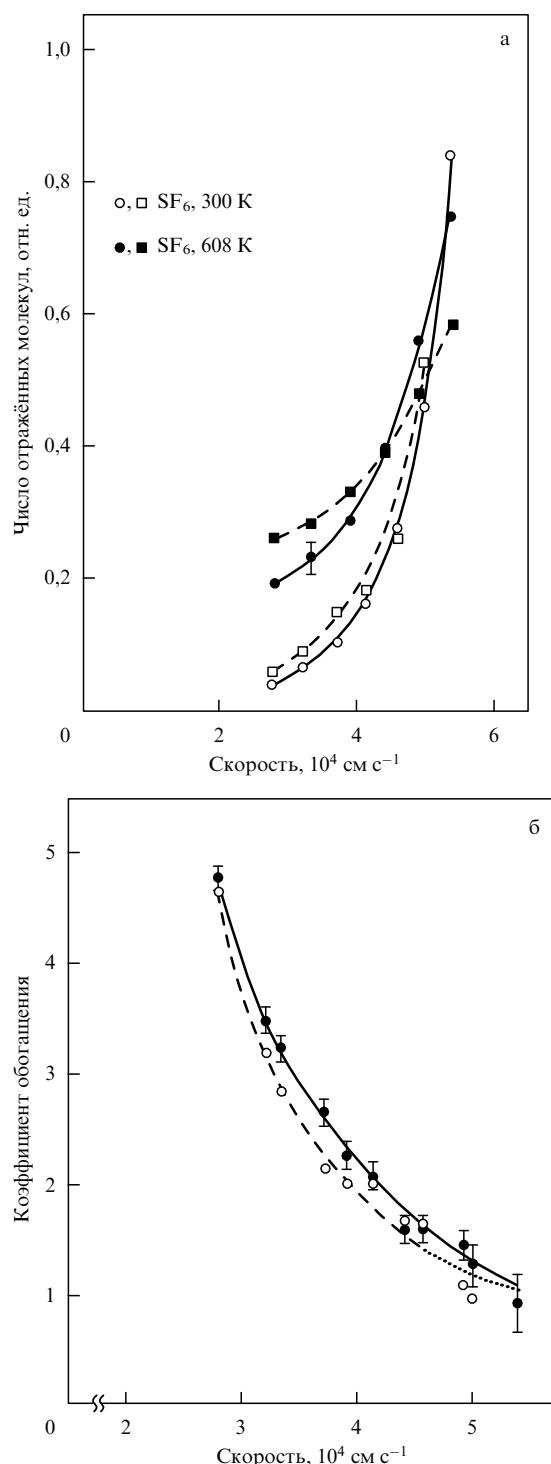


Рис. 1. (а) Вероятность отражения молекул SF₆ от поверхности в зависимости от скорости падения при температурах газа над соплом $T_0 = 300$ и 608 К. Штриховыми кривыми и квадратами показаны вероятности отражения молекул от поверхности с учётом конечной ширины выделяемого модулятором скоростного распределения молекул в пучке [31]. (б) Зависимость обусловленного внутренней энергией молекул коэффициента обогащения для SF₆ от скорости молекул, падающих на поверхность. Штриховой кривой и кружками показан коэффициент обогащения с учётом конечной ширины скоростного распределения молекул в пучке. Пунктирной кривой представлена аппроксимация этой зависимости на интервале скоростей примерно (4,5–5,5) × 10⁴ см с⁻¹ [31].

малых скоростей падения (около 2,7 × 10⁴ см с⁻¹) для молекул CCl₄ и SF₆ так называемые коэффициенты

обогащения K_{enr} равнялись соответственно примерно 3,7 и 4,6 (рис. 1б). Коэффициент обогащения $K_{\text{enr}} = 4,6$ означает, что молекулы SF₆ с возбуждёнными внутренними степенями свободы, имеющие среднюю скорость в пучке 2,7 × 10⁴ см с⁻¹, отражаются от холодной поверхности, покрытой молекулами SF₆, с вероятностью, в 4,6 раз большей, чем колебательно и вращательно "холодные" молекулы. При высоких скоростях падения молекул на поверхность ($\geq 5,0 \times 10^4$ см с⁻¹) коэффициенты обогащения как для CCl₄, так и для SF₆ стремятся к единице. Эти результаты демонстрируют [31] работоспособность схем гетерогенного лазерного разделения изотопов, основанных на селективном колебательном возбуждении молекул. Однако такие схемы нуждаются в дальнейшем изучении.

Замедление конденсации молекул при колебательном возбуждении наблюдалось также для ²³⁵UF₆ [33]. В экспериментах кювета трубчатой формы длиной 2,6 м, находящаяся при температуре –33°C внутри резонатора CO-лазера, заполнялась смесью газов UF₆/HBr/Ar в соотношении 1,5/20/20 при суммарном давлении 41,5 торр. Частота генерации лазера настраивалась в область 1876,3–1876,6 см⁻¹, и лазер возбуждал в основном колебание 3v₃ молекул ²³⁵UF₆. Наблюдалось увеличение концентрации молекул ²³⁵UF₆ в кювете от 0,712 % (природное содержание) до 0,727 % (при коэффициенте обогащения $K_{\text{enr}} \approx 1,021$).

Разделение изотопов углерода методом замедления конденсации молекул CHCl₃ в смеси с He или N₂ исследовалось в работе [34]. Эта смесь газов пропускалась с помощью непрерывного CO₂-лазера на линиях в диапазоне частот 934,9–929,0 см⁻¹. Установлено, что колебательно-возбуждённые молекулы с большей вероятностью десорбируются с холодной поверхности стенок камеры, чем невозбуждённые. Так, в случае использования смеси CHCl₃ с азотом концентрация возбуждённых молекул в газовой фазе в камере увеличивалась более чем на 15 % по сравнению с их концентрацией в природной смеси изотопомеров. При селективном колебательном возбуждении молекул наблюдалось разделение изотопомеров ¹²CHCl₃ и ¹³CHCl₃ с коэффициентом обогащения от 1,01 до 1,15. При облучении смеси CHCl₃ с гелием разделения изотопов не наблюдалось.

В заключение отметим, что в этом разделе мы рассматривали селективные гетерогенные процессы при использовании для возбуждения молекул непрерывных CO₂-лазеров, когда возбуждение высоких колебательных состояний молекул маловероятно. Возбуждённые молекулы преимущественно переходили на первый колебательный уровень с энергией около 0,12 эВ. Подобные эксперименты, но с использованием для возбуждения молекул мощных импульсных CO₂-лазеров, благодаря чему молекулы переходят в более высокие колебательные состояния, рассматриваются в разделе 7.

3. Селективная инфракрасная колебательная предиссоциация ван-дер-ваальсовых молекул

3.1. Физические основы метода

Одним из подходов для реализации НЭМ МЛРИ является метод ИК-колебательной предиссоциации слож-

босвязанных ван-дер-ваальсовых молекул, в частности димеров. Этот метод, предложенный ещё на раннем этапе разработки лазерных методов разделения изотопов лауреатом Нобелевской премии Юанем Ли (Y.T. Lee) [35], позднее исследовался в целом ряде работ [36–45].

Ван-дер-ваальсовые молекулы характеризуются тем, что в них одна из внутримолекулярных связей значительно слабее других. Разница в энергиях связей столь велика, что энергии колебательных квантов, обусловленные химическими связями молекул-мономеров, содержащихся в ван-дер-ваальсовых молекулах, больше энергии диссоциации по слабой ван-дер-ваальсовой связи. В результате ван-дер-ваальсова молекула становится метастабильной при колебательном возбуждении какого-либо мономера. Если принять, что колебательно-возбуждённое состояние мономера связано с основным состоянием через внутримолекулярный потенциал, то возбуждённая ван-дер-ваальсова молекула будет диссоциировать. Имеет место колебательная преддиссоциация молекулы.

Указанное свойство ван-дер-ваальсовых молекул представляет большой интерес с точки зрения разработки НЭМ МЛРИ. Так, например, энергия связи (диссоциации) E_b ван-дер-ваальсовых молекул, состоящих из многоатомных молекул, лежит в диапазоне $0,1 \leq E_b \leq 0,5$ эВ, а энергия диссоциации ван-дер-ваальсовых молекул, состоящих из многоатомной молекулы и атома благородного газа, $E_b \leq 0,1$ эВ [46–49]. Таким образом, поглощение молекулой одного или нескольких квантов ИК-излучения с длиной волнами около 10 мкм, например излучения CO₂-лазера, приводит к её диссоциации по слабой связи.

ИК-колебательная преддиссоциация ван-дер-ваальсовых молекулярных кластеров впервые наблюдалась в работе [50] на примере димеров (N₂O)₂ при их возбуждении вблизи колебания v₃ молекулы N₂O излучением перестраиваемого диодного лазера. В работах [37, 38] исследовалась фотодиссоциация ван-дер-ваальсовых комплексов C₂H₄ с He, Ar, Kr, C₂H₄, C₂F₄ и более крупных молекулярных комплексов при их возбуждении непрерывным CO₂-лазером вблизи колебательной моды v₇ молекулы C₂H₄. Было показано, что формы и ширины полос спектров преддиссоциации находятся в согласии с механизмом однородного уширения, обусловленного диссоциацией молекулы. Соответствующие спектрам временем преддиссоциации для изученных комплексов этилена находятся в области от 0,3 до 1 пс. Отмечалась возможность изотопно-селективной диссоциации кластеров ИК-излучением [35–39]. Впоследствии было выполнено большое число исследований по спектроскопии и динамике слабосвязанных молекулярных ван-дер-ваальсовых комплексов [51–59] (см. также обзоры [46–49] и приведённые там ссылки).

В исследованиях по спектроскопии небольших молекулярных ван-дер-ваальсовых комплексов [46–49] показано, что в ряде случаев спектры поглощения димеров и небольших кластеров (однородных или смешанных) могут быть значительно уже спектров поглощения некластеризованных молекул, представляя собой довольно узкие полосы, локализованные вблизи колебательных частот молекул-мономеров, входящих в состав кластеров. Это даёт возможность селективно возбуждать и диссоциировать кластеры (чаще всего — димеры), содер-

жающие выбранные изотопомеры, и тем самым проводить разделение изотопов. В данном методе при диссоциации кластеров вследствие процессов отдачи происходит "вылет" фрагментов (мономеров) из пучка. Таким образом, в лабораторной системе координат целевые молекулы (продукты диссоциации) распространяются внутри сравнительно большого телесного угла, определяемого массой и скоростью молекул, а нецелевые молекулы остаются в приосевой части кластерного пучка. При детектировании молекулярного/кластерного пучка с помощью масс-спектрометра или пироэлектрического детектора наблюдается обеднение пучка возбуждаемыми (целевыми) молекулами.

3.2. Некоторые результаты

Рассмотрим некоторые результаты [35, 39–45] по изотопно-селективной диссоциации ван-дер-ваальсовых молекул в контексте их применения для лазерного разделения изотопов. Этот метод был запатентован [35] как новый способ разделения изотопов различных элементов за счёт фотодиссоциации ван-дер-ваальсовых комплексов при колебательном возбуждении входящих в них молекул.

В работе [39] исследовалась селективная ИК-фотодиссоциация ван-дер-ваальсовых молекул Ar—BCl₃ в молекулярном пучке с использованием перестраиваемого по частоте непрерывного CO₂-лазера. Для детектирования и определения состава молекулярного пучка использовался квадрупольный масс-спектрометр. Кластеры Ar—BCl₃ формировались при сверхзвуковом расширении смеси газов Ar и BCl₃ при наличии большого количества Ne через непрерывное сопло диаметром 50 мкм [39]. Для того чтобы избежать формирования димеров (BCl₃)₂ или кластеров большего размера, концентрация молекул BCl₃ в газе над соплом не превышала 1 %. Однородное облучение пучка обеспечивалось тем, что излучение CO₂-лазера (при плотности мощности до 10 Вт см⁻²) без фокусировки направлялось через ионизатор масс-спектрометра навстречу молекулярному пучку. Лазерный пучок модулировался прерывателем, и с помощью двухканального интегратора измерялась интенсивность выбранного ионного пика в масс-спектре молекулярного пучка как при лазерном облучении, так и при его отсутствии. Были измерены изменения интенсивностей ионных пиков, вызванные диссоциацией ван-дер-ваальсовых молекул Ar—BCl₃, в зависимости от мощности и длины волны лазера. Полученные спектры фотодиссоциации молекул Ar—BCl₃ приведены на рис. 2. Показано, что в спектрах доминирует однородное уширение, а время преддиссоциации лежит в диапазоне 1–3 пс. В терминах эффективности и селективности процесса обсуждены возможности применения рассматриваемого метода разделения изотопов на практике.

ИК-колебательная преддиссоциация ван-дер-ваальсовых молекул с точки зрения её применимости для разделения изотопов исследовалась в работах [40–43] на примере комплексов (SF₆)_MAg_N (где $1 \leq M \leq 3$, $1 \leq N \leq 9$). Указанные комплексы формировались в свободной струе при расширении смеси молекул SF₆ с аргоном (при парциальном давлении SF₆ 0,5 %) через сопло диаметром 0,1 мм. Продемонстрирована изотопическая селективность процесса преддиссоциации. При облучении естественной смеси изотопомеров SF₆, разбавленной в аргоне, непрерывным CO₂-лазером мощн-

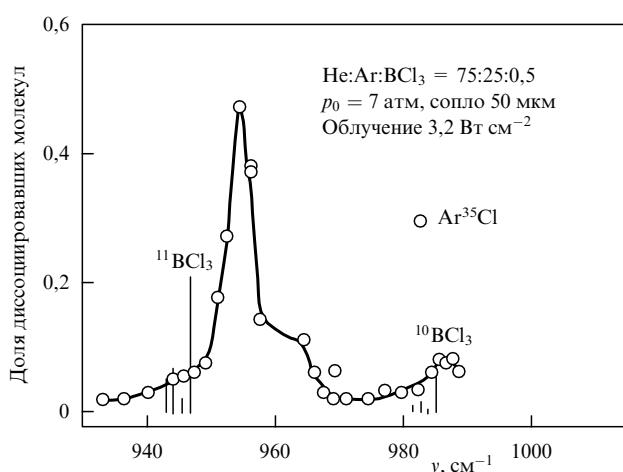


Рис. 2. Спектр ИК-фотодиссоциации $\text{Ar}-\text{BCl}_3$. Димеры $\text{Ar}-\text{BCl}_3$ детектировались как ионы $\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$. Линейчатый спектр представляет собой поглощение молекул BCl_3 , растворённых в твёрдом аргоне, при температуре 75,8 К. Ширина линий поглощения BCl_3 в матрице составляет менее 0,1 см⁻¹ [39].

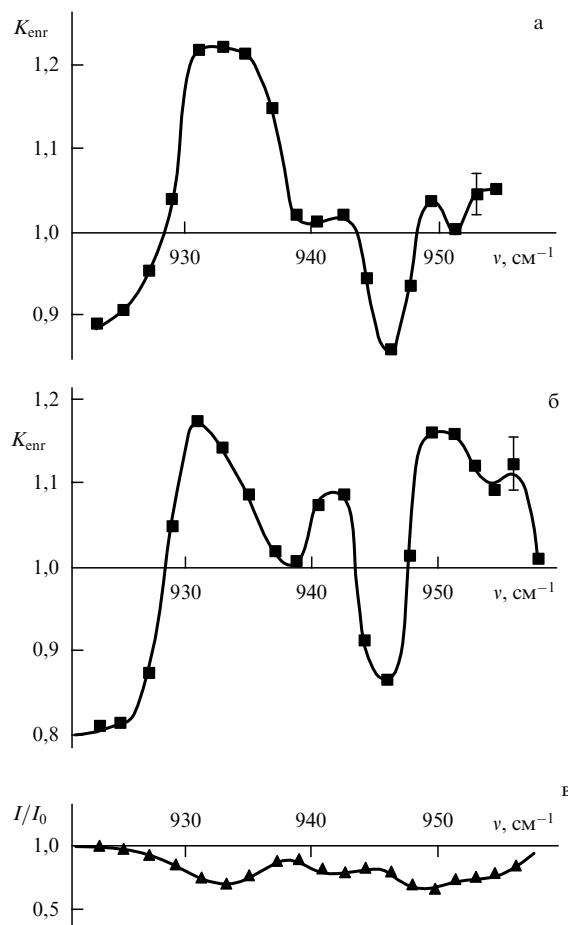


Рис. 3. Зависимость относительного коэффициента обогащения K_{enr} , измеренного в молекулярном пучке, от частоты v возбуждающего ИК-лазерного излучения при температуре и давлении газа над соплом (а) $T_0 = 237$ К, $p_0 = 1,5$ атм, (б) $T_0 = 225$ К, $p_0 = 1,4$ атм. Парциальное давление SF_6 в Ar 0,5 %. (в) Относительное ослабление интенсивности I/I_0 пучка, измеренное по массовому пику $^{32}\text{SF}_5^+$, в зависимости от частоты лазера; условия эксперимента те же, что и в случае рис. 6 [40].

ностью 20 Вт получены [40, 43] коэффициенты обогащения по $^i\text{SF}_6$ ($i = 32, 34$) величиной более чем $K_{\text{enr}} \approx 1,2$ (рис. 3) [40]. Изучены зависимости коэффициентов обогащения от частоты возбуждающего лазерного излучения. Коэффициент обогащения определялся [40, 43] как

$$K_{\text{enr}} = \frac{X_E(1 - X_D)}{X_D(1 - X_E)}, \quad (3.1)$$

где X_E и X_D — соответственно средние молярные доли обогащённого и обеднённого целевого изотопного компонента ($^{34}\text{SF}_6$ в случае описываемых экспериментов). Показано, что с помощью подбора длины волны возбуждающего лазерного излучения можно получить как обогащение, так и обеднение пучка выбранным изотопом. Установлено, что на некоторых длинах волн лазера ИК-диссоциация кластеров происходит неселективно. Это, по мнению авторов [40, 43], можно использовать для оптимизации процесса разделения изотопов методом подавления кластеризации (см. раздел 4).

Следует отметить, что для эффективного разделения изотопов методом ИК-колебательной предиссоциации ван-дер-ваальсовых кластеров в свободной струе необходимо создавать такие условия, при которых доля кластеров в пучке была бы сравнительно велика. В принципе это можно реализовать, поддерживая высокое давление p_0 и низкую температуру T_0 газа над соплом. Однако чем больше доля кластеров в пучке, тем шире распределение кластеров по размерам (в данном случае кластеров $(\text{SF}_6)_M\text{Ar}_N$). Все эти кластеры имеют разные спектры ИК-поглощения [40, 46, 47, 51–54], что приводит к очень сложной зависимости изотопного обогащения от длины волны лазерного излучения, поскольку на каждой выбранной длине волны могут диссоциировать кластеры $(^i\text{SF}_6)_M\text{Ar}_N$ разного размера, внося свой вклад в обогащение и/или обеднение определённого изотопом.

В работе [44] показана возможность диссоциации кластеров UF_6 ИК-излучением. Эксперименты [44] проводились применительно к "очистке" молекулярного пучка от кластеров при реализации метода MLIS на основе ИК МФД молекул в газодинамически охлаждённом молекулярном потоке. Возможность применения метода ИК-колебательной предиссоциации ван-дер-ваальсовых кластеров для разделения изотопов урана рассмотрена в работе [45].

Таким образом, результаты исследований показывают, что метод ИК-колебательной предиссоциации ван-дер-ваальсовых молекул позволяет осуществлять разделение изотопов в газодинамически охлаждённых струях и потоках.

В контексте применения рассматриваемого метода на практике для разделения изотопов следует отметить его сравнительно низкую эффективность, которая обусловлена присущими ему внутренними свойствами, в частности небольшой производительностью. Так, выполненные в работе [39] оценки показывают, что хотя из молекулярного пучка можно удалить около 70 % молекул $\text{Ar}-^{10}\text{BCl}_3$, это является лишь небольшой долей полного числа молекул $^{10}\text{BCl}_3$ в пучке. Концентрация ван-дер-ваальсовых димеров в пучке составляет всего несколько процентов от полной концентрации газа BCl_3 над соплом. Поэтому в условиях описанной выше экспериментальной установки (сопло диаметром 50 мкм, суммарное давление газа над соплом около 7 атм) для отделения 1 моля $^{10}\text{BCl}_3$ от естественной смеси изотопомеров

потребуется проведение непрерывного облучения, рециркуляции газа и сбора продуктов в течение нескольких лет. Однако производительность такой установки несложно увеличить, например, в 100 раз, если использовать более мощные вакуумные насосы и сопла с отверстиями большого диаметра. Это позволит уменьшить требуемое время до нескольких дней [39].

4. Селективное управление процессом кластеризации молекул в струях и потоках

4.1. Основы метода

Метод селективного управления процессом кластеризации молекул в струях и потоках с помощью ИК-лазеров, который довольно хорошо изучен, в настоящее время рассматривается как один из возможных и наиболее перспективных методов лазерного разделения изотопов [11, 42, 43, 45, 60–63]. В основе этого метода лежит селективное колебательное возбуждение молекул выбранного изотопного состава непосредственно сразу на выходе из сопла при газодинамическом охлаждении газа за счёт его расширения, что затрудняет или предотвращает последующую кластеризацию молекул. Для эффективного осуществления такого процесса и получения высокой селективности необходимо соблюдение прецизионного баланса между темпом газодинамического охлаждения струи для развития кластеризации и темпом селективного возбуждения молекул определённого изотопного состава для подавления их кластеризации.

Необходимые условия управляемой кластеризации могут быть достигнуты посредством выбора конструкции и диаметра отверстия сопла, его режима работы (непрерывный или импульсный), а также состава газа, его температуры T_0 и давления над соплом p_0 . Кроме того, чрезвычайно важное значение имеют пространственная локализация области облучения и параметры самого ИК-излучения — длина волн и интенсивность. Выбор всех этих условий является индивидуальным для конкретного объекта.

Следует отметить, что в таких экспериментах может, в зависимости от положения облучаемой области относительно среза сопла, существенно меняться физическая природа наблюдаемых процессов. Если молекулы возбуждаются вблизи среза сопла, то это приводит к последующему подавлению кластеризации и уменьшению наблюдаемого кластерного сигнала. Если же молекулы возбуждаются на достаточно большом расстоянии от сопла, то определяющим процессом становится диссоциация кластеров (см. раздел 3) и уменьшение кластерного сигнала будет вызвано именно процессом ИК-колебательной предиссоциации кластеров. Переход от одного процесса к другому и определяет в основном характер поведения измеряемого в экспериментах кластерного сигнала (см. раздел 4.2).

Важной проблемой в рассматриваемом методе является получение высоких значений селективности в продуктах (или коэффициентов обогащения). Это связано с тем, что в зоне возбуждения молекул происходит сравнительно быстрый обмен колебательной энергией между селективно-возбуждёнными и невозбуждёнными молекулами из-за довольно высокого давления вблизи сопла. Для того чтобы уменьшить или устраниТЬ быструю передачу энергии между изотопомерами, в эксперимен-

тах обычно используется сильно разбавленная смесь молекул (менее 0,5–1 %) в инертном газе-носителе. Увеличение степени разбавления молекул в инертном газе, а также уменьшение суммарного давления газа над соплом способствуют увеличению изотопной селективности процесса.

4.2. Результаты исследований

Первые экспериментальные результаты, которые показали, что с помощью лазеров можно эффективно подавлять образование димеров в сверхзвуковых свободных струях, были получены группой Ван ден Берга (H. van den Bergh) в Федеральной политехнической школе Лозанны (École polytechnique fédérale de Lausanne, EPFL) [64–66]. Исследовалось подавление кластеризации молекул SF_6 , разбавленных в аргоне, посредством облучения смеси непрерывным CO_2 -лазером (мощностью до 24 Вт) на выходе из звукового сопла с диаметром отверстия 100 мкм [65, 66]. С помощью скиммера диаметром 1 мм, расположенного на расстоянии 13 мм от сопла, из струи выделялся молекулярный пучок. Температура газа над соплом могла изменяться в диапазоне от 150 до 600 К за счёт охлаждения источника парами жидкого азота или резистивного нагрева, что позволяло управлять концентрацией кластеров в пучке. В качестве детектора молекулярного пучка использовался квадрупольный масс-спектрометр. Лазерный пучок направлялся перпендикулярно молекулярному пучку. Излучение лазера фокусировалось в область расширения газа линзой из KCl с фокусным расстоянием 30 см. Диаметр пятна в фокусе линзы (в области облучения газа) составлял 0,5 мм. В ряде случаев использовалась линза с фокусным расстоянием 20 см, при этом диаметр пятна равнялся 0,3 мм. В экспериментах измерялся ионный сигнал от димеров (SF_6)₂ при облучении газа в зависимости от расстояния между соплом (точкой выхода из сопла) и зоной облучения при разной мощности лазера.

Показано, что формирование кластеров (SF_6)₂ сильно подавляется при облучении мономеров SF_6 в столкновительной области на выходе из сопла резонансным лазерным излучением мощностью в несколько киловатт (рис. 4). По мере увеличения расстояния от сопла до зоны облучения начинается, наряду с подавлением кластеризации, процесс колебательной предиссоциации кластеров. Поэтому кластерный сигнал обусловлен обоими этими процессами. При больших расстояниях от сопла уменьшение кластерного сигнала связано главным образом с колебательной предиссоциацией кластеров (см. раздел 3). Установлено [65, 66], что индуцированный лазером сигнал сильно зависит от длины волны возбуждающего излучения, расстояния между облучаемой областью и соплом и от параметров газа над соплом, что связано с ИК-поглощением кластеров в пучке. Подавление формирования кластеров наблюдалось авторами [65, 66] при возбуждении молекул как $^{32}SF_6$ (рис. 4а), так и $^{34}SF_6$ (рис. 4б).

Изотопно-селективное управление процессом кластеризации молекул с помощью ИК-лазера и его применение для разделения изотопов впервые было продемонстрировано в работах [60, 61]. Эксперименты проводились с молекулами SF_6 природного изотопного состава (^{32}S — 95 %, ^{33}S — 0,76 %, ^{34}S — 4,22 %), сильно разбавленных в аргоне (при соотношении давлений 1:100 или 1:200). Такое сильное разбавление SF_6 в аргоне

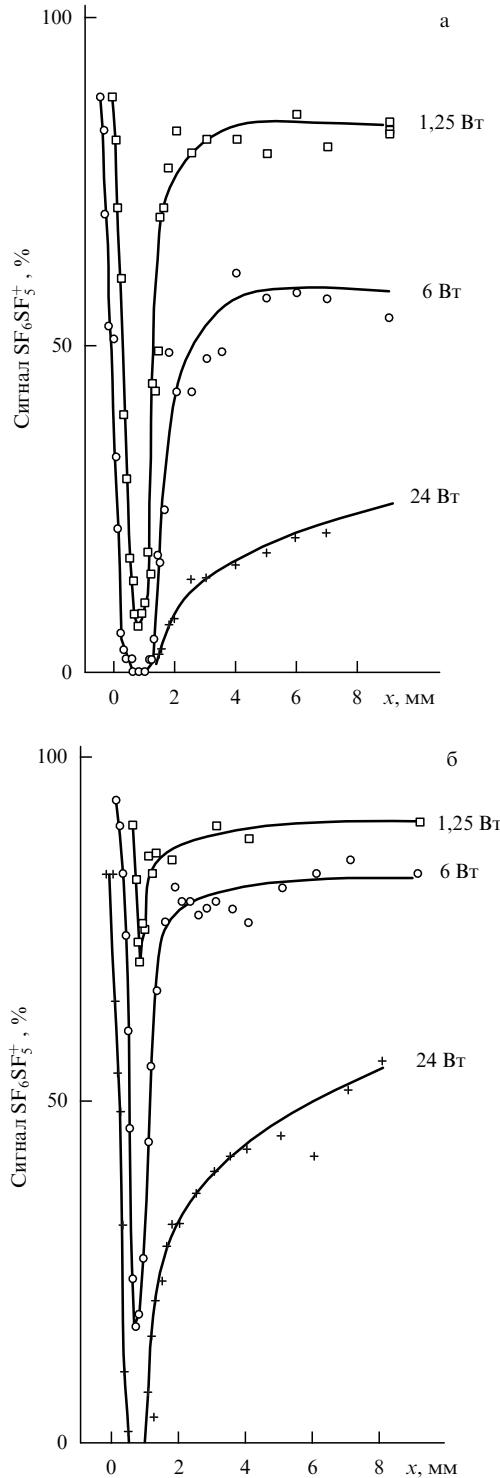


Рис. 4. Измеренное уменьшение ионного сигнала $SF_6SF_5^+$ как функция расстояния x от зоны облучения до сопла при облучении в столкновительной области струи лазером с мощностью 1,25, 6 и 24 Вт (а) мономеров $^{32}SF_6$ при длине волны лазерного излучения $\lambda = 10,551$ мкм (линия 10P(16)) и (б) мономеров $^{34}SF_6$ при длине волны лазерного излучения $\lambda = 10,741$ мкм (линия 10P(34)). Давление и температура газа над соплом $p_0 = 1,7$ атм, $T_0 = 222$ К [66].

повышает эффективность газодинамического охлаждения молекул, способствует кластеризации и формированию смешанных кластеров SF_6Ar_M , а также препятствует обмену энергией между молекулами разного изотопного состава. Температура и давление газа над соплом составляли соответственно $T_0 = 233$ К и $p_0 = 1,5$ атм. Газоди-

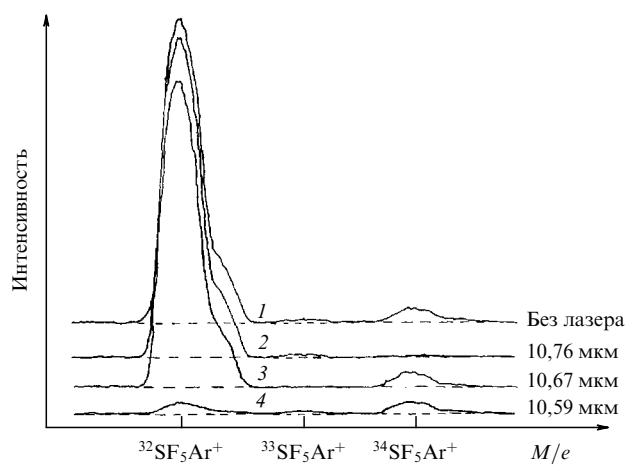


Рис. 5. Изотопно-селективная конденсация 0,5 % SF_6 в аргоне: без облучения (кривая 1); облучение $^{34}SF_6$ лазером на длине волны 10,76 мкм, линия 10P(36) лазера (кривая 2); облучение $^{33}SF_6$ на 10,67 мкм, линия 10P(28) лазера (кривая 3); облучение $^{32}SF_6$ на 10,59 мкм, линия 10P(20) лазера (кривая 4). M/e — обозначение массового числа. Температура и давление газа над соплом $T_0 = 225$ К, $p_0 = 1,5$ атм. Плотность мощности лазера около 20 кВт см^{-2} . Облучение выбранного изотопомера чётко и селективно подавляет формирование кластеров SF_6Ar для колебательно-возбуждённого изотопомера [60].

намическая струя формировалась с помощью сопла диаметром 0,1 мм. Для выделения молекулярного пучка из струи использовался скиммер диаметром 1 мм, который располагался на расстоянии 10 мм от сопла. Молекулы селективно возбуждались в зоне газодинамического расширения на выходе из сопла сфокусированным излучением перестраиваемого по длине волны непрерывного CO_2 -лазера мощностью до 20 Вт. Лазерный пучок направлялся перпендикулярно оси струи.

Показано, что селективное возбуждение изотопомеров iSF_6 ($i = 32, 33, 34$) в зоне расширения газа (на расстоянии 0,2 мм от среза сопла) приводит к существенному уменьшению концентрации кластеров iSF_6Ar_M в пучке (рис. 5). Считается, что ионный сигнал $^iSF_5Ar^+$ в первом приближении отражает концентрацию кластеров iSF_6Ar в пучке. Получены коэффициенты обогащения $K_{\text{енр}} \approx 2$. Установлено [60], что коэффициент обогащения сильно зависит от степени разбавления SF_6 в аргоне. Уменьшение концентрации молекул SF_6 приводит к увеличению коэффициента обогащения, что связано с уменьшением скорости колебательно-колебательного обмена энергией между молекулами. Так, в работе [60] показано, что при увеличении парциального давления SF_6 в аргоне от 0,5 % до 3 % коэффициент обогащения уменьшается примерно от 2 до 1. С помощью описанного метода авторы [60] проводили также разделение изотопов кремния в молекулах SiF_4 и изотопов брома в молекулах CF_3Br .

На примере молекул SF_6 в работе [42] и молекул SF_6 , SiF_4 и CF_3Br в работах [43, 62] исследовалось разделение изотопов соответственно серы, кремния и брома при комбинации двух процессов: подавления кластеризации молекул и колебательной предиссоциации кластеров. При этом использовались два перестраиваемых по частоте CO_2 -лазера. Изотопно-селективное подавление кластеризации производилось в зоне расширения газа на выходе из сопла, а селективная диссоциация кластеров

осуществлялась в молекулярном пучке в зоне свободного пролёта кластеров. В случае, например, экспериментов с молекулами SF_6 при селективном подавлении кластеризации $^{32}SF_6$ молекулярный пучок содержал некластеризованные молекулы $^{32}SF_6$ и кластеры $(^{34}SF_6)_M Ar_N$. Затем вторым лазером производилась селективная колебательная предиссоциация кластеров $(^{34}SF_6)_M Ar_N$. Вследствие процессов отдачи молекулы $^{34}SF_6$ вылетали из приосевой части пучка, приводя к дальнейшему обогащению пучка изотопомерами $^{32}SF_6$. При совместном действии двух лазеров наблюдалось увеличение коэффициентов обогащения до $K_{enr} \geq 2,1$ [43].

В работе [63] предложена модель рассматриваемого процесса и получены основные соотношения, позволяющие рассчитывать коэффициенты обогащения и обеднения при лазерном возбуждении молекул QF_6 (где $Q = S, U$) в переохлаждённых сверхзвуковых расширяющихся потоках, а также в потоках с газом-носителем (аргоном или другим газом), проходящих с дозвуковой скоростью через трубу с холодными стенками. Рассмотрены случаи, в которых лазерный луч ориентирован либо параллельно, либо перпендикулярно направлению потока. Изотопно-селективное возбуждение молекул iQF_6 задерживает их конденсацию в процессе образования кластеров, а также их конденсацию на стенах кюветы. Это приводит к обогащению проходящего через трубу газа целевым (возбуждаемым) изотопомером и к обеднению по этому изотопомеру осаждённого на стенах вещества. Показано, что измеренные в экспериментах изменения отношений для $^{32}SF_6/^{34}SF_6$ ($K_{enr} \approx 2,10$) [43] и $^{235}UF_6/^{238}UF_6$ ($K_{enr} \approx 1,02$) [33] (см. раздел 2) согласуются с вычисленными значениями. На основе модели, предложенной в [63], недавно была разработана [67] новая статистическая модель для разделения изотопов бора методом подавления конденсации.

Возможности рассмотренного в этом разделе метода селективного лазерного управления процессом кластеризации молекул в газодинамически расширяющихся струях и потоках в контексте его применения для разделения изотопов урана, в частности, в процессе SILEX (см. раздел 9) кратко обсуждаются в [11, 45]. В работе [11] этот метод сопоставляется с другими методами молекулярного лазерного разделения изотопов.

5. Разделение изотопов с использованием процесса захвата молекулами низкоэнергетических электронов

5.1. Процессы, лежащие в основе метода

Одним из альтернативных низкоэнергетических методов молекулярного лазерного разделения изотопов является метод, в основе которого лежит процесс захвата молекулами низкоэнергетических электронов [68]. При взаимодействии электронов с молекулами происходят как упругие, так и неупругие столкновения. При низких энергиях электронов (0–15 эВ) велика вероятность неупругих столкновений, приводящих к диссоциативному и недиссоциативному захвату электронов молекулами [69–71]. В случае диссоциативного захвата электрона молекула диссоциирует с формированием отрицательно заряженного фрагмента, например, по схеме



При недиссоциативном захвате электрона молекулой первоначально образуется отрицательный молекулярный ион XY^{-*} в возбуждённом состоянии. Впоследствии может произойти нейтрализация этого иона в результате автоотрыва электрона. Однако отрицательный молекулярный ион после своего образования может долго находиться в квазистационарном возбуждённом состоянии и с течением времени стабилизироваться благодаря процессам внутримолекулярной релаксации, столкновений с окружающим газом или спонтанного излучения [72, 73].

Полные сечения захвата низкоэнергетических электронов молекулами довольно велики [69–71, 74]. Так, например, значения полного сечения захвата электронов с энергией в области от 10^{-4} до 10^{-1} эВ молекулой SF_6 , при комнатной температуре составляющие соответственно примерно от 10^{-12} до 10^{-14} см², уменьшаются с увеличением энергии электронов [69]. Сечения диссоциативного захвата электронов молекулами значительно меньше. Например, в указанном выше диапазоне энергий электронов сечение для формирования иона SF_5^- по каналу



примерно на два порядка меньше сечений для формирования материнского иона SF_6^- [69]. Тем не менее это довольно большие величины.

Материнские отрицательные ионы SF_6^- формируются преимущественно при нулевой или почти нулевой энергии электронов. Стабилизированные за счёт столкновений ионы SF_6^- имеют (при температуре 300–500 К) большие времена жизни по отношению к характерному времени автоотрыва. С помощью времяпролётных измерений установлено [75–77], что при отсутствии столкновений это время составляет более 1 мкс (между 10 мкс и 68 мкс) (см. работу [69] и приведённые там ссылки). Аналогичные измерения, проведённые с помощью метода ионного циклотронного резонанса, показали, что время жизни SF_6^{-*} намного больше — оно находится в области миллисекунд [78, 79]. Такая разница может быть связана с тем, что, как показали исследования [77, 80], время жизни для ряда многоатомных долгоживущих отрицательных ионов сильно зависит от экспериментальных условий (кинетической энергии электронов, внутренней энергии молекул и её распределения по степеням свободы, температуры газа).

При комнатной температуре захват низкоэнергетических электронов приводит к образованию в основном долгоживущих материнских анионов SF_6^- , при этом возникает лишь небольшое количество (несколько процентов) анионов SF_5^- по каналу $SF_6^- + F$ за счёт диссоциативного захвата электронов [69]. Анион SF_6^- формируется при энергиях электронов, находящихся внутри очень узкой (резонансной) энергетической области вблизи нулевой энергии (менее $\approx 0,3$ эВ), с наибольшим известным сечением захвата около 10^{-12} см². Анион SF_5^- образуется (в зависимости от экспериментальных условий) при захвате электронов с энергиями в более широкой области (до 0,3–0,5 эВ) [69].

В ряде работ показано [81–84], что при термическом нагреве молекул SF_6 наблюдается увеличение выхода SF_5^- , сопровождающееся появлением порогового пика (вблизи нулевой энергии), который становится домини-

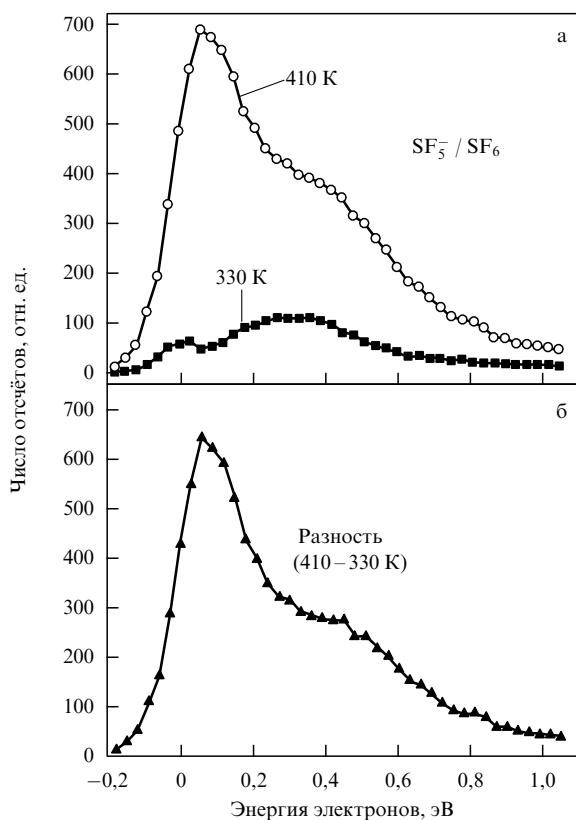


Рис. 6. Диссоциативный захват электронов молекулами SF_6 , приводящий к образованию анионов SF_5^- : (а) при двух разных температурах молекул в пучке и одинаковых прочих условиях, (б) разностный спектр [84].

рующим при высоких (более 400 К) температурах (рис. 6). Возрастание выхода отрицательно заряженных фрагментов с увеличением температуры наблюдалось и в экспериментах с другими молекулами [85–89]. В работах [83, 90] исследовалась эндотермичность процесса диссоциативного захвата электрона молекулой SF_6 с формированием аниона SF_5^- . Показано также [84], что выход ионов SF_5^- по каналу (5.2) сильно возрастает при возбуждении до столкновения с электронами колебания v_3 молекул SF_6 резонансным излучением непрерывного CO₂-лазера (рис. 7).

5.2. Суть метода и некоторые результаты

Рассмотрим суть рассматриваемого метода разделения изотопов на примере естественной смеси изотопомеров (например, $^{34}SF_6/^{32}SF_6$ или $^{235}UF_6/^{238}UF_6$). В соответствии с этим методом молекулы, содержащие целевой изотоп ($^{34}SF_6$ или $^{235}UF_6$), селективно возбуждаются в смеси изотопомеров (в молекулярном потоке или струе) лазерным ИК-излучением. Затем молекулы сталкиваются с низкоэнергетическими электронами. Диссоциативный захват молекулами низкоэнергетических электронов приводит к формированию стабильных отрицательно заряженных фрагментов ($^{34}SF_5^-$ или $^{235}UF_5^-$). Для образования отрицательно заряженного фрагмента энергия захваченного электрона должна быть по крайней мере равна энергии, необходимой для диссоциации молекулы, за вычетом энергии её возбуждения и энергии средства к электрону образующегося фрагмента, к которому прилипает электрон [68]. (Сродство к элект-

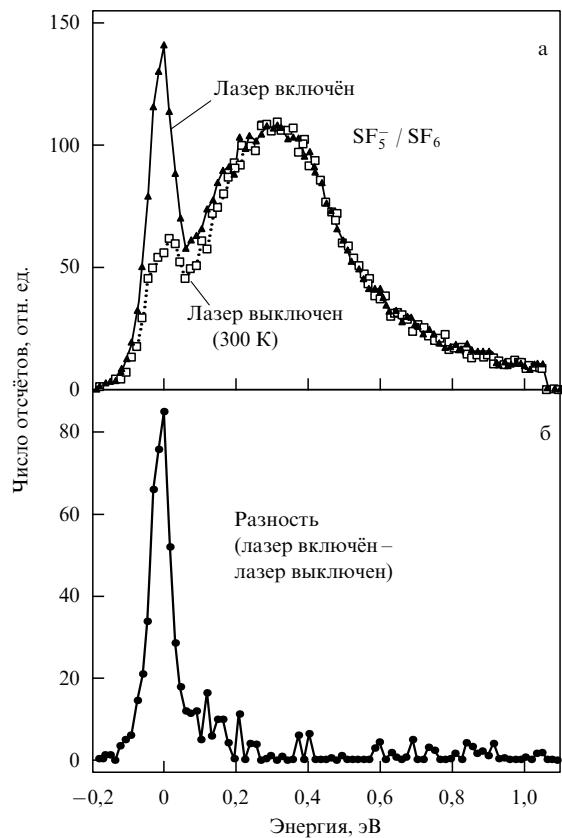


Рис. 7. Диссоциативный захват электронов молекулами SF_6 при температуре 330 К, приводящий к образованию анионов SF_5^- : (а) без облучения и с облучением SF_6 лазером на линии 10P(28) (936,8 см⁻¹), (б) разностный спектр [84].

рону фрагмента — это энергия связи электрона с фрагментом.)

Как показано в разделе 5.1, колебательное возбуждение молекул приводит к значительному увеличению эффективного сечения диссоциативного захвата электронов (см. рис. 7), т.е. к увеличению вероятности диссоциации возбуждённых молекул по сравнению с таковой для невозбуждённых молекул, с формированием отрицательно заряженных фрагментов ($^{34}SF_5^-$, $^{235}UF_5^-$) по каналу (5.2). Именно это лежит в основе рассматриваемого метода разделения изотопов. Разделение образовавшихся ионов, содержащих целевой изотоп, и нейтральных молекул производится с помощью либо электрических полей, либо химических процессов [68].

Формирование в рассматриваемом процессе отрицательно заряженных ионов значительно упрощает разделение целевого изотопа и остаточной смеси нейтральных молекул, что приводит к эффективному обогащению целевого изотопа. Следует отметить, что для реализации этого метода необходимы источники низкоэнергетических монохроматических электронов (электронные пушки). Такими источниками являются, например, спектрометры проходящих электронов с трохоидальным монохроматором, которые позволяют получать электроны с узким энергетическим распределением (шириной ≤ 30 мэВ), перестраиваемым в широкой области энергий [91, 92]. Принцип действия трохоидального монохроматора состоит в пропускании пучка электронов через скрещенные электрическое и магнитное поля. В результате возникает пространственная дисперсия электронов

по скоростям. Вырезая с помощью линз с отверстиями часть диспергированного пучка, можно получить квазимонохроматический пучок электронов [91, 92].

Использование рассмотренного в этом разделе метода для разделения изотопов предложено (запатентовано) в [68]. В качестве модельных объектов в [68] рассматриваются молекулы SF_6 и UF_6 . Какие-либо результаты относительно селективности или коэффициентов обогащения и эффективности процесса в [68] не представлены. Насколько нам известно, работы по использованию этого метода для разделения изотопов в открытой печати отсутствуют. В то же время результаты исследований, в которых показано, что при колебательном [84] и термическом [84–88] возбуждении молекул существенно увеличивается сечение диссоциативного захвата электронов, дают основание полагать, что с помощью данного метода можно проводить разделение изотопов.

Однако следует отметить, что этот метод ещё недостаточно хорошо изучен. Эффективность метода, по-видимому, мала, поскольку сечения диссоциативного захвата электронов молекулами значительно (примерно на два порядка) меньше сечений захвата с формированием отрицательных молекулярных ионов. Метод также довольно сложен для его реализации на практике. Для изучения и оптимизации параметров процесса разделения изотопов с помощью этого метода необходимы дальнейшие исследования.

6. Селекция молекул, внедрённых в нанокапли (кластеры) сверхтекучего гелия

6.1. Общие замечания

В работах [93–96] предложен метод и изучены возможности селекции молекул, внедрённых в нанокапли (кластеры) сверхтекучего гелия. Ниже мы кратко рассмотрим суть метода и некоторые результаты (см. также [97]). Речь идёт прежде всего о применении этого процесса для лазерного разделения изотопов элементов со средними и большими массами (например, Si, U, W, Os). Изотопные сдвиги в спектрах ИК-поглощения молекул, содержащих указанные элементы, сравнительно малы ($\Delta\nu_{\text{is}} \leq 5-10 \text{ см}^{-1}$ в случае кремнийсодержащих молекул и $\Delta\nu_{\text{is}} \leq 1 \text{ см}^{-1}$ в случае UF_6 , WF_6 , OsO_4). В результате спектры линейного, а также многофотонного поглощения молекул, содержащих разные изотопы, сильно или практически полностью перекрываются не только при комнатной температуре, но и в газодинамически охлаждённых струях и потоках. Поэтому селективное возбуждение молекул становится принципиально сложной проблемой. Иная ситуация реализуется в случае использования кластеров сверхтекучего гелия. Вследствие низкой температуры таких кластеров ($T \leq 0,4 \text{ K}$) спектры ИК-поглощения молекул, содержащихся в кластерах, очень узки. Резкое сужение спектров ИК-поглощения молекул, внедрённых в нанокапли гелия, очень привлекательно с точки зрения их селективного возбуждения и лазерного разделения изотопов.

6.2. Физические основы метода

Экспериментально [98–101] и теоретически [102–104] установлено, что нанокапли (кластеры) гелия-4 с числом частиц $N \geq 50-100$ являются сверхтекучими [105]. Молекулы, внедрённые в них, могут свободно вращаться и

имеют очень узкие спектры ИК-поглощения благодаря довольно низкой температуре нанокапли ($T \approx 0,37 \text{ K}$) [98, 99, 106–112]. Например, полная ширина полосы поглощения колебания v_3 молекул $^{32}\text{SF}_6$ в нанокапле сверхтекучего гелия составляет всего около $0,25 \text{ см}^{-1}$ [113–115]. При этом практически полностью "разделяются" спектры ИК-поглощения не только в случае молекул, имеющих сравнительно большие ($\geq 5-10 \text{ см}^{-1}$) изотопные сдвиги в спектрах поглощения, как, например, SF_6 , SiF_4 , но и в случае молекул, содержащих тяжёлые элементы. В результате появляется возможность высокоселективно возбуждать только те кластеры гелия в пучке, в которых находятся молекулы выбранного изотопного состава.

Поглощение излучения молекулой, внедрённой в нанокаплю гелия, приводит к нагреву нанокапли и испарению из неё определённого числа атомов [98, 99, 106–111, 115]. Так, после поглощения одного кванта излучения CO_2 -лазера ($\lambda \approx 10 \text{ мкм}, \hbar\omega \approx 0,12 \text{ эВ}$) из нанокапли гелия испаряется около 200 атомов [98, 107, 111, 115]. Вследствие испарения атомов нанокапля охлаждается и её температура снова стабилизируется на значении $T \approx 0,37 \text{ K}$ [98, 109, 111, 116]. Причём нагрев и испарение атомов происходят довольно быстро после поглощения фотона (за время $\leq 10^{-8}-10^{-9} \text{ с}$ [115–118]). Указанные выше факторы могут быть положены в основу метода селекции молекул внутри нанокапель сверхтекучего гелия по изотопному и по компонентному составу.

Метод заключается в следующем (рис. 8) [94, 95]. Пучок нанокапель (кластеров) сверхтекучего гелия с внедрёнными в них молекулами подвергается воздействию на некотором расстоянии Δx_0 от сопла интенсивного ИК-лазерного излучения, резонансного с колебаниями молекул выбранного изотопного состава. При этом возбуждаются только те кластеры гелия в пучке, внутри которых находятся резонансно возбуждаемые молекулы. Поглощённая энергия приводит к нагреву нанокапли и испарению из неё атомов гелия. Испаряющиеся атомы изотропно отлетают от кластера.

В больших кластерах ($N \geq 10^6-10^7$ атомов) энергия связи атомов примерно равна энергии связи в объёмном жидком гелии ($\approx 7,2 \text{ K}$ [119]), но она убывает по мере уменьшения размера кластера. В условиях, когда возбуждаемый кластер поглощает из поля лазерного излучения с длиной волны около 10 мкм 5–10 квантов, его размер уменьшается на $1000-2000$ атомов. Если допированный молекулами кластер гелия в пучке содержит

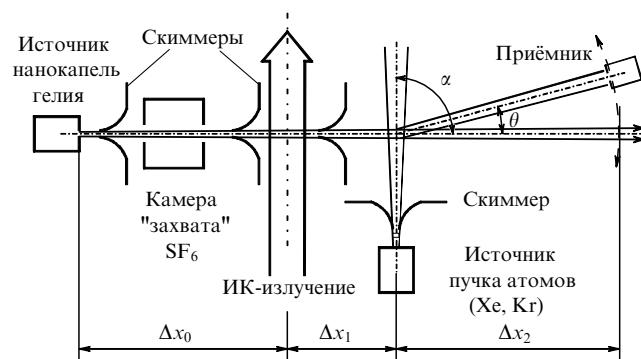


Рис. 8. Схема эксперимента по селекции молекул внутри нанокапель гелия [94, 95].

около $(2-3) \times 10^3$ атомов, то поглощение ИК-фотонов приведёт к существенному уменьшению его размера. Если кластер включает в себя менее 10^3 атомов, то после возбуждения может произойти его полная фрагментация с образованием свободных (полностью "раздётых") молекул SF_6 . Таким образом, ИК-возбуждение приведёт к существенному изменению распределения кластеров в пучке по размерам по сравнению с их распределением в исходном пучке. При этом размер селективно возбуждённых кластеров будет значительно меньше, чем невозбуждённых.

Следующий этап заключается [93–96] в селекции кластеров по размерам. Для этого используется процесс рассеяния кластерного пучка на вторичном молекулярном (или атомном) пучке [120–122], который пересекает кластерный пучок после возбуждения лазером, на расстоянии $\Delta x_0 + \Delta x_1$ от сопла (см. рис. 8). В качестве рассеивающего пучка можно использовать пучок атомов ксенона или криптона. Рассеяние на вторичном пучке приводит к разложению кластерного пучка по углу [121, 122]. Процесс рассеяния кластеров гелия на вторичном пучке характеризуется тем, что сталкивающиеся с нанокаплей частицы захватываются ею [120–122]. Момент количества движения частицы передаётся нанокапле. Она нагревается и из неё, как и в случае лазерного возбуждения, испаряются атомы, число которых определяется энергией захваченной частицы. В случае одноатомного газа из кластера испаряется около 100–200 атомов, а в случае многоатомных молекул, как, например, SF_6 , — более 600 атомов [121]. В процессе рассеяния на пересекающем пучке кластеры гелия меньшего размера отклоняются на большие углы. Следовательно, посредством селективного возбуждения молекул внутри кластеров гелия мощным ИК-лазерным излучением и последующего отклонения кластеров разного размера на разные углы можно осуществлять селекцию молекул, внедрённых в нанокапли гелия.

6.3. Некоторые результаты

В работах [94, 95] проведён анализ возможности разделения изотопов рассмотренным методом на примере молекул SF_6 , находящихся внутри кластеров сверхтекущего гелия. В качестве рассеивающего кластеры гелия атомного пучка рассматривался пучок атомов ксенона. Были выявлены оптимальные по частоте и интенсивности лазерного излучения условия, необходимые для селективного возбуждения молекул внутри кластеров, а также детально рассмотрены факторы, влияющие на эффективность и селективность разделения изотопов указанным методом. Такими факторами являются: неселективное испарение атомов гелия при захвате молекул (рис. 9), пуассоновское распределение молекул внутри нанокапель, реализуемое в процессе захвата, конечная ширина распределения атомов по скоростям в рассеивающем пучке, наличие двукратных столкновений кластеров с атомами и конечная протяжённость области взаимодействия (см. рис. 8) кластерного пучка с рассеивающим атомным пучком.

Показано, что основным фактором, приводящим к понижению селективности процесса разделения изотопов, является неселективное тепловое испарение атомов гелия из кластера, вызванное захватом высокоэнергетических молекул (см. рис. 9). Поэтому в случае больших молекул (таких, как SF_6 , OsO_4 , UF_6) желательно охлажд-

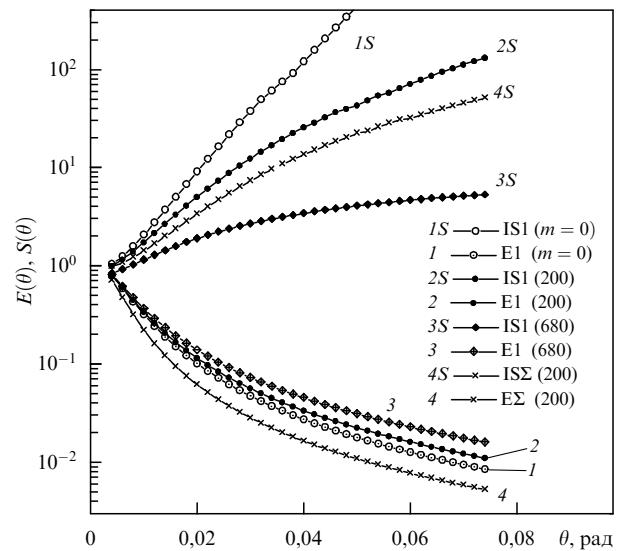


Рис. 9. Угловые зависимости эффективности (кривые 1–3) и интегральной селективности, т.е. усреднённой селективности для кластеров, распространяющихся вне угла θ (кривые 1S–3S), для различного числа m испаряющихся атомов гелия при захвате молекул ($m = 0$, 200 и 680). Кривые 4 и 4S — угловые зависимости эффективности и селективности соответственно для случая кластерного пучка, содержащего однократно и двукратно допированные кластеры в соотношении 2:1 ($m = 200$) [95].

дать газ в камере захвата. Например, захват молекулы SF_6 при температуре 150 К будет приводить к испарению из кластера не более 160–170 атомов. Как следует из результатов, представленных на рис. 9, в этом случае интегральная селективность при углах $\theta \geq 0,04$ рад будет примерно на порядок превосходить таковую в случае захвата молекулы при комнатной температуре.

В работе [95] сделаны также оценки выхода обогащённых продуктов исходя из реально получаемых в экспериментах параметров кластерных пучков гелия и производительности используемых для этого диффузионных насосов [107, 111]. Показано, что в случае непрерывного кластерного пучка, когда для возбуждения кластеров используется импульсный CO_2 -лазер, работающий с частотой повторения импульсов $f \approx 500$ Гц, выход обогащённого продукта SF_6 при интегральной селективности $IS \approx 10$ составит около 10^{13} молекул в 1 с, или $3,6 \times 10^{16}$ молекул в 1 ч, что эквивалентно примерно 0,01 мг $^{-1}$. Конечно, это очень низкая производительность, даже с учётом того, что оценки были сделаны только для конкретной небольшой установки на основе одного диффузионного насоса.

6.4. Сопоставление с методом инфракрасной многофотонной диссоциации молекул

Сравнение рассматриваемого метода с методом ИК-многофотонной диссоциации [7, 123] молекул UF_6 в газодинамически охлаждённом молекулярном потоке, проведённое в работе [95] с учётом известных экспериментальных параметров, показывает, что в случае ИК МФД молекул при селективности $S \approx 3–5$ выход обогащённых продуктов может составить примерно 10^{15} молекул в 1 с, или $3,6 \times 10^{18}$ молекул в 1 ч. Это примерно на два порядка больше, чем в случае метода с использованием нанокапель гелия.

В то же время следует отметить, что в случае ИК МФД молекул, характеризующихся небольшим изотопным сдвигом, высокие селективности диссоциации достижимы только в многочастотных ИК-полях, что значительно усложняет процесс разделения изотопов. Кроме того, необходимо реализовать большие плотности энергии и значительно больший (более чем на два порядка) вклад лазерных фотонов в диссоциацию молекулы, что связано как с довольно высокой энергией диссоциации, так и с низкой селективностью процесса, при которых большая часть лазерных фотонов тратится на возбуждение молекул, содержащих нецелевой изотоп.

Одним из преимуществ рассматриваемого метода для селективного возбуждения и диссоциации кластеров, содержащих целевые молекулы, является то, что необходимо лишь одночастотное излучение лазера умеренной мощности. Поэтому одним лазером можно облучать большие объёмы, чем в случае многофотонной диссоциации молекул. И наконец, можно достичь более высокой селективности.

Другим преимуществом рассматриваемого метода является возможность использования для селективного возбуждения молекул, внедрённых в нанокапли, микроволнового излучения. Результаты экспериментов показывают (см., например, [107, 111] и приведённые там ссылки), что при использовании мощного микроволнового излучения в процессах возбуждения молекул внутри нанокапель гелия и их испарения можно получить такие же эффекты, что и с помощью ИК-лазеров.

Большим преимуществом сверхтекущих гелиевых кластеров для селекции молекул на основе описанного метода является очень малая энергия связи атомов в кластере ($\leq 7,2$ К [119]), а также свободное вращение молекул в кластерах. Вследствие малой энергии связи атомов в кластере при поглощении только одного ИК-фотона размер кластера существенно уменьшается. Более того, с убыванием размера кластера уменьшается и энергия связи атомов [119], что дополнительно снижает требования к энергии накачки.

В отличие от метода изотопно-селективной ИК МФД молекул (см., например, работы [7, 14, 16, 123] и приведённые там ссылки), который применим только для многоатомных молекул, рассматриваемый метод пригоден также для небольших, в том числе двухатомных, молекул. Благодаря свободному вращению спектры ИК-поглощения небольших (например, двух- и трёхатомных) молекул внутри нанокапель сверхтекущего гелия содержат отдельные узкие колебательно-вращательные линии [98, 107, 111], что позволяет высокоселективно возбуждать молекулы. Причём при допировании кластеров гелия небольшими молекулами распределение кластеров по размерам не будет столь сильно деформировано, как в случае больших молекул. В результате при лазерном возбуждении кластеров могут быть достигнуты более высокие значения селективности (см. рис. 9). Основными недостатками рассматриваемого метода являются его довольно сложная техническая реализация и сравнительно низкая производительность.

В связи с приведёнными выше оценками и сравнением двух методов отметим, что создание модулей промышленного типа для лазерного разделения изотопов урана методом ИК-многофотонной диссоциации молекул UF_6 считается при современном уровне развития лазерной

технологии нерентабельным [124]. Необходимы дальнейшие исследования на существующих установках всего комплекса проблем, связанных как с развитием самих лазерных систем, так и оптимизацией газодинамических потоков. Поэтому рассматриваемый метод селекции молекул внутри нанокапель гелия в настоящее время может найти применение на практике, возможно, лишь для лазерного разделения экзотических молекул и/или небольших количеств вещества.

7. Взаимодействие колебательно-высоковозбуждённых и невозбуждённых молекул с конденсированными на холодной поверхности молекулами (кластерами)

7.1. Некоторые замечания

Рассмотрим с точки зрения применения для лазерного разделения изотопов результаты работ [125–128], в которых предложен метод и изучено взаимодействие интенсивных пучков колебательно-высоковозбуждённых молекул (SF_6 , CF_3I) с конденсированными на холодной поверхности ($T_s \approx 80–85$ К) молекулами (кластерами). В экспериментах исследовалась вероятность отражения молекул, перешедших в высокие колебательные состояния ($E_{vib} \approx 0,3–2,0$ эВ) в результате возбуждения мощным лазерным ИК-излучением, и невозбуждённых молекул от холодной металлической поверхности, покрытой молекулами (кластерами), а также вероятность прохождения возбуждённых и невозбуждённых молекул через охлаждённые металлические многоканальные пластиинки и конусы, установленные под углом к оси пучка.

Получены зависимости вероятностей отражения молекул от поверхности и прохождения молекул через многоканальные пластиинки и конусы от параметров возбуждающего лазерного излучения и параметров падающего молекулярного пучка, а также от угла падения молекулярного пучка на поверхность. Показано, что колебательно-высоковозбуждённые молекулы с гораздо большей вероятностью проходят через пластиинки и конусы и отражаются от поверхности, чем невозбуждённые. Полученные результаты дают основание полагать, что этим методом можно проводить разделение молекул по изотопному (компонентному) составу.

В экспериментах по исследованию взаимодействия атомов и молекул с поверхностью (см., например, [21, 129]) установлен ряд важных результатов.

Во-первых, в случае физической адсорбции атомов или молекул на холодную чистую или покрытую частицами поверхность, как правило, не существует потенциального барьера для захвата частицы [21, 129]. Поэтому вероятность захвата уменьшается с увеличением энергии E_i атома или молекулы. Это связано с тем, что для того, чтобы при высоких значениях E_i произошёл захват, должна быть затрачена большая часть энергии падающей частицы [21, 129]. В частности, захват в потенциал с эффективной глубиной потенциальной ямы ε будет происходить в том случае, когда часть энергии падающей частицы, которая расходуется при столкновении, превышает величину $E_i/(E_i + \varepsilon)$ [21].

Во-вторых, время жизни атома (или молекулы), адсорбированного на поверхности, определяется [129]

энергией десорбции E_{des} и температурой поверхности T_s :

$$\tau = \tau_0 \exp \left(-\frac{E_{\text{des}}}{k_B T_s} \right), \quad (7.1)$$

где τ_0 — предэкспоненциальный множитель, по порядку величины сопоставимый с периодом колебаний частиц ($\tau_0 \sim 10^{-13} - 10^{-11}$ с), k_B — постоянная Больцмана. Наконец, вероятность десорбции P_{des} молекулы с поверхности зависит от энергии связи E_b молекулы с поверхностью и температуры поверхности T_s [21, 129]:

$$P_{\text{des}} \sim \exp \left(-\frac{E_b}{k_B T_s} \right). \quad (7.2)$$

При отсутствии потенциального барьера для адсорбции энергия связи и энергия десорбции равны между собой, $E_b = E_{\text{des}}$ [129].

В случае поверхности, покрытой молекулами, E_b — это энергия связи с молекулами на поверхности или энергия связи молекул в кластерах. Поэтому если полная энергия молекулы в пучке, падающем на холодную поверхность, покрытую молекулярными (кластерными) слоями, меньше энергии связи молекул в кластерах и энергии связи молекулы с поверхностью, то молекула будет захвачена потенциалом взаимодействия и останется на поверхности. Если же полная энергия молекулы больше указанных выше величин, то молекула может отразиться от поверхности. Однако это лишь упрощённая модель. Вследствие быстрых процессов релаксации, которые имеют место при взаимодействии молекул с поверхностью [129–131], энергия молекулы может полностью или частично теряться, а также перераспределяться между различными степенями свободы. Это может привести к тому, что потенциальный барьер не будет преодолён и молекула окажется захваченной поверхностью.

Вместе с тем чем больше энергия молекулы, тем большее время требуется для её полной релаксации [21, 130, 131]. Поэтому коэффициент отражения молекул от поверхности (или доля отражённых молекул) зависит от энергии молекул, а также от её распределения между различными степенями свободы [21, 132]. Благодаря многофотонному ИК-поглощению [7, 14, 128] можно вложить довольно большую энергию (сравнимую с энергией диссоциации молекулы) в колебательные степени свободы. Поэтому можно полагать, что вероятность отражения колебательно-высоковозбуждённых молекул от конденсированных на поверхности молекулярных (кластерных) слоёв будет значительно больше вероятности отражения колебательно-холодных (невозбуждённых) молекул. Именно это и было продемонстрировано в экспериментах [125, 126] по прохождению молекул SF_6 и CF_3I через охлаждённую многоканальную пластинку, а в экспериментах [127] — по прохождению молекул CF_3I через охлаждённый конус. В разделах 7.2 и 7.3 рассмотрим эксперимент, метод и основные результаты, полученные в указанных выше работах.

7.2. Эксперимент и метод исследования

Суть метода поясняет рис. 10. В экспериментах интенсивный (более 10^{20} молекул на 1 ср в 1 с) широкоапертурный (расходимость $\omega_b \approx 0,17$ ср) импульсный молекулярный пучок падал на охлаждаемые жидким азотом медный хладопровод и прикреплённую к нему многоканальную пластинку. Изготовленная из дюраалюминия

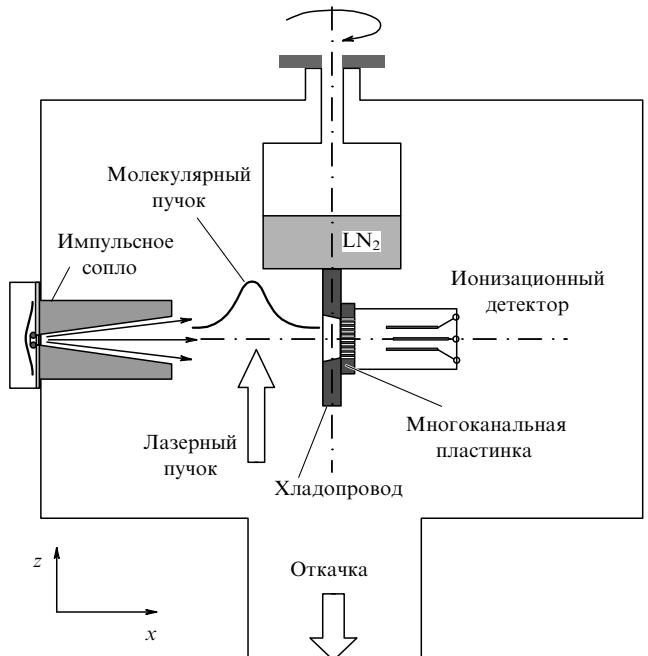


Рис. 10. Схема эксперимента [125].

пластинка толщиной $L = 4$ мм имела каналы диаметром $d_0 = 0,5$ мм, расположенные по схеме плотной упаковки при расстоянии между центрами отверстий 0,75 мм. Температура пластинки, которая измерялась с помощью термопары, составляла $T_s \approx 80 - 85$ К. Расстояние от среза сопла до поверхности многоканальной пластинки равнялось 93 мм. Для того чтобы исключить возможность работы пластинки в "прозрачном" режиме, она поворачивалась на угол $\alpha \geq 12^\circ$ по отношению к оси падающего пучка.

В экспериментах [127] по исследованию прохождения молекул через охлаждаемый полый усечённый сходящийся конус, изготовленный из меди, последний прикреплялся к хладопроводу вместо многоканальной пластинки (см. рис. 10). Входной и выходной диаметры отверстий конуса составляли соответственно 9 и 3,4 мм, его длина равнялась 25 мм. В случае экспериментов по исследованию отражения молекул от поверхности к хладопроводу со стороны падающего молекулярного пучка прикреплялась медная пластинка. С помощью охлаждаемой диафрагмы диаметром 4 мм, которая устанавливалась на расстоянии примерно 60 мм от сопла, выделялся сравнительно узконаправленный пучок молекул SF_6 , который падал на охлаждаемую пластинку. Расстояние от сопла до поверхности пластинки составляло 87 мм. Хладопровод с пластинкой поворачивался на угол 80° . Отражённые от поверхности молекулы детектировались приёмником (см. ниже).

Для получения молекулярного пучка использовалось импульсное сопло типа "токовая петля" [133] с диаметром отверстия 0,75 мм. Время открывания в зависимости от состава и давления газа над соплом составляло 70–100 мкс (по полувысоте импульса открывания). Давление газа над соплом изменялось от 0,1 до 6 атм. Срез сопла был выполнен в форме конуса длиной 30 мм с полным углом раствора 26° . Вакуумная камера, в которой формировался молекулярный пучок, откачивалась до давления примерно 3×10^{-6} торр. Число молекул, истекаю-

ших из сопла за один импульс, зависело от давления газа над соплом и в рассматриваемых экспериментах изменялось от 8×10^{14} до 1×10^{17} . Метод измерения числа молекул в импульсе подробно описан в работах [7, 123, 134]. Сопло могло работать как в режиме одиночных импульсов, так и с частотой повторения импульсов до 1 Гц.

Интенсивность молекулярного пучка I_b определялась [123, 134] на основе измерений числа N_b молекул в пучке, его длительности τ_b и расходимости ω_b : $I_b = N_b / (\omega_b \tau_b)$. Длительность пучка измерялась с помощью пироэлектрического приёмника [135, 136]. В условиях описываемых экспериментов длительность пучка на расстоянии 90 мм от сопла (вблизи поверхности хладопровода) составляла $\tau_b \approx 150$ мкс.

Колебательное возбуждение молекул осуществлялось перестраиваемым по частоте интенсивным (10^6 – 10^7 Вт см $^{-2}$) излучением импульсного CO₂-лазера с энергией импульса до 3 Дж. Лазерный луч пересекал молекулярный пучок под прямым углом на расстоянии около 1,5–2,0 см от поверхности многоканальной пластинки или входного отверстия конуса. Размер лазерного пятна в зоне возбуждения составлял примерно 10×10 мм 2 . В большинстве экспериментов реализовывалась двухпроводная схема возбуждения молекул в пучке. В этом случае лазерный пучок после пересечения молекулярного пучка отражался под небольшим углом в обратном направлении. Это позволяло возбуждать примерно в два раза больше молекул в пучке. В ряде экспериментов осуществлялась также четырёхпроводная схема облучения молекул. В последнем случае возбуждалось около 50–60 % молекул в падающем пучке.

Молекулярные слои на поверхности и стенках каналов многоканальной пластинки формировались в результате конденсации на них колебательно "холодных" (невозбуждённых) молекул падающего пучка. Следует отметить, что когда на поверхности находится много молекул (больше одного слоя, т.е. более 10^{14} молекул на 1 см 2), то они могут существовать в виде кластеров [137]. В работах [125–128] благодаря использованию довольно интенсивных импульсных молекулярных пучков условия для формирования на холодной поверхности и стенках каналов пластинки большого числа молекулярных слоёв (более 10–20) реализовывались уже при падении на многоканальную пластинку только одного отдельного импульса молекулярного пучка или лишь его передней части, молекулы которых не подвергались лазерному облучению.

Молекулы, проходящие через многоканальную пластинку, а также молекулы исходного пучка детектировались с помощью ионизационного датчика давления — лампы ПМИ-2, которая устанавливалась таким образом, чтобы проходящие через пластинку молекулы попадали непосредственно в лампу. Многоканальная пластинка и лампа могли вращаться вместе вокруг общей вертикальной оси (см. рис. 10), что позволяло варьировать угол падения α пучка на пластинку и, следовательно, её прозрачность. Поскольку сигнал от ионизационной лампы пропорционален давлению или числу молекул (и он не зависит от их колебательной энергии), эта методика позволяет определять относительное число молекул, проходящих через многоканальную пластинку, как при их возбуждении лазерным излучением, так и в его отсутствие. Сигнал от ионизационной лампы подавался на измеритель давления ВИТ-2 и самописец Н307/1.

Для детектирования молекул исходного пучка и молекул, прошедших через многоканальную пластинку, в работах [125–128] использовался также пироэлектрический метод детектирования [7, 123, 135, 136]. Этот же метод использовался и для измерения поглощённой молекулами энергии из поля лазерного импульса. Пироэлектрический приёмник, как и ионизационная лампа, мог вращаться вокруг общей вертикальной оси (см. рис. 10) с пластинкой или конусом.

Исследовалась зависимость пироэлектрического сигнала, индуцированного на приёмнике проходящими через пластинку молекулами, от параметров молекулярного пучка и параметров лазерного импульса, а также от угла падения молекулярного пучка на пластинку. С целью увеличения чувствительности метода прошедшие через пластинку молекулы возбуждались вторым импульсным CO₂-лазером. Это позволяло, во-первых, точно устанавливать факт прохождения молекул через многоканальную пластинку и, во-вторых, определять долю прошедших молекул по величине энергии, поглощённой из импульса второго лазера. Оба метода детектирования дали практически одинаковые результаты [125–127]. Представленные в разделе 7.3 данные получены с помощью ионизационного датчика.

7.3. Результаты

7.3.1. Угловая зависимость вероятности прохождения молекул через многоканальную пластинку и конус. В работах [125, 126] исследовалось прохождение молекул через охлаждённую многоканальную пластинку как без возбуждения молекул, так и при возбуждении их лазерным импульсом.

Установлено (рис. 11а), что в случае колебательного возбуждения молекул вероятность их прохождения через пластинку значительно больше, чем в отсутствие возбуждения. На рисунке 11б показана зависимость от угла α отношения $\eta = I_L/I_0$ ионных сигналов, индуцированных молекулами SF₆, прошедшими через пластинку, в случае возбуждения молекулярного пучка (I_L) и без возбуждения (I_0). Видно, что при углах $\alpha \geq 12^\circ$ отношение η возрастает с увеличением угла, достигая значения $\eta \approx 1,8$ при $\alpha = 22,5^\circ$.

Несколько меньшее значение η по сравнению с единицей при малых углах α связано с тем, что при используемой плотности энергии возбуждающего лазерного излучения имели место диссоциация небольшой доли молекул и "вылет" образующихся фрагментов из пучка. При малых плотностях энергии возбуждения, когда молекулы не диссоциировали, η при малых углах равнялось единице.

Отметим, что лазерному облучению в данных экспериментах подвергалась примерно треть молекул в падающем пучке. Следовательно, с учётом того, что при используемых энергиях накачки практически все молекулы в облучаемом объёме переходили в высокие колебательные состояния [7, 123, 138], вероятность P_L прохождения высоковозбуждённых молекул в условиях, когда $\eta \approx 1,8$, примерно в 3,4 раза больше вероятности прохождения невозбуждённых молекул:

$$\frac{2}{3} P_0 + \frac{1}{3} P_L = 1,8 P_0, \quad (7.3)$$

отсюда $P_L/P_0 = 3,4$.

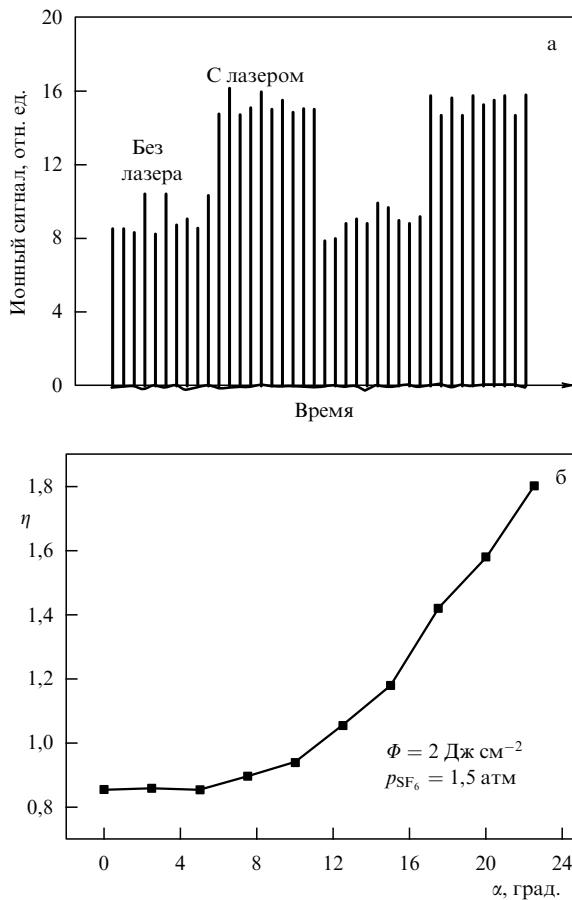


Рис. 11. (а) Диаграмма, показывающая прохождение молекул SF_6 в пучке через охлаждённую до $T_s \approx 80-85 \text{ К}$ многоканальную пластинку в отсутствие возбуждения и при колебательном возбуждении лазерным импульсом. Угол падения молекулярного пучка на пластинку $\alpha = 22,5^\circ$. Частота возбуждающего излучения $945,98 \text{ см}^{-1}$ (линия 10P(18) CO_2 -лазера). Плотность энергии излучения $\Phi = 2,0 \text{ Дж см}^{-2}$. Давление SF_6 над соплом 1,5 атм [128]. (б) Зависимость отношения сигналов $\eta = I_L/I_0$, полученных от молекул SF_6 , прошедших через многоканальную пластинку, в случае колебательного возбуждения молекул (I_L) и в отсутствие их возбуждения (I_0), от угла падения α молекулярного пучка на пластинку. Другие условия эксперимента те же, что и в случае рис. а [126, 128].

Аналогичные результаты получены также в экспериментах по исследованию прохождения молекул CF_3I через охлаждённый сходящийся конус [127]. Возбуждалось колебание v_1 молекулы (частота $\approx 1075,0 \text{ см}^{-1}$ [139]). Изучено прохождение молекул через тёплый ($T_s \approx 295 \text{ К}$) и охлаждённый ($T_s \approx 80-85 \text{ К}$) конус. Установлено, что в случае охлаждённого конуса при $\alpha = 0$ сигнал примерно в 7,5 раз меньше, чем в случае тёплого конуса. Указанное отношение сигналов лишь немного меньше отношения R площадей входного и выходного отверстий конуса: $R = S_{\text{in}}/S_{\text{out}} \approx 9$. Это указывает на то, что, во-первых, основная часть молекул CF_3I , попадающих на холодные стенки конуса, захватывается ими. Через конус беспрепятственно проходят только те молекулы, которые распространяются внутри телесного угла, определяемого размерами выходного отверстия сопла, а также небольшая часть молекул, отражённых от холодных стенок конуса. Во-вторых, практически все молекулы, падающие на входное отверстие, при $T_s \approx 295 \text{ К}$ и $\alpha = 0$ проходят через конус. Вместе с тем по мере увеличения

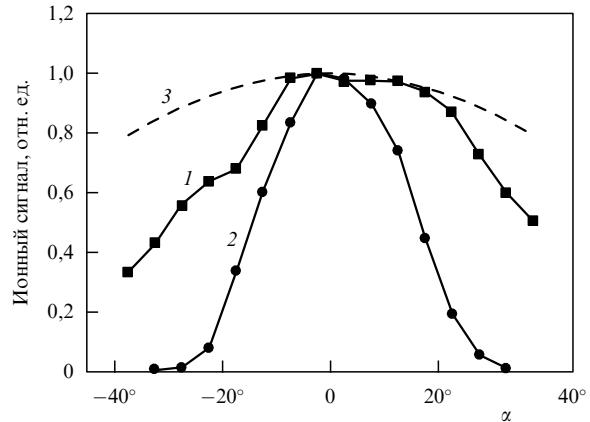


Рис. 12. Зависимости сигналов, полученных с тёплым (кривая 1) и охлаждённым (кривая 2) конусом от молекул CF_3I , прошедших через конус, от угла падения α . Максимальные значения сигналов для наглядности нормированы к единице. Кривая 3 ($\cos \alpha$) приведена для сравнения. Частота возбуждающего излучения $1071,88 \text{ см}^{-1}$ (линия 9R(10) CO_2 -лазера), плотность энергии $0,8 \text{ Дж см}^{-2}$. Давление CF_3I над соплом 2 атм [127, 128].

угла α даже при $T_s \approx 295 \text{ К}$ не все молекулы, входящие в конус, проходят через него — часть из них отражается от стенок конуса и не проходит через него. В то же время доля проходящих через конус молекул довольно велика (более 55 % при $\alpha = 30^\circ$).

Ситуация становится совершенно другой в случае охлаждённого конуса. На рисунке 12 приведены нормированные на значение в максимуме зависимости ионного сигнала, индуцированного проходящими через тёплый (кривая 1) и охлаждённый (кривая 2) конус молекулами CF_3I , от угла падения α молекулярного пучка на конус. Когда угол поворота конуса достигает значения $\alpha \approx 20^\circ$ и конус перестаёт быть "прозрачным" для падающих частиц (этот угол в условиях эксперимента составил $\alpha \approx 19,5^\circ$), вероятность (эффективность) прохождения молекул CF_3I через охлаждённый конус резко уменьшается. При углах $\alpha \geq 25^\circ$ доля проходящих молекул мала (менее 10 %). Однако эффективность прохождения молекул через охлаждённый конус существенно возрастает [127], когда молекулы в пучке возбуждаются интенсивным лазерным импульсом.

7.3.2. Зависимость вероятности прохождения молекул через многоканальную пластинку от интенсивности исходного пучка. На рисунке 13 показана зависимость отношения $\eta = I_L/I_0$ ионных сигналов, индуцированных молекулами SF_6 , прошедшими через многоканальную пластинку, при возбуждении молекул в пучке (I_L) и в отсутствие возбуждения (I_0) от интенсивности I_b молекулярного пучка [125, 126]. С увеличением интенсивности пучка отношение η уменьшается и при интенсивностях $I_b \geq 10^{21}$ молекул на 1 ср в 1 с приближается к единице. Причины такого поведения η заключаются в следующем. Когда интенсивность падающего пучка сравнительно мала, длина свободного пробега L молекул в пучке, определяемая соотношением $L \sim 1/n\sigma$ (где n — концентрация молекул SF_6 в пучке, σ — газокинетическое сечение столкновений SF_6), больше длины каналов в пластинке, $L > L$. В этом случае, если пластинка работает в непрозрачном режиме, практически все проходящие через неё

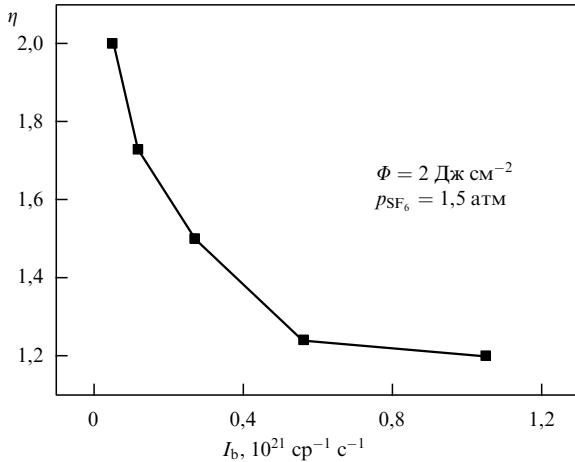


Рис. 13. Зависимость отношения сигналов, полученных от молекул SF₆, прошедших через многоканальную пластинку, от интенсивности молекулярного пучка в случае колебательного возбуждения молекул и в отсутствие их возбуждения. Другие условия эксперимента те же, что в случае рис. 11а [128].

молекулы сталкиваются со стенками каналов. Все они (или по крайней мере часть из них) могут быть захвачены холодными стенками каналов пластинки. Вероятность захвата молекул велика. Именно в этих условиях влияние лазерного возбуждения проявляется максимальным образом. С увеличением интенсивности падающего пучка, когда длина свободного пробега молекул в каналах пластинки становится меньше диаметра и длины каналов ($L < L, d_0$), начинает преобладать доля молекул, которые вовсе не сталкиваются с холодными поверхностями каналов пластинки [140–142], и поэтому они не могут быть захвачены поверхностью. Эти молекулы проходят через многоканальную пластинку, испытывая лишь взаимные столкновения. Естественно, при этом вероятность прохождения перестаёт зависеть от того, возбуждена или не возбуждена молекула. При больших интенсивностях молекулярного пучка доля таких молекул превалирует, поэтому влияние лазерного воздействия резко уменьшается, а при дальнейшем увеличении интенсивности пучка и вовсе исчезает.

Приведённые на рис. 13 результаты показывают, что для получения максимальной величины $\eta = I_L/I_0$ необходимо соблюдение условия $L > L$. Следовательно, в условиях эксперимента ($L = 4$ мм, $\sigma = 2,5 \times 10^{-15}$ см² [143]) концентрация молекул в пучке должна удовлетворять требованию $n \leq 10^{15}$ см⁻³, а интенсивность пучка — требованию $I_b \leq 2 \times 10^{21}$ молекул на 1 ср в 1 с. Полное число молекул, истекающих из сопла за один импульс, при этом должно составлять $N_b \leq 5 \times 10^{16}$.

7.3.3. Зависимость вероятности прохождения молекул через многоканальную пластинку от плотности энергии возбуждающего излучения. На рисунке 14а приведены зависимости отношения $\eta = I_L/I_0$ ионных сигналов, индуцированных молекулами SF₆, прошедшими через охлаждённую пластинку, в случае возбуждения молекулярного пучка (I_L) и в отсутствие возбуждения (I_0) от плотности энергии Φ возбуждающего лазерного излучения. Указанные зависимости приведены для трёх частот возбуждения: 949,5; 946,0; 944,2 см⁻¹, соответствующих максимуму, высокочастотному и низкочастотному

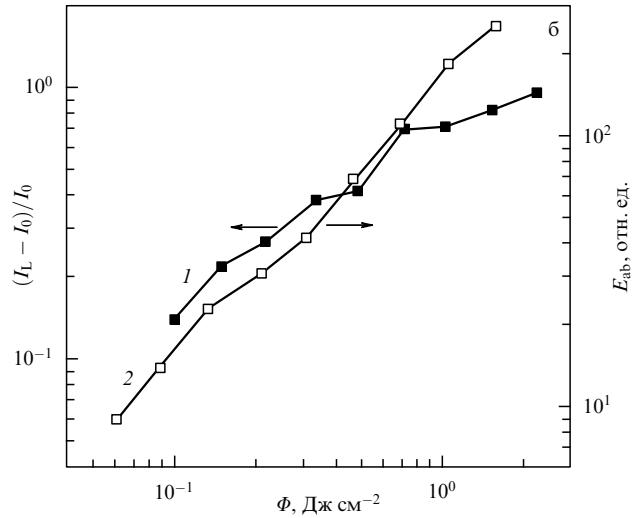
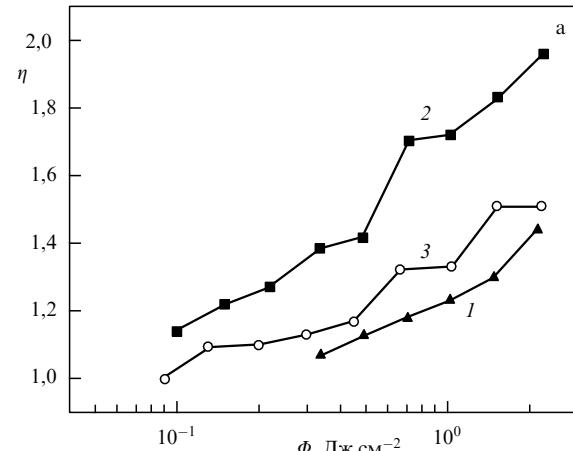


Рис. 14. (а) Зависимости отношения сигналов, полученных от молекул SF₆, прошедших через многоканальную пластинку, при колебательном возбуждении молекул и в отсутствие их возбуждения, от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения для линий CO₂-лазера: 10P(14), $v = 945,5$ см⁻¹ (кривая 1); 10P(18), $v = 946,0$ см⁻¹ (кривая 2); 10P(24), $v = 944,2$ см⁻¹ (кривая 3). (б) Зависимости относительной доли молекул SF₆, прошедших через пластинку (кривая 1), и поглощённой молекулами энергии (кривая 2) от плотности энергии возбуждающего излучения. Другие условия эксперимента такие же, как и в случае рис. 11а [126, 128].

крыльям спектра многофотонного поглощения SF₆ в условиях импульсного молекулярного пучка (см. раздел 7.4 и рис. 15).

Из рисунка 14а видно, что эффективность прохождения молекул через пластинку существенно возрастает с увеличением плотности энергии возбуждающего лазерного излучения. Это указывает на то, что вероятность отражения молекул от холодной поверхности стенок пластинки сильно зависит от колебательной энергии молекул. Так, максимальный сигнал, индуцированный проходящими через конус молекулами, наблюдался при возбуждении молекул SF₆ на частотах линий 10P(16)–10P(24) полосы генерации 10,6 мкм CO₂-лазера, т.е. в области частот 940–948 см⁻¹, где поглощение SF₆ в молекулярном пучке максимально [7, 123, 138]. Например, в случае рис. 14а при возбуждении молекул на линии 10P(18) поглощённая на одну молекулу SF₆ энергия в среднем составляет более 1,5 эВ при плотности энергии 2,0 Дж см⁻² и более 0,3 эВ при плотности энергии

0,4 Дж см⁻² [7, 123, 138]. Поступательная энергия молекул SF₆ в пучке в экспериментах составляла $E_{\text{tr}} \approx \approx 0,16$ эВ [123, 144, 145].

Сравнение зависимости относительной доли $f = (I_L - I_0)/I_0$ молекул, проходящих через многоканальную пластинку, и зависимости поглощённой молекулами энергии E_{ab} от плотности энергии Φ возбуждающего излучения позволяет прояснить роль колебательной энергии в процессе прохождения молекул через охлаждённую пластинку. Из рисунка 14б видно, что при плотностях энергии $\Phi < 0,5$ Дж см⁻² указанные зависимости довольно близки между собой. При более высоких плотностях энергии, $\Phi \geq 0,6-0,7$ Дж см⁻², когда поглощённая в среднем на молекулу энергия составляет примерно 4–5 квантов излучения лазера (около 0,5–0,6 эВ) [7, 136, 138], доля проходящих через пластинку молекул слабо зависит от Φ , в то время как поглощённая энергия продолжает возрастать с увеличением Φ . Это, по-видимому, обусловлено тем, что для прохождения молекул через многоканальную пластинку необходим лишь некий определённый запас колебательной энергии, после приобретения которой вероятность их прохождения через пластинку уже не зависит от энергии молекулы.

7.3.4. Спектральная зависимость вероятности прохождения молекул через многоканальную пластинку. Установлено [125, 126], что эффективность прохождения молекул через охлаждённую многоканальную пластинку существенно зависит от частоты возбуждающего лазерного излучения.

На рисунке 15 приведена спектральная зависимость относительной доли молекул SF₆, прошедших через пластинку, в случае их колебательного возбуждения, а также спектральная зависимость поглощённой молекулами энергии, полученная в тех же условиях. Плотность энергии возбуждения составляла $\Phi = 2,0$ Дж см⁻². Указанные спектральные зависимости довольно хорошо коррелируют между собой. Полная ширина спектральной зависимости доли проходящих через пластинку молекул на полувысоте — около 10 см⁻¹. Это значительно меньше величины изотопного сдвига в полосе возбуждаемого колебания v_3 для молекул ³²SF₆ и ³⁴SF₆ (около 17 см⁻¹ [147, 148]). Следовательно, полученные спектральные зависимости для проходящих через пластинку молекул дают основание полагать, что с помощью указанного метода можно проводить селекцию молекул в пучке по изотопному (компонентному) составу.

В таблице 1 представлены некоторые результаты исследований по прохождению молекул SF₆ и CF₃I через многоканальную пластинку и конус, а также по

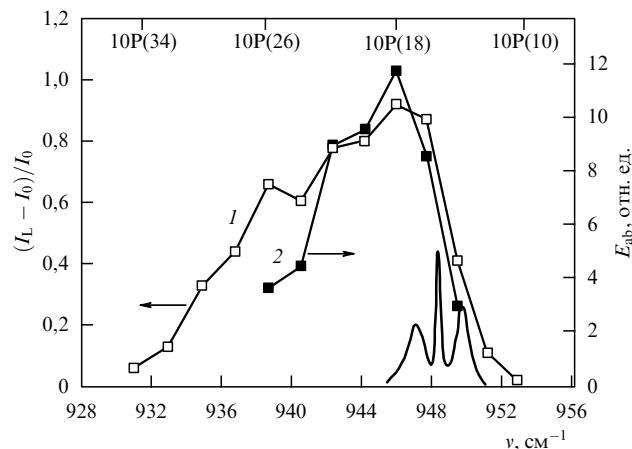


Рис. 15. Спектральные зависимости относительной доли молекул SF₆, прошедших через многоканальную пластинку, в случае их колебательного возбуждения (кривая 1), а также поглощённой ими энергии (кривая 2). Условия эксперимента такие же, как и в случае рис. 11а [125, 128]. В нижней части рисунка жирной кривой для сравнения показан спектр линейного поглощения возбуждаемого колебания v_3 молекул SF₆ в газодинамически охлаждённой молекуларной струе при $T \approx 55$ К [146].

отражению молекул от поверхности [125–128]. Из таблицы видно, что в случае прохождения молекул SF₆ и CF₃I через конус и отражения молекул CF₃I от поверхности наблюдается довольно большое различие в вероятности прохождения (отражения) для возбуждённых и невозбуждённых молекул.

7.4. Обсуждение результатов и выводы

Увеличение вероятности прохождения колебательно-возбуждённых молекул SF₆ и CF₃I через многоканальную пластинку и конус объясняется [125–128] тем, что энергия возбуждённых молекул значительно превышает энергию связи молекул в кластерах (например, в случае SF₆ энергия связи молекул в кластерах примерно 0,29 эВ [137], а в случае CF₃I — около 0,36 эВ [149]). В результате колебательно-возбуждённые молекулы с большей вероятностью отражаются от покрытой молекулами поверхности, чем невозбуждённые.

Полученные результаты указывают на то, что с помощью предложенного метода можно проводить разделение возбуждённых и невозбуждённых молекул в пучке. Естественно, для этой цели оптимальным был бы случай, в котором от поверхности отражались бы только возбуждённые молекулы, в то время как невозбуждённые молекулы захватывались бы поверхностью и не испы-

Таблица 1. Результаты экспериментов по исследованию прохождения возбуждённых и невозбуждённых молекул SF₆ и CF₃I через многоканальную пластинку и конус и отражения от поверхности [128]

Молекула	Поверхность взаимодействия	Линия лазера	Φ , Дж см ⁻²	Доля облучаемых молекул	α	I_b , 10^{20} ср ⁻¹ с ⁻¹	$\eta = I_L/I_0$	P_L/P_0
SF ₆	Многоканальная пластинка	10P(18)	2,0	0,5	22,5	0,5	2,0	3,0
SF ₆	Конус	10P(18)	2,6	0,5	35	1	2,7	4,4
CF ₃ I	Конус	9R(12)	0,9	0,5	35	3	2,7	4,4
CF ₃ I	Пластинка	9R(10)	1,5	0,5	≈ 80	1	5,3	9,6

тывали десорбции. Между тем, как следует из полученных результатов, невозбуждённые молекулы также довольно эффективно отражаются (рассеиваются) от поверхности и проходят через многоканальную пластинку и конус. Это связано с несколькими причинами.

Во-первых, вероятность захвата молекул поверхностью в условиях описываемых экспериментов не равна единице. Последнее обусловлено тем, что поверхность имеет довольно высокую, а не нулевую температуру, а также тем, что энергия молекул в падающем пучке (в том числе невозбуждённых) сравнительно велика. Так, средняя кинетическая энергия молекул SF_6 и CF_3I в падающем пучке соответственно около 0,16 эВ и 0,17 эВ [123, 144, 145]. Колебательная энергия молекул SF_6 в пучке, как оценено в работе [128], при температуре $T_{vib} \approx 150$ К [123, 135, 136] составляет $E_{vib} \approx 0,02$ эВ. Вращательной энергией молекул в пучке, очевидно, можно пренебречь, поскольку вращательная температура молекул существенно меньше колебательной ($T_{rot} \leq 30$ К [7, 123, 135, 136]).

Во-вторых, поскольку температура поверхности довольно высока, велика вероятность десорбции адсорбированных молекул. По-видимому, именно вследствие указанных причин невозбуждённые молекулы тоже с довольно большой вероятностью проходят через многоканальную пластинку и конус, а также отражаются от поверхности. Следовательно, с целью увеличения селективности рассматриваемого процесса желательно уменьшать энергию молекул в падающем пучке (как это реализовано, например, в работах [140–142]), а также более глубоко охлаждать поверхность, на которой конденсируются молекулы. Следует, однако, отметить, что при этом может уменьшиться и вероятность как отражения возбуждённых молекул от поверхности, так и их прохождения через пластинку и конус (см. ниже).

Сопоставим полученные в работах [125, 126] результаты с данными, рассмотренными в разделе 2, и с результатами работ [31, 32], в которых исследовалась роль поступательной и колебательной энергии молекул SF_6 в непрерывном молекулярном пучке в процессе отражения от холодной поверхности. Напомним, что поступательная и колебательная энергии молекул в работах [31, 32] варьировались (в небольших пределах) с помощью нагрева сопла. Было установлено, что коэффициент отражения для колебательно-возбуждённых молекул больше коэффициента отражения для невозбуждённых молекул (в несколько раз) только тогда, когда поступательная энергия молекул мала (менее 0,04 эВ). В условиях, когда поступательная энергия превышала 0,15 эВ, различия в коэффициентах отражения для возбуждённых и невозбуждённых молекул не наблюдалось. В указанных работах исследования проводились при температуре поверхности около 50 К, когда суммарная доля отражённых от поверхности молекул не превышала 1 %.

Отметим также, что в работах [31, 32] и работах, рассмотренных в разделе 2, исследования проводились в условиях, когда молекулы имели небольшой запас колебательной энергии (не более 0,12 эВ), так как возбуждение молекул непрерывным CO_2 -лазером или посредством нагрева сопла не приводило к заселению высоких колебательных состояний. В результате влияние колебательного возбуждения молекул на исследуемые процессы было незначительным. Существенное отличие выполненных в работах [125–128] экспериментов состоит в том, что исследования проводились с сильно возбуждёнными

молекулами — их колебательная энергия составляла более 0,3–1,5 эВ. При таких высоких энергиях для релаксации колебательного возбуждения требуется большое число столкновений и, следовательно, больше времени. Принципиальным отличием является также то, что в работах [125–128] колебательная энергия молекул значительно превышала энергию связи молекул в кластерах и энергию связи молекул с поверхностью (при мерно 0,2–0,3 эВ). Возможно, именно поэтому в указанных работах удалось наблюдать довольно большое различие в значениях вероятности прохождения молекул через многоканальную пластинку и конус, а также вероятности отражения от поверхности для возбуждённых и невозбуждённых молекул (см. табл. 1). Например, в условиях, когда $\alpha = 17,5^\circ$ и $\eta \approx 1,4$ (рис. 11б), через пластинку проходило около 5 %–7 % падающих на неё молекул. Ещё более высокая эффективность прохождения наблюдалась в работе [127] в случае использования вместо многоканальной пластинки сходящегося конуса. При небольших плотностях энергии возбуждения влияние внутренней энергии молекул на эффективность их прохождения через пластинку и конус проявлялось слабо (рис. 14а).

Таким образом, на основе проведённых в работах [125–128] исследований показано, что молекулы SF_6 и CF_3I , возбуждённые в пучке интенсивным лазерным ИК-излучением и перешедшие в результате этого в высокие колебательные состояния с энергией в области $0,3 \leq E_{vib} \leq 2,0$ эВ, проходят через охлаждённые до $T_s \approx \approx 80$ –85 К многоканальные пластинки и конусы, а также отражаются от поверхности, покрытой молекулами (кластерами), значительно более эффективно, чем невозбуждённые молекулы.

Установлено, что вероятности прохождения молекул через пластинку и конус и отражения от поверхности существенно зависят от плотности энергии и от частоты возбуждающего лазерного импульса. Это открывает возможность использования указанных процессов для лазерной селекции молекул в пучке по изотопному и/или компонентному составу. Однако необходимы дальнейшие исследования, направленные на выяснение селективности и эффективности рассмотренных процессов.

8. Разделение изотопов с участием кластеров и наночастиц

Недавно в работах [150–153] рассматривалась возможность разделения изотопов с участием кластеров и наночастиц. В работах [150, 151] для разделения изотопов предлагается использовать захват и последующую транспортировку молекул большими кластерами (наночастицами) в пересекающихся молекулярном и кластерном пучках. В работах [152, 153] для этой цели предложено использовать дезинтеграцию слабосвязанных ван-дер-ваальсовых кластеров при столкновении с колебательно-высоковозбуждёнными молекулами. Рассмотрим суть этих подходов и полученные результаты в контексте их применения для лазерного разделения изотопов.

8.1. Лазерное управление процессом захвата молекул большими кластерами (наночастицами)

Вероятность захвата молекулы кластером, так же как и холодной поверхностью (см. раздел 2.1), зависит от

полней энергии молекулы E_{tot} и энергии связи E_b молекулы с кластером. Если энергия молекулы мала (меньше энергии связи E_b молекулы с кластером, $E_{\text{tot}} < E_b$), то молекула с большой вероятностью будет захвачена потенциалом взаимодействия кластер–молекула и унесена кластером. Однако если полная энергия молекулы больше энергии связи, $E_{\text{tot}} > E_b$, то молекула может преодолеть потенциальный барьер взаимодействия с кластером и отразиться от его поверхности. По сути, имеют место адсорбция молекулы на поверхность кластера и её десорбция. Вероятность десорбции P_{des} определяется [21, 129] соотношением, аналогичным выражению (7.2):

$$P_{\text{des}} \sim \exp \left(-\frac{E_b}{E_{\text{tot}}} \right). \quad (8.1)$$

Следовательно, если молекулы в пучке предварительно возбудить интенсивным ИК-лазерным излучением, то вероятность их захвата кластерами будет значительно меньше вероятности захвата невозбуждённых молекул. Благодаря ИК-многофотонному поглощению можно вложить довольно большую энергию (сравнимую с энергией диссоциации молекулы) в колебательные степени свободы. Колебательно-возбуждённые молекулы будут с большей вероятностью десорбироваться с поверхности кластеров, чем невозбуждённые. Именно это и наблюдалось в экспериментах, описанных в работах [150, 151].

8.1.1. Эксперимент и метод. Суть эксперимента и метода поясняет рис. 16. Интенсивный импульсный кластерный пучок Xe_N пересекался под прямым углом с импульсным молекулярным пучком SF_6 . В зоне пересечения происходил захват молекул SF_6 кластерами Xe_N . При этом молекулы передавали кластерам импульс [97, 122, 154], в результате чего кластеры отклонялись на определённый угол. В качестве источника кластерного пучка использовалось импульсное сопло типа "токовая петля" [133] с диаметром отверстия 0,75 мм и длительностью импульса открытия около 120 мкс (по полувысоте). Срез сопла был выполнен в форме конуса длиной 30 мм с полным углом раствора 26°. Давление газа над соплом изменялось от 0,5 до 4,5 атм. Формирование кластерных пучков с помощью импульсного сопла подробно изучено в работе [155]. В условиях описываемых экспериментов генерировались кластеры Xe_N с числом частиц $N \geq 10^2 - 10^3$. Отметим, что большие кластеры Xe_N имеют твёрдую структуру [156, 157].

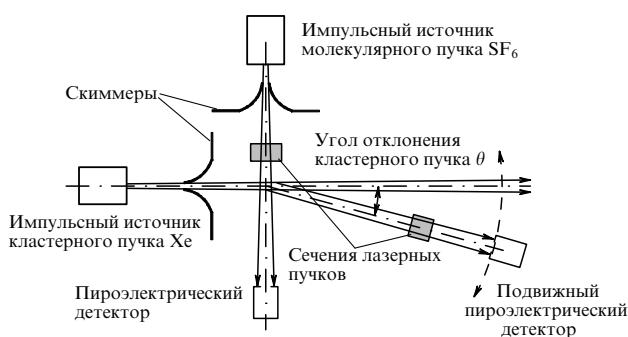


Рис. 16. Схема эксперимента [150].

Для получения молекулярного пучка SF_6 использовалось импульсное сопло (электромагнитный клапан) типа General Valve с диаметром отверстия 0,8 мм. Длительность импульса открывания сопла составляла около 300 мкс по полувысоте. Давление газа над соплом изменялось от 0,5 до 2,5 атм. Для выделения кластерного и молекулярного пучков из импульсных струй, генерируемых с помощью указанных сопел, использовались конусные диафрагмы (скиммеры) с диаметрами входных отверстий соответственно 3 и 6 мм, устанавливаемые на расстояниях соответственно 30 и 26 мм от сопел. Детектирование молекулярного и кластерного пучков производилось с помощью неохлаждаемых пироэлектрических приёмников (ПЭП), имеющих временнёе разрешение около 5–10 мкс [135, 136]. Приёмники могли устанавливаться на различных расстояниях от сопел. Вакуумная камера, в которой формировались молекулярный и кластерный пучки, откачивалась до давления $\approx 3 \times 10^{-6}$ торр.

Колебательное возбуждение свободных молекул SF_6 в пучке (ИК-импульсом "накачки", до взаимодействия с кластерным пучком), а также молекул SF_6 , захваченных кластерами Xe_N ("зондирующими" ИК-импульсом, после взаимодействия пучков), производилось интенсивными импульсами CO₂-лазеров. Энергия излучения в импульсах составляла до 3 Дж, длительности импульсов по полувысоте — около 100 нс. В обоих случаях лазерным излучением возбуждалось активное в ИК-области колебание v_3 молекулы (948 cm^{-1} [147]). Процесс возбуждения молекул исследовался с помощью пироэлектрического метода детектирования поглощённой энергии [7, 123, 135, 136]. Сигнал, индуцированный на ПЭП молекулярным и кластерным пучками, усиливался (примерно в 100 раз) и подавался на цифровой осциллограф Tektronix TDS-1002. Молекулярный и кластерный пучки работали в режиме одиночных импульсов. При измерениях сигнал с детектора усреднялся по 16 импульсам.

Угол отклонения кластеров при захвате молекул определяется соотношением

$$\tan \theta = \frac{\sin \alpha}{m_1 v_1 / m_2 v_2 + \cos \alpha}, \quad (8.2)$$

где m_1 , m_2 и v_1 , v_2 — соответственно массы и скорости кластеров и молекул, α — угол между кластерным и молекулярным пучками. В условиях эксперимента ($\alpha = 90^\circ$, $m_2 \approx 146$ а.е.м., $v_1 \approx 300 \text{ м с}^{-1}$ и $v_2 \approx 430 \text{ м с}^{-1}$ — измеренные скорости кластеров и молекул в пучках) при захвате одиночных молекул SF_6 кластеры Xe_N с числом частиц $N = 100$ отклонялись на угол $\theta \approx 1^\circ$, а с $N = 1000$ — на угол $\theta \approx 0,1^\circ$.

Время жизни τ молекулы SF_6 на поверхности кластера Xe_N зависит от энергии сублимации (десорбции) SF_6 и температуры кластера Xe_N , и его можно оценить [158] из соотношения, аналогичного (7.1):

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{E_{\text{des}}}{k_B T_{\text{cl}}} \right), \quad (8.3)$$

где τ_0 — период колебания молекулы на поверхности кластера относительно ван-дер-ваальсовой связи, E_{des} — энергия сублимации или десорбции на одну молекулу, T_{cl} — температура кластера Xe_N . Сделанные в работе [150] оценки на основе приведённых в литературе данных

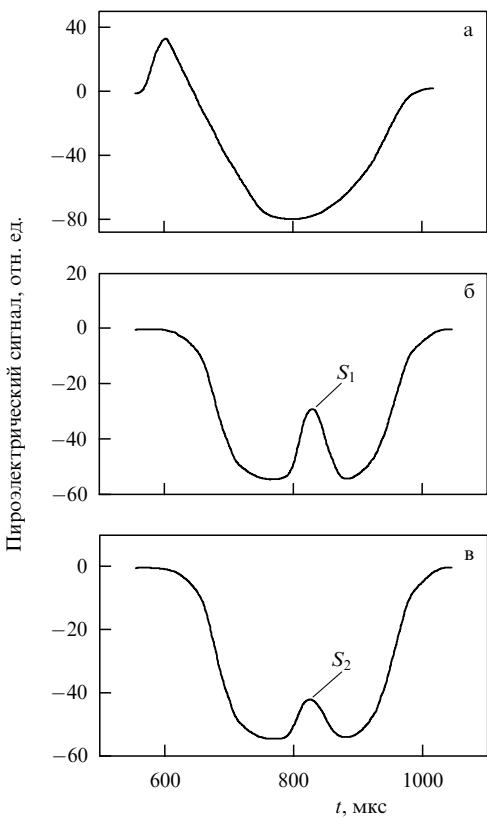


Рис. 17. Сигналы, индуцированные на детекторе, установленном под углом $\theta \approx 1^\circ$: (а) в отсутствие молекулярного пучка, (б) кластерным пучком Xe_N с захваченными молекулами SF_6 при возбуждении кластеров только "зондирующими" импульсом CO_2 -лазера, (в) кластерным пучком Xe_N с захваченными молекулами SF_6 при предварительном возбуждении молекул SF_6 в пучке импульсом "накачки" первого CO_2 -лазера и последующем возбуждении кластеров "зондирующими" импульсом второго CO_2 -лазера. Давления газов Xe и SF_6 над соплами 4 и 2 атм соответственно. Расстояние от сопла до приёмника, детектирующего кластерный пучок, 205 мм. Частоты излучений импульса "накачки" и "зондирующего" импульса равны 946 см^{-1} (линия генерации лазера 10P(18)). Плотности энергии в импульсах $\Phi_1 = \Phi_2 = 1 \text{ Дж см}^{-2}$ [150].

для параметров, входящих в соотношение (8.3) ($\tau_0 \approx \approx 10^{-13} \text{ с}$ [157], $E_{\text{des}} = 5,46 \text{ ккал моль}^{-1}$ [159], $T_{\text{cl}} \approx \approx 80 \text{ К}$ [156, 157]), показывают, что время τ составляет от нескольких секунд до нескольких десятков секунд. В оценках учитывался также незначительный нагрев кластеров (примерно на 7,5 К для кластера Xe_{100}) за счёт кинетической энергии молекул SF_6 в пучке (около 0,16 эВ [123]). Следовательно, за время пролёта кластерного пучка до детектора ($\approx 500 \text{ мкс}$) молекулы SF_6 не успевают сублимировать с поверхности кластеров. Возбуждение молекул SF_6 , захваченных кластерами, зондирующими ИК-лазерным импульсом индуцирует дополнительный сигнал на приёмнике, детектирующем кластерный пучок [160, 161] (рис. 17б, сигнал S_1).

В случае, когда молекулы SF_6 предварительно возбуждаются ИК-лазерным импульсом накачки до взаимодействия с кластерным пучком (см. рис. 16), после захвата кластерами их энергия быстро (за время $\leq 1 \text{ пс}$) передаётся кластерам. Температура кластеров значительно повышается, что приводит к существенному увеличению вероятности сублимации (десорбции) молекул SF_6 с поверхности кластеров. Так, например,

захваченная кластером Xe_{100} молекула SF_6 имеет колебательную энергию $E_{\text{vib}} \approx 1 \text{ эВ}$, то после её релаксации температура кластера увеличится на $\Delta T \approx 46 \text{ К}$ и составит $T_{\text{cl}} \approx 126 \text{ К}$. Вероятность сублимации молекулы с поверхности кластера при этом возрастёт, согласно соотношению (8.1), более чем в три раза. Время жизни молекулы SF_6 на поверхности кластера составит около 50 мкс. Сублимировавшие с поверхности кластеров Xe_N молекулы движутся в лабораторной системе координат в направлении кластерного пучка внутри довольно широкого телесного угла, определяемого скоростью (кинетической энергией) молекул, т.е. температурой кластеров [160, 161]. Это приводит к существенному уменьшению сигнала с приёмника, детектирующего кластерный пучок, при последовательном воздействии на молекулы и на допированные кластеры соответственно импульсом накачки и зондирующими импульсом (рис. 17в, сигнал S_2).

Отметим, что в случае детектирования с помощью ПЭП молекулярных пучков, в которых энергия молекул E_{tot} удовлетворяет условию $E_{\text{tot}} > k_B T_s$ (где $k_B T_s$ — энергия поверхности активного элемента приёмника), на ПЭП индуцируется положительный сигнал. В случае же детектирования низкоэнергетических молекулярных пучков ($E_{\text{tot}} < k_B T_s$), а также кластерных пучков на ПЭП индуцируется отрицательный сигнал [155]. Генерация отрицательного сигнала при детектировании кластерных пучков обусловлена тем, что при столкновении с поверхностью ПЭП кластеры диссоциируют, а энергия, необходимая для их диссоциации, отбирается от поверхности детектора. Таким образом, атомы и кластеры ксенона индуцировали на ПЭП сигналы соответственно положительной и отрицательной полярности [155].

8.1.2. Результаты и их анализ. Сигналы, индуцированные на детекторе, установленном под углом $\theta \approx 1^\circ$, кластерным пучком Xe_N в отсутствие молекулярного пучка, кластерным пучком Xe_N с захваченными молекулами SF_6 в случае их возбуждения только зондирующим импульсом CO_2 -лазера и кластерным пучком Xe_N с захваченными молекулами SF_6 в случае предварительного возбуждения молекул SF_6 импульсом накачки первого CO_2 -лазера и последующего возбуждения кластеров зондирующим импульсом второго CO_2 -лазера показаны соответственно на рис. 17а–в.

Из рисунка 17а видно, что атомы и кластеры ксенона индуцируют на ПЭП сигналы разной полярности, как установлено в работе [155]. "Атомная составляющая" пучка Xe (положительный сигнал) практически полностью исчезает при включении молекулярного пучка SF_6 (рис. 17б, в), поскольку молекулы и малые кластеры Xe_N отклоняются на большие углы. Из рисунка 17б видно, что на фоне отрицательного сигнала от кластеров Xe_N на детекторе индуцируется положительный сигнал (S_1) в результате возбуждения молекул SF_6 , захваченных кластерами, зондирующим импульсом CO_2 -лазера. Индуцированный на приёмнике сигнал существенно меньше в случае, когда молекулы SF_6 предварительно, до взаимодействия с кластерным пучком, возбуждаются также лазерным импульсом (рис. 17в, сигнал S_2). Следовательно, по соотношению амплитуд сигналов S_1 и S_2 можно судить об эффективности захвата колебательно-возбуждённых и невозбуждённых молекул SF_6 кластерным пучком, а изменяя частоту и плотность энергии возбуждающего импульса накачки CO_2 -лазера,

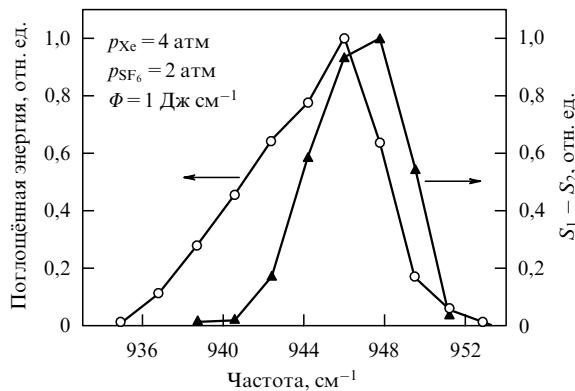


Рис. 18. Зависимость разности сигналов $S_1 - S_2$ от частоты возбуждающего молекулы SF_6 излучения импульса "накачки" CO_2 -лазера (треугольники, правая ось ординат) и зависимость поглощённой молекулами SF_6 энергии из лазерного импульса накачки от частоты, т.е. спектр МФП SF_6 в молекулярном пучке (кружки, левая ось ординат). Максимальные значения сигналов для наглядности нормированы к единице. Условия эксперимента такие же, как и в случае рис. 17 [150].

можно получить спектральные и энергетические характеристики эффективности захвата колебательно-возбуждённых молекул кластерами.

На рисунке 18 показана зависимость разности сигналов $S_1 - S_2$ от частоты возбуждающего молекулы SF_6 излучения импульса накачки CO_2 -лазера. Для сравнения на том же рисунке приведена частотная зависимость энергии, поглощённой молекулами SF_6 из поля лазерного импульса, т.е. спектр многофотонного поглощения SF_6 в пучке. Сравнение этих зависимостей показывает довольно хорошую их корреляцию. Данный результат указывает на то, что процесс захвата молекул кластерами очень чувствителен к колебательной энергии молекул — колебательно-возбуждённые молекулы значительно менее эффективно захватываются кластерами, чем невозбуждённые. Корреляция спектральной зависимости величины $S_1 - S_2$ со спектром многофотонного поглощения SF_6 указывает также на то, что при наличии изотопного сдвига в спектре облучаемых молекул такой подход может быть использован для разделения изотопов.

На рисунке 19 приведена зависимость отношения сигналов S_1/S_2 от плотности энергии возбуждающего молекулы SF_6 лазерного импульса накачки, полученная на частоте 946 см^{-1} (линия генерации лазера $10P(18)$). С увеличением плотности энергии величина S_1/S_2 возрастает, достигая при плотности энергии $\Phi \approx 2 \text{ Дж см}^{-2}$ значения $S_1/S_2 \approx 4$. Отметим, что величина S_1/S_2 существенно зависит от доли взаимодействующих с возбуждающим лазерным импульсом молекул при данной плотности энергии. Как следует из результатов ранних исследований [7, 136], при плотности энергии $\Phi \approx 2 \text{ Дж см}^{-2}$ доля взаимодействующих с лазерным излучением молекул SF_6 в облучаемом объёме пучка составляет $f \approx 0.75-0.8$. Поскольку величина S_1/S_2 определяется соотношением

$$\frac{S_1}{S_2} \leq \frac{1}{1-f}, \quad (8.4)$$

полученные значения $S_1/S_2 \approx 4$ при $\Phi \approx 2 \text{ Дж см}^{-2}$ и $S_1/S_2 \approx 2,3$ при $\Phi \approx 1 \text{ Дж см}^{-2}$ довольно хорошо согла-

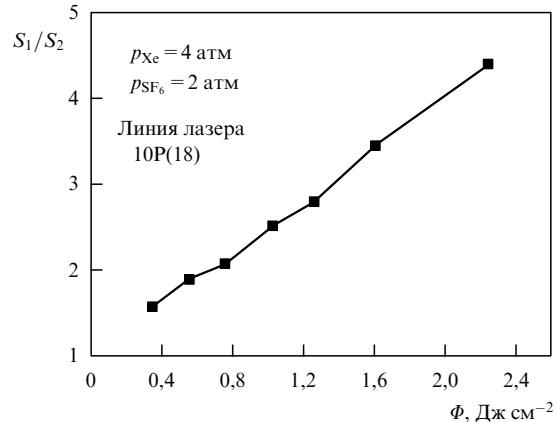


Рис. 19. Зависимость отношения сигналов S_1/S_2 от плотности энергии возбуждающего молекулы SF_6 излучения импульса накачки CO_2 -лазера. Частота излучения 946 см^{-1} (линия $10P(18)$). Плотность энергии зондирующего импульса $\Phi_2 = 3 \text{ Дж см}^{-2}$. Другие условия эксперимента такие же, как и в случае рис. 17 [150].

сяются с ожидаемыми значениями для измеренных ранее величин $f \approx 0,75-0,80$ и $f \approx 0,5-0,6$ при указанных плотностях энергии [7, 136]. Следовательно, этот результат также показывает, что происходит сублимация практически всех колебательно-возбуждённых молекул SF_6 с поверхности кластеров Xe_N за время пролёта до детектора.

Таким образом, в работах [150, 151] показано, что с помощью интенсивного ИК-лазерного излучения можно управлять процессом захвата молекул-хромофоров холодными нанокластерами благородных газов в пересекающихся кластерном и молекулярном пучках.

Недостатком предложенного метода, с точки зрения реализации высокой селективности захвата молекул кластерами, является принципиальная сложность возбудить все молекулы в пучке, т.е. сложность создания условия, при котором $f \approx 1$ не только в облучаемом объёме, а во всём "сгустке" импульсного молекулярного пучка. Возбудить все молекулы в "сгустке" импульсного пучка можно лишь при использовании для их возбуждения очень коротких импульсных молекулярных пучков ($\leq 20 \text{ мкс по полувысоте}$) и высоких плотностей энергии, как это реализовано, например, в работах [162, 163].

Анализ полученных результатов показывает [150, 151], что ситуация с захватом колебательно-возбуждённых молекул кластерами является более сложной. Дело в том, что время жизни захваченной молекулы на кластере существенно зависит от энергии её колебательного возбуждения и, следовательно, от температуры, до которой молекула "нагреет" кластер (см. соотношение (8.3)). Нагрев кластера приводит к испарению (десорбции) молекул SF_6 и/или атомов Xe . Соотношение вероятностей десорбции этих частиц зависит от соотношения энергий их связи с окружением в кластере. Оценки показывают, что при реализуемом в данном эксперименте уровне возбуждения SF_6 в области "накачки" захваченные кластерами возбуждённые молекулы практически не успевают дойти до детектора. В то же время сечения захвата возбуждённых и невозбуждённых молекул кластерами (в "газокинетическом" смысле), на наш взгляд, близки или

равны по величине. Однако времена жизни на кластере возбуждённых и невозбуждённых молекул существенно различаются [150].

В контексте возможности применения процесса захвата молекул кластерами для лазерного разделения изотопов сказанное выше означает, что вокруг кластерного пучка возникает (в лабораторной системе координат) "конус" из целевых возбуждаемых молекул (и, возможно, атомов кластера), а нецелевые молекулы остаются на кластерах в кластерном пучке. Соответственно, процесс пространственного разделения молекул должен строиться с учётом этого обстоятельства. Следует отметить, что угол раствора конуса и состав частиц в нём (молекулы, частицы кластера) зависят от многих факторов (энергии связи частиц в кластере, начальной энергии молекул, массы частиц и т.д.), что может быть предметом последующих исследований.

8.2. Селекция молекул за счёт дезинтеграции кластеров

В работах [152, 153] показано, что при столкновении колебательно-возбуждённых молекул SF₆ (с энергией в области $E_{\text{vib}} \approx 0,5 - 2,0$ эВ) со слабосвязанными ван-дер-ваальсовыми кластерами Ar_N, Kr_N и (N₂)_N ($N \leq 30 - 40$) в пересекающихся молекулярном и кластерном пучках происходит захват молекул кластерами и последующая полная дезинтеграция кластеров и высвобождение захваченных молекул. Обнаруженный и изученный в работах [152, 153] процесс можно в принципе использовать для разделения изотопов. Рассмотрим условия эксперимента и суть предлагаемого метода.

8.2.1. Эксперимент и метод

Эксперимент. Экспериментальная установка, используемая в работах [152, 153], аналогична показанной на рис. 16 установке, описанной в разделе 8.1.1. В экспериментах интенсивный импульсный кластерный пучок (Ar_N, Kr_N или (N₂)_N) пересекался под прямым углом с импульсным молекулярным пучком SF₆. В области пересечения (длина области взаимодействия кластерного пучка с молекулами составляла $L \approx 2$ см) происходил захват молекул кластерами. При захвате молекул кластеры отклонялись на угол, определяемый соотношением (8.2). В условиях эксперимента ($\alpha = 90^\circ$, $m_2 \approx 146$ а.е.м., $v_1 \approx 580$ м с⁻¹ и $v_2 \approx 430$ м с⁻¹ — измеренные в работах [152, 153] скорости кластеров Ar_N и молекул SF₆ в пучках) при захвате одиночных молекул SF₆ кластеры Ar_N с числом частиц $N = 15$ отклонялись на угол $\theta \approx 10^\circ$, а с $N = 30$ — на угол $\theta \approx 5^\circ$. Кластеры криптона и азота с $N = 15$ отклонялись соответственно на углы $\theta \approx 4,8^\circ$ и 14° .

При захвате молекул кластерами реализуется пуассоновское распределение для многократного захвата [111, 121]. Вероятность захвата, например, одним и тем же кластером k молекул SF₆, даётся вероятностью независимого захвата k молекул, которая определяется [121] распределением

$$I_k = k_{k0} \frac{(n\sigma L)^k}{k!} \exp(-n\sigma L), \quad (8.5)$$

где k_{k0} — амплитудный фактор, n — плотность числа частиц газа, σ — поперечное сечение захвата, L — длина области взаимодействия. В пределе сферических частиц

поперечное сечение захвата определяется как

$$\sigma = \pi(r_{\text{cl}} + r_m)^2, \quad (8.6)$$

где $r_{\text{cl}} = r_0 N^{1/3}$ — радиус кластера с числом атомов N , r_0 — ван-дер-ваальсов радиус отдельного атома кластера, r_m — радиус молекулы. Если принять, что радиус атома аргона $r_0 = 1,92$ Å, а радиус молекулы SF₆ $r_m = 2,66$ Å [164], то сечение захвата молекулы SF₆, например, кластером Ar₅₀ составит $\sigma = 9,5 \times 10^{-15}$ см². Для того чтобы при прохождении кластера Ar₅₀ через область взаимодействия ($L \approx 2$ см) имел место захват хотя бы одной молекулы SF₆, необходимо, чтобы концентрация молекул в этой области составляла не менее $n \approx 5,3 \times 10^{13}$ см⁻³ (или эффективное давление не менее $1,5 \times 10^{-3}$ торр). Такие условия реализованы в работах [152, 153].

Для получения молекулярного и кластерного пучков использовались импульсные сопла, описанные в разделе 8.1. Кластерный пучок формировался с помощью сопла типа "токовая петля" [133] с диаметром отверстия 0,75 мм и длительностью импульса открывания около 120 мкс (по полувысоте). С целью более эффективной генерации кластеров срез сопла был выполнен в форме конуса длиной 32 мм и полным углом раствора 18°. Давление газа над соплом изменялось от 0,5 до 5,5 атм. Размер кластеров зависел от давления газа над соплом. При давлениях газа над соплом ≥ 4 атм генерировались кластеры Ar_N со средним числом частиц $N \geq 10^2$. Однако из-за неоднородного распределения концентрации атомов в импульсных пучках и широкого распределения получаемых кластеров по размерам в пучке содержалось довольно много кластеров с $N \leq 50$. В случае криптона при таких же давлениях газа над соплом генерировались кластеры большего размера, а в случае азота — наоборот, меньшего ($N \leq 10^2$) [155]. Молекулярный и кластерный пучки, а также возбуждающий молекулы SF₆ импульсный CO₂-лазер синхронизировались таким образом, чтобы возбуждённые молекулы взаимодействовали с кластерами, находящимися в передней части импульса кластерного пучка, где максимальна доля кластеров небольшого размера ($N \leq 50$).

Метод. Рассмотрим суть метода на примере захвата молекул SF₆ кластерами Ar_N [152, 153]. При захвате молекулы кластером за время ≤ 1 пс захваченная молекула передаёт кластеру энергию, в результате чего кластер нагревается. Нагретый кластер охлаждается вследствие испарения атомов и захваченных молекул [157, 165]. Имеет место колебательная предиссоциация кластера. Если энергия связи E_b атомов в кластере мала, значительно меньше энергии связи захваченной молекулы с атомами кластера ($E_b(\text{Ar}-\text{Ar}) \ll E_b(\text{Ar}-\text{SF}_6)$), то кластер будет охлаждаться преимущественно вследствие испарения собственных атомов, а захваченные молекулы будут высвобождаться в последнюю очередь. Именно такой процесс был реализован в работах [152, 153] в случае захвата молекул SF₆ кластерами аргона, криптона и азота, характеризующимися сравнительно небольшими энергиями связи атомов в кластере (см. ниже).

В экспериментах измерялись зависимости поглощённой молекулами SF₆ энергии $E_{ab}(\Phi)$ от плотности энергии Φ возбуждающего импульса CO₂-лазера до столкно-

вения с кластерами Ar_N , а также зависимости от плотности энергии возбуждающего излучения остаточной после разрушения кластеров энергии $E_{\text{res}}(\Phi)$ молекул SF_6 . В общем случае

$$E_{\text{res}}(v, \Phi) = E_1 + E_{\text{ab}}(v, \Phi) - E_{\text{cl.des}}(N) - E_{\text{cl.fr}}, \quad (8.7)$$

где E_1 — полная энергия (сумма кинетической, вращательной и колебательной энергий) молекулы SF_6 до возбуждения лазером, $E_{\text{ab}}(v, \Phi)$ — энергия, поглощённая молекулой из лазерного импульса, $E_{\text{cl.des}}(N)$ — энергия, необходимая для дезинтеграции кластера Ar_N , $E_{\text{cl.fr}}$ — энергия образовавшихся фрагментов кластера.

Удельная энергия сублимации атома аргона в макроскопическом веществе $E_{\text{subl}} = 0,080$ эВ, а удельная энергия испарения при температуре кипения $E_{\text{ev}} = 0,068$ эВ [166, 167]. В небольших кластерах аргона эти величины меньше приведённых значений для макроскопического вещества, поскольку энергия связи атомов в кластере убывает с уменьшением размера кластера [119, 157]. Так, например, в димере аргона энергия связи атомов около 0,01 эВ [168]. С другой стороны, энергия испарения нескольких последних атомов аргона в кластере SF_6/Ar_N близка к энергии разрыва связи SF_6-Ar , которая составляет около 0,1 эВ [169]. Однако это не приводит к сильному увеличению суммарной энергии, необходимой для разрушения кластеров не очень малого размера (с $N \approx 10-40$). Поэтому можно полагать, что энергия дезинтеграции кластера размером N удовлетворяет условию

$$E_{\text{cl.des}}(N) \leq N E_{\text{cl.subl}}(N), \quad (8.8)$$

где $E_{\text{cl.subl}}(N)$ — энергия сублимации атома аргона с поверхности кластера размером N . В то же время с учётом сказанного выше выполняется условие

$$E_{\text{cl.subl}}(N) \leq E_{\text{subl}} = 0,080 \text{ эВ}. \quad (8.9)$$

Дезинтеграция кластера Ar_N возможна, когда полная энергия захваченной молекулы SF_6 удовлетворяет условию

$$E_{\text{tot}}(\text{SF}_6) = (E_1 + E_{\text{ab}}(v, \Phi)) \geq E_{\text{cl.des}}(N). \quad (8.10)$$

Таким образом, если полная энергия захваченной молекулы SF_6 меньше энергии дезинтеграции кластера Ar_N , то энергия молекулы полностью уходит на дезинтеграцию кластера. Однако кластер при этом разрушается не полностью, кинетическая энергия фрагментов разрушающегося кластера мала (поскольку низка температура кластера), и поэтому положительный сигнал на детекторе не индуцируется (см. раздел 8.1.1). В случае, когда энергия, поглощённая молекулами SF_6 из лазерного поля, велика и выполняется условие

$$E_{\text{tot}}(\text{SF}_6) \gg E_{\text{cl.des}}(N), \quad (8.11)$$

будет происходить полная дезинтеграция кластера аргона. Если при этом энергия E_2 высвободившихся молекул SF_6 превышает энергию поверхности активного элемента детектора ($E_2 > k_B T_s \approx 0,025$ эВ), то на детекторе будет индуцироваться положительный сигнал [155]. Именно это и наблюдалось в экспериментах [152,

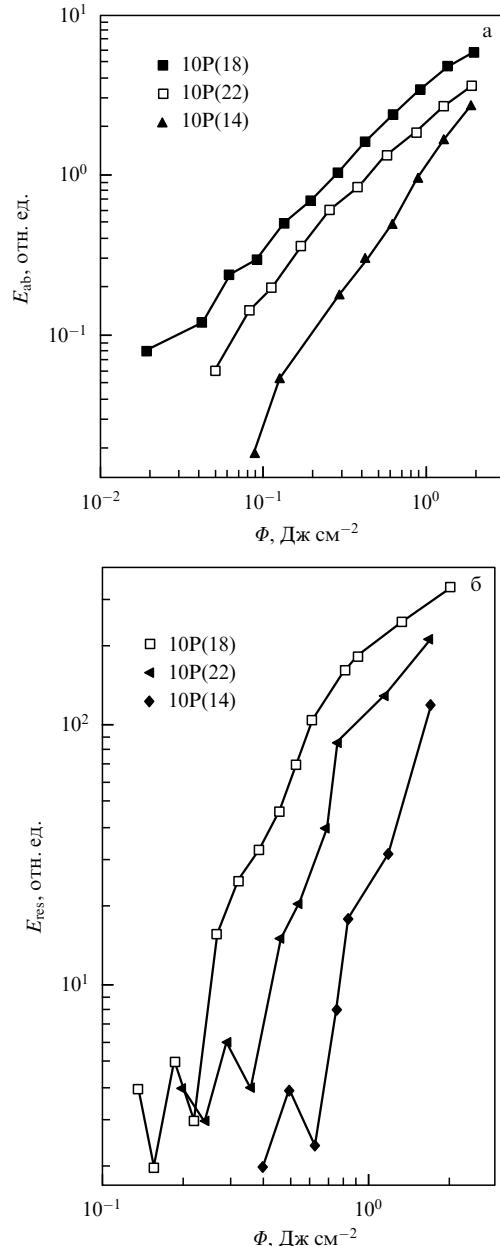


Рис. 20. Зависимости от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения Φ поглощённой молекулами SF_6 в пучке энергии E_{ab} (а) и остаточной после разрушения кластеров энергии в молекулах SF_6 E_{res} (б) для линий 10P(18), 10P(22) и 10P(14) генерации CO_2 -лазера. Давления газов Ar и SF_6 над соплами 4,3 и 1,75 атм соответственно. Расстояние от сопла до приёмника, детектирующего кластерный пучок, 211 мм [153].

153]. Причём, поскольку поглощённая молекулами SF_6 энергия зависит от частоты возбуждающего излучения лазера, для разных частот возбуждения (разных линий генерации лазера) сигнал с ПЭП начал индуцироваться при разных плотностях энергии возбуждения (рис. 20б).

8.2.2. Результаты и их анализ. На рисунке 20а приведены полученные в работах [152, 153] зависимости энергии $E_{\text{ab}}(\Phi)$, поглощённой молекулами SF_6 в пучке, от плотности энергии возбуждающего излучения для ряда линий генерации CO_2 -лазера, совпадающих с максимумом спектра инфракрасного многофотонного поглощения

(МФП) SF_6 (линия 10P(18) — $945,98 \text{ см}^{-1}$), а также с низкочастотным и высокочастотным крыльями спектра МФП (соответственно линии 10P(22) — частота $942,38 \text{ см}^{-1}$ и 10P(14) — частота $949,48 \text{ см}^{-1}$). Зависимости имеют сравнительно плавный степенной характер. Поглощённая молекулами SF_6 энергия почти монотонно возрастает с увеличением плотности энергии возбуждения. Такой характер набора энергии молекулами наблюдался во многих ранних работах [7, 123, 136, 170] по ИК-многофотонному возбуждению SF_6 .

Совершенно другой характер имеют приведённые на рис. 20б для тех же линий излучения лазера зависимости $E_{\text{res}}(\Phi)$, полученные в экспериментах с кластерами Ar_N [152, 153]. При небольших плотностях энергии возбуждения энергия E_{res} практически равна нулю для всех указанных линий, и лишь при плотностях энергии $\Phi \geq 0,2 \text{ Дж см}^{-2}$ для линии 10P(18), $\Phi \geq 0,4 \text{ Дж см}^{-2}$ для линии 10P(22) и $\Phi \geq 0,7 \text{ Дж см}^{-2}$ для линии 10P(14) E_{res} очень резко увеличивается с возрастанием плотности энергии возбуждения. По существу, имеет место пороговый характер зависимости $E_{\text{res}}(\Phi)$. Такой характер зависимости $E_{\text{res}}(\Phi)$ объясняется возникновением в кластерном пучке молекул SF_6 , освободившихся в результате дезинтеграции кластеров. При плотностях энергии, превышающих указанные выше пороговые значения Φ_{th} , $\Phi > \Phi_{\text{th}}$, энергия освободившихся после разрушения кластеров молекул SF_6 становится достаточно большой для того, чтобы индуцировать положительный сигнал на детекторе. Величина этого сигнала быстро возрастает с увеличением плотности энергии возбуждения, поскольку всё большая доля поглощённой энергии остаётся в молекулах после разрушения кластеров. В рассматриваемом случае испарение атомов в кластере с захваченной колебательно-возбуждённой молекулой, по сути, можно рассматривать как процесс релаксации возбуждённого состояния SF_6 . Процесс релаксации энергии заканчивается, когда кластер полностью разрушится и в результате исчезнет канал релаксации энергии.

Из полученных результатов следует, что ширина спектральной зависимости $E_{\text{res}}(\nu)$ при фиксированной плотности энергии возбуждения молекул SF_6 будет значительно меньше ширины спектральной зависимости $E_{\text{ab}}(\nu)$, поскольку на крыльях спектра МФП SF_6 поглощённая энергия мала и её недостаточно для дезинтеграции кластеров (рис. 21). Ширина зависимости $E_{\text{res}}(\nu)$ резко уменьшается с уменьшением плотности энергии возбуждения. Так, например, при $\Phi \approx 0,5 \text{ Дж см}^{-2}$ измеренная нами ширина спектральной зависимости $E_{\text{res}}(\nu)$ составляла (на полувысоте) около 6 см^{-1} , а ширина спектральной зависимости $E_{\text{res}}(\nu)$ — менее 4 см^{-1} .

В работах [152, 153] на основе полученных результатов и литературных данных по ИК МФП молекул SF_6 в пучке был оценён размер кластеров, которые разрушались при столкновении с колебательно-возбуждёнными молекулами. Показано, например, что при возбуждении молекул SF_6 на линии 10P(16) лазера ($947,74 \text{ см}^{-1}$) при плотности энергии $\Phi \approx 0,6 \text{ Дж см}^{-2}$ захват колебательно-возбуждённой молекулы SF_6 приводил к полному разрушению кластера аргона с числом атомов до $N \approx 20$. Если же из пересекающего молекулярного пучка кластерами захватывались по две возбуждённые молекулы (что весьма вероятно, поскольку в экспериментах использовался довольно интенсивный молекулярный пучок), то при этом разрушались кластеры аргона

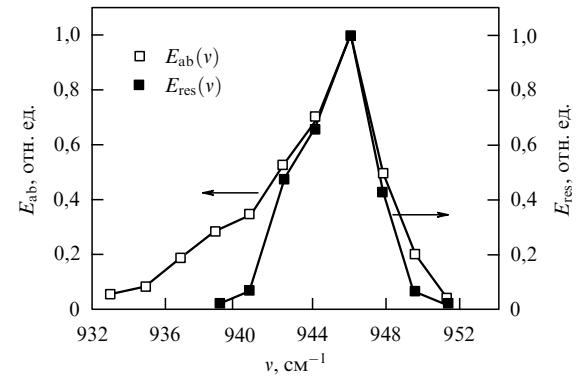


Рис. 21. Зависимости поглощённой молекулами SF_6 в пучке энергии E_{ab} (светлые квадраты) и остаточной после разрушения кластеров энергии в молекулах SF_6 E_{res} (тёмные квадраты) от частоты. Плотность энергии возбуждающего молекулы SF_6 излучения CO_2 -лазера $1,1 \text{ Дж см}^{-2}$ для зависимости $E_{\text{ab}}(\nu)$ и $1,0 \text{ Дж см}^{-2}$ для зависимости $E_{\text{res}}(\nu)$. Другие условия эксперимента такие же, как и в случае рис. 20 [152, 153].

размером вплоть до $N \approx 30-40$. В большинстве выполненных в работах [152, 153] экспериментов реализовывались преимущественно условия захвата кластерами более одной молекулы SF_6 , поскольку угол отклонения кластерного пучка ($\theta \approx 10^\circ$) соответствовал именно случаю захвата кластерами аргона с $N \approx 30$ двух молекул SF_6 . Факт захвата кластерами более одной молекулы SF_6 в работе [153] подтверждён экспериментально.

Зависимости $E_{\text{res}}(\Phi)$, аналогичные зависимостям, полученным с кластерами аргона, наблюдались также [153] при взаимодействии колебательно-возбуждённых молекул SF_6 с ван-дер-ваальсовыми кластерами (N_2) $_N$ и Kr_N , имеющими небольшую энергию связи молекул и атомов. Удельные энергии сублимации частиц с поверхности макроскопических веществ N_2 и Kr составляют соответственно приблизительно $0,07$ и $0,116 \text{ эВ}$ [166, 167]. Показано [153], что фрагментируют и кластеры Xe_N , характеризующиеся значительно большей энергией связи атомов в кластере (энергия сублимации частиц около $0,164 \text{ эВ}$ [166, 167]). Полученные в работе [153] результаты подтверждают общий характер дезинтеграции слабосвязанных ван-дер-ваальсовых кластеров при столкновении с колебательно-высоковозбуждёнными молекулами. Установлено [153], что чем больше энергия связи атомов (молекул) в кластерах, тем при большей энергии сталкивающихся с ними молекул SF_6 начинается фрагментация кластеров.

Таким образом, в работах [152, 153] показано, что при столкновении колебательно-высоковозбуждённых интенсивным ИК-лазерным излучением молекул SF_6 (с колебательной энергией $E_{\text{vib}} \geq 0,5-2,0 \text{ Дж см}^{-2}$) с кластерами Ar_N , Kr_N и $(\text{N}_2)_N$ ($N \leq 30-40$) в пересекающихся молекулярном и кластерном пучках происходит захват молекул кластерами и последующая полная дезинтеграция кластеров и высвобождение захваченных молекул. Процесс дезинтеграция кластеров очень чувствителен к величине колебательной энергии захваченной молекулы, т.е. к спектру ИК-поглощения молекулы (см. рис. 21). Поэтому только возбуждённые молекулы вызывают дезинтеграцию захвативших их кластеров.

Захваченные кластерами невозбуждённые молекулы SF_6 приводят к испарению нескольких атомов с поверхности указанных кластеров (за счёт передачи кластерам

кинетической энергии) и уносятся кластерным пучком, в то время как освободившиеся после разрушения кластеров молекулы SF₆ в лабораторной системе координат имеют более широкую диаграмму направленности по сравнению с таковой кластерного пучка. Это связано с довольно большим числом процессов отдачи, испытываемых кластером при испарении атомов. Поэтому описанный метод, как и рассмотренный в разделе 8.1 метод селективного захвата молекул кластерами, можно использовать для лазерного разделения изотопов. Вместе с тем отметим, что рассмотренные в разделах 8.1 и 8.2 методы характеризуются небольшой эффективностью и являются довольно сложными для реализации на практике.

9. О компании и технологии SILEX

9.1. Компания SILEX

Как известно из открытой информации [171–177], компания SILEX (Separation of Isotopes by Laser EXcitation) (полное название SILEX Systems Ltd. — SSL) была создана в 1988 г. в Австралии Майклом Голдсворси (Michael Goldsworthy) с целью исследования, разработки и развития технологий. В 1990 г. компания SILEX начала изучать под руководством Хорста Струве (Horst Struve) идеи разделения изотопов, а в 1993 г. ею были сформулированы уникальные, по словам изобретателей, принципы лазерного разделения изотопов. В 1995 г. было продемонстрировано "доказательство принципа" процесса SILEX в лаборатории этой компании в местечке Лукас Хейтс (Lucas Heights) в окрестностях Южного Сиднея. Обогащение урана, охватывающее самый большой рынок в сфере разделения изотопов, стало центральным в деятельности компании.

В 1999 г. между правительствами США и Австралии было заключено соглашение о кооперации, предусматривающее дальнейшее развитие технологии SILEX для обогащения урана и содействие её передаче впоследствии в США. В 2000 г. впервые был успешно продемонстрирован макроскопический процесс обогащения урана [172], а в 2001 г. технология SILEX была официально засекречена правительствами США и Австралии. В 2002 г. был достигнут важный этап в проекте обогащения урана по технологии SILEX — на практике продемонстрировано обогащение урана с использованием технологии SILEX. В 2004 г. компания SILEX ввела в эксплуатацию первую в мире опытную установку по лазерному обогащению кремния. В 2006 г. SILEX и компания General Electric подписали лицензионное соглашение о SILEX-технологии обогащения урана [171, 172, 176, 178], на что в том же году было получено разрешение правительства США.

В первой половине 2007 г. был завершён перевод проекта SILEX по обогащению урана на ядерный завод компании General Electric в г. Уилмингтоне (Wilmington) (штат Северная Каролина, США). Компания Hitachi и корпорация Cameco (самый крупный производитель урана в мире) объединились с General Electric в качестве партнёров по этому проекту. General Electric (51 %), Hitachi (25 %) и Cameco (24 %) создали совместный консорциум Global Laser Enrichment (GLE) и начали строить в Уилмингтоне пилотную установку по лазерному обогащению изотопов. В 2008 г. Комиссия по ядерному

регулированию (Nuclear Regulatory Commission, NRC) США утвердила лицензию компании GLE на разработку пробного цикла SILEX-технологии лазерного обогащения урана [179–182].

В июле 2009 г. компания GLE объявила о начале запуска испытательного цикла с целью оценки SILEX-технологии. В том же году компания GLE направила в NRC запрос о предоставлении лицензии на строительство и деятельность коммерческого предприятия в Уилмингтоне. В апреле 2011 г. GLE и SILEX сообщили об успешном завершении измерений в рамках первого испытательного цикла [171, 172]. В 2012 г. NRC утвердила запрос GLE о строительстве и работе коммерческого предприятия по обогащению урана с использованием SILEX-технологии. Для того чтобы оценить возможности коммерческого использования лазерного обогащения урана, компания GLE инвестирует 500 млн долларов в строительство и запуск в эксплуатацию опытного завода в Уилмингтоне [171, 172]. В мае 2013 г. в Уилмингтоне была завершена первая фаза испытательного цикла — успешно продемонстрирована технология SILEX и подтверждена её работоспособность [171].

Предполагается также [171, 172], что GLE построит ещё одно предприятие по обогащению урана с использованием технологии SILEX на планирующемся к закрытию заводе по диффузионному разделению изотопов урана в г. Падука (Padukah) (штат Кентукки, США). Основной целью этого проекта является обогащение больших запасов (несколько сотен тысяч тонн) накопившихся здесь производственных отвалов урана, обеднённого по изотопу U-235, либо до природной концентрации изотопов, либо до концентраций изотопов, при которых возможно применение урана в атомной промышленности. В 2014 г. Министерство энергетики США (United States Department of Energy, DOE) выбрало GLE для будущих работ на этом предприятии. Между DOE и GLE ведутся переговоры о заключении 40-летнего контракта по использованию SILEX-технологии для повторного обогащения обеднённых отвалов урана [171, 177].

9.2. О технологии SILEX

Технология SILEX, по мнению авторов проекта, имеет ряд преимуществ перед другими процессами обогащения урана [171]: 1) значительно более высокую эффективность процесса обогащения; 2) относительно низкий уровень эксплуатационных затрат; 3) существенно более низкие капитальные затраты по сравнению с таковыми для технологии центрифугирования. И что очень важно, технология SILEX — это единственная на сегодняшний день интенсивно разрабатываемая лазерная технология обогащения урана. Предполагается [171], что технология третьего поколения обогащения урана SILEX заменит старые технологии (газодиффузионную технологию и технологию центрифугирования, относящиеся соответственно к первому и второму поколениям) как наиболее эффективный метод обогащения урана.

По информации SSL [171, 183] эффективность обогащения по технологии SILEX намного (от 1,6 до 16 раз) выше, чем по действующим центрифужным технологиям. Технология SILEX требует меньшей энергии и меньших площадей по сравнению с таковыми для других технологий. По словам сторонников SILEX [171, 183], эта более дешёвая и более эффективная технология обогащения урана позволит снизить стоимость про-

изводства электроэнергии и превратит атомную энергетику в более конкурентоспособную отрасль.

Конкретные детали технологии SILEX строго засекречены. Однако анализ открытой информации о технологии SILEX [171, 183] и существующих лазерных методов обогащения урана (AVLIS, MLIS на основе ИК МФД молекул UF₆) позволяет установить некоторые детали этой технологии. Напомним, что метод AVLIS основан на селективной ионизации атомов урана в парообразном состоянии [8, 9, 184]. Энергия ионизации атомов урана составляет около 6,2 эВ [166]. Пары атомов урана получают в результате испарения металлического урана под воздействием электронного пучка. Для ионизации атомов используются перестраиваемые по частоте лазеры на красителях, накачиваемые лазерами на парах меди, или диодные лазеры. Ионизация атомов обычно производится в три (или две) ступени. На каждой ступени используются лазеры с разной длиной волн генерации. Лазеры настраиваются в резонанс с электронными переходами изотопа урана ²³⁵U. Образующиеся ионы ²³⁵U⁺ собираются отрицательно заряженным коллектором. В этом процессе исходное вещество и продукты имеют один и тот же химический состав.

В процессе MLIS, основанном на изотопно-селективной диссоциации молекул UF₆, используется селективное колебательное возбуждение молекул ИК-лазером и последующая их диссоциация под воздействием либо также ИК-лазера, либо ультрафиолетового (УФ) лазера [7, 10, 11, 184]. Возбуждение и диссоциация молекул производятся в газодинамически охлаждённом молекулярном потоке. Необходимая для возбуждения и диссоциации молекулы энергия в этом процессе составляет 3,5–4,5 эВ. Химические составы исходного вещества и образующихся продуктов различны. Продуктами диссоциации UF₆ являются UF₅ и F. В этом процессе газ UF₆ смешивается с подходящим газом-носителем (обычно с инертным газом) и акцептором атомов фтора — роль акцептора чаще всего играют метан или водород. Для селективного колебательного возбуждения молекул ²³⁵UF₆ используется перестраиваемое по длине волн 16 мкм, попадающее в резонанс с колебанием ν₃ молекул. Образующиеся при диссоциации молекул твёрдые частицы, обогащённые изотопом ²³⁵UF₅, собираются на рифлёные пластинки [184].

В технологии SILEX в качестве исходного вещества также используются молекулы UF₆ в газодинамическом потоке с газом-носителем. Однако известно [173], что в этом процессе все три основных потока: исходный газ, продукты и остаточный газ — состоят из молекул UF₆. Отсюда следует, что в методе не используется диссоциация молекул и в его основе лежат силы межмолекулярного взаимодействия. Это проясняет [173] и некоторые другие характеристики процесса.

Во-первых, механизм возбуждения молекул аналогичен таковому в методе MLIS, основанном на диссоциации молекул, а именно заключается в увеличении колебательной энергии молекул. По мнению некоторых авторов, в основе метода SILEX лежит индуцированный лазером процесс предотвращения кластеризации при газодинамическом охлаждении газа на выходе из сопла [11] (см. раздел 4).

Во-вторых, уровень требуемой энергии в методе SILEX значительно меньше, чем в методе MLIS, осно-

ванном на диссоциации молекул. Это чётко утверждается лицами, продвигающими и рекламирующими технологию SILEX, когда они говорят, что эта технология является менее дорогой по сравнению с центрифужными технологиями и требует меньшей энергии [185]. Вероятно, в методе SILEX предполагается использовать либо изотопно-селективное предотвращение кластеризации молекул UF₆ (см. раздел 4.2), либо изотопно-селективную диссоциацию димеров или небольших кластеров собственно молекул UF₆ или молекул UF₆ с газом-носителем (см. раздел 3.2). Возможно, планируется также применение комбинации обоих этих методов (см. раздел 4.2).

В соответствии с данными работ [171, 177, 183, 186] в процессе SILEX газодинамически охлаждённый поток смеси молекул UF₆ и газа-носителя облучается импульсным лазером с перестраиваемой длиной волны в области 16 мкм. Это излучение попадает в резонанс с колебанием ν₃ молекул UF₆. Излучение в области длин волн 16 мкм получают в результате вынужденного комбинационного рассеяния излучения импульсного CO₂-лазера, работающего на длине волны 10,6 мкм, в параводороде. Возможно также применение перестраиваемого диодного лазера, работающего на длине волны 16 мкм. Лазер в области длин волн 16 мкм селективно возбуждает преимущественно молекулы ²³⁵UF₆, создавая тем самым разницу в соотношении изотопомеров в потоке продуктов, который обогащается изотопом ²³⁵U, и в потоке остаточного газа, где больше доля изотопа ²³⁸U (см. разделы 3 и 4). Метод SILEX можно использовать для обогащения изотопов хлора, молибдена и урана, аналогичные технологии могут быть применены, кроме того, для обогащения углерода и кремния [171].

10. Селективная инфракрасная многофотонная диссоциация молекул в неравновесных условиях скачка уплотнения как альтернатива низкоэнергетическим методам молекулярного лазерного разделения изотопов

В работах [187–194] исследовалась селективная ИК МФД молекул (SF₆ и CF₃I) в газодинамически охлаждённом импульсном молекулярном потоке, взаимодействующем с твёрдой поверхностью, в том числе в формирующемся перед поверхностью скачке уплотнения. Согласно результатам, полученным в указанных работах (см. также [123]), предложенный в них подход, на наш взгляд, может стать перспективной альтернативой разрабатываемым в настоящее время низкоэнергетическим методам молекулярного лазерного разделения изотопов. В указанных работах продемонстрировано, что в случае возбуждения молекул в неравновесных условиях скачка уплотнения, образующегося перед поверхностью, могут быть достигнуты высокие значения выхода продуктов и селективности при сравнительно низкой плотности энергии возбуждения (менее 1,5–2 Дж см⁻²). Такие плотности энергии значительно (в 3–5 раз) меньше плотностей энергии, необходимых для диссоциации молекул в невозмущённых струях и потоках. Следовательно, процесс разделения изотопов можно проводить при сравнительно небольших плотностях энергии лазерного излучения.

Таким образом, несмотря на то что в основе развитого в работах [187–194] подхода лежит процесс диссоциации молекул, ввиду умеренной плотности энергии, необходимой для диссоциации, его можно рассматривать как альтернативу низкоэнергетическим методам молекулярного лазерного разделения изотопов. В разделах 10.1–10.6 кратко рассмотрим основы этого подхода и некоторые результаты, полученные с его помощью.

10.1. Неравновесные условия в скачке уплотнения

Изотопно-селективная диссоциация молекул, имеющих небольшие изотопные сдвиги в спектрах ИК-поглощения, обычно проводится в газодинамически охлаждённых струях или потоках [7, 123]. При истечении молекулярного газа из сопла все степени свободы молекулы первоначально находятся в термодинамическом равновесии. В процессе быстрого охлаждения газа при расширении термодинамическое равновесие между различными степенями свободы нарушается из-за различия времён поступательной, вращательной и колебательной релаксаций: $\tau_{\text{tr}} \leq \tau_{\text{rot}} \leq \tau_{\text{vib}}$. Степень отклонения от локального равновесия зависит от числа столкновений z_{col} , необходимых для релаксации данной степени свободы. Для многоатомных молекул обычно выполняется соотношение $\tau_{\text{tr}} \leq \tau_{\text{rot}} \leq \tau_{\text{vib}}$. Поэтому для эффективных температур в потоке реализуется [195] условие

$$T_{1,\text{tr}} \leq T_{1,\text{rot}} \leq T_{1,\text{vib}}. \quad (10.1)$$

В скачке уплотнения [196–198], который формируется при взаимодействии газодинамически охлаждённого импульсного молекулярного потока с поверхностью, из-за различия скоростей поступательной, вращательной и колебательной релаксаций [199] могут реализоваться обратные соотношению (10.1) неравновесные условия, а именно

$$T_{2,\text{tr}} \geq T_{2,\text{rot}} \geq T_{2,\text{vib}}. \quad (10.2)$$

При этом из-за большого времени колебательно-поступательной релаксации (например, для молекул SF₆ константа скорости $r\tau_{\text{v-T}} \approx 150$ мкс торр [200], а для CF₃I $r\tau_{\text{v-T}} \approx (350 \pm 100)$ мкс торр [201]) колебательная температура молекул в скачке уплотнения в случае использования импульсного потока разрежённого газа может практически не отличаться от колебательной температуры молекул в падающем потоке ($T_{2,\text{vib}} \approx T_{1,\text{vib}}$), в то время как поступательная и вращательная температуры молекул в скачке уплотнения значительно выше, чем в падающем потоке: $T_{2,\text{tr}} > T_{1,\text{tr}}$ и $T_{2,\text{rot}} > T_{1,\text{rot}}$.

Таким образом, в скачке уплотнения создаются новые неравновесные условия, которые характеризуются тем, что колебательная температура молекул существенно меньше поступательной и вращательной температур. Именно в таких условиях исследовалась селективная диссоциация молекул SF₆ и CF₃I в работах [187–194].

10.2. Эксперимент и метод исследования

10.2.1. Экспериментальная установка. Схема экспериментальной установки показана на рис. 22. Для получения молекулярного потока использовалось импульсное сопло типа "токовая петля" [133] с диаметром отверстия 0,75 мм. Длительность импульса открывания сопла

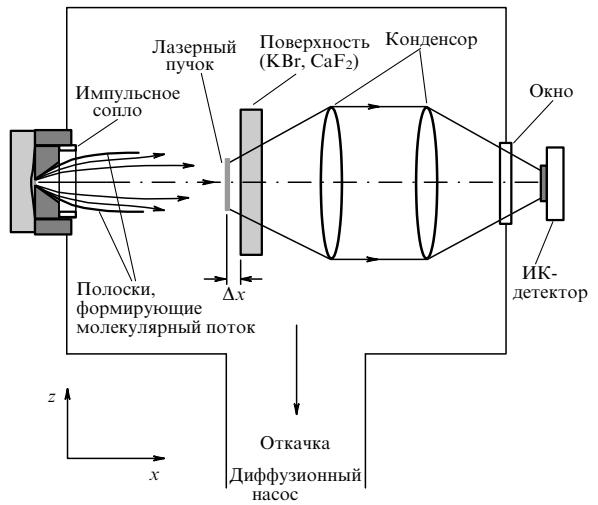


Рис. 22. Схема экспериментальной установки. Показано сечение в плоскости xz. Лазерный пучок направлен вдоль оси y [187, 190].

≈ 100 мкс (по полувысоте). Давление газа над соплом могло изменяться примерно от 0,1 до 3,5 атм. Выпускное отверстие сопла имело форму конуса высотой 15 мм с углом раствора 60°. Число молекул N_{fl} , истекающих из сопла за один импульс, зависело от давления газа над соплом; в рассматриваемых экспериментах N изменялось примерно от 5×10^{15} до $1,5 \times 10^{17}$ молекул на один импульс [190, 192]. Сопло могло работать как в режиме одиночных импульсов, так и с частотой повторения до 1 Гц. Вакуумная камера, в которой формировался молекулярный поток, откачивалась до давления $(1-2) \times 10^{-6}$ торр. Молекулярный поток формировался с помощью двух тонких металлических полосок, которые прикреплялись к выходному конусу сопла таким образом, чтобы они образовывали двугранный угол с ребром, параллельным оси y. В плоскости xz эти полоски имели переменный радиус кривизны.

На расстоянии $x = 50 - 150$ мм от сопла располагалась перпендикулярно направлению потока твёрдая поверхность (использовались пластиинки из кристаллов KBr, CaF₂, LiF, которые пропускали излучение HF*-люминесценции). В результате взаимодействия сверхзвукового молекулярного потока с поверхностью перед ней формировался скачок уплотнения (ударная волна) [196–198] с существенно неоднородными, нестационарными и неравновесными условиями. Характерный размер фронта скачка уплотнения, который по порядку величины сопоставим с длиной свободного пробега молекул [196, 197], в условиях рассматриваемых экспериментов равнялся 0,2–5,0 мм [190–192].

Возбуждение молекул производилось перестраиваемым по частоте излучением мощного импульсного CO₂-лазера с энергией импульса около 3 Дж. Молекулы возбуждались вблизи поверхности, на расстоянии $\Delta x = 1,5 - 8,0$ мм от неё. Излучение лазера фокусировалось в эту область цилиндрической линзой с фокусным расстоянием 12 см и осью, параллельной поверхности. Поперечное сечение лазерного пучка в фокусе линзы составляло около $0,18 \times 12,5$ мм². Сопло, CO₂-лазер и система регистрации, которая включала в себя детектор люминесценции HF* (либо пироэлектрический приёмник с усилителем) и цифровой осциллограф C9-8, запускались гене-

ратором задержанных импульсов ГИ-1. Синхронизация лазерного импульса с молекулярным потоком контролировалась с помощью пироэлектрического приёмника по сигналу, наведённому на приёмнике колебательно-возбуждёнными молекулами [135, 136], либо по сигналу люминесценции HF^* .

10.2.2. Метод исследования. Диссоциация молекул SF_6 исследовалась с помощью метода детектирования люминесценции HF^* ($\lambda \approx 2,5 \text{ мкм}$). Колебательно-возбуждённые молекулы HF^* образуются в реакции атомов фтора (первичного продукта диссоциации SF_6) с водородом или метаном [202]. Интенсивность люминесценции HF^* хорошо коррелирует с выходом диссоциации SF_6 [203, 204]. Люминесценция детектировалась с помощью ИК-приёмника на основе PbS с приёмной площадкой $1 \times 1 \text{ см}^2$.

В экспериментах измерялись также выход продукта SF_4 и коэффициент обогащения его изотопом ^{34}S . Процедура сбора и ИК-анализа продуктов и оставшегося после облучения газа при диссоциации молекул в газодинамическом потоке подробно описана в [134, 163]. Коэффициент обогащения в SF_4 определялся как

$$K_{34}^{\text{prod}} = \frac{[\text{SF}_4]}{[\text{SF}_4]} \frac{1}{\xi}, \quad (10.3)$$

где $[\text{SF}_4]/[\text{SF}_4]$ — отношение концентраций указанных в квадратных скобках молекул в продукте SF_4 , $\xi = ^{34}\text{S}/^{32}\text{S} \approx 0,044$ — отношение процентных составов изотопов серы в исходном газе SF_6 . Отношение концентраций $^{34}\text{SF}_4$ и $^{32}\text{SF}_4$ в продукте измерялось по спектрам ИК-поглощения колебания v_6 молекулы ($\approx 728 \text{ см}^{-1}$ для $^{32}\text{SF}_4$ [205]), в котором изотоп-сдвиг для $^{32}\text{SF}_4$ и $^{34}\text{SF}_4$ составляет $\approx 12,3 \text{ см}^{-1}$ [206].

В экспериментах с молекулой CF_3I измерялись выход продукта C_2F_6 и коэффициент обогащения его изотопом ^{13}C . Измерения проводились на основе анализа ИК-спектров и масс-спектров продуктов и оставшегося после облучения газа. Изотопный состав C_2F_6 определялся по ионному осколку C_2F_5^+ . Коэффициент обогащения в C_2F_6 находился из соотношения

$$K_{13}^{\text{prod}} = \frac{2I_{121} + I_{120}}{(I_{120} + 2I_{119}) \xi}, \quad (10.4)$$

где I_{119} , I_{120} и I_{121} — интенсивности масс-пиков иона C_2F_5^+ , $\xi = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C} \approx 0,011$ — отношение процентных составов изотопов углерода в исходном газе CF_3I .

10.3. Спектральные и энергетические характеристики диссоциации молекул

Спектральные и энергетические характеристики диссоциации SF_6 и CF_3I в случае возбуждения молекул в неравновесных условиях импульсного потока, взаимодействующего с твёрдой поверхностью, исследовались соответственно в работах [188, 190, 192] и [191]. Установлено, что в широком диапазоне плотностей энергии интенсивность люминесценции HF^* в случае возбуждения молекул SF_6 в скачке уплотнения, а также в потоке, падающем на поверхность, существенно больше, чем при их возбуждении в невозмущённом потоке (рис. 23а). Интенсивность люминесценции HF^* в потоке, падающем на поверхность, примерно в 3–4 раза, а в скачке

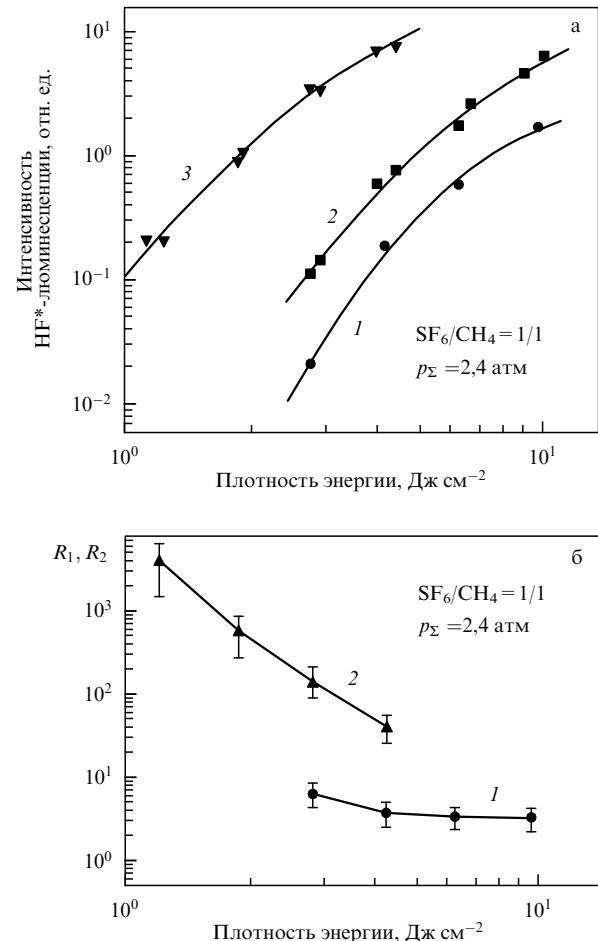


Рис. 23. (а) Зависимости интенсивности люминесценции HF^* от плотности энергии в случае возбуждения SF_6 в смеси с CH_4 ($\rho_{\text{SF}_6}/\rho_{\text{CH}_4} = 1/1$) в невозмущённом потоке (кривая 1), в потоке, падающем на поверхность (кривая 2), и в скачке уплотнения (кривая 3). Полное давление газа над соплом $p_\Sigma = 2,4$ атм. Расстояние от сопла до поверхности (для кривых 2 и 3) $x = 51$ мм, $\Delta x = 2,5$ мм. Молекулы возбуждались на частоте $945,98 \text{ см}^{-1}$ (линия 10Р(18) лазера) [190, 192]. (б) Зависимости отношений соответственno R_1 и R_2 интенсивностей HF^* -люминесценции в потоке, падающем на поверхность (кривая 1), и в скачке уплотнения (кривая 2) к интенсивности HF^* -люминесценции в невозмущённом потоке от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения. (По данным работы [190].)

уплотнения более чем в 30 раз больше, чем в невозмущённом потоке. Это различие становится ещё более значительным при плотностях энергии возбуждения $\leq 3 \text{ Дж см}^{-2}$ (рис. 23б), указывая на то, что при малых плотностях энергии вклад столкновительной диссоциации молекул в скачке уплотнения в суммарный выход диссоциации весьма велик.

Приведённые результаты показывают, что в случае возбуждения молекул в скачке уплотнения, а также в потоке, падающем на поверхность, происходит значительное увеличение выхода продуктов по сравнению с таковым при возбуждении молекул в невозмущённом потоке. Поэтому интерес представляло исследование селективности диссоциации молекул в потоке, взаимодействующем с поверхностью. Такое исследование проведено в работах [188, 190–193]. Были изучены зависимости интенсивности люминесценции HF^* от частоты возбуждающего лазерного излучения (спектральные зави-

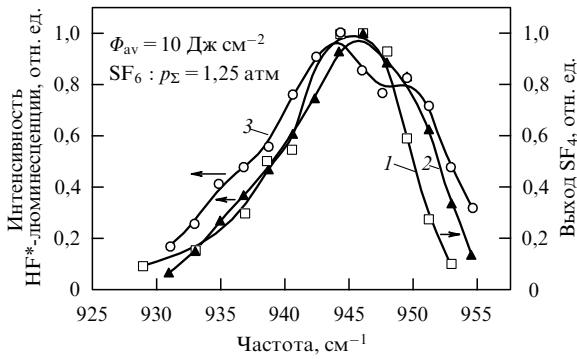


Рис. 24. Зависимости интенсивности люминесценции HF^* от частоты лазерного излучения при возбуждении SF_6 в потоке, падающем на поверхность (кривая 2), и в скачке уплотнения (кривая 3). Давление SF_6 над соплом $p = 1,25$ атм. Расстояние от сопла до поверхности $x = 51$ мм, $\Delta x = 2,5$ мм. Усреднённая плотность энергии 10 Дж см^{-2} [190]. Для сравнения приведена частотная зависимость выхода продукта SF_4 (кривая 1), полученная в [207].

симости выхода диссоциации) в случае возбуждения молекул SF_6 [188, 190, 192, 193], а также спектральные зависимости выхода продукта C_2F_6 при возбуждении CF_3I [191].

На рисунке 24 показаны спектральные зависимости интенсивности люминесценции HF^* , полученные в случае возбуждения SF_6 в потоке, падающем на поверхность (кривая 2), и в скачке уплотнения (кривая 3). Для сравнения приведена частотная зависимость выхода продукта SF_4 (кривая 1), полученная в работе [207] при возбуждении SF_6 в молекулярном потоке в экспериментальных условиях, идентичных таковым в работах [190, 192]. Кривую 1 можно рассматривать как спектральную зависимость выхода диссоциации SF_6 в невозмущённом потоке. Спектры нормированы в максимумах. Из рисунка видно, что, хотя ширины спектров 2 и 3 больше ширины спектра 1, отношения интенсивностей в максимумах и низкочастотных крыльях (вблизи полосы поглощения колебания v_3 $^{34}\text{SF}_6$ ($\approx 930,5 \text{ см}^{-1}$) [148]) для всех трёх спектров различаются несильно. Это указывает на то, что селективности диссоциации молекул в данных случаях также не должны сильно различаться, что и было подтверждено измерениями селективности процесса.

Исследования [190, 193] показали также, что спектральные зависимости выхода диссоциации SF_6 в случае возбуждения молекул в скачке уплотнения значительно уже, чем при возбуждении молекул в кювете при комнатной температуре. Это связано с тем, что колебательная температура молекул в скачке уплотнения намного ниже комнатной температуры.

Установлено [191], что в случае возбуждения CF_3I в скачке уплотнения выход C_2F_6 на всех исследуемых частотах намного больше, чем в случае возбуждения молекул в невозмущённом потоке (рис. 25). В первом случае выход C_2F_6 в максимуме (на линиях 9R(10) и 9R(12)) выше в 12–15 раз, а в низкочастотном крыле (например, на линии 9P(20), которая совпадает с полосой поглощения $^{13}\text{CF}_3\text{I}$), выше более чем в 200 раз. Столь большое различие в выходе C_2F_6 в случае возбуждения молекул на дальнем крыле спектра связано главным образом с сильной зависимостью выхода продукта от концентрации облучаемых молекул [134, 208, 209] вследствие образования C_2F_6 в результате парных столкновений радика-

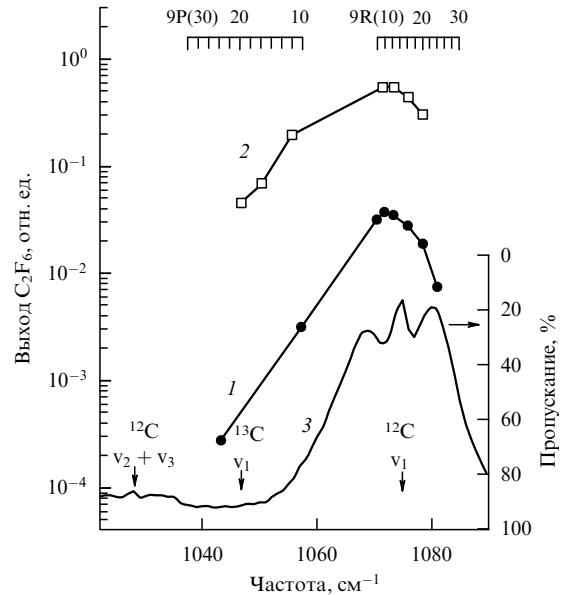


Рис. 25. Зависимости выхода C_2F_6 от частоты лазерного излучения при возбуждении CF_3I в невозмущённом потоке (кривая 1) и в скачке уплотнения (кривая 2). Рассстояние от сопла до поверхности $x = 51$ мм, $\Delta x = 2,5$ мм. Молекулы возбуждались на линии 9R(12) лазера при плотности энергии $1,4 \text{ Дж см}^{-2}$. Давление газа над соплом $1,5$ атм. Кривая 3 — спектр линейного поглощения CF_3I . В верхней части рисунка показаны линии генерации CO_2 -лазера [191].

лов CF_3 . Другая причина столь сильного различия связана с довольно высокой вращательной температурой молекул CF_3I в скачке уплотнения по сравнению с та-ковой в невозмущённом потоке [191].

Показано также [190, 192], что выход диссоциации молекул сильно возрастает по мере уменьшения расстояния Δx от зоны возбуждения до поверхности. Спектральные зависимости выхода диссоциации молекул при различных значениях Δx изучены в работах [193, 194]. Установлено, что при $\Delta x \geq 2,5$ мм спектральные зависимости интенсивности люминесценции HF^* практически не отличаются по ширине от аналогичной зависимости, полученной в невозмущённом потоке. Последнее указывает на то, что селективности диссоциации молекул $^{34}\text{SF}_6$ во всех этих случаях также не должны сильно различаться, что и было подтверждено в работах [188, 190, 192]. При малом расстоянии $\Delta x \leq 1,5$ мм, когда молекулы возбуждаются уже довольно близко от поверхности, низкочастотное крыло спектральной зависимости более интенсивное, чем в невозмущённом потоке, а значит, селективность диссоциации молекул в этом случае меньше. Тем не менее полученные при этом спектральные зависимости всё ещё значительно уже аналогичной зависимости, полученной при комнатной температуре газа [194].

10.4. Выход продуктов и селективность процесса

Эксперименты по непосредственному измерению выхода конечных продуктов (SF_4 и C_2F_6) и селективности про-цесса при возбуждении молекул SF_6 и CF_3I в потоке, взаимодействующем с поверхностью, и в невозмущённом потоке выполнены соответственно в работах [188, 190, 192] и [191]. Метод измерения описан в [163, 207, 208]. Установлено, что при возбуждении молекул в потоке, падающем на поверхность, выход SF_4 в 2,5 раза, а в

Таблица 2. Выход продукта SF_4 и коэффициент обогащения его изотопом ^{34}S при возбуждении молекул SF_6 в невозмущённом потоке, потоке, падающем на поверхность, и скачке уплотнения при давлении SF_6 над соплом 1,25 атм [190]

Линия CO_2 -лазера	Плотность энергии, $Dж\ cm^{-2}$	Выход продукта SF_4 , отн. ед.			Коэффициент обогащения, K_{34}^{prod}		
		Невозмущённый поток	Поток, падающий на поверхность	Скачок уплотнения	Невозмущённый поток	Поток, падающий на поверхность	Скачок уплотнения
10P(16)	12	$1,0 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,5$	12 ± 3	—	—	—
10P(36)	10	—	—	—	17 ± 5	15 ± 3	14 ± 3

Таблица 3. Выход продукта C_2F_6 и коэффициент обогащения его изотопом ^{13}C при возбуждении молекул CF_3I в невозмущённом потоке, потоке, падающем на поверхность, и в скачке уплотнения при давлении CF_3I над соплом 1,5 атм [191]

Линия CO_2 -лазера	Плотность энергии, $Dж\ cm^{-2}$	Выход продукта C_2F_6 , отн. ед.			Коэффициент обогащения, K_{13}^{prod}		
		Невозмущённый поток	Поток, падающий на поверхность	Скачок уплотнения	Невозмущённый поток	Поток, падающий на поверхность	Скачок уплотнения
9R(12)	1,3	$1,0 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,5$	14 ± 3	—	—	—
9P(20)	1,5	—	—	—	21 ± 3	19 ± 3	15 ± 3

с скачке уплотнения примерно в 12 раз больше, чем в невозмущённом потоке.

Селективность процесса исследовалась посредством измерения в продуктах SF_4 и C_2F_6 коэффициента обогащения изотопами ^{34}S и ^{13}C при возбуждении молекул SF_6 и CF_3I в потоке, падающем на поверхность, в скачке уплотнения и в невозмущённом потоке. Молекулы SF_6 возбуждались на частоте $929\ cm^{-1}$ (линия 10P(36) CO_2 -лазера), резонансной с колебанием $v_3\ ^{34}SF_6$ [148]. Молекулы CF_3I возбуждались на частоте $1046,85\ cm^{-1}$ (линия 9P(20) CO_2 -лазера), резонансной с колебанием $v_1\ ^{13}CF_3I$ [139]. Результаты измерений приведены в табл. 2 и 3 совместно с данными по выходу продуктов. При возбуждении SF_6 в невозмущённом потоке коэффициент обогащения при плотности энергии $10\ Дж\ cm^{-2}$ составил $K_{34}^{prod} = 17 \pm 5$, а при возбуждении в скачке уплотнения — $K_{34}^{prod} = 14 \pm 3$. При возбуждении CF_3I в невозмущённом потоке при плотности энергии $1,5\ Дж\ cm^{-2}$ коэффициент обогащения достигал величины $K_{13}^{prod} = 21 \pm 3$, а при возбуждении в скачке уплотнения — $K_{13}^{prod} = 15 \pm 3$. Таким образом, селективность диссоциации молекул в скачке уплотнения лишь незначительно (примерно на 25–30 %) меньше селективности диссоциации молекул в невозмущённом потоке, в то время как выход продуктов в скачке уплотнения выше чем на порядок.

Возрастание выхода продуктов при возбуждении молекул в скачке уплотнения происходит вследствие увеличения температуры, плотности газа и выхода диссоциации молекул. В свою очередь увеличение выхода диссоциации молекул обусловлено, во-первых, их более эффективным возбуждением в скачке уплотнения, а во-вторых, столкновительной диссоциацией тех молекул, энергия которых при возбуждении ИК-импульсом не достигла пороговой величины для диссоциации (в невозмущённом потоке молекулы с такой энергией не диссоциируют из-за недостатка столкновений) [190, 192]. Сравнительно высокая селективность в скачке уплотнения является следствием того, что колебательная температура молекул в нём остаётся довольно низкой. Установлено [193], что при формировании селективности процесса доминирующим фактором является колебательная, а не вращательная температура молекул.

10.5. Оценка эффективности метода

Результаты работ [190, 192] позволяют оценить эффективность метода диссоциации молекул в скачке уплотнения. Покажем это на примере диссоциации молекул SF_6 и получения обогащённого продукта $^{34}SF_4$ с использованием описанной нами конкретной экспериментальной установки и измеренных параметров молекулярного потока [190]. Так, при давлении SF_6 над соплом $p_{SF_6} = 2$ атм число молекул, выходящих из сопла за один импульс, составляло $N_{fl} \approx 6 \times 10^{16}$ [123, 190]. Объём потока $V_{fl} \approx 30\ cm^3$, средняя концентрация молекул в потоке $N_1 \approx 2 \times 10^{15}\ cm^{-3}$. В скачке уплотнения средняя концентрация молекул SF_6 $N_2 \approx 2,8 \times 10^{16}\ cm^{-3}$ [123, 190]. Протяжённость фронта скачка уплотнения в случае SF_6 примерно 3 мм. Лазерным излучением при умеренной плотности энергии можно было облучать объём газа, определяемый геометрическим сечением (величиной, например, $1,5\ mm \times 20\ mm$) сфокусированного лазерного пучка и длиной облучаемой зоны вдоль поверхности ($\approx 10\ cm$), т.е. объём газа $V_{exc} \approx 3\ cm^3$.

Концентрация молекул $^{34}SF_6$ (содержание 4,2 % в природной смеси изотопомеров) в облучаемом объёме $\approx 1,2 \times 10^{15}\ cm^{-3}$, а полное число молекул $\approx 3,6 \times 10^{15}$. При плотности энергии лазерного излучения $\Phi \approx 1,5\ Дж\ cm^{-2}$ выход диссоциации молекул в скачке уплотнения составлял $\beta \approx 0,3$. Это следует из того, что при $\Phi \approx 1,5\ Дж\ cm^{-2}$ сигнал HF^* -люминесценции в скачке уплотнения соответствовал таковому для невозмущённого молекулярного потока при плотности энергии возбуждения $\Phi \approx \approx 6,5 - 7,0\ Дж\ cm^{-2}$ (рис. 23а), когда выход диссоциации молекул SF_6 составлял $\beta \geq 0,3$ [138]. Следовательно, число молекул $^{34}SF_6$, которые подвергаются диссоциации за один импульс, $\approx 1,1 \times 10^{15}$. При частоте следования импульсов, например, 100 Гц за 1 ч облучения без учёта потерь в химических реакциях можно получить $\approx 4 \times 10^{20}$ (или $\approx 10^{22}$ за 1 сут) молекул $^{34}SF_4$, что составляет около $1,6 \times 10^{-2}$ моль (примерно 1,8 г) $^{34}SF_4$. Приведённые величины существенно (более чем на два порядка) превышают аналогичные оценки для случая получения обогащённого продукта $^{10}BCl_3$ методом селективной колебательной предиссоциации кластеров $Ar - ^{10}BCl_3$ (см. раздел 3.2). Они примерно на четыре

порядка превосходят величины, полученные в случае обогащения молекул $^{34}\text{SF}_6$ с использованием нанокапель гелия (см. раздел 6.3) и примерно на полтора-два порядка — величины, полученные для случая ИК МФД UF_6 (см. раздел 6.4).

Отметим, что для реализации такого процесса необходим CO_2 -лазер с энергией импульса не более 0,7–1,0 Дж. При этом из-за сравнительно высокой селективности процесса диссоциации (в случае молекул SF_6 — около 14 (см. табл. 2)) в описанных выше условиях будет поглощаться не более 1,5–2,5 % энергии лазера. Вакуум на уровне $(0,5–1) \times 10^{-3}$ торр является удовлетворительным для рассматриваемого метода. Поэтому процесс разделения изотопов можно масштабировать, например, используя ряд круглых или щелевых импульсных сопел.

10.6. Выводы

В результате проведённых в работах [187–194] исследований показано, что при возбуждении молекул в потоке, падающем на поверхность, имеет место значительное (в несколько раз) увеличение выхода продуктов, по сравнению с таковым при возбуждении молекул в невозмущённом потоке, без существенного уменьшения селективности процесса. В случае возбуждения молекул в скачке уплотнения выход продуктов значительно (более чем на порядок) увеличивается, по сравнению с таковым в случае возбуждения молекул в невозмущённом потоке, при небольшом (на 25–30 %) уменьшении селективности процесса. Таким образом, установлено, что благодаря формированию скачка уплотнения перед твёрдой поверхностью можно существенно увеличить эффективность селективной многофотонной ИК-диссоциации молекул в импульсных газодинамически охлаждённых молекулярных потоках.

В завершение данного раздела отметим преимущества этого метода перед рассмотренными выше низкоэнергетическими методами лазерного разделения изотопов. Основные преимущества заключаются в довольно высокой эффективности процесса разделения изотопов этим методом и простоте его реализации. Высокая эффективность и простота метода продемонстрированы в экспериментах [187–194], где довольно легко были реализованы условия для получения больших значений выхода продуктов при сравнительно высокой селективности. Выход продуктов и селективность в экспериментах измерялись с реально наработанным и собранным в кювету обогащённым газом, а не методом масс-спектрометрического детектирования в режиме онлайн, как во многих других рассмотренных методах.

В проведённых исследованиях показаны также преимущества этого метода перед методом ИК МФД молекул в невозмущённых струях и потоках. Поэтому изотопно-селективную ИК МФД молекул в неравновесных условиях скачка уплотнения можно, по нашему мнению, рассматривать как перспективную альтернативу низкоэнергетическим методам молекулярного лазерного разделения изотопов.

11. Заключение

В результате исследований, рассмотренных в разделах 2–9, предложен ряд подходов в реализации индуцированных ИК-лазерным излучением изотопно-селектив-

ных процессов, происходящих при сравнительно низких энергиях активации молекул (≤ 1 эВ). Некоторые из этих подходов ещё мало изучены — имеются лишь единичные исследования. К таким подходам относятся метод селекции молекул посредством захвата низкоэнергетических электронов и методы селекции молекул с участием кластеров и наночастиц. Ряд подходов недостаточно эффективен и/или сложен для реализации на практике. Тем не менее некоторые из рассмотренных подходов могут стать основой для разработки низкоэнергетических методов молекулярного лазерного разделения изотопов.

Методы разделения изотопов, основанные на захвате низкоэнергетических электронов или использовании нанокапель сверхтекущего гелия, а также кластеров и наночастиц, характеризуются невысокой эффективностью. Это обусловлено, в частности, тем, что в случае первого метода малы сечения диссоциативного захвата электронов молекулами по сравнению с сечениями захвата с формированием отрицательных молекулярных ионов, а в случае второго и третьего используются низкие концентрации исходного вещества, сильно разбавленного в газе-носителе (в кластерах). Кроме того, эти методы представляются довольно сложными для реализации, поэтому маловероятно, что они будут использоваться на практике. Сравнение эффективностей всех рассмотренных методов между собой на основе объективных критериев представляется на данном этапе исследований довольно сложным ввиду недостатка необходимых для этого экспериментальных данных об основных параметрах разделения, в частности одновременно о селективности и выходе продуктов, а также о геометрии облучения.

В связи с этим отметим, что даже в случае хорошо разработанной технологии SILEX эффективность метода (по сравнению с таковой метода центрифугирования) оценивается [171, 183] величиной, лежащей в пределах порядка (от 1,6 до 16 (см. раздел 9.2)).

Представленные в разделе 7 методы, в основе которых лежат процессы взаимодействия колебательно-высоковозбуждённых и невозбуждённых молекул с холодной поверхностью, покрытой молекулами (кластерами), являются более эффективными по сравнению с указанными выше методами, поскольку в них не требуется сильного разбавления исходного молекулярного газа в носителе. Они также представляются более простыми для реализации на практике. Однако пока не изучена селективность процессов, лежащих в их основе. Поэтому необходимы дальнейшие исследования, направленные на выяснение селективности указанных методов.

Наиболее хорошо изученным на сегодня является метод селективного управления процессом кластеризации молекул в газодинамических струях и потоках с помощью ИК-лазеров, хотя какие-либо данные об эффективности этого метода отсутствуют. Учитывая тот факт, что в методе используется очень сильно разбавленный в газе-носителе молекулярный газ, а также то, что размеры области облучения молекул лазером в данном методе должны быть невелики (в пределах нескольких калибров сопла (см. раздел 4)), можно полагать, что его эффективность, по-видимому, не очень высока. При разделении изотопов возможно использование комбинации этого метода с методом ИК-колебательной преддиссоциации

кластеров. Вероятно, именно эти методы лежат в основе технологии SILEX.

Метод изотопно-селективной ИК-многофотонной диссоциации молекул в неравновесных условиях скачка уплотнения, описанный в разделе 10, можно, по нашему мнению, рассматривать как перспективную альтернативу низкоэнергетическим методам молекулярного лазерного разделения изотопов, описанным в разделах 2–9. Хотя в основе данного метода лежит процесс диссоциации молекул (и в этом смысле он относится к высокоэнергетическим методам молекулярного лазерного разделения изотопов), ввиду небольшой плотности энергии, необходимой для возбуждения и диссоциации молекул, его можно рассматривать в одном ряду с низкоэнергетическими методами. Этот метод довольно хорошо изучен, обладает высокой эффективностью по сравнению с таковой рассмотренных методов низкоэнергетического молекулярного лазерного разделения изотопов (поскольку в нём не требуется сильного разбавления исходного молекулярного газа в газе-носителе), и его легко реализовать на практике.

Таким образом, из всех рассмотренных подходов к реализации индуцированных ИК-лазерным излучением изотопно-селективных процессов, происходящих при низкой энергии активации (≤ 1 эВ), с точки зрения степени изученности, эффективности и простоты реализации на практике наиболее перспективными на сегодня для разработки низкоэнергетических методов молекулярного лазерного разделения изотопов являются подходы на основе гетерогенных процессов на поверхности (см. разделы 2, 7) и процессов управления кластеризацией молекул и диссоциации кластеров (см. разделы 3, 4). В качестве альтернативы этим подходам можно рассматривать селективную ИК-многофотонную диссоциацию молекул в неравновесных условиях скачка уплотнения.

В заключение отметим, что исследования, представленные в разделах 6–8 и 10, выполнены автором с коллегами в отделе лазерной спектроскопии Института спектроскопии РАН. Автор выражает глубокую благодарность В.М. Апатину, В.Н. Лохману, Д.Д. Огурку и А.Н. Петину за совместную работу. А.Н. Петина автор благодарит также за помощь в работе над рисунками. Автор признателен Е.А. Рябову за полезные дискуссии и рецензенту за ценные замечания. Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 12-02-00401 и 15-02-04927).

Список литературы

1. Баранов В Ю (Ред.) *Изотопы: свойства, получение, применение* (М.: ИздАТ, 2000)
2. Баранов В Ю и др., в сб. *Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул. Сб. докл. 2-й Всеросс. научной конф., г. Звенигород, 1997* (Под ред. В Ю Баранова, Ю А Колесникова) (М.: ЦНИИатоминформ, 1997) с. 21
3. Летохов В С, Рябов Е А, в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение* (Под ред. В Ю Баранова) (М.: ИздАТ, 2000) с. 329
4. Баранов В Ю, Дядькин А П, в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение* (Под ред. В Ю Баранова) (М.: ИздАТ, 2000) с. 343
5. Дядькин А П и др., в сб. *Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул. Сб. докл. VII Всеросс. (Международ.) научной конф., г. Звенигород, 2003* (Под ред. Ю А Колесникова) (М.: ЦНИИатоминформ, 2003) с. 121
6. Letokhov V S, Ryabov E A, in *The Optics Encyclopedia. Basic Foundations and Practical Applications* Vol. 2 (G-L) (Eds Th G Brown et al.) (Weinheim: Wiley-VCH, 2004) pp. 1015–1028
7. Макаров Г Н *УФН* **175** 41 (2005); Makarov G N *Phys. Usp.* **48** 37 (2005)
8. Radziemski L J, Solarz R W, Paisner J A (Eds) *Laser Spectroscopy and its Applications* (Optical Engineering, Vol. 11) (New York: M. Dekker, 1987) Ch. 3
9. Bokhan P A et al. *Laser Isotope Separation in Atomic Vapor* (Berlin: Wiley-VCH, 2006)
10. Jensen R J, Judd O P, Sullivan J A *Los Alamos Sci.* **4** (1) 2 (1982)
11. Eerkens J W, Kim J *AICHE J.* **56** (9) 2331 (2010)
12. Летохов В С *Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах* (М.: Наука, 1983)
13. Steinfeld J I (Ed.) *Laser-Induced Chemical Processes* (New York: Plenum Press, 1981); Стейнфельда Дж (Ред.) *Индукцируемые лазером химические процессы* (М.: Мир, 1984)
14. Bagratashvili V N et al. *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry* (Chur: Harwood Acad. Publ., 1985)
15. Молин Ю Н, Панфилов В Н, Петров А П *Инфракрасная фотохимия* (Новосибирск: Наука, 1985)
16. Cantrell C D (Ed.) *Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules* (Topics in Current Physics, Vol. 35) (Berlin: Springer-Verlag, 1986)
17. Lyman J L, in *Laser Spectroscopy and its Applications* (Optical Engineering, Vol. 11, Eds L J Radziemski, R W Solarz, J A Raisner) (New York: M. Dekker, 1987) p. 417
18. Ronander E, Strydom H J, Botha L B *Pramana J. Phys.* **82** (1) 49 (2014)
19. Klydon, <http://www.klydon.co.za>
20. Klydon: Applications of Isotope Separation. Uranium Enrichment, http://www.klydon.co.za/isotope_applications_uranium.html
21. Rettner C T et al. *J. Phys. Chem.* **100** 13021 (1996)
22. Miller R E *J. Phys. Chem.* **90** 3301 (1986)
23. Гурвич Л В и др. *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону* (Отв. ред. В Н Кондратьев) (М.: Наука, 1974)
24. Гочелашивили К С и др. *Письма в ЖЭТФ* **21** 640 (1975); Gochelashvili K S et al. *JETP Lett.* **21** 302 (1975)
25. Карлов Н В, Шайтан К В *ЖЭТФ* **71** 464 (1976); Karlov N V, Shaitan K V *Sov. Phys. JETP* **44** 244 (1976)
26. Doll J D *J. Chem. Phys.* **66** 5709 (1977)
27. Басов Н Г и др. *Письма в ЖЭТФ* **22** 221 (1975); Basov N G et al. *JETP Lett.* **22** 102 (1975)
28. Гочелашивили К С и др. *ЖЭТФ* **70** 531 (1976); Gochelashvili K S et al. *Sov. Phys. JETP* **43** 274 (1976)
29. Басов Н Г и др. *УФН* **121** 427 (1977); Basov N G et al. *Sov. Phys. Usp.* **20** 209 (1977)
30. Anderson G K, Lee J T *Opt. Lett.* **3** 10 (1978)
31. Sibener S J, Lee Y T *J. Chem. Phys.* **101** 1693 (1994)
32. Sibener S J, Hislop P, in *LBL Report, Pt. VII. Advanced Isotope Separation Technology* (1978) p. 470
33. Eerkens J W, Isotope Technologies Report IT-88-004 (1988) pp. 3, 8, 24
34. Kim J, Eerkens J W, Miller W H *Nucl. Sci. Eng.* **156** 219 (2007)
35. Lee Y T "Isotope separation by photodissociation of Van der Waals molecules", US Patent 4,032,306 (1977)
36. Lisy J M et al. "Infrared vibrational predissociation spectroscopy of small molecular clusters", Report LBL-12981 (Berkeley, Calif.: Lawrence Berkeley Laboratory, 1981)
37. Casassa M P et al. *J. Chem. Phys.* **72** 6805 (1980)
38. Casassa M P, Bomse D S, Janda K C *J. Chem. Phys.* **74** 5044 (1981)
39. Casassa M P, Bomse D S, Janda K C *J. Phys. Chem.* **85** 2623 (1981)
40. Philippoz J M et al. *J. Phys. Chem.* **88** 3936 (1984)
41. Philippoz J M et al. *Surf. Sci.* **156** 701 (1985)
42. Philippoz J M et al. *Berich. Buns. Phys. Chem.* **89** (3) 291 (1985)
43. Van den Bergh H *Laser Optoelektron.* (3) 263 (1985)
44. Okada Y et al. *J. Mol. Struct.* **410–411** 299 (1997)
45. Kim J et al. "Current status of the MLIS Uranium Enrichment process", in *Transactions of the Korean Nuclear Society Spring Meeting, Jeju, Korea, May 22, 2009*
46. Janda K C *Adv. Chem. Phys.* **60** 201 (1985)
47. Celii F G, Janda K C *Chem. Rev.* **86** 507 (1986)
48. Miller R E *J. Phys. Chem.* **90** 3301 (1986)
49. Buck U *Adv. At. Mol. Opt. Phys. D* **35** 121 (1995)
50. Gough T E, Miller R E, Scopes G J. *Chem. Phys.* **69** 1588 (1978)
51. Geraedts J et al. *Chem. Phys. Lett.* **78** 277 (1981)
52. Geraedts J, Stolte S, Reuss J Z. *Phys. A* **304** 167 (1982)
53. Geraedts J et al. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **73** 375 (1982)
54. Geraedts J et al. *Chem. Phys. Lett.* **106** 377 (1984)
55. Heijmen B et al. *Chem. Phys.* **132** 331 (1989)

56. Liedenbaum C et al. *Z. Phys. D* **11** 175 (1989)
57. Beu T A, Takeuchi K *J. Chem. Phys.* **103** 6394 (1995)
58. Beu T A, Onoe J, Takeuchi K *J. Chem. Phys.* **106** 5910 (1997)
59. Beu T A, Okada Y, Takeuchi K *Eur. Phys. J. D* **6** 99 (1999)
60. Zellweger J-M et al. *Phys. Rev. Lett.* **52** 522 (1984)
61. Monot R et al. *Helv. Phys. Acta* **57** 271 (1984)
62. Philippoz J M et al. *Helv. Phys. Acta* **58** 871 (1985)
63. Eerkens J W *Laser Part. Beams* **16** 295 (1998)
64. Rechsteiner R et al. *Helv. Phys. Acta* **54** 282 (1981)
65. Rechsteiner R, PhD Thesis (Lausanne: EPLF, 1982) pp. 91, 92
66. Melinon P et al. *Chem. Phys.* **84** 345 (1984)
67. Lyakhov K A, Lee H J *Appl. Phys. B* **111** 261 (2013)
68. Chen C L, Chantry P J "Isotope dissociative selective electron attachment and separation", U.S. Patent 4,176,025 (1979)
69. Christopoulou L G, Olthoff J K *Int. J. Mass Spectrom.* **205** 27 (2001)
70. Christopoulou L G, Olthoff J K *Adv. Atom. Mol. Opt. Phys.* **44** 155 (2001)
71. Christopoulou L G, Olthoff J K *J. Phys. Chem. Ref. Data* **29** 267 (2000)
72. Le Garrec J-L, Steinhurst D A, Smith M A *J. Chem. Phys.* **114** 8831 (2001)
73. Suess L, Parthasarathy R, Dunning F B *J. Chem. Phys.* **117** 11222 (2002)
74. Denifl G et al. *Czech. J. Phys.* **49** 383 (1999)
75. Edelson D, Griffiths J E, McAfee K B (Jr.) *J. Chem. Phys.* **37** 917 (1962)
76. Compton R N et al. *J. Chem. Phys.* **45** 4634 (1966)
77. Christopoulou L G *Adv. Electron. Electron Phys.* **46** 55 (1978)
78. Henis J M S, Mabie C A *J. Chem. Phys.* **53** 2999 (1970)
79. Foster M S, Beauchamp J L *Chem. Phys. Lett.* **31** 482 (1975)
80. Klots C E *J. Chem. Phys.* **46** 1197 (1967)
81. Smith D et al. *Chem. Phys. Lett.* **240** 481 (1995)
82. Braun M et al. *Eur. Phys. J. D* **35** 177 (2005)
83. Spaniel P, Matejcik S, Smith D J *Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **28** 2941 (1995)
84. Rosa A et al. *Chem. Phys. Lett.* **391** 361 (2004)
85. Matejcik S et al. *Int. J. Mass Spectrom.* **223–224** 9 (2003)
86. Ipolyi I, Stano M, Matejcik S *Acta Phys. Slovaca* **55** 531 (2005)
87. Hahnendorf I, Illenberger E *Int. J. Mass Spectrom.* **167** 87 (1997)
88. Braun M et al. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **40** 659 (2007)
89. Braun M et al. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **42** 125202 (2009)
90. Miller T M et al. *J. Chem. Phys.* **100** 8841 (1994)
91. Stamatovic A, Schulz G *J. Rev. Sci. Instrum.* **41** 423 (1970)
92. Асфандиаров Н Л и др. *ПТЭ* (1) 87 (2013); Asfandiarov N L et al. *Instrum. Exp. Tech.* **56** 76 (2013)
93. Лохман В Н, Макаров Г Н, в сб. *Сборник докладов IX Всерос. (Международ.) научной конф. "Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул"*, г. Звенигород, 2004 (Под ред. Ю А Колесникова) (М.: ЦНИИатоминформ, 2004) с. 121
94. Lokhman V N, Makarov G N *Chem. Phys. Lett.* **398** 453 (2004)
95. Лохман В Н, Макаров Г Н *ЖЭТФ* **127** 570 (2005); Lokhman V N, Makarov G N *JETP* **100** 505 (2005)
96. Лохман В Н, Макаров Г Н, в сб. *Тезисы докладов XVII Симпозиума "Современная химическая физика"*, г. Туапсе, 18–29 сентября 2005 г., с. 42
97. Макаров Г Н УФН **176** 1155 (2006); Makarov G N *Phys. Usp.* **49** 1131 (2006)
98. Toennies J P, Vilesov A F, Whaley K B *Phys. Today* **54** (2) 31 (2001)
99. Lugovoj E et al., in *Atomic and Molecular Beams. The State of the Art 2000* (Ed. R Compagnie) (Berlin: Springer, 2001) p. 755
100. Pi M, Mayol R, Barranco M *Phys. Rev. Lett.* **82** 3093 (1999)
101. Portner N, Toennies J P, Vilesov A F *J. Chem. Phys.* **117** 6054 (2002)
102. Casas M S et al. *Z. Phys. D* **35** 67 (1995)
103. Rama Krishna M V, Whaley K W *J. Chem. Phys.* **93** 746 (1990)
104. Sindzingre P, Klein M L, Ceperley D M *Phys. Rev. Lett.* **63** 1601 (1989)
105. Капица П Л *ЖЭТФ* **11** 581 (1941)
106. Grebenev S et al. *Physica B* **280** 65 (2000)
107. Callegary C G et al. *J. Chem. Phys.* **115** 10090 (2001)
108. Stienkemeier F, Vilesov A F *J. Chem. Phys.* **115** 10119 (2001)
109. Grebenev S, Toennies J P, Vilesov A F *Science* **279** 2083 (1998)
110. Toennies J P, Vilesov A F *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49** 1 (1998)
111. Макаров Г Н УФН **174** 225 (2004); Makarov G N *Phys. Usp.* **47** 217 (2004)
112. Думеш Б С, Сурин Л А УФН **176** 1137 (2006); Dumes B S, Surin L A *Phys. Usp.* **49** 1113 (2006)
113. Harms J et al. *J. Mol. Spectrosc.* **185** 204 (1996)
114. Hartmann M et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 1566 (1995)
115. Hartmann M et al. *J. Chem. Phys.* **110** 5109 (1999)
116. Brink D, Stringari S *Z. Phys. D* **15** 257 (1990)
117. Nauta K, Miller R E *J. Chem. Phys.* **115** 8384 (2001)
118. Madeja F et al. *J. Chem. Phys.* **116** 2870 (2002)
119. Chin S A, Krotscheck E *Phys. Rev. B* **52** 10405 (1995)
120. Gspann J *Z. Phys. B* **98** 405 (1995)
121. Lewerenz M, Schilling B, Toennies J P *J. Chem. Phys.* **102** 8191 (1995)
122. Lewerenz M, Schilling B, Toennies J P *Chem. Phys. Lett.* **206** 381 (1993)
123. Макаров Г Н УФН **173** 913 (2003); Makarov G N *Phys. Usp.* **46** 889 (2003)
124. Баранов В Ю и др., в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение* (Под ред. В Ю Баранова) (М.: ИздАТ, 2000) с. 357
125. Макаров Г Н, Петин А Н *Письма в ЖЭТФ* **83** 115 (2006); Makarov G N, Petin A N *JETP Lett.* **83** 87 (2006)
126. Makarov G N, Petin A N *Chem. Phys. Lett.* **426** 464 (2006)
127. Макаров Г Н, Петин А Н *Квантовая электрон.* **36** 889 (2006); Makarov G N, Petin A N *Quantum Electron.* **36** 889 (2006)
128. Макаров Г Н, Петин А Н *ЖЭТФ* **130** 804 (2006); Makarov G N, Petin A N *JETP* **103** 697 (2006)
129. Weaver J F, Carlsson A F, Madix R J *Surf. Sci. Rep.* **50** 107 (2003)
130. Asscher M, Samorjai G A, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 2 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1992)
131. Comsa G, Poelsema B, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 2 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1992)
132. Wodtke A M, Yuhui H, Auerbach D J *Chem. Phys. Lett.* **413** 326 (2005)
133. Gentry W R, Giese C F *Rev. Sci. Instrum.* **49** 595 (1978)
134. Макаров Г Н и др. *Квантовая электрон.* **25** 545 (1998); Makarov G N et al. *Quantum Electron.* **28** 530 (1998)
135. Аратин В М et al. *Appl. Phys. B* **29** 273 (1982)
136. Аратин В М, Макаров Г Н *ЖЭТФ* **84** 15 (1983); Аратин В М, Makarov G N *Sov. Phys. JETP* **57** 8 (1983)
137. Klekamp A, Umbach E *Surf. Sci.* **249** 75 (1991)
138. Макаров Г Н, Дисс. ... докт. физ.-мат. наук (Троицк: Ин-т спектроскопии АН СССР, 1989)
139. Fuss W *Spectrochim. Acta A* **38** 829 (1982)
140. Макаров Г Н *Письма в ЖЭТФ* **76** 341 (2002); Makarov G N *JETP Lett.* **76** 283 (2002)
141. Makarov G N *Chem. Phys. Lett.* **366** 490 (2002)
142. Макаров Г Н *ЖЭТФ* **123** 276 (2003); Makarov G N *JETP* **96** 241 (2003)
143. Burak I, Steinfeld J I, Sutton D G *J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans.* **9** 959 (1969)
144. Макаров Г Н *ЖЭТФ* **120** 1411 (2001); Makarov G N *JETP* **93** 1222 (2001)
145. Makarov G N *Chem. Phys.* **290** 137 (2003)
146. Jensen R J et al. *Laser Focus* **12** (5) 51 (1976)
147. McDowell R S et al. *Spectrochim. Acta A* **42** 351 (1986)
148. Baldacchini G, Marchetti S, Montelatici V *J. Mol. Spectrosc.* **91** 80 (1982)
149. Lokhman V N, Ogurok D D, Ryabov E A *Eur. Phys. J. D* **67** 66 (2013)
150. Макаров Г Н, Петин А Н *Письма в ЖЭТФ* **93** 123 (2011); Makarov G N, Petin A N *JETP Lett.* **93** 109 (2011)
151. Макаров Г Н, Рябов Е А *Вестник РФФИ* (4) 54 (2014)
152. Макаров Г Н, Петин А Н *Письма в ЖЭТФ* **97** 82 (2013); Makarov G N, Petin A N *JETP Lett.* **97** 76 (2013)
153. Макаров Г Н, Петин А Н *ЖЭТФ* **146** 455 (2014); Makarov G N, Petin A N *JETP* **119** 398 (2014)
154. Gspann J, in *Physics of Electronic and Atomic Collisions* (Ed. S Datz) (Amsterdam: North-Holland, 1982) p. 79
155. Макаров Г Н, Петин А Н *ЖЭТФ* **134** 851 (2008); Makarov G N, Petin A N *JETP* **107** 725 (2008)
156. Farges J et al. *Surf. Sci.* **106** 95 (1981)
157. Макаров Г Н УФН **178** 337 (2008); Makarov G N *Phys. Usp.* **51** 319 (2008)
158. Френкель Я И *Кинетическая теория жидкостей* (М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1945); Frenkel J *Kinetic Theory of Liquids* (Oxford: The Univ. Press, 1946)
159. Никольский Б П (Гл. ред.) *Справочник химика* Т. 1 (Л.: Госхимиздат, 1963)
160. Макаров Г Н, Петин А Н *Письма в ЖЭТФ* **89** 468 (2009); Makarov G N, Petin A N *JETP Lett.* **89** 404 (2009)
161. Макаров Г Н, Петин А Н *ЖЭТФ* **137** 646 (2010); Makarov G N, Petin A N *JETP* **110** 568 (2010)

162. Makarov G N, Malinovsky D E, Ogurok D D *Laser Chem.* **17** 205 (1998)
163. Макаров Г Н, Малиновский Д Е, Огурок Д Д *ЖТФ* **69** (1) 35 (1999); Makarov G N, Malinovskii D E, Ogurok D D *Tech. Phys.* **44** 31 (1999)
164. Бекман И Н "Лекция 5. Молекулы газов: размер, форма, взаимодействие", в кн. *Мембранные технологии. Курс лекций* (М., 2010); <http://profbeckman.narod.ru/MedMemb.files/medmemb5.pdf>
165. Макаров Г Н *УФН* **181** 365 (2011); Makarov G N *Phys. Usp.* **54** 351 (2011)
166. Lide D R (Ed.) *Handbook of Chemistry and Physics* 74th ed. (Boca Raton: CRC Press, 1993–1994)
167. Смирнов Б М *УФН* **171** 1291 (2001); Smirnov B M *Phys. Usp.* **44** 1229 (2001)
168. Gross A, Levinne R D *J. Phys. Chem. A* **107** 9567 (2003)
169. Winkel J F et al. *J. Chem. Phys.* **103** 5177 (1995)
170. Apatin V M, Makarov G N *Appl. Phys. B* **28** 367 (1982)
171. Silex Systems Limited, <http://www.silex.com.au>
172. Silex History, <http://www.silex.com.au/about/history#sthash.ayd9oZyC.dpuf>
173. Rousseau D, Lepingwell J "Isotopic separation by laser based technologies: safeguards related aspects", <https://www.iaea.org/safeguards/symposium/2010/Documents/PapersRepository/262.pdf>
174. Broad W J "Laser advances in nuclear fuel stir terror fear" *New York Times* August 20 (2011); <http://www.nytimes.com/2011/08/21/science/earth/21laser.html>
175. Hecht J "Laser isotope separation: Laser uranium enrichment returns from the dead" *Laser Focus World* **47** (10) 18 (2011)
176. Brumm J "GE hits milestone with laser enrichment of uranium", <http://www.starnewsonline.com/article/20130528/ARTICLES/130529557>
177. SILEX Uranium Enrichment, SILEX Annual Report 2014, <http://www.silex.com.au>
178. Jones-Bey H A *Laser Focus World* (8) 36 (2006)
179. "RNC approves GLE for test loop operation", Nuclear News, July (2008) p. 64
180. "GEH enrichment plant share bought by CAMECO", Nuclear News, August (2008) p. 157
181. "Global Laser Enrichment submits license application to build first commercial uranium enrichment plant using laser technology", Business Wire, June 30 (2009)
182. Upson S, in *IEEE Spectrum Posted 30 September 2010*; <http://www.spectrum.ieee.org/energy/nuclear/laser-uranium-enrichment-makes-a-comeback>
183. SILEX Process, http://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Silex_Process.html
184. Eerkens J W (Ed.) *Selected Papers on Laser Isotope Separation — Science and Technology* (SPIE Milestone Ser., Vol. MS 113) (Bellingham, Wash.: SPIE Optical Engineering Press, 1995) pp. 108–147, 257–687
185. Grossman E M "New enrichment technology offers detectable Signatures, advocate says", Global Security Newswire, 2 August (2010); <http://gsn.nti.org>
186. Lyman J L "Enrichment separative capacity for SILEX", Report LA-UR-05-3786 (Los Alamos, NM: Los Alamos National Laboratory, 2005)
187. Макаров Г Н, Петин А Н *Письма в ЖЭТФ* **71** 583 (2000); Makarov G N, Petin A N *JETP* **71** 399 (2000)
188. Makarov G N, Petin A N *Chem. Phys. Lett.* **323** 345 (2000)
189. Макаров Г Н, Петин А Н *Квантовая электроника*. **30** 738 (2000); Makarov G N, Petin A N *Quantum Electron.* **30** 738 (2000)
190. Макаров Г Н, Петин А Н *ЖЭТФ* **119** 5 (2001); Makarov G N, Petin A N *JETP* **92** 1 (2001)
191. Макаров Г Н, Мочалов С А, Петин А Н *Квантовая электроника*. **31** 263 (2001); Makarov G N, Mochalov S A, Petin A N *Quantum Electron.* **31** 263 (2001)
192. Makarov G N, Petin A N *Chem. Phys.* **266** 125 (2001)
193. Апатин В М и др. *Оптика и спектроскопия*. **91** 910 (2001); Apatin V M et al. *Opt. Spectrosc.* **91** 852 (2001)
194. Макаров Г Н, Петин А Н *Химия высоких энергий* **36** 472 (2002)
195. Anderson J B, in *Gasdynamics, Molecular Beams and Low Density Gasdynamics* (Ed. P P Wegener) (New York: M. Dekker, 1974)
196. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Гидродинамика* (М.: Наука, 1986); Landau L D, Lifshitz E M *Fluid Mechanics* (Oxford: Pergamon Press, 1987)
197. Зельдович Я Б, Райзэр Ю П *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений* (М.: Наука, 1966); Zel'dovich Ya B, Raizer Yu P *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena* (Mineola, NY: Dover Publ., 2002)
198. Абрамович Г Н *Прикладная газовая динамика* Ч. 1 (М.: Наука, 1991)
199. Ступченко Е В, Лосев С А, Осипов А И *Релаксационные процессы в ударных волнах* (М.: Наука, 1965); Stupochenko Ye V, Losev S A, Osipov A I *Relaxation in Shock Waves* (New York: Springer-Verlag, 1967)
200. Steinfeld J I et al. *J. Chem. Phys.* **52** 5421 (1970)
201. Weulersse J M, Genier R *Appl. Phys.* **24** 363 (1981)
202. Quick C A (Jr), Wittig C *Chem. Phys. Lett.* **48** 420 (1977)
203. Алимпиев С С и др. *Квантовая электроника*. **10** 376 (1983); Alipiev S S et al. *Sov. J. Quantum Electron.* **13** 208 (1983)
204. Алимпиев С С *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **45** 1070 (1981)
205. Levin I W, Berney C V *J. Chem. Phys.* **44** 2557 (1966)
206. Christe K O et al. *Spectrochim. Acta A* **32** 1141 (1976)
207. Макаров Г Н, Петин А Н *Химия высоких энергий* **34** 448 (2000)
208. Макаров Г Н и др. *Химическая физика* **18** (3) 71 (1999)
209. Макаров Г Н *Письма в ЖТФ* **24** (23) 35 (1998); Makarov G N *Tech. Phys. Lett.* **24** 921 (1998)

Low energy methods of molecular laser isotope separation

G.N. Makarov

Institute for Spectroscopy, Russian Academy of Sciences,
ul. Fizicheskaya 5, 142190 Troitsk, Moscow, Russian Federation
E-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

Of the many proposals to date for laser assisted isotope separation methods, the isotope-selective infrared (IR) multiphoton dissociation (MPD) of molecules has been most fully developed. This concept served as the basis for the development and operation of the carbon isotope separation facility in Kaliningrad, Russia. The extension of this method to heavy ions, including uranium, is hindered by, among other factors, the high power consumption and the lack of high-efficiency high-power laser systems. In this connection, research and development for low energy methods for the laser separation of isotopes (including those of heavy atoms) is in high current demand. This paper reviews approaches to the realization of IR-laser induced isotope-selective processes, some of which are potentially the basis on which low-energy methods for molecular laser isotope separation can be developed. The basic physics and chemistry, application potential, and strengths and weaknesses of these approaches are discussed. Potentially promising alternatives to the title methods are examined.

Keywords: atoms, molecules, clusters, molecular and cluster beams, laser spectroscopy, laser induced selective processes, laser isotope separation

PACS numbers: 07.77.Gx, 33.80.-b, 36.40.-c, 42.62.-b, 42.62.Fi, 82.40.Fp, 82.50.Bc

DOI: 10.3367/UFNr.0185.201507b.0717

Bibliography — 209 references

Received 27 February 2015, revised 21 April 2015

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **185** (7) 717–751 (2015)

Physics – Uspekhi **58** (7) (2015)