

Новые результаты по лазерному разделению изотопов с использованием низкоэнергетических методов

Г.Н. Макаров

Сегодня актуальны и востребованы исследования, направленные на разработку низкоэнергетических методов молекулярного лазерного разделения изотопов (МЛРИ). Основной целью этих исследований является поиск эффективных и экономичных методов, которые могут быть положены в основу технологии лазерного разделения изотопов урана, а также других элементов. Многие из предложенных подходов к реализации низкоэнергетических методов МЛРИ недостаточно хорошо изучены и/или сложны для реализации на практике. Некоторые из них рассматриваются как перспективные и требуют дальнейшего изучения. К ним относится метод изотопно-селективного подавления кластеризации молекул с помощью инфракрасных (ИК) лазеров и метод изотопно-селективной ИК-диссоциации небольших молекулярных ван-дер-ваальсовых кластеров. Представлен обзор новых результатов, полученных недавно с использованием этих двух методов. Кратко описываются экспериментальная установка и методы исследования, обосновывается выбор объектов исследования. Приведены и анализируются результаты, полученные с модельными молекулами SF_6 и CF_3Br , по исследованию процесса изотопно-селективного подавления кластеризации молекул как между собой, так и с атомами газа-носителя аргона, а также процесса изотопно-селективной ИК-диссоциации небольших однородных и смешанных кластеров $(SF_6)_m Ar_n$ и $(CF_3Br)_m Ar_n$ (где $m = 1-2$ и $0 \leq n \leq 5$ — числа молекул и атомов в кластерах соответственно). Представленные результаты дают основание полагать, что эти методы могут быть использованы для разделения изотопов в молекулах, содержащих изотопы тяжёлых элементов, которые имеют небольшой изотопический сдвиг в спектрах ИК-поглощения.

Ключевые слова: атомы, молекулы, кластеры, молекулярные и кластерные пучки, лазерная спектроскопия, индуцированные лазером селективные процессы в молекулах и кластерах, 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: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.02.038530>

Содержание

1. Введение (264).
2. Основы методов (265).
 - 2.1. Метод изотопно-селективного подавления кластеризации молекул.
 - 2.2. Метод изотопно-селективной ИК-диссоциации ван-дер-ваальсовых кластеров.
3. Выбор объектов исследования (266).
4. Эксперимент и реализация методов (267).
 - 4.1. Экспериментальная установка.
 - 4.2. Реализация методов.
5. Изотопно-селективное подавление кластеризации молекул SF_6 (268).
 - 5.1. Селективное подавление кластеризации молекул SF_6 между собой.
 - 5.2. Селективное подавление кластеризации молекул SF_6 с атомами аргона.
 - 5.3. Результаты исследований с другими газами-носителями.
 - 5.4. Некоторые оценки и выводы.
6. Селективное по изотопам брома подавление кластеризации молекул CF_3Br (274).

- 6.1. Селективное подавление кластеризации молекул CF_3Br между собой.
- 6.2. Селективное подавление кластеризации молекул CF_3Br с атомами Ar.
- 6.3. Некоторые оценки и замечания.
7. Изотопно-селективная ИК-диссоциация ван-дер-ваальсовых кластеров $(SF_6)_m Ar_n$ (280).
 - 7.1. Некоторые замечания и детали эксперимента.
 - 7.2. Выбор условий для измерений и методические результаты.
 - 7.3. Зависимость параметров ИК-диссоциации кластеров от расстояния между зоной облучения частиц и срезом сопла. Влияние степени разбавления газа.
 - 7.4. Зависимости параметров ИК-диссоциации кластеров от состава и давления газа над соплом и мощности ИК-излучения.
 - 7.5. Основные результаты и выводы.
8. Изотопно-селективная ИК-диссоциация смешанных кластеров $(CF_3Br)_m Ar_n$ (285).
 - 8.1. Обоснование метода и особенности эксперимента.
 - 8.2. Методика измерений.
 - 8.3. Результаты исследований и их анализ.
 - 8.4. Выводы.
9. Заключение (288).
- Список литературы (289).

Г.Н. Макаров. Институт спектроскопии РАН, ул. Физическая 5, 108840 Троицк, Москва, Российская Федерация
E-mail: g.makarov@isan.troitsk.ru

Статья поступила 29 ноября 2018 г.,
после доработки 23 января 2019 г.

1. Введение

В настоящее время активно проводятся исследования, связанные с разработкой низкоэнергетических методов молекулярного лазерного разделения изотопов (МЛРИ,

англ. MLIS — Molecular Laser Isotope Separation) [1–13]. Основной целью этих исследований является поиск эффективных и экономичных методов для разделения изотопов урана, а также других элементов. Дело в том, что развитие хорошо известного [14–17] и успешно работавшего на практике для разделения изотопов углерода [18–21] метода селективной инфракрасной (ИК) многофотонной диссоциации (МФД) молекул для разделения изотопов урана сдерживается высокой энергоёмкостью процесса, отсутствием высокоэффективных и мощных лазерных систем и рядом других факторов [1]. Так, например, для диссоциации молекулы UF_6 необходимо поглощение примерно 40–45 квантов ИК-излучения с длиной волны 16 мкм, т.е. поглощение энергии 3,1–3,5 эВ в расчёте на одну молекулу.

Одним из путей дальнейшего развития методов МЛРИ является использование низкоэнергетических физико-химических процессов, энергия активации которых не превышает 0,3–0,5 эВ [1–13]. Такие энергии активации характерны для физико-химических процессов адсорбции и десорбции молекул на поверхности, в том числе на поверхности больших кластеров, а также для процессов диссоциации и фрагментации слабосвязанных ван-дер-ваальсовых молекул [1]. В настоящее время в США разрабатывается технология разделения изотопов урана SILEX (Separation of Isotopes by Laser EXcitation) [22–26]. Принципы этой технологии не раскрываются, однако с большой вероятностью можно полагать, что в её основе лежат низкоэнергетические процессы [27]. Технология SILEX, по утверждениям разработчиков, применима также для разделения изотопов других элементов (кремния, бора, серы, углерода, кислорода и др.) [1, 22, 24].

На сегодня выполнено большое число работ, посвящённых исследованию низкоэнергетических методов МЛРИ с использованием ИК-лазеров [1–13], а также альтернативных им методов [28–31] (см. ссылки в обзоре [1]). Многие из этих методов являются малоизученными и/или сложными для реализации на практике. Некоторые из них рассматриваются как перспективные, однако требуют дальнейшего изучения. К ним относятся метод изотопно-селективного подавления кластеризации молекул с помощью ИК-лазеров при газодинамическом расширении на выходе из сопла и метод изотопно-селективной ИК-диссоциации небольших молекулярных ван-дер-ваальсовых кластеров [1, 32–36]. В данном обзоре представлены новые результаты [37–44], полученные с использованием этих двух методов. Основной интерес к изложенным в обзоре экспериментам и полученным результатам связан главным образом с выяснением возможности применения рассматриваемых методов для разделения изотопов в молекулах, имеющих небольшой изотопический сдвиг в спектрах ИК-поглощения, что характерно для молекул UF_6 . Поэтому большое внимание в обзоре уделено выяснению именно этого вопроса.

Обзор построен следующим образом. В разделе 2 рассматриваются основы методов изотопно-селективного подавления кластеризации молекул и изотопно-селективной ИК-диссоциации ван-дер-ваальсовых кластеров. В разделе 3 обосновывается выбор объектов исследования. В разделе 4 описывается экспериментальная установка и реализация методов изотопно-селективного управления кластеризацией молекул и изотопно-селек-

тивной ИК-диссоциации кластеров в конкретных экспериментах. Разделы 5 и 6 посвящены рассмотрению и анализу результатов исследований изотопно-селективного подавления кластеризации соответственно молекул SF_6 и CF_3Br между собой и с атомами аргона. В разделах 7 и 8 приведены и обсуждаются результаты исследований селективной ИК-диссоциации однородных и смешанных ван-дер-ваальсовых кластеров $(SF_6)_m Ar_n$ и $(CF_3Br)_m Ar_n$ соответственно. Наконец, в заключительном разделе 9 приведены основные результаты и вытекающие из них выводы.

2. Основы методов

2.1. Метод изотопно-селективного подавления кластеризации молекул

Метод изотопно-селективного подавления кластеризации молекул в струях и потоках с помощью ИК-лазеров [1, 32–36] основан на предварительном (до начала процесса кластеризации) колебательном возбуждении молекул, в том числе заданного сорта, при газодинамическом расширении на выходе из сопла. В результате при последующей конденсации запасённая колебательная энергия подавляет (предотвращает) кластеризацию возбуждённых молекул. Кроме того, при соответствующем выборе места облучения частиц на оси струи в пространстве перед скиммером (рис. 1) можно осуществить диссоциацию малых кластеров — димеров, что также можно использовать для управления процессом кластеризации молекул [37–44]. В этом случае требуется обеспечить (например, выбором подходящих условий расширения газа) преимущественное образование димеров и отсутствие кластеров большего размера.

Сегодня этот метод рассматривается как один из возможных и наиболее перспективных методов лазерного разделения изотопов [1–3, 6–8, 10, 12, 13]. Возможности его применения для разделения изотопов урана анализировались в работах [7, 8]. Обсуждению основных характеристик и возникающих проблем в работе крупномасштабных установок для разделения изотопов бора этим методом в результате подавления кластеризации молекул BCl_3 посвящены недавние статьи [10, 12, 13]. Для эффективного осуществления процесса, лежащего в основе метода, и получения высокой селективности необходимо прецизионное соблюдение баланса между темпом газодинамического охлаждения струи для развития кластеризации и селективным возбуждением молекул определённого изотопного состава для подавления



Рис. 1. Формирование кластерного пучка в условиях импульсной струи. Цифрами 1–4 показаны (схематически) зоны с разной степенью кластеризации пучка [37, 41].

их кластеризации. Необходимые условия управляемой кластеризации достигаются выбором конструкции и диаметра отверстия сопла, его режимом работы (непрерывным или импульсным), а также составом газа, его температурой и давлением над соплом. Кроме того, исключительно важной является пространственная локализация места облучения и параметры самого ИК-излучения: длина волны и интенсивность. Выбор всех этих условий является индивидуальным для конкретного объекта [37–44].

Важной проблемой в этом 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 возбужденными и невозбужденными молекулами из-за довольно высокого давления вблизи сопла. Чтобы уменьшить или устранить быструю передачу энергии между изотопомерами, в экспериментах обычно используется сильно разбавленная смесь молекул (менее 0,5–1%) с инертным газом-носителем. Увеличение степени разбавления молекул в инертном газе, а также уменьшение суммарного давления газа над соплом способствуют увеличению изотопной селективности процесса [38–41]. В результате применения данного метода кластерный пучок обедняется селективно возбуждаемыми молекулами и обогащается молекулами, которые не возбуждаются, поскольку свободные (некластеризованные) молекулы распространяются внутри значительно более широкого телесного угла, чем кластерный пучок [45].

2.2. Метод изотопно-селективной ИК-диссоциации ван-дер-ваальсовых кластеров

Метод изотопно-селективной диссоциации слабосвязанных ван-дер-ваальсовых молекул, в частности, димеров, для разделения изотопов основан на явлении ИК-колебательной преддиссоциации молекулярных кластеров. На раннем этапе разработки лазерных методов разделения изотопов этот метод был запатентован Y.T. Lee [46], лауреатом Нобелевской премии по химии в 1986 г., как новый способ разделения изотопов различных элементов. Позднее он исследовался в целом ряде работ [47–51]. Ван-дер-ваальсовы молекулы характеризуются тем, что в них одна из внутримолекулярных связей значительно слабее других. Разница в энергиях связей столь велика, что энергии колебательных квантов, обусловленных химическими связями содержащихся в них молекул-мономеров, больше энергии диссоциации по слабой ван-дер-ваальсовой связи. В результате такая молекула становится метастабильной при колебательном возбуждении какого-либо мономера и подвергается диссоциации.

Это свойство ван-дер-ваальсовых молекул представляет большой интерес в контексте разработки низкоэнергетических методов 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, составляет $E_b \leq 0,1$ эВ [52–56]. Таким образом, поглощение молекулой одного или нескольких квантов ИК-излучения с длиной волны около 10 мкм, например, излучения CO₂-лазера, приводит к их диссоциации по слабой связи.

В исследованиях по спектроскопии небольших молекулярных ван-дер-ваальсовых комплексов показано [50, 52–55], что в ряде случаев спектры поглощения димеров и небольших кластеров (однородных или смешанных) значительно уже спектров поглощения свободных (некластеризованных) молекул и представляют 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), содержащие выбранные изотопомеры, и тем самым проводить разделение изотопов. В этом методе при диссоциации кластеров за счёт 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 в экспериментах наблюдается обеднение пучка возбуждаемыми (целевыми) молекулами.

3. Выбор объектов исследования

В рассматриваемых работах [38–43] в качестве объектов исследования были выбраны молекулы SF₆ [41, 42] и CF₃Br [38–40, 43]. Выбор этих молекул обусловлен следующими обстоятельствами.

Молекула SF₆ была выбрана главным образом в связи с тем, что по своей структуре и спектроскопии она является прототипом молекулы UF₆. Молекула SF₆ хорошо изучена как в плане спектроскопии [57–61], так и в плане её возбуждения и диссоциации ИК-лазерным излучением [14–17, 28–31]. Кроме того, выполнены исследования ИК-поглощения небольших кластеров (SF₆)_m ($m \leq 6$) вблизи полосы поглощения возбуждаемого лазером колебания ν_3 (948 см⁻¹) молекулы [62–64]. Получены спектры ИК-поглощения низкого разрешения (по измерениям ИК-диссоциации) небольших смешанных комплексов (SF₆)_mAr_n [34]. Выбор этой молекулы мотивирован также тем, чтобы изучить возможность достижения в рассматриваемых процессах более высоких значений селективности по сравнению с полученными с этой молекулой величинами селективности в ранних экспериментах [32–36].

Молекула CF₃Br была выбрана в качестве объекта исследования по нескольким причинам. Во-первых, она характеризуется очень маленьким изотопическим сдвигом ($\approx 0,248$ см⁻¹ [65]) для изотопомеров CF₃⁷⁹Br и CF₃⁸¹Br в спектре возбуждаемого лазерным излучением колебания ν_1 (≈ 1085 см⁻¹ [65]). Поэтому результаты исследования молекулы CF₃Br представляют особый интерес в контексте выяснения возможности применения рассматриваемых методов для разделения изотопов в молекулах, имеющих небольшой изотопический сдвиг в возбуждаемом колебании, что характерно для молекул, содержащих изотопы тяжёлых элементов. Например, для изотопомеров ²³⁵UF₆ и ²³⁸UF₆ изотопический сдвиг в спектре колебания ν_3 (≈ 627 см⁻¹ [66]) также мал и составляет около 0,6 см⁻¹ [66].

Во-вторых, по многим своим физическим и химическим свойствам и по типу симметрии молекула CF₃Br

схожа с молекулой CF_3I , которая сама (а также её кластеры $(\text{CF}_3\text{I})_m$) очень хорошо изучена в плане ИК-многофотонного возбуждения молекул [67, 68] и фрагментации кластеров ИК и ультрафиолетовым (УФ) лазерным излучением [44, 69–74]. Кластеры $(\text{CF}_3\text{I})_m$ относительно легко детектируются благодаря наличию в их масс-спектре молекулярных и атомарных ионов I_2^+ и I^+ , которые формируются в процессе многофотонного возбуждения кластеров УФ-лазерным излучением [37, 69–71]. Аналогично молекулы CF_3Br тоже хорошо возбуждаются излучением CO_2 -лазера [75, 76] и легко формируют кластеры [38]. Кластеры $(\text{CF}_3\text{Br})_m$ также можно детектировать по молекулярным ионам Br_2^+ и продуктам распада молекулярных ионов — атомарным ионам Br^+ [38]. Как показано в работе [39], кластеры $(\text{CF}_3\text{Br})_m$ можно детектировать и по другим ионам кластерных фрагментов.

Важным обстоятельством для выбора молекул CF_3Br в качестве объекта исследования является также то, что благодаря соотношению содержаний изотопов CF_3Br в природе условия проведения эксперимента значительно упрощаются. Процентные содержания молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ и $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$ в природе сопоставимы и составляют соответственно 50,56 % и 49,44 %, что значительно облегчает масс-спектрометрическое детектирование изотопного соотношения для атомов брома, являющихся продуктами диссоциации молекул и кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m$ и $(\text{CF}_3\text{Br})_m\text{Ar}_n$, поскольку в масс-спектре оба изотопомера имеют ионные сигналы Br^+ и Br_2^+ примерно одинаковой величины. Это относится и к другим содержащим атомы брома ионным сигналам.

4. Эксперимент и реализация методов

4.1. Экспериментальная установка

Экспериментальная установка (рис. 2) включает высоковакуумную камеру с импульсным источником молекулярно-кластерного пучка и квадрупольный масс-спектрометр КМС-01/250. Верхний предел диапазона регистрируемых массовых чисел масс-спектрометра $m/z = 300$ а.е.м. (z — кратность ионизации иона). Камеры источника молекулярного пучка и масс-спектрометра откачивались до давления соответственно $\leq 10^{-5}$ и $\approx 10^{-7}$ Торр турбомолекулярными насосами. Управление масс-спектрометром осуществлялось с помощью персонального компьютера. Для возбуждения молекул и кластеров в струе в большинстве исследований использовался перестраиваемый по частоте излучения CO_2 -лазер непрерывного действия. Только в экспериментах по изотопно-селективной диссоциации смешанных кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m\text{Ar}_n$ (см. далее раздел 8) использовался импульсный CO_2 -лазер. В установку входят также система синхронизации импульсов и система сбора и обработки данных.

Молекулярно-кластерный пучок генерировался в камере источника путём газодинамического охлаждения смеси газа исследуемых молекул с газом-носителем (в основном с аргоном) в результате сверхзвукового расширения через модифицированное (см. работу [37]) импульсное сопло General Valve с диаметром выходного отверстия 0,22 мм. В ряде экспериментов использовались сопла с диаметрами выходных отверстий 0,16 или 0,25 мм. Частота повторения импульсов

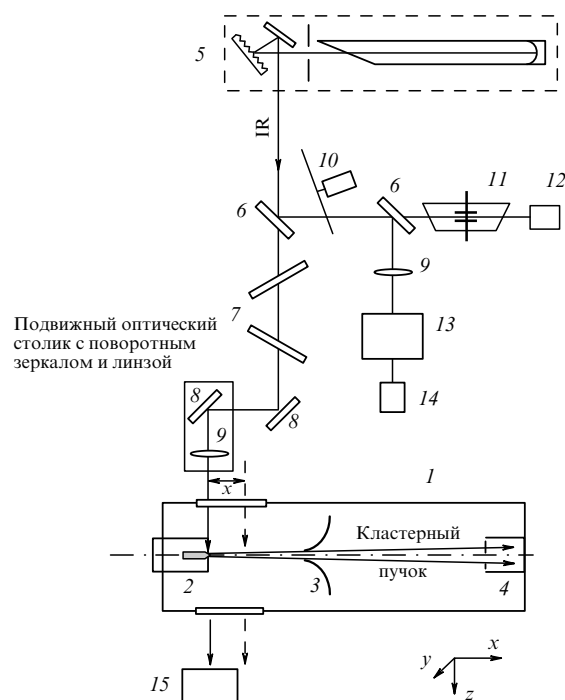


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 — вакуумная камера, 2 — импульсное сопло, 3 — скиммер, 4 — квадрупольный масс-спектрометр, 5 — непрерывный CO_2 -лазер, 6 — пластина делительная, 7 — ослабители, 8 — зеркало плоское, 9 — линза, 10 — модулятор механический, 11 — приёмник оптико-акустический, 12 — приёмник излучения, 13 — монохроматор, 14 — приёмник излучения, 15 — измеритель мощности (подвижный) [39, 41].

сопла была 1 Гц. Длительность импульса открывания сопла в зависимости от давления и состава газа над ним составляла от 0,3 до 1,6 мс (на полувысоте). Давление газа над соплом изменялось в диапазоне 1,3–5 атм. С помощью скиммера (Veam Dynamics, Model 1, диаметр отверстия 0,49 мм), расположенного на расстоянии 35 мм от сопла, из центральной части сверхзвукового потока, создаваемого этим соплом, вырезался молекулярный/кластерный пучок. Сформированный таким способом пучок попадал в ионизационную камеру квадрупольного масс-спектрометра. Расстояние от сопла до камеры масс-спектрометра составляло 570 или 250 мм.

Используемый в экспериментах непрерывный CO_2 -лазер имел полуконфокальный резонатор. Мощность лазера составляла до 13 Вт. ИК-излучение лазера с помощью медных зеркал и фокусирующей сферической линзы с фокусным расстоянием $f = 200$ мм вводилось в камеру молекулярно-кластерного пучка через окно (см. рис. 2). Диаметр пятна ИК-излучения в фокусе составлял $\approx 0,5$ мм. Лазерный пучок пересекал молекулярно-кластерный пучок под углом 90° и мог перемещаться вдоль его оси с помощью подвижного столика. Для изменения мощности лазерного излучения использовались ослабители. Прошедшее через камеру ИК-излучение регистрировалось измерителем мощности. Контроль настройки CO_2 -лазера на определённые линии генерации осуществлялся с помощью оптико-акустического приёмника, наполненного аммиаком. Линии ИК-поглощения аммиака служили реперами при настройке частоты лазера.

4.2. Реализация методов

В процессе кластеризации газа при газодинамическом расширении на выходе из сопла можно выделить несколько стадий (см. рис. 1), протекающих в разных областях струи [37–42]: 1 — область быстрого охлаждения поступательных и внутренних степеней свободы молекул с переходом энергии в кинетическую энергию направленного движения потока, а среды — в пересыщенное состояние, что приводит к образованию зародышевых кластеров; 2 — столкновительная область, где продолжается процесс газодинамического охлаждения молекул, с одной стороны, и рост кластеров в струе с неким нагревом системы за счёт энергии конденсации, с другой стороны; 3 — область после границы "замораживания" — переход к бесстолкновительному движению частиц и стабилизации кластерной системы; 4 — область между скиммером и масс-спектрометром, где имеет место свободный пролёт частиц пучка.

Для того чтобы исследовать влияние резонансного ИК-возбуждения молекул струи на формирование кластерного пучка на различных этапах кластеризации, необходимо облучать частицы в соответствующих областях струи на траектории потока, формирующего кластерный пучок, и регистрировать изменения параметров пучка в зоне детектирования. Уменьшение сигнала кластерной составляющей пучка может происходить по нескольким причинам [37–42].

Если облучать струю в области 1, то за счёт ИК-возбуждения молекул можно реализовать локальное увеличение температуры, что будет препятствовать образованию зародышей. В идеале это может предотвратить дальнейшую кластеризацию молекул. В условиях сильного разбавления молекул инертным газом, когда вероятность столкновений молекул между собой мала, можно реализовать селективное подавление кластеризации возбуждаемых молекул.

При облучении частиц ИК-лазерным излучением в области 2 будет иметь место колебательный нагрев молекул, а также кластеров, образовавшихся в струе к этому моменту. При этом возможна частичная фрагментация кластеров. Нагрев частиц происходит на фоне конкурирующего газодинамического их охлаждения (особенно при наличии газа-носителя), а также некоторого дальнейшего изменения кластерного состава струи (роста кластеров, эволюции распределения по размерам).

При облучении частиц в области 3, где нет столкновений, действие ИК-излучения в основном сводится к нагреву кластеров и их фрагментации, что проявляется в соответствующем уменьшении сигнала кластерной составляющей пучка.

Таким образом, возбуждение частиц струи резонансным ИК-лазерным излучением в рассмотренных выше областях 1–3 может приводить, в зависимости от конкретного места облучения струи, как к подавлению кластеризации молекул, так и к диссоциации сформировавшихся кластеров [37–44].

Следует отметить, что в таких экспериментах в зависимости от положения облучаемой области относительно среза сопла может существенно меняться физическая природа наблюдаемых процессов. Если молекулы возбуждаются вблизи среза сопла, то это приводит к последующему подавлению кластеризации молекул и уменьшению величины наблюдаемого кластерного сигнала. Если же молекулы возбуждаются на достаточно

большом расстоянии от сопла, то определяющим процессом является диссоциация кластеров (см. разделы 7, 8), и уменьшение кластерного сигнала будет вызвано именно процессом ИК-колебательной преддиссоциации кластеров. Переход от одного процесса к другому и определяет в основном характер поведения измеряемого в экспериментах кластерного сигнала [37–44] (см. разделы 5–8).

Отметим также, что величины и составы ионных сигналов от молекул и кластеров зависят от энергии электронов в ионизаторе масс-спектрометра, а также от внутренней энергии частиц, которые ионизируются. Это принималось нами во внимание. Энергия электронов в экспериментах изменялась в диапазоне 40–70 эВ. Однако в каждой отдельной серии измерений она поддерживалась постоянной. В ходе проведённых в работах [38–43] измерений каких-либо заметных изменений в соотношениях ионных сигналов для различных изотопных компонентов, вызванных изменением энергии электронов в указанном диапазоне, обнаружено не было. При изменении энергии электронов изменялись только величины ионных сигналов. Нами не было обнаружено также заметных (на уровне более 1–2 %) изменений в соотношениях ионных сигналов для колебательно-возбуждённых и невозбуждённых молекул и кластеров. Вероятно, это объясняется тем, что в экспериментах [38–43] возбуждаемые лазером частицы имели не слишком большую внутреннюю энергию, поскольку они возбуждались лазерным излучением небольшой интенсивности.

5. Изотопно-селективное подавление кластеризации молекул SF₆

5.1. Селективное подавление кластеризации молекул SF₆ между собой

5.1.1. Детали эксперимента и некоторые замечания. Селективное подавление кластеризации молекул SF₆ между собой подробно исследовалось в работе [41]. Основной целью указанной работы было определение условий, при которых резонансное колебательное возбуждение молекул существенно влияет на процесс зарождения кластеров (SF₆)_m и их рост в газодинамической струе, а также измерение зависимостей эффективности и селективности подавления кластеризации молекул от состава и давления газа над соплом и от параметров лазерного излучения. В рамки работы [41] входило также нахождение оптимальных условий, при которых достигаются максимальные эффекты изотопно-селективного подавления кластеризации молекул.

В экспериментах [41] использовались импульсные сопла с диаметрами отверстий 0,16 или 0,25 мм. Длительность импульса открывания сопла в зависимости от давления и состава газа над соплом была от 1 до 1,2 мс (на полувысоте). Давление газа над соплом изменялось в диапазоне 1,3–3 атм. Расстояние от сопла до камеры масс-спектрометра составляло 570 мм. Для фокусировки лазерного излучения в область пересечения с осью струи использовалась линза с фокусным расстоянием $f = 110$ мм; при этом диаметр лазерного пучка на уровне $1/e$ составлял 0,58 мм, а диаметр на полувысоте — 0,49 мм. В экспериментах измерялись и сопоставлялись между собой ионные сигналы от кластерных и молекулярных составляющих пучка без возбуждения частиц и

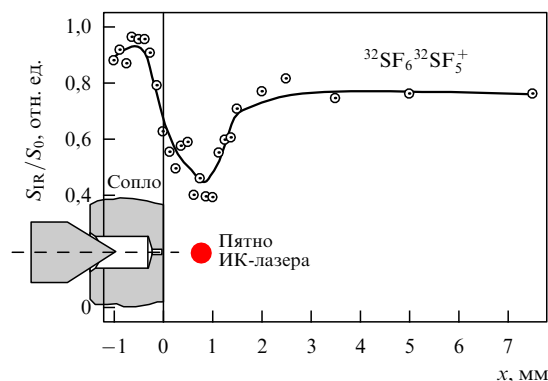


Рис. 3. Зависимость относительной величины кластерного сигнала S_{IR}/S_0 от положения лазерного луча (срез сопла и размер пятна лазера изображены на графике в масштабе). Струя облучалась на линии 10P(14) CO_2 -лазера (частота $949,48 \text{ см}^{-1}$) при мощности излучения (в камере) 9 Вт. Над соплом использовалась смесь газов SF_6/Ar при соотношении давлений 1/100 и суммарном давлении 1,33 атм. Длительность импульса открывания сопла составляла 1 мс (на полувысоте) [41, 42].

после возбуждения молекул и кластеров пучка лазерным излучением.

Методика измерения селективности α лазерного управления кластеризацией молекул заключалась в следующем. Селективность определялась на основе измерений ионных сигналов кластерных осколков SF_5Ar^+ , SF_6SF_5^+ , а также ионного сигнала SF_5^+ , значительный вклад в который даёт фрагментация кластеров. В эксперименте измерялся долевой вклад $q = (q_1, q_2, q_3)$ в регистрируемый ионный сигнал каждого из трёх изотопов серы — ^{32}S , ^{33}S и ^{34}S — относительно его начального естественного содержания. Измеренные масс-спектры подгонялись гауссовой функцией, после этого определялись значения q . Значения селективности при возбуждении i -го изотопа молекул SF_6 по отношению k -го изотопу определялись как $\alpha(i/k) = (1 - q_k)/(1 - q_i)$. При таком определении селективности предполагается, что образование различных изотопных модификаций кластеров, в частности димеров, происходит статистически. Из-за относительно низкой концентрации изотопа ^{33}S (0,75 %) все вычисления выполнялись для изотопов ^{32}S и ^{34}S .

На рисунке 3 показана зависимость относительной величины кластерного сигнала S_{IR}/S_0 (laser on/laser off) от расстояния между зоной облучения частиц (лазерным пятном) и срезом сопла. На рисунке показаны также положение головки сопла и размер лазерного пятна. В качестве кластерного сигнала взят ионный пик на 273 а.е.м., который соответствует ионному осколку $^{32}\text{SF}_6\text{SF}_5^+$ от димера $(\text{SF}_6)_2$.

На приведённой зависимости отчётливо виден провал в случае облучения струи вблизи среза сопла. В минимуме сигнал на этой линии снижается до $\sim 40\%$ от исходной величины (без облучения). При увеличении расстояния от сопла сигнал частично восстанавливается (до $\sim 80\%$) и затем остаётся неизменным. Ширина провала составляет примерно 1,4 мм, или 5–6 калибров сопла. Сигнал в области отрицательных смещений соответствует касанию лазерного пучка кромки сопла. Наблюдаемый провал соответствует области, где имеет место подавление кластеризации молекул SF_6 в результате их колебательного возбуждения. При увеличении расстояния от сопла до зоны облучения частиц мы пере-

ходим в область развитой и "замороженной" конденсации, поэтому уменьшение ионного сигнала в этой области в основном связано с диссоциацией кластеров ИК-лазерным излучением [36, 37, 44, 77] (см. разделы 7 и 8).

Большинство измерений со смесью молекулярного газа SF_6 с аргоном проводилось при соотношении давлений $\text{SF}_6/\text{Ar} = 1/200$. Установлено [41], что при таком соотношении давлений имеет место селективное подавление кластеризации как молекул SF_6 между собой, так и молекул SF_6 с атомами аргона. При меньшем разбавлении селективность сильно уменьшалась, а при большем разбавлении снижалось соотношение сигнал/шум, что затрудняло проведение измерений.

5.1.2. Зависимость степени подавления кластеризации молекул от частоты лазера. Изменения в интенсивностях кластерной составляющей пучка в результате ИК-возбуждения соответствующего изотопного компонента молекулы SF_6 отслеживались по поведению (уменьшению) сигналов ионных продуктов SF_6SF_5^+ , ArSF_5^+ , SF_5^+ и их изотопному составу. На рисунке 4а приведена зависимость величины димерного ионного сигнала $^{32}\text{SF}_6\text{SF}_5^+$ от расстояния между зоной облучения частиц и срезом сопла (внизу показан размер сечения лазерного пучка в фокусе). Измерения выполнены с использованием для возбуждения частиц струи двух линий генерации CO_2 -лазера: 10P(16) (частота

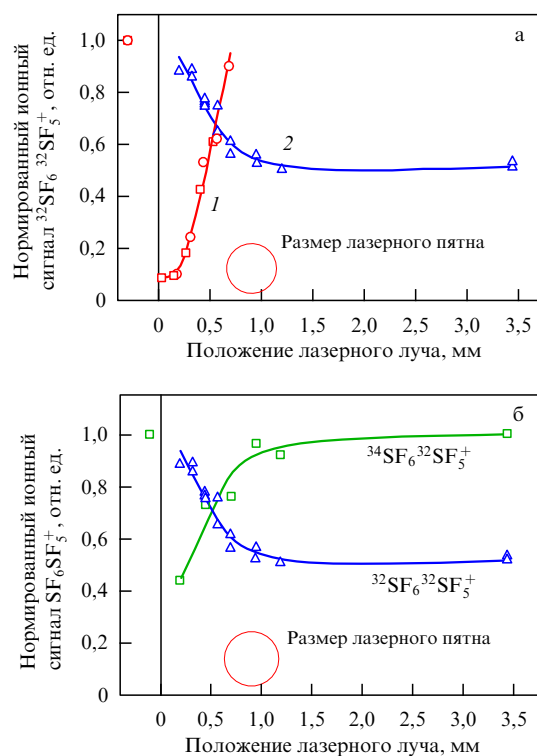


Рис. 4. (а) Зависимости нормированного ионного сигнала $^{32}\text{SF}_6\text{SF}_5^+$ от расстояния между зоной облучения частиц и срезом сопла при их возбуждении на разных линиях (частотах) лазера. Кривая 1: линия 10P(16) ($947,74 \text{ см}^{-1}$), мощность лазера 4,1 Вт. Кривая 2: линия 10P(34) ($931,00 \text{ см}^{-1}$), мощность лазера 5,8 Вт. (б) Зависимости нормированных ионных сигналов $^{34}\text{SF}_6\text{SF}_5^+$ и $^{32}\text{SF}_6\text{SF}_5^+$ от расстояния между зоной облучения частиц и срезом сопла при их возбуждении на линии 10P(34) лазера. Мощность лазера 5,8 Вт. Над соплом использовалась смесь газов SF_6/Ar при соотношении давлений 1/200 и суммарном давлении 2 атм. Длительность импульса сопла 1,2 мс [41].

947,74 см⁻¹) и 10P(34) (частота 931,00 см⁻¹). Первая линия находится в хорошем резонансе с молекулами ³²SF₆ [60], вторая — с молекулами ³⁴SF₆ [61]. Виден сильно различающийся характер поведения измеренных кривых. В первом случае при положении лазерного пучка вблизи среза сопла (там, где ещё и возможно воздействие лазером на свободные молекулы) происходит практически полное подавление димерного сигнала ³²SF₆³²SF₅⁺.

По мере удаления лазерного пучка от среза сопла величина этого сигнала восстанавливается почти до исходного уровня (экспериментальные точки — две серии независимых измерений). Наиболее сильное уменьшение кластерного сигнала наблюдается при резонансном возбуждении молекул у границы среза сопла, где молекулы ещё свободны (кластеры ещё не сформировались). При удалении от сопла начинается конденсация молекул, спектр образующихся частиц выходит из резонанса с лазерным излучением и димерный сигнал восстанавливается. Димеры (SF₆)₂ практически не поглощают ИК-излучение лазера на линии 10P(16). Аналогичный характер зависимости ионного сигнала от расстояния между зоной облучения частиц и соплом при возбуждении на линии 10P(16) наблюдался и для других ионных продуктов: ArSF₅⁺ и SF₅⁺ [41].

Другая картина наблюдается при возбуждении частиц на линии 10P(34), когда имеет место резонанс лазерного излучения с молекулами ³⁴SF₆ [61]. Однако возбуждение этого изотопного компонента в условиях данных экспериментов из-за селективности процесса практически не должно сказываться на сигнале ³²SF₆³²SF₅⁺ при возбуждении у среза сопла, что и имеет место. В то же время линия 10P(34) попадает в полосу поглощения димера ³²SF₆³²SF₆ [63]. Поэтому уменьшение соответствующего ионного сигнала объясняется диссоциацией димеров, которые всё в большем количестве образуются по мере удаления области возбуждения частиц от сопла. Выход сигнала ³²SF₆³²SF₅⁺ на насыщение связан, вероятно, с недостаточной мощностью лазерного излучения, а также с вкладом в него от кластеров большего размера.

Зависимость от расстояния между зоной облучения частиц и соплом для ионного сигнала с другой изотопной модификацией, а именно ³⁴SF₆³²SF₅⁺, при облучении на линии 10P(34) существенно отличается от зависимости для иона ³²SF₆³²SF₅⁺. Это отчётливо демонстрирует рис. 4б (ср. верхнюю и нижнюю кривые). В этом случае лазерным излучением возбуждаются молекулы ³⁴SF₆ и, соответственно, при облучении частиц у среза сопла подавляется образование димеров ³⁴SF₆³²SF₆.

Существенно, что характерный пространственный размер "провала" (рис. 4а) составляет для всех продуктов около 0,4–0,5 мм, что примерно равно диаметру лазерного пучка. Таким образом, длина области, в которой реализуется наиболее эффективное подавление кластеризации молекул, составляет не более 2–3 калибров сопла.

5.1.3. Зависимость степени подавления кластеризации молекул от мощности лазера. Исследование зависимости эффективности кластеризации молекул SF₆ от мощности лазерного излучения проводилось на основе измерений ионных сигналов кластерных фрагментов ArSF₅⁺, SF₅⁺ и SF₆SF₅⁺. Результаты для кластерных ионов ArSF₅⁺ и SF₅⁺ приведены на рис. 5а.

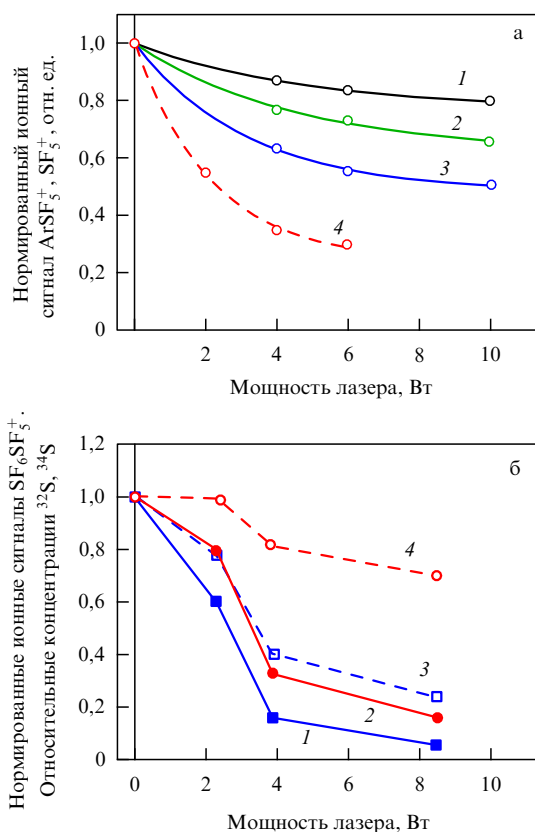


Рис. 5. (а) Зависимости нормированных ионных сигналов SF₅⁺ (кривые 1–3) и ArSF₅⁺ (кривая 4) от мощности при возбуждении частиц на линии 10P(16) (947,74 см⁻¹) лазера. Кружки — экспериментальные точки, гладкие кривые — аппроксимация (см. текст). Ионный сигнал SF₅⁺ измерялся на различных расстояниях от сопла: кривая 1 — на расстоянии 0 мм (лазерный пучок частично касался сопла), кривая 2 — на расстоянии 0,25 мм, кривая 3 — на расстоянии 0,5 мм. (б) Зависимости нормированного ионного сигнала SF₆SF₅⁺ и относительных концентраций изотопов серы ³²S и ³⁴S от мощности лазера. Кривая 1 — ионный сигнал ³²SF₆³²SF₅⁺, кривая 2 — ионный сигнал ³⁴SF₆³²SF₅⁺. Кривые 3 и 4 — относительные концентрации изотопов серы ³²S и ³⁴S соответственно. Линия генерации лазера 10P(16). Над соплом смесь газов SF₆/Ar при соотношении давлений 1/200 и суммарном давлении 2 атм. Длительность импульса сопла 1,2 мс [41].

Измерения величины ионного сигнала SF₅⁺ проводились в случае облучения частиц на трёх различных расстояниях от сопла. Наблюдается практически экспоненциальное уменьшение сигнала SF₅⁺ с последующим выходом на насыщение. Сплошные линии на рис. 5а — результат аппроксимации экспериментальных данных функцией вида $f(W) = C_1 + (1 - C_1) \exp(-W/W_0)$, где W — мощность лазера, C_1 и W_0 — подгоночные параметры. Причём наибольшее падение сигнала имеет место при наименьшем расстоянии лазерного пучка от сопла. Аналогичное поведение, только с более сильным падением сигнала, наблюдается и для иона ArSF₅⁺. Примечательным является выход ионных сигналов на насыщение. Однозначно объяснить такое поведение кривых для сигнала ArSF₅⁺ затруднительно, поскольку неизвестен первичный источник этих ионов. Вероятно, имеет место вклад в этот ионный сигнал от ионизации смешанных кластеров разного размера.

Более определённо можно объяснить аналогичную зависимость для ионов SF₆SF₅⁺, приведённую на рис. 5б.

Основной вклад в этот сигнал при использовании сильно разбавленного газа SF_6 в аргоне даёт ионизация димеров $(SF_6)_2$, поскольку вероятность формирования больших кластеров в этих условиях мала [78]. На рисунке 5б отдельно приведены зависимости ионных сигналов $^{32}SF_6^{32}SF_5^+$ и $^{34}SF_6^{32}SF_5^+$ от мощности возбуждающего частицы ИК-излучения. Видно, что в этом случае при достаточной мощности излучения возможно практически полное подавление сигнала $^{32}SF_6^{32}SF_5^+$ и несколько меньшее подавление сигнала $^{34}SF_6^{32}SF_5^+$.

Наблюдаемая разница в поведении зависимостей различных кластерных ионных сигналов от мощности лазерного излучения наглядно демонстрирует изотопическую селективность процесса подавления кластеризации молекул. Так, из приведённых данных для относительных концентраций изотопов в димерах следует, что значение селективности при мощности лазера 4 Вт составляет $\alpha(^{32}S/^{34}S) \approx 3,5$.

5.1.4. Подавление кластеризации молекул SF_6 между собой. Важной характеристикой изучаемого процесса является зависимость селективности подавления кластеризации молекул SF_6 от мощности возбуждающего частицы лазерного излучения. Характерные зависимости параметра α от мощности излучения CO_2 -лазера, измеренные по ионным сигналам $SF_6SF_5^+$ и SF_5^+ , при возбуждении частиц на линии 10P(16) лазера, когда реализуется преимущественное подавление кластеризации молекул $^{32}SF_6$, приведены на рис. 6а. Несмотря на сравнительно небольшое число экспериментальных точек, на рис. 6а отчётливо видно, что селективность сильно уменьшается с возрастанием мощности возбуждающего лазерного излучения. Отметим, что при сравнительно низкой мощности лазерного излучения, ≈ 2 Вт, получена довольно большая селективность, $\alpha \approx 20$ [41].

В работе [41] была измерена также зависимость селективности подавления кластеризации молекул SF_6 от расстояния зоны облучения частиц от среза сопла при различных значениях мощности излучения. Результаты измерения для иона SF_5^+ приведены на рис. 6б. Видно, что при всех значениях мощности возбуждающего излучения селективность снижается с увеличением расстояния зоны облучения от сопла. Близкая по характеру зависимость селективности от расстояния, приведённая на рис. 7, наблюдается и для иона димера $SF_6SF_5^+$.

Более того, при довольно большом удалении от сопла, когда излучение попадает в область, где уже в основном преобладают кластеры, происходит изменение величины селективности на $\alpha < 1$ (см. рис. 7). Это, вероятно, связано с селективной диссоциацией кластеров, содержащих молекулу $^{34}SF_6$. Действительно, видно, что сигнал $^{32}SF_6^{32}SF_5^+$ восстановился в этой области полностью, в то же время наблюдается незначительное падение сигнала $^{34}SF_6^{32}SF_5^+$. Это и определяет изменение величины селективности. Отметим, что согласно теоретическим расчётам [63] вблизи частоты линии 10P(16) лазера находится один из пиков поглощения димера $^{32}SF_6^{34}SF_6$.

5.2. Селективное подавление кластеризации молекул SF_6 с атомами аргона

Селективность подавления кластеризации молекул SF_6 с атомами аргона исследовалась [41] на примере смешанных кластеров $(SF_6)_mAr_n$. Измерения проводились по

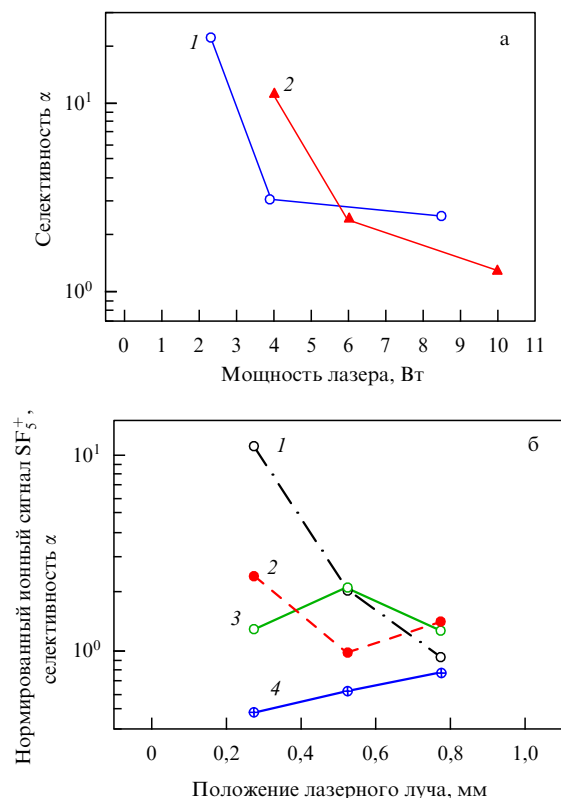


Рис. 6. (а) Зависимости селективности подавления кластеризации молекул SF_6 от мощности лазера, измеренные по ионным кластерным сигналам $SF_6SF_5^+$ (кривая 1) и SF_5^+ (кривая 2). Линия генерации лазера 10P(16). Над соплом использовалась смесь газов SF_6/Ar при соотношении давлений 1/200 и суммарном давлении 2 атм. Длительность импульса сопла 1,2 мс [41]. (б) Зависимости селективности подавления кластеризации молекул SF_6 от расстояния между зоной облучения частиц и срезом сопла, измеренные по ионным кластерным сигналам SF_5^+ . Кривые 1, 2 и 3 получены при мощности лазера соответственно 4, 6 и 10 Вт. Кривая 4 — нормированный ионный сигнал SF_5^+ . Линия генерации лазера и условия расширения газа такие же, как в случае рис. 6а [41].

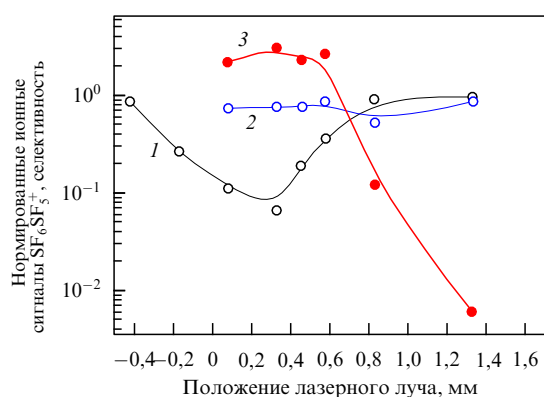


Рис. 7. Зависимость селективности подавления кластеризации молекул SF_6 (кривая 3) от расстояния между зоной облучения частиц и срезом сопла, измеренная по ионным сигналам $SF_6SF_5^+$. Кривые 1 и 2 — соответственно ионные сигналы $^{32}SF_6^{32}SF_5^+$ и $^{34}SF_6^{32}SF_5^+$. Лазер настроен на линию 10P(16), мощность лазера 6 Вт. Над соплом использовалась смесь газов SF_6/Ar при соотношении давлений 1/200 и суммарном давлении 2,4 атм. Длительность импульса сопла 0,3 мс [41].

ионным пикам SF_5Ar^+ . Использовалась смесь SF_6/Ar при соотношении давлений 1/200 и суммарном давлении

Таблица 1. Некоторые результаты по селективному подавлению кластеризации молекул SF₆ между собой, а также с атомами аргона (выделенная строка) при газодинамическом расширении смеси SF₆/Ar при различных условиях эксперимента. Облучение частиц проводилось на линии 10P(16) лазера (частота 947,74 см⁻¹). Суммарное давление газа над соплом 2 атм [41]

Состав газа над соплом	Мощность лазера, Вт	Селективность подавления кластеризации молекул SF ₆ между собой $\alpha(^{32}\text{S}/^{34}\text{S})$	Селективность подавления кластеризации молекул SF ₆ с атомами аргона $\alpha(^{32}\text{S}/^{34}\text{S})$	Длительность импульса сопла, мс	Расстояние x от зоны облучения частиц до сопла, мм
SF ₆ /Ar = 1/200	4	≈ 3,5		1,2	0,5
SF ₆ /Ar = 1/200	2	≈ 20		1,2	0,25
SF ₆ /Ar/CH ₄ = 1/195/4	4	≥ 15		1,2	0,1
SF₆/Ar = 1/200	7,2		≥ 25–30	1,6	1,25

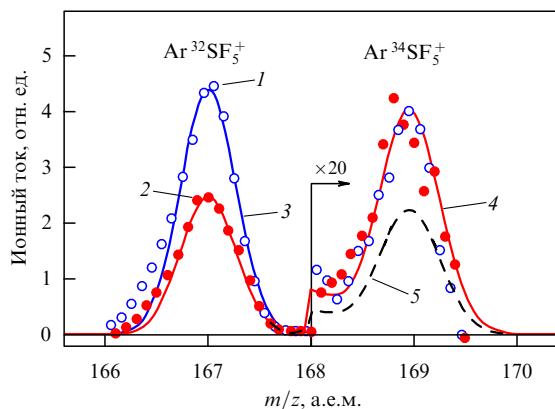


Рис. 8. Ионные пики $\text{Ar}^{32}\text{SF}_5^+$ и $\text{Ar}^{34}\text{SF}_5^+$: первоначальный сигнал (кривая 1) без ИК-облучения частиц и после ИК-облучения на линии 10P(16) (кривая 2). Гладкие кривые 3, 4 и 5 — модельные сигналы для ионов ArSF_5^+ , содержащих изотопы серы ^{32}S , ^{33}S и ^{34}S с величинами относительных концентраций $q(^{32}\text{S}, ^{33}\text{S}, ^{34}\text{S})$, равными (1, 1, 1), (0,56, 1, 1) и (0,56, 0,56, 0,56) ((1, 1, 1) означает естественное изотопное соотношение). Лазер настроен на линию 10P(16), мощность лазера 7,2 Вт. Над соплом использовалась смесь газов SF₆/Ar при соотношении давлений 1/200 и суммарном давлении 2 атм. Длительность импульса сопла 1,6 мс [41].

газа над соплом 2 атм. Облучение струи проводилось на линии 10P(16) лазера (947,74 см⁻¹) на расстоянии 1,25 мм от сопла. Указанная линия генерации лазера находится в резонансе с молекулами $^{32}\text{SF}_6$ [60]. Полученные результаты приведены на рис. 8. Показаны величины ионных сигналов $^{32}\text{SF}_5\text{Ar}^+$ и $^{34}\text{SF}_5\text{Ar}^+$ без облучения струи и при её облучении лазером. Кривыми 4 и 5 на рис. 8 показаны величины сигналов, вычисленные с учётом (указанных в скобках) нормированных на природное содержание соотношений между изотопами серы.

Как видно на рис. 8, наилучшее согласие результатов эксперимента с вычисленным соотношением изотопов наблюдается для $q = (0,56, 1, 1)$, т.е. когда уменьшения пика $^{34}\text{SF}_5\text{Ar}^+$ вообще не происходит, что формально соответствует "бесконечной" селективности. Таким образом, в рассматриваемой работе [41] при управлении кластеризацией молекул SF₆ с атомами аргона наблюдалась весьма высокая селективность $\alpha(^{32}\text{SF}_6/^34\text{SF}_6) \geq 25-30$ (см. также табл. 1).

5.3. Результаты исследований с другими газами-носителями

Одним из важных следствий, вытекающих из полученных результатов с использованием смеси SF₆/Ar, является то, что пространственная область, в которой возможно селективное подавление кластеризации молекул, весьма мала — она составляет не более 2–3 калибров сопла. При использовании других газов-носителей можно изменить скорость релаксации расширяющегося

газа, а также его теплоёмкость, если использовать для этого молекулярные газы. В результате за счёт изменения состава и давления газа над соплом можно, в принципе, "регулировать" теплоёмкость и скорость релаксации газовой системы. Это может повлиять как на протяжённость области охлаждения и последующей конденсации молекул, так и на параметры самого процесса лазерного подавления кластеризации.

В работе [41] были проведены эксперименты с использованием в качестве газов-носителей гелия, криптона, метана, а также их смесей с аргоном. Выбор метана обусловлен его повышенной теплоёмкостью за счёт наличия у него колебательных и вращательных степеней свободы. Кроме того, известно, что его небольшую добавку в благородные газы использовали для подавления образования кластеров в экспериментах с UF₆ [79]. Во всех этих экспериментах [41] степень разбавления SF₆ по отношению к прочим компонентам смесей оставалась на том же уровне (≈ 1/200), на котором проводились эксперименты с газом-носителем аргоном.

Следует отметить, что для других газов-носителей сколько-нибудь заметного увеличения селективности процесса по сравнению с аргоном не наблюдалось [41]. Один из наиболее близких по этому параметру результатов был получен со смесью SF₆/Ar/CH₄ = 1/195/4 (рис. 9а) (см. также табл. 1). Зависимости сигналов $^{32}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$ и $^{34}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$ от расстояния между зоной облучения частиц и соплом аналогичны таковым, полученным ранее для газа-носителя аргона. Похожим образом ведёт себя и зависимость селективности от расстояния (рис. 9б). Когда область облучения находится на расстоянии 0,5 мм от сопла, селективность равна единице. При меньших расстояниях она больше единицы, а при больших расстояниях — меньше единицы.

Вместе с тем установлено [41], что изменение состава газа-носителя влияет на состав ионных продуктов в масс-спектре, а также на эффективность образования кластеров SF₆. Что касается протяжённости области, в которой возможно селективное управление процессом кластеризации, то она оказалась примерно одинаковой (с точностью до ошибок измерений) для всех использованных смесей. Небольшое увеличение этой области наблюдалось лишь при сильном разбавлении исследуемого газа SF₆ метаном, в частности, для смеси SF₆/Ar/CH₄ = 1/50/150, что, вероятно, связано с повышением теплоёмкости газовой системы и, как следствие, увеличением времени её релаксации и охлаждения.

5.4. Некоторые оценки и выводы

Сделаем некоторые оценки, которые позволят лучше понять связь между параметрами изученного процесса [41]. В этих оценках мы будем исходить из данных о ширине и форме спектров ИК-поглощения изотопоме-

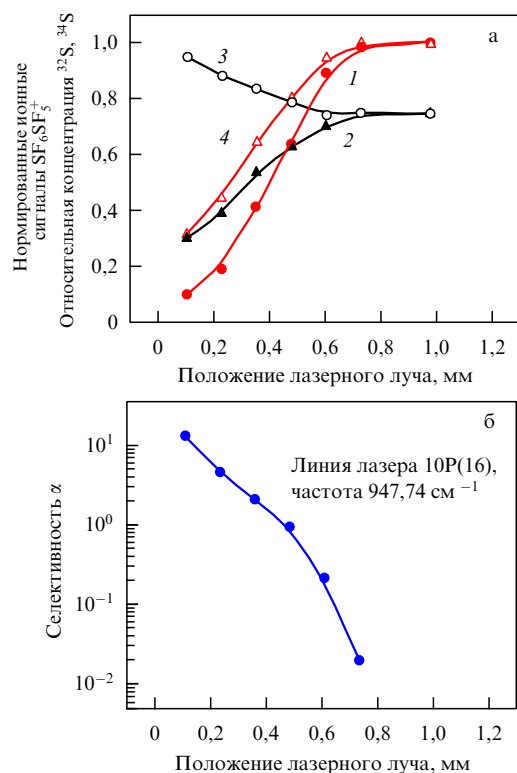


Рис. 9. (а) Зависимости нормированных ионных сигналов $^{32}\text{SF}_6\text{SF}_5^+$ и $^{34}\text{SF}_6\text{SF}_5^+$ (кривые 1 и 2 соответственно) и относительных концентраций изотопов серы ^{34}S и ^{32}S (кривые 3 и 4) от расстояния между зоной облучения частиц и срезом сопла в случае использования над соплом смеси $\text{SF}_6/\text{Ar}/\text{CH}_4 = 1/195/4$. (б) Величины селективности подавления кластеризации молекул. Лазер настроен на линию 10P(16), мощность лазера 4 Вт. Над соплом использовалась смесь газов $\text{SF}_6/\text{Ar}/\text{CH}_4$ при соотношении давлений $1/195/4$ и суммарном давлении 2 атм. Длительность импульса сопла 1,2 мс [41].

ров SF_6 при низкой (около 50 К) температуре [80] и небольшой ($\leq 100\text{--}150$ МГц) ширине спектра излучения CO_2 -лазера. Учитывая это, можно утверждать, что оптическая селективность возбуждения молекул $^{32}\text{SF}_6$ относительно молекул $^{34}\text{SF}_6$ на частоте $947,74\text{ см}^{-1}$ (на линии 10P(16) лазера) составляет $\alpha_{\text{exc}}(^{32}\text{S}/^{34}\text{S}) > 10^2$. Полученные в работе [41] селективности процесса подавления кластеризации молекул значительно меньше указанной величины.

Причинами уменьшения селективности, по нашему мнению, являются следующие факторы. Во-первых, из-за высокой концентрации молекул в зоне возбуждения может происходить эффективный колебательный обмен энергией между молекулами $^{32}\text{SF}_6$ и $^{34}\text{SF}_6$. Вероятно, это основной фактор потери селективности в процессе управления кластеризацией молекул. Во-вторых, в зоне возбуждения молекул вблизи выхода из сопла струя ещё не является достаточно холодной, поэтому температура частиц, вероятно, значительно выше 50 К и, следовательно, оптическая селективность возбуждения частиц меньше указанной величины. Кроме того, из-за довольно большого размера лазерного пятна ($\approx 0,5$ мм в диаметре) область облучения частиц значительно превышает область локализации максимальной селективности возбуждения молекул в плане как их концентрации, так и температуры. В быстро расширяющейся в пространстве и во времени струе эти параметры сильно изменяются даже в пределах самой области облучения.

Приведённые результаты чётко демонстрируют возможность селективного управления кластеризацией молекул с помощью ИК-лазеров. В то же время существует большое число неизвестных и/или неизученных характеристик и параметров рассматриваемого метода. К ним, в частности, относятся: концентрация и температура газа в струе, скорость обмена колебательной энергией между изотомерами SF_6 , эволюция этих параметров вдоль оси распространения струи. Для получения более высоких значений селективности процесса управления кластеризацией молекул SF_6 как между собой, так и с атомами аргона необходим учёт всех указанных факторов.

В результате проведённых исследований измерены основные параметры процесса изотопно-селективного подавления кластеризации молекул SF_6 , разбавленных в Ar [41]. Показано, что в случае использования смеси молекулярного газа SF_6 с газом-носителем аргоном при соотношении давлений $\text{SF}_6/\text{Ar} \leq 1/200$ и суммарном давлении газа над соплом в диапазоне $p_{\Sigma} \approx 1,8\text{--}4$ атм можно наблюдать селективное подавление кластеризации молекул SF_6 как между собой, так и с атомами аргона.

Получены зависимости степени и селективности подавления кластеризации молекул SF_6 от состава и давления газа над соплом, а также от мощности и частоты возбуждающего лазерного излучения. Показано, что с ростом интенсивности излучения степень подавления кластеризации возрастает, а селективность снижается. Установлено, что при резонансном возбуждении молекул $^{32}\text{SF}_6$ (на линии 10P(16) лазера) подавляется образование димеров $^{32}\text{SF}_6\text{SF}_6$, а при возбуждении молекул $^{34}\text{SF}_6$ (на линии 10P(34)) подавляется образование димеров $^{34}\text{SF}_6\text{SF}_6$.

Измерены зависимости степени подавления кластеризации и селективности от расстояния зоны облучения частиц от среза сопла. Показано, что наиболее высокие значения эффективности и селективности процесса подавления кластеризации молекул наблюдаются при облучении частиц вблизи среза сопла. При удалении лазерного пучка от сопла степень подавления кластеризации и селективность резко уменьшаются, и при переходе в область развитой кластеризации наблюдается ИК-диссоциация кластеров.

Установлено, что при управлении процессом кластеризации молекул SF_6 в смеси с газом-носителем аргоном можно реализовать сравнительно высокие коэффициенты обогащения и селективности. Так, в случае использования смеси SF_6/Ar при соотношении давлений $1/200$ получена селективность подавления кластеризации молекул $^{32}\text{SF}_6$ по отношению к молекулам $^{34}\text{SF}_6$ $\alpha(^{32}\text{S}/^{34}\text{S}) \geq 10\text{--}20$ в условиях облучения струи на линии 10P(16) лазера (на частоте $947,74\text{ см}^{-1}$). Найденные условия, при которых реализуются оптимальные значения эффективности и селективности подавления кластеризации молекул.

Показано, что при управлении процессом кластеризации молекул SF_6 с атомами аргона можно реализовать ещё большие значения селективности, чем при кластеризации молекул SF_6 между собой. Так, при использовании смеси $\text{SF}_6/\text{Ar} = 1/200$ и в условиях облучения струи на линии 10P(16) лазера селективность подавления кластеризации молекул $^{32}\text{SF}_6$ по отношению к молекулам $^{34}\text{SF}_6$ составляет $\alpha(^{32}\text{S}/^{34}\text{S}) \geq 25\text{--}30$. Приведённые в работе [41] величины селективностей значительно (в 5–10 раз) больше селективностей, полученных с молекулой SF_6 в

работах [32–36]. Определён размер пространственной области, где реализуется селективность подавления кластеризации молекул. В условиях рассмотренных экспериментов (при выходных калибрах сопла 0,25 и 0,16 мм) протяжённость этой области не превышает 2–3 калибров сопла.

6. Селективное по изотопам брома подавление кластеризации молекул CF_3Br

6.1. Селективное подавление кластеризации молекул CF_3Br между собой

6.1.1. Результаты первых экспериментов. Применительно к разделению изотопов в работе [37] исследовалось управление процессом кластеризации молекул CF_3I в результате резонансного колебательного возбуждения молекул и кластеров ИК-излучением непрерывного CO_2 -лазера при газодинамическом расширении смеси молекулярного газа CF_3I с газами-носителями аргоном и ксеноном. Показано, что использованный метод управления процессом образования кластеров в молекулярных пучках можно применить для разделения изотопов.

Первые исследования по подавлению кластеризации молекул CF_3Br между собой были выполнены в работе [38]. Детектирование молекулярно-кластерного пучка проводилось времяпролётным масс-спектрометром с лазерной УФ-ионизацией частиц. Импульсное сопло имело диаметр отверстия 0,22 мм. Длительность импульса открывания сопла составляла ≈ 400 мкс (по полувысоте), давление газа над соплом изменялось в диапазоне 1,5–5 атм. В работе [38] изучен процесс кластеризации молекул CF_3Br в условиях эксперимента, определены параметры газа над соплом (составы и давления), при которых происходит интенсивная кластеризация молекул. Установлено, что в случае использования газа CF_3Br без носителя при давлениях над соплом менее 4 атм молекулярные кластеры в пучке практически не формируются. При использовании газа CF_3Br с аргоном при соотношении давлений $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar} = 1/N$, где $N \geq 3$, и суммарном давлении над соплом более 1,5 атм происходит эффективное формирование кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m$ в струе, и в ней практически отсутствуют свободные (некластеризованные) молекулы CF_3Br .

Ионизация кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m$ лазерным УФ-излучением осуществлялась на нерезонансной для свободных молекул CF_3Br длине волны излучения ($\lambda_{\text{UV}} = 233,02$ нм), что позволяло детектировать кластеры в пучке по ионным сигналам атомов брома $^{79}\text{Br}^+$ и $^{81}\text{Br}^+$. Свободные молекулы CF_3Br на этой длине волны практически не подвергаются ионизации. Селективное воздействие излучения CO_2 -лазера на кластерный пучок также исследовалось на основе измерений ионных сигналов $^{79}\text{Br}^+$ и $^{81}\text{Br}^+$.

Показано [38], что при условии резонансного колебательного возбуждения газодинамически охлаждённых молекул CF_3Br на выходе из сопла можно реализовать изотопно-селективное по отношению к изотопам брома подавление кластеризации молекул. В случае использования смесей $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ при соотношении давлений 1/3 и 1/15 получены коэффициенты обогащения изотопами брома соответственно $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}) \approx 1,05 \pm 0,005$ и $K_{\text{enr}}(^{81}\text{Br}) \approx 1,06 \pm 0,007$ в условиях облучения струи на линии 9R(30) лазера ($1084,635$ см $^{-1}$).

6.1.2. Условия проведения комплексных исследований.

Более детальные исследования по подавлению кластеризации молекул CF_3Br между собой при резонансном возбуждении излучением непрерывного CO_2 -лазера были выполнены в работе [39]. В ней для детектирования молекул и кластеров в пучке использовался квадрупольный масс-спектрометр. Диаметр выходного отверстия импульсного сопла составлял 0,22 мм, длительность импульса открывания сопла в зависимости от состава и давления газа над соплом была от 400 до 600 мкс (на полувысоте), давление газа над соплом изменялось в диапазоне 1,5–3,0 атм. Расстояние от сопла до масс-спектрометра составляло 250 мм.

С учётом данных об условиях формирования кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m$ и наблюдения селективности подавления кластеризации молекул CF_3Br , полученных в работе [38], в последующей работе [39] исследования проводились со смесями газов при соотношении давлений $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar} = 1/N$, где $N = 10, 30, 100$ и 200 . Использовались также преимущества квадрупольного масс-спектрометра для детектирования кластерных ионных сигналов. В экспериментах измерялись и анализировались ионные сигналы кластерных фрагментов Br_2^+ ($m/z = 158, 160, 162$ а.е.м.), CF_3Br_2^+ ($m/z = 227, 229, 231$ а.е.м.) и $(\text{CF}_3\text{Br})_2^+$ ($m/z = 296, 298, 300$ а.е.м.) как без облучения струи, так и при её облучении ИК-лазером. Из этих измерений определялись коэффициенты обогащения (или обеднения) в кластерном пучке выбранными изотопами брома, а также степени истощения (обеднения) пучка кластерами в результате облучения струи лазером.

Типичные масс-спектры молекулярных (кластерных) пучков, полученных с газом CF_3Br без носителя, когда в пучке нет кластеров, а также с газом-носителем аргоном, когда пучок в основном состоит из кластеров, приведены соответственно на рис. 10а, б. Видно, что в случае использования CF_3Br без носителя при давлениях газа над соплом $p_0 \leq 4$ атм кластеры в пучке практически не формируются (в масс-спектре нет характерных для кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m$ ионных пиков Br_2^+ , а также других ионных пиков больших кластерных фрагментов). В случае использования CF_3Br с газом-носителем аргоном в масс-спектре наблюдаются пики молекулярного иона Br_2^+ , ионные пики кластерных фрагментов CF_3Br_2^+ , димеров $(\text{CF}_3\text{Br})_2^+$, а также ионные пики кластеров аргона и смешанных кластеров: Ar_2^+ , Ar_3^+ и BrAr^+ . Отметим, что при использовании CF_3Br без газа-носителя ионные сигналы фрагментов CF_3^+ , CF^+ и C^+ в масс-спектре значительно меньше ионных сигналов Br^+ (рис. 10а). В то же время при использовании CF_3Br с аргоном (когда вероятность кластеризации молекул из-за более сильного охлаждения газа велика) ионные пики фрагментов CF_3^+ , CF^+ и C^+ сопоставимы с пиками атомарного брома Br^+ (рис. 10б). Это подтверждает тот факт, что при расширении CF_3Br с газом-носителем аргоном имеет место кластеризация молекул [38]. На основе измерений интегральных сигналов указанных выше кластерных ионов без облучения и при облучении струи лазером в работе [39] были получены величины коэффициентов обогащения (обеднения) в пучках изотопами брома, а также степени истощения (обеднения) пучков кластерами.

6.1.3. Результаты и их анализ. Воздействие ИК-излучения на молекулярный кластерный пучок показано на

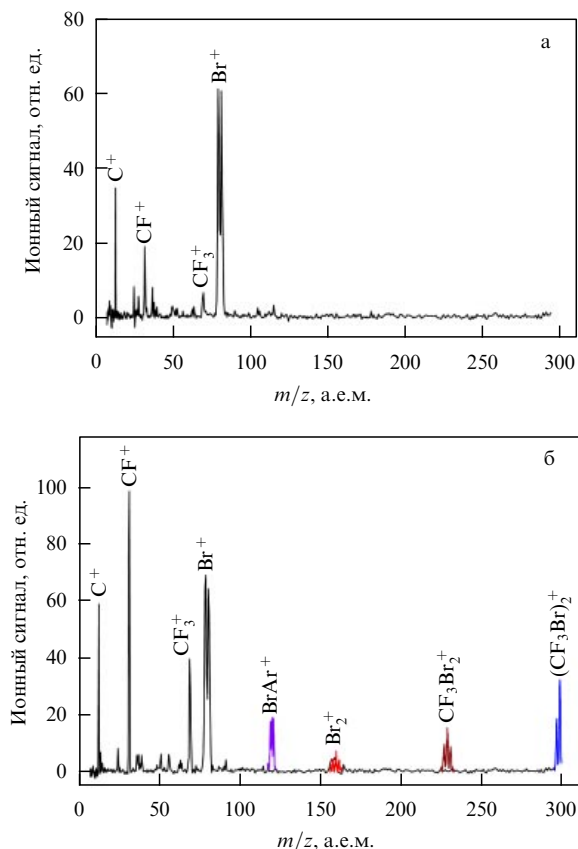


Рис. 10. (а) Ионный масс-спектр молекул CF_3Br в пучке без газ-носителя. Давление газа над соплом 4 атм. (б) Ионный масс-спектр смеси газов $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ при соотношении давлений $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar} = 1/30$ и $1/100$ (в области $m/z = 119-121$ а.е.м.). Суммарное давление газа над соплом 1,5 атм [39, 40].

рис. 11а, б в случае использования смесей $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ при соотношении давлений $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar} = 1/10$ и $1/30$ соответственно. Полное давление газа над соплом в обоих случаях составляло 1,5 атм. Выходящие из сопла частицы струи облучались сфокусированным излучением непрерывного CO_2 -лазера на частоте $1084,635 \text{ см}^{-1}$ (линия 9R(30)) на различных расстояниях x от среза сопла. Указанная частота генерации лазера близка к частотам колебаний ν_1 молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ ($1084,77 \text{ см}^{-1}$) и молекул $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$ ($1084,52 \text{ см}^{-1}$) [65]. Она находится между Q-ветвями спектров ИК-поглощения указанных молекул и при низких температурах газа в струе, когда Q-ветви хорошо разрешены (рис. 12), попадает в длинноволновый край Q-ветви молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ (отстройка примерно $0,134 \text{ см}^{-1}$) [65]. Для каждого конкретного положения точки x , в которой облучались частицы струи, прописывались масс-спектры ионных сигналов $^{79}\text{Br}_2^+$, $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$ и $^{81}\text{Br}_2^+$, а также масс-спектры других указанных выше ионных кластерных фрагментов без облучения струи и при её облучении.

Величина $S(x)/S_0$ на рис. 11а, б отражает изменение числа атомов брома ^{79}Br в кластерном пучке (нормированное на начальное значение параметра $S(x)$ в необлучённом пучке S_0) в результате облучения струи лазером в зависимости от расстояния между зоной облучения частиц и срезом сопла. Величина $S(x)/S_0$ представляет собой, по сути, коэффициент обеднения кластерного пучка изотопом ^{79}Br . Заметим, что в случае неселектив-

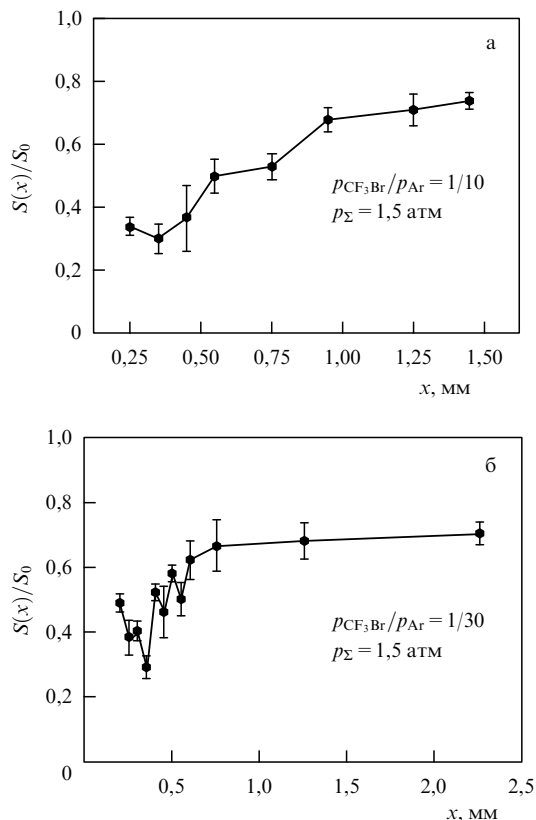


Рис. 11. Зависимости нормированных ионных сигналов Br_2^+ (а) и $(\text{CF}_3\text{Br})_2^+$ (б) от расстояния между зоной облучения струи и срезом сопла в случае облучения смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ при соотношении давлений $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar} = 1/10$ (а) и $1/30$ (б). Суммарное давление газа над соплом 1,5 атм в обоих случаях. Мощность CO_2 -лазера 5 Вт (а) и 5,1 Вт (б) [39].

ного подавления кластеризации молекул CF_3Br такая же величина $S(x)/S_0$ наблюдалась [39] и для атомов ^{81}Br . В случае рис. 11а измерения проводились по кластерному ионному сигналу Br_2^+ ($m/z = 158, 160, 162$ а.е.м.), а в случае рис. 11б — по ионному сигналу димера $(\text{CF}_3\text{Br})_2^+$ ($m/z = 296, 298, 300$ а.е.м.). Величина $S(x)/S_0$ определялась с учётом биномиального распределения изотопов брома в указанных кластерных фрагментах с использованием соотношения

$$\frac{S(x)}{S_0} = \frac{(2I_{158} + I_{160})(\text{laser on})}{(2I_{158} + I_{160})(\text{laser off})}, \quad (6.1)$$

где I_{158} и I_{160} — интенсивности ионных сигналов соответственно $^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}^+$ и $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$.

При облучении струи сразу на выходе из сопла в точке $x = 0$ (при этом лазерный пучок касается сопла) молекулы ещё не охладели и их концентрация велика, следовательно, имеет место большое число столкновений. Поэтому, хотя излучение CO_2 -лазера и возбуждает здесь в основном молекулы $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$, но вследствие указанных выше причин энергия возбуждения передаётся также молекулам $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$. В результате все молекулы CF_3Br , а также атомы газа-носителя сильно нагреваются. При этом процесс формирования кластеров значительно подавляется. Ионные пики кластерных фрагментов $^{79}\text{Br}_2^+$, $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$ и $^{81}\text{Br}_2^+$ в масс-спектре пучка сильно уменьшаются (рис. 11а, б).

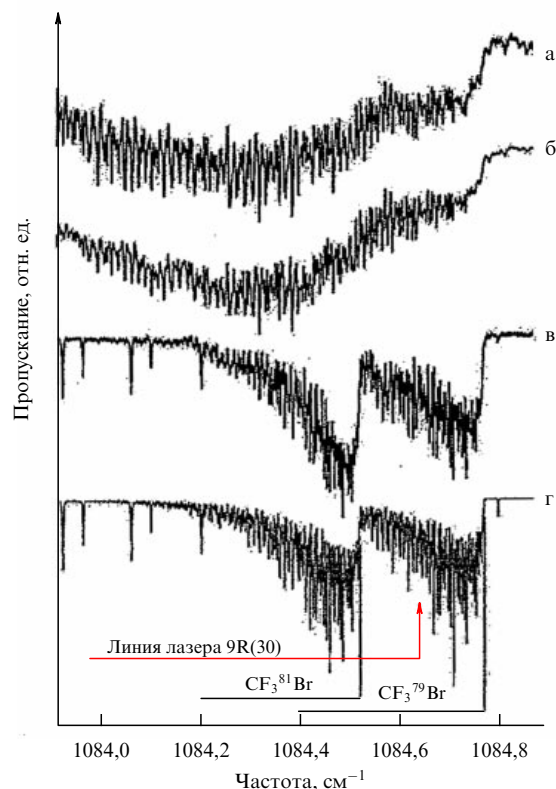


Рис. 12. Спектры Q-ветви основного колебания ν_1 молекул CF_3Br . Экспериментальный спектр при комнатной температуре газа в кювете (а), при температуре газа 200 К (б), охлаждённого газа в свободной струе (усреднён по 32 сканированиям) (в). (г) Расчётный спектр ($T = 50$ К, ширина на полувысоте $0,002 \text{ см}^{-1}$) [53].

По мере удаления области облучения струи от сопла на расстояния $0,25 \leq x \leq 0,75$ мм, где происходит охлаждение молекул и формирование кластеров, возможно селективное подавление кластеризации, поскольку концентрация молекул в этом случае мала. Избирательность ИК-излучения на линии 9R(30) к изотопомерам CF_3Br , которые содержатся в образовавшихся кластерах, практически отсутствует из-за наложения спектров ИК-поглощения изотопомеров $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ и $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$, находящихся в кластерной "упаковке", и большой ширины спектра ИК-поглощения кластеров [81, 82]. Таким образом, в этой зоне происходит подавление кластеризации молекул, в том числе селективное, и диссоциация небольших (зародышевых) кластеров [1, 37, 38]. При облучении струи лазером на расстояниях $x \geq 1,0$ мм происходит неселективная диссоциация образовавшихся кластеров [37, 38].

Из-за небольшой мощности лазера вероятность диссоциации (фрагментации) кластеров невелика. В результате амплитуды ионных пиков $^{79}\text{Br}_2^+$, $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$ и $^{81}\text{Br}_2^+$ при облучении струи уменьшаются (по сравнению с амплитудами в необлучённой струе) не слишком сильно — примерно на 25–30% (рис. 11а, б). Отметим, что с увеличением степени разбавления CF_3Br в аргоне область, в которой происходит максимальное подавление кластеризации молекул, сужается и смещается в сторону среза сопла. Это связано с ускорением процесса охлаждения молекул CF_3Br при газодинамическом расширении в результате более сильного разбавления в газе-носителе. При этом область, в которой возможно селективное

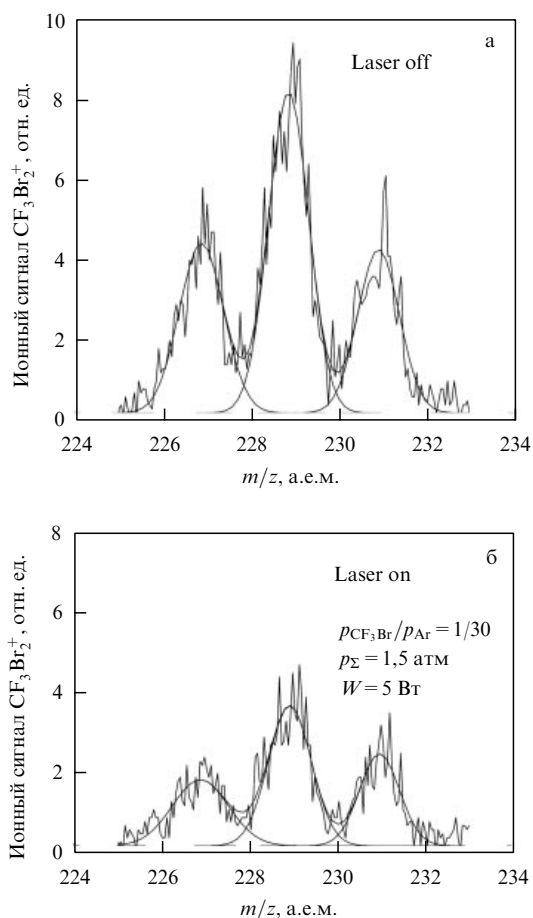


Рис. 13. Ионные сигналы CF_3Br_2^+ ($m/z = 227, 229, 231$ а.е.м.) без облучения струи (а) и при облучении струи лазером при мощности 5 Вт (б). Использовалась смесь $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ при соотношении давлений 1/30 и суммарном давлении газа над соплом 1,5 атм. Облучение струи проводилось на расстоянии $x = 0,35$ мм от сопла. Показана аппроксимация экспериментальных результатов гауссовыми кривыми [39].

управление кластеризацией молекул лазером, также сужается и смещается в сторону среза сопла.

Следовательно, селективное влияние ИК-излучения на кластеризацию одного из выбранных изотопомеров CF_3Br можно наблюдать только в узком диапазоне расстояний зоны облучения от сопла, где происходит охлаждение молекул и только начинают появляться кластеры. На рисунке 11а, б этот диапазон расстояний оценивается как $x = 0,25–0,75$ мм. Именно в этой области можно обнаружить селективное влияние ИК-излучения на образование кластеров и, как результат, более заметное уменьшение амплитуды ионного пика $^{79}\text{Br}_2^+$ по отношению к ионному пику $^{81}\text{Br}_2^+$.

На рисунке 13 показаны масс-спектры кластерных фрагментов CF_3Br_2^+ ($m/z = 227, 229, 231$ а.е.м.) без облучения струи (рис. 13а) и при её облучении CO_2 -лазером на линии 9R(30) (частота $1084,635 \text{ см}^{-1}$) при мощности излучения 5 Вт (рис. 13б). Приведённые спектры представляют собой результат усреднения по десяти сканированиям масс-спектров в указанном диапазоне массовых чисел с разрешением $0,05$ а.е.м. Облучение струи проводилось на расстоянии $x = 0,35$ мм от сопла. Излучение лазера на этой линии сильнее поглощается молекулами $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$. Видно, что при облучении струи

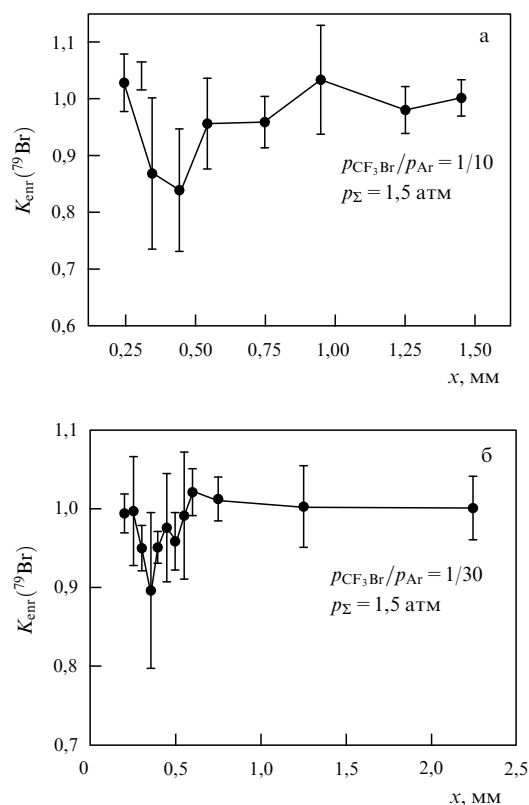


Рис. 14. Зависимости коэффициента обогащения $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br})$ от расстояния между зоной облучения струи и срезом сопла для смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ при соотношении давлений 1/10 (а) и 1/30 (б). Мощность CO_2 -лазера 5 Вт (а) и 5,1 Вт (б). Суммарное давление газа над соплом 1,5 атм в обоих случаях [39].

кластерный ионный сигнал $\text{CF}_3^{79}\text{Br}_2^+$ ($m/z = 227$ а.е.м.) уменьшается значительно сильнее, чем ионный сигнал $\text{CF}_3^{81}\text{Br}_2^+$ ($m/z = 231$ а.е.м.). Это подтверждает процесс селективного подавления кластеризации молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ при их резонансном возбуждении лазером на выходе из сопла. При этом происходит также, в соответствии с биномиальным распределением в интенсивностях пиков, более сильное уменьшение ионного сигнала $\text{CF}_3^{79,81}\text{Br}_2^+$ ($m/z = 229$ а.е.м.) по сравнению с ионным сигналом $\text{CF}_3^{81}\text{Br}_2^+$.

На рисунке 14 приведены результаты по определению коэффициента обогащения $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br})$ в случае использования смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ при соотношении давлений $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar} = 1/10$ (а) и $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar} = 1/30$ (б) и суммарном давлении газа над соплом 1,5 атм в обоих случаях. В случае рис. 14а данные получены при детектировании кластерных ионных сигналов молекулярного брома Br_2^+ ($m/z = 158, 160, 162$ а.е.м.), а в случае рис. 4б — ионных сигналов димера $(\text{CF}_3\text{Br})_2^+$ ($m/z = 296, 298, 300$ а.е.м.). Облучение струи проводилось на линии 9R(30) лазера (частота $1084,635 \text{ см}^{-1}$). Коэффициент обогащения $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br})$ кластерного пучка изотопом ^{79}Br нами определялся как отношение концентраций изотопов брома, измеренных после облучения молекулярной струи излучением CO_2 -лазера, к отношению начальных концентраций изотопов брома в смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$, измеренных в масс-спектре пучка до облучения. Концентрации атомов брома до и после облучения струи считались пропорциональными соответствующим ионным сигналам в масс-

спектре. Таким образом,

$$K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}) = \frac{[(2I_{158} + I_{160})/(2I_{162} + I_{160})](\text{laser on})}{[(2I_{158} + I_{160})/(2I_{162} + I_{160})](\text{laser off})}, \quad (6.2)$$

где I_{158} , I_{160} и I_{162} — интенсивности ионных сигналов соответственно $\text{CF}_3^{79}\text{Br}_2^+$, $\text{CF}_3^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$ и $\text{CF}_3^{81}\text{Br}_2^+$.

Для определения указанных в соотношении (6.2) ионных сигналов, а также других ионных сигналов полученные нами экспериментально ионные пики аппроксимировались гауссовыми кривыми (рис. 13а, б) и проводилось интегрирование площадей под ними. Селективность α процесса подавления кластеризации молекул CF_3Br определялась как отношение вероятности подавления кластеризации молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ к вероятности подавления кластеризации молекул $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$, т.е. $\alpha = \beta_{79}/\beta_{81}$. Величины β_{79} и β_{81} , по аналогии с выходом диссоциации молекул [14, 17], отражают относительную убыль соответственно молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ и $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$ из состава детектируемого кластерного пучка.

Поскольку в результате облучения струи лазером происходило селективное подавление кластеризации преимущественно молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$, коэффициент обогащения, определяемый согласно соотношению (6.2), меньше единицы. В нашем случае имеет место обеднение кластерного пучка атомами ^{79}Br и его обогащение атомами ^{81}Br . Коэффициент обогащения кластерного пучка атомами ^{81}Br равен обратной величине $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br})$. Как видно на рис. 14а, оценочная величина коэффициента обогащения $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}) \approx 0,84 \pm 0,07$ достигается в точке $x = 0,45$ мм. Селективность при этом составляет $\alpha \approx 1,18$. Аналогично для смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar} = 1/30$ оценочное значение для коэффициента обогащения $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}) \approx 0,89 \pm 0,06$ ($\alpha \approx 1,12$). Оно достигается в точке $x = 0,35$ мм, а уже в точке $x = 0,5$ мм селективное влияние ИК-излучения на кластеризацию молекул почти не проявляется. Для смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar} = 1/10$ область управления кластеризацией молекул ИК-излучением шире, $\Delta x \approx 0,55$ мм.

Результаты по измерению коэффициентов обогащения и степеней обеднения пучка, полученные при измерении указанных выше кластерных ионных сигналов в конкретных экспериментальных условиях, приведены в табл. 2. Для сравнения приведены также некоторые данные из работы [40] по управлению кластеризацией молекул CF_3Br с атомами аргона (см. раздел 6.2). Максимальные коэффициенты обогащения $K_{\text{enr}}(^{81}\text{Br})$ в кластерном пучке атомами ^{81}Br наблюдались при использовании смесей $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar} = 1/10$ и $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar} = 1/30$ при детектировании кластерных ионных фрагментов Br_2^+ и $(\text{CF}_3\text{Br})_2^+$. Указанные ионные сигналы уменьшались по сравнению с сигналами в необлученном пучке примерно на 60 % и 45 % соответственно.

Отметим, что с увеличением степени разбавления молекулярного газа в газе-носителе следовало ожидать увеличения коэффициента обогащения из-за более сильного охлаждения газа и сужения спектров поглощения молекул, а также из-за уменьшения скорости обмена колебательной энергией между изотопомерами $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ и $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$. Однако в работе [39] такая закономерность не наблюдалась. Вероятно, это связано с тем, что с увеличением степени разбавления газа сильно уменьшается (стягиваясь в точку) область, в которой можно селективно управлять кластеризацией молекул. В результате

область "локализации эффекта" становится значительно меньше размера ($\approx 0,5$ мм) лазерного пятна (рис. 11а, б), что, несомненно, приводит к уменьшению селективности процесса управления кластеризацией.

6.2. Селективное подавление кластеризации молекул CF_3Br с атомами Ar

6.2.1. Условия эксперимента.

В отличие от условий образования однородных кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m$, для образования смешанных кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m\text{Ar}_n$ необходимо реализовать значительно более сильное охлаждение частиц расширяющейся струи. Это связано с тем, что энергия связи молекул CF_3Br между собой в однородном кластере $(\text{CF}_3\text{Br})_m$ ($\approx 0,25-0,3$ эВ [71]) значительно больше энергии связи молекул CF_3Br с атомами аргона в смешанном кластере $(\text{CF}_3\text{Br})_m\text{Ar}_n$ ($\leq 0,1$ эВ [1, 44]). Следовательно, температура струи для образования смешанных кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m\text{Ar}_n$ должна быть существенно ниже, чем для образования однородных кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m$ [83]. С учётом этого в работе [40], в которой исследовалось селективное подавление кластеризации молекул CF_3Br с атомами Ar , использовались сильно разбавленные смеси молекулярного газа CF_3Br в аргоне. Исследования проводились со смесями $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ при соотношении давлений 1/100 и 1/200 и суммарном давлении газа над соплом 1,5 атм.

При таких параметрах газа над соплом происходило довольно эффективное образование смешанных кластеров, содержащих небольшое число ($m = 1-2$) молекул CF_3Br , в то время как вероятность формирования однородных кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m$ большого размера была мала [78]. Кроме того, небольшое суммарное давление газа над соплом и довольно сильное разбавление смеси молекул в газе-носителе способствуют достижению более высоких значений параметров разделения (селективностей и коэффициентов обогащения) для процесса подавления кластеризации молекул. При большом суммарном давлении газа над соплом и несильном разбавлении процессы нагрева газа и колебательного обмена энергией между изотопомерами молекул CF_3Br приводят к уменьшению коэффициентов обогащения и селективностей [38, 39].

6.2.2. Результаты исследований и их анализ.

В экспериментах [40] измерялись и анализировались ионные сигналы смешанных кластерных фрагментов BrAr^+ ($m/z = 119$ и 121 а.е.м.) как без облучения струи, так и при её облучении CO_2 -лазером. Из этих измерений определялись коэффициенты обогащения в кластерном пучке выбранными изотопами брома, а также обеднение (истощение) пучка кластерами в результате облучения струи лазером. Между пиками кластерных фрагментов $^{79}\text{BrAr}^+$ ($m/z = 119$ а.е.м.) и $^{81}\text{BrAr}^+$ ($m/z = 121$ а.е.м.) в масс-спектре уверенно детектировался ионный пик Ar_3^+ ($m/z = 120$ а.е.м.) кластеров аргона (см. далее рис. 16а, б).

На рисунке 15 показано влияние воздействия ИК-излучения на молекулярный кластерный пучок в случае использования смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ при соотношении давлений 1/100 (а) и 1/200 (б). Приведены зависимости величины кластерного ионного сигнала $^{79}\text{BrAr}^+$ (нормированного к величине этого сигнала в необлучённой струе) от расстояния x между зоной облучения струи и срезом сопла. Полное давление газа над соплом равно 1,5 атм в обоих случаях. Выходящие из сопла частицы

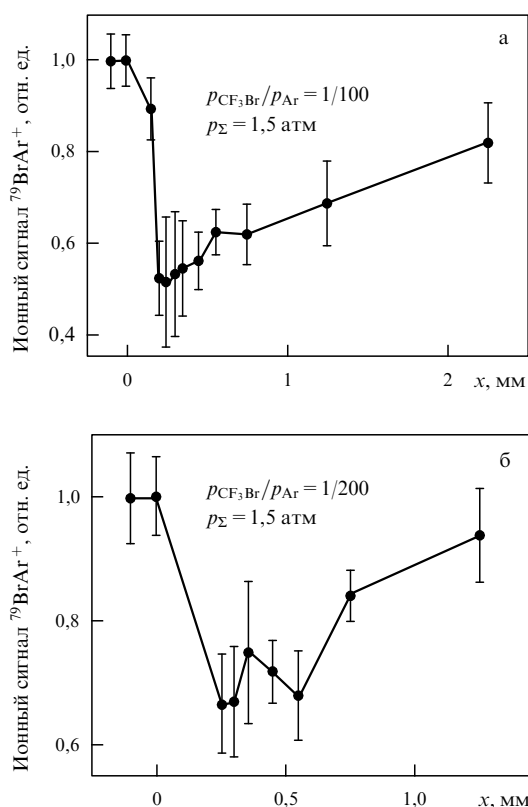


Рис. 15. Зависимости величины кластерного ионного сигнала $^{79}\text{BrAr}^+$ (нормирован на величину сигнала в необлучённой струе) от расстояния x от зоны лазерного облучения струи до среза сопла в случае использования смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ с соотношениями давлений $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar} = 1/100$ (а) и $1/200$ (б). Суммарное давление газа над соплом 1,5 атм в обоих случаях [40].

облучались сфокусированным излучением CO_2 -лазера на частоте $1084,635\text{ см}^{-1}$ (линия 9R(30) лазера) на различных расстояниях x от сопла. Для каждого конкретного положения зоны облучения (значения x) прописывались масс-спектры ионных сигналов $^{79}\text{BrAr}^+$, Ar_3^+ и $^{81}\text{BrAr}^+$ ($m/z = 119, 120$ и 121 а.е.м.).

Когда струя облучается непосредственно на выходе из сопла в точке $x = 0$ (при этом лазерный пучок касается сопла), где молекулы ещё не охладились и их концентрация и частота столкновений велики, излучением CO_2 -лазера нагреваются все молекулы CF_3Br , а также атомы газа-носителя. При этом процесс формирования кластеров значительно подавляется. Ионные пики кластерных фрагментов $^{79}\text{BrAr}^+$, а также $^{81}\text{BrAr}^+$ в масс-спектре пучка сильно уменьшаются (см. рис. 15).

На рисунке 16 показаны масс-спектры кластерных фрагментов $^{79}\text{BrAr}^+$, Ar_3^+ и $^{81}\text{BrAr}^+$ ($m/z = 119, 120$ и 121 а.е.м.) без облучения струи (рис. 16а) и при её облучении CO_2 -лазером на линии 9R(30) (частота $1084,635\text{ см}^{-1}$) при мощности излучения $\sim 4,6$ Вт (рис. 16б). Использовалась смесь $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ при соотношении давлений 1/200. Суммарное давление газа над соплом составляло 1,5 атм. Струя облучалась на расстоянии $x = 0,45$ мм от сопла. Излучение лазера на линии 9R(30) сильнее поглощается молекулами $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$. На рисунке 16 видно, что при облучении струи кластерный ионный сигнал $^{79}\text{BrAr}^+$ ($m/z = 119$ а.е.м.) уменьшается значительно сильнее, чем ионный сигнал $^{81}\text{BrAr}^+$ ($m/z = 121$ а.е.м.). Аналогичные результаты были получены

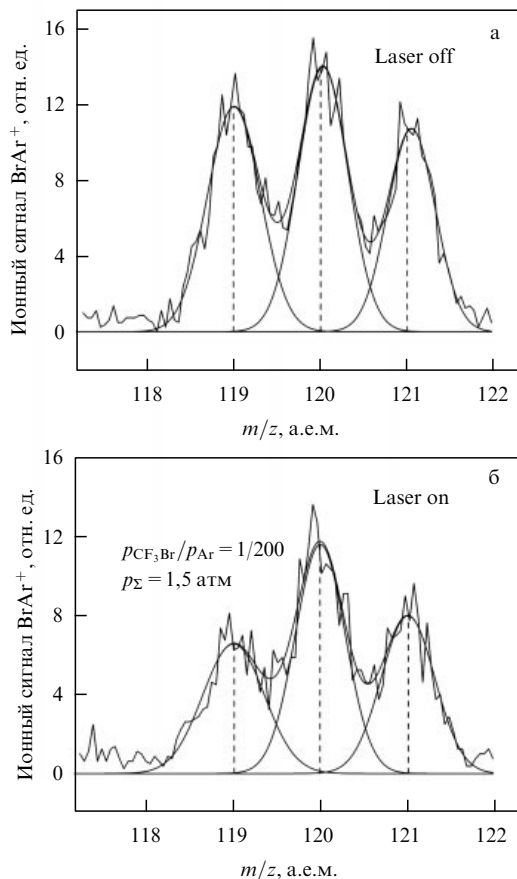


Рис. 16. Масс-спектры кластерных фрагментов $^{79}\text{BrAr}^+$, Ar_3^+ и $^{81}\text{BrAr}^+$ ($m/z = 119, 120$ и 121 а.е.м.) в отсутствие облучения струи (а) и при её облучении CO_2 -лазером на линии 9R(30) (частота $1084,635 \text{ см}^{-1}$) при мощности излучения $\approx 3,8 \text{ Вт}$ (б). Использовалась смесь $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ при соотношении давлений $1/200$. Суммарное давление газа над соплом $1,5 \text{ атм}$. Облучение струи проводилось на расстоянии $x = 0,3 \text{ мм}$ от сопла. Экспериментальные спектры аппроксимированы гауссовыми кривыми [40].

также [40] в случае использования над соплом смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ при соотношении давлений $1/100$ и суммарном давлении $1,5 \text{ атм}$. Эти результаты подтверждают процесс селективного подавления кластеризации молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ с атомами аргона.

На рисунке 17 приведены результаты определения коэффициентов обогащения $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br})$ в кластерном пучке в случае использования смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ при соотношении давлений $1/100$ (а) и $1/200$ (б) и суммарном давлении газа над соплом $1,5 \text{ атм}$ в обоих случаях. Результаты получены при детектировании смешанных кластерных ионных сигналов $^{79}\text{BrAr}^+$ и $^{81}\text{BrAr}^+$ ($m/z = 119$ и 121 а.е.м.) и усреднения данных серии из десяти измерений интенсивностей масс-спектров. Облучение струи проводилось на линии 9R(30) лазера (частота $1084,635 \text{ см}^{-1}$). Коэффициент обогащения $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br})$ кластерного пучка изотопом ^{79}Br определялся как отношение концентраций изотопов брома, содержащихся в смешанных кластерах $(\text{CF}_3\text{Br})_m\text{Ar}_n$ и измеренных после облучения молекулярной струи CO_2 -лазером, к отношению начальных концентраций изотопов брома в смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$, измеренных в масс-спектре пучка до облучения. Концентрации атомов брома до и после облучения струи считались пропорциональными соответствующим

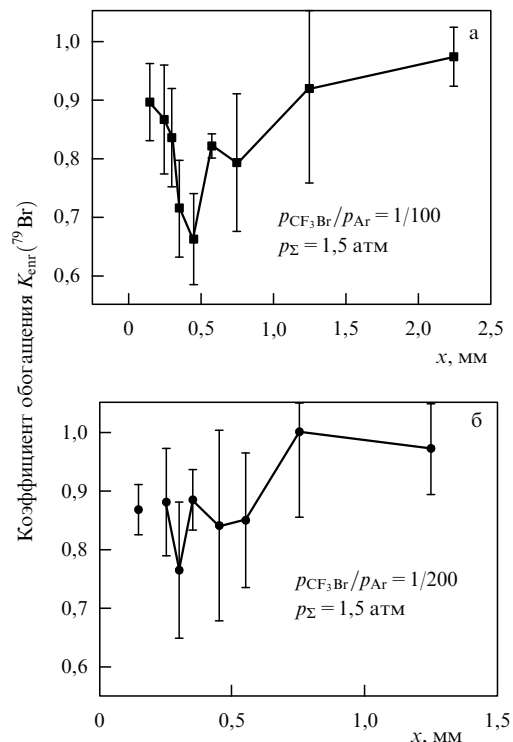


Рис. 17. Зависимости коэффициента обогащения $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br})$ от расстояния между зоной облучения струи и срезом сопла в случае использования смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ при соотношении давлений $1/100$ (а) и $1/200$ (б) и мощностях излучения CO_2 -лазера $4,6 \text{ Вт}$ (а) и $3,8 \text{ Вт}$ (б). Суммарное давление газа над соплом $1,5 \text{ атм}$ в обоих случаях [40].

ионным сигналам в масс-спектре. Таким образом,

$$K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}) = \frac{(I_{119}/I_{121})(\text{laser on})}{(I_{119}/I_{121})(\text{laser off})}, \quad (6.3)$$

где I_{119} и I_{121} — интенсивности ионных сигналов $^{79}\text{BrAr}^+$ и $^{81}\text{BrAr}^+$ соответственно. Для определения указанных в соотношении (6.3) ионных сигналов полученные нами экспериментально ионные пики аппроксимировались гауссовыми кривыми (рис. 16а, б) и производилось интегрирование площадей под ними. Селективность α процесса подавления кластеризации молекул CF_3Br с атомами аргона определялась как отношение вероятности подавления кластеризации молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ к вероятности подавления кластеризации молекул $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$, т.е. $\alpha = \beta_{79}/\beta_{81}$. Величины β_{79} и β_{81} отражают относительную убыль молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ и $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$ из состава смешанных кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m\text{Ar}_n$ детектируемого кластерного пучка.

В таблице 2 приведены результаты по измерению коэффициентов обогащения, селективностей и степеней обеднения пучка изотопами ^{79}Br (величин остаточных ионных сигналов $^{79}\text{BrAr}^+$), полученные при измерении указанных выше кластерных ионных пиков в конкретных экспериментальных условиях. Результаты приведены вместе с данными из работы [39] по управлению кластеризацией молекул CF_3Br между собой. Из приведённых данных следует, что при управлении кластеризацией молекул CF_3Br с атомами аргона можно получить значительно более высокие коэффициенты обогащения и селективности, чем при управлении кластеризацией молекул CF_3Br между собой. Одной из возможных причин

Таблица 2. Результаты по селективному подавлению кластеризации молекул CF_3Br между собой (из работы [39]), а также с атомами аргона (из работы [40], выделенные строки) при газодинамическом расширении смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ при различных условиях эксперимента. Облучение струи проводилось излучением CO_2 -лазера на линии 9R(30) (частота $1084,365 \text{ см}^{-1}$). Суммарное давление газа над соплом 1,5 атм

$\frac{P_{\text{CF}_3\text{Br}}}{P_{\text{Ar}}}$	Мощность лазера, Вт	Измеряемый ионный пик	Массовое число m/z , а.е.м.	Величина остаточного сигнала	Коэффициент обогащения $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br})$	Селективность $\alpha(^{81}\text{Br}/^{79}\text{Br})$	Длительность импульса сопла, мкс	Расстояние x от зоны облучения до сопла, мм
1/10	5,0	Br_2^+	(158), (160), (162)	$0,37 \pm 0,11$	$0,84 \pm 0,07$	$1,18 \pm 0,04$	450	0,45
1/10	4,9	CF_3Br_2^+	(227), (229), (231)	$0,38 \pm 0,03$	$0,98 \pm 0,03$	$1,03 \pm 0,02$	450	0,55
1/30	5,0	CF_3Br_2^+	(227), (229), (231)	$0,47 \pm 0,02$	$0,95 \pm 0,02$	$1,12 \pm 0,01$	450	0,45
1/30	5,1	$(\text{CF}_3\text{Br})_2^+$	(296), (298)	$0,31 \pm 0,04$	$0,90 \pm 0,06$		450	0,45
1/100	4,6	BrAr^+	(119), (121)	$0,62 \pm 0,07$	$0,67 \pm 0,05$	$4,02 \pm 0,19$	600	0,45
1/100	3,9	$(\text{CF}_3\text{Br})_2^+$	(296), (298)	$0,54 \pm 0,08$	$0,90 \pm 0,05$		450	0,45
1/200	3,8	BrAr^+	(119), (121)	$0,67 \pm 0,09$	$0,77 \pm 0,09$	$2,31 \pm 0,11$	600	0,3
1/200	3,8	$(\text{CF}_3\text{Br})_2^+$	(296), (298)	$0,59 \pm 0,03$	$0,88 \pm 0,04$		600	0,3

этого является тот факт, что, как уже отмечалось, кластеризация молекул между собой происходит в струе при значительно более высокой температуре и, следовательно, большей концентрации частиц, чем кластеризация молекул с атомами аргона. Поэтому оптическая селективность возбуждения молекул CF_3Br (а следовательно, и селективность процесса подавления кластеризации молекул) во втором случае выше, чем в первом.

6.3. Некоторые оценки и замечания

Сделаем некоторые оценки (по аналогии с оценками, выполненными в разделе 5.4), чтобы понять связь между параметрами изученного процесса. Исходя из измеренного в работе [65] спектра ИК-поглощения возбуждаемых лазером изотопомеров молекул CF_3Br при низкой (около 50 К) температуре (см. рис. 12) и небольшой ширины спектра излучения лазера ($\leq 100\text{--}150 \text{ МГц}$) установлено, что оптическая селективность возбуждения молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ относительно молекул $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$ на частоте линии 9R(30) лазера составляет $\alpha_{\text{exc}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) \approx 25\text{--}30$. Полученные в работах [38–40] селективности значительно меньше указанной величины. Причиной уменьшения селективности, как и в случае процесса селективного подавления кластеризации молекул SF_6 , являются: колебательный обмен энергией между молекулами $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ и $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$ при возбуждении частиц вблизи сопла, где концентрация молекул велика; высокая (более 50 К) температура частиц в облучаемой зоне, в результате чего оптическая селективность возбуждения частиц значительно меньше указанной величины, и сравнительно большой размер лазерного пятна (около 0,5 мм в диаметре), в результате чего область облучения частиц значительно превышает область локализации максимальной селективности возбуждения молекул. Все указанные факторы, несомненно, приводят к уменьшению селективности процесса.

Основной целью работ [38–40] являлось исследование возможности селективного по изотопам брома подавления с помощью CO_2 -лазера кластеризации молекул CF_3Br между собой и с атомами аргона. Полученные результаты, на наш взгляд, четко демонстрируют такую возможность. Вместе с тем существует большое число неизвестных и/или неизученных характеристик и параметров рассматриваемого метода. К ним, в частности, относятся: концентрация и температура газа в струе, структура спектров ИК-поглощения изотопомеров CF_3Br вблизи частоты, на которой они возбуждаются лазером, скорость обмена колебательной энергией между изотопомерами CF_3Br . Для получения более высоких значений параметров разделения изотопов (эф-

фективности и селективности) этим методом необходим учёт всех указанных факторов.

Изотопно-селективное подавление кластеризации молекул между собой, а также с атомами аргона, в принципе, может быть использовано для построения процесса разделения изотопов. Один из возможных вариантов его реализации заключается в следующем. На первом этапе — это селективное подавление кластеризации выбранной изотопной модификации молекул, что приводит к их распространению в пучке под большим телесным углом по сравнению с углом распространения более холодных и тяжёлых кластеров, содержащих нецелевые молекулы. На втором этапе — последующее пространственное отделение целевых молекул от кластерного пучка. При такой схеме разделительного процесса для достижения максимального коэффициента разделения нужно обеспечить не только высокую оптическую селективность ИК-возбуждения необходимых изотопных модификаций молекул, но и достаточно высокую селективность при пространственном разделении целевых молекул от кластерного пучка.

7. Изотопно-селективная ИК-диссоциация ван-дер-ваальсовых кластеров $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$

7.1. Некоторые замечания и детали эксперимента

Довольно подробно изотопно-селективная ИК-диссоциация ван-дер-ваальсовых молекул исследовалась в ранних работах [33–36] на примере комплексов $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$ (где $1 \leq m \leq 3$, $1 \leq n \leq 9$). Указанные комплексы формировались в свободной струе при расширении смеси молекул SF_6 с аргоном (при парциальном давлении SF_6 0,5 %) через сопло диаметром 0,1 мм. Продемонстрирована изотопная селективность процесса диссоциации кластеров. Так, например, при облучении естественной смеси изотопомеров SF_6 , разбавленной в аргоне, непрерывным CO_2 -лазером были получены [33, 36] коэффициенты обогащения K_{enr} и селективности α по $^{32}\text{SF}_6$ ($i = 32, 34$) соответственно $K_{\text{enr}} \approx 1,3$ и $\alpha(32/34) \approx 1,2$ [33, 36]. Изучены зависимости коэффициентов обогащения от частоты возбуждающего лазерного излучения. Показано, что за счёт подбора длины волны лазерного излучения можно получить как обогащение, так и обеднение пучка выбранным изотопомером.

Возможность применения метода ИК-колебательной преддиссоциации ван-дер-ваальсовых кластеров для разделения изотопов урана была рассмотрена в работе [7]. Основной целью недавней работы [42] было изучение возможности получения более высоких параметров раз-

деления (эффективности и селективности диссоциации) по сравнению с результатами ранних работ [33, 35, 36]. В рамки работы [42] входило: детальное исследование изотопно-селективной диссоциации небольших однородных и смешанных молекулярных кластеров $(SF_6)_m Ar_n$ в пучке; измерение зависимостей эффективности и селективности диссоциации кластеров от параметров газа над соплом и параметров лазерного излучения; нахождение оптимальных условий, при которых достигаются максимальные значения эффективности и селективности диссоциации кластеров.

В указанной работе [42] использовались импульсные сопла с диаметрами выходных отверстий 0,16 мм или 0,25 мм. Длительность импульса открывания сопла в зависимости от давления и состава газа над соплом была от 0,3 до 1,6 мс (на полувысоте). Давление газа над соплом изменялось в диапазоне 1,3–3,0 атм. Расстояние от среза сопла до ионизационной камеры КМС составляло 570 мм.

7.2. Выбор условий для измерений и методические результаты

Как отмечено в разделе 4.2, для достижения максимальной селективности диссоциации кластеров желательно работать с кластерами малого размера (включая кластеры смешанного типа). Это приводит к необходимости сильного разбавления исследуемых молекул в газе-носителе, а также выбора оптимального давления газа над соплом и места облучения газового потока. В последнем случае имеется в виду облучение потока на ранних стадиях формирования кластеров. Сильное разбавление молекул атомарными газами приводит к формированию смешанных кластеров, что, в свою очередь, вызывает дополнительное уширение спектров ИК-поглощения и диссоциацию кластеров [33, 63]. Чтобы выбрать оптимальные условия для измерений, в работе [42] был проведён анализ спектров ИК-поглощения однородных и смешанных кластеров $(SF_6)_m Ar_n$ [34, 62–64] и выполнен ряд предварительных экспериментов.

Характерный масс-спектр, наблюдаемый в случае использования смеси SF_6/Ar при соотношении давлений 1/200, приведён на рис. 18. Как показано в работе [78], при использовании такой смеси в пучке генерируются кластеры аргона, а также смешанные кластеры $(SF_6)_m Ar_n$ с числом частиц $m \leq 3$ и $n \leq 9$. На рисунке 18 отчётливо наблюдаются осколочные ионы Ar_k^+ ($k = 2-5$), а также ряда других продуктов, указывающих на генерацию кластеров смешанного типа $(SF_6)_m Ar_n$. В частности, наблюдаются осколочные ионы $SF_5 Ar_l^+$ ($l = 1-4$) и др. Наиболее сильным является ионный пик SF_5^+ . Вклад в этот пик дают как осколки ионизации кластеров, так и ионизация свободных (некластеризованных) мономеров SF_6 . Наиболее существенным является наличие пика с массовым числом $m/z = 273$, соответствующего ионному осколку $^{32}SF_6 \ ^{32}SF_5^+$, который образуется при ионизации димера $(^{32}SF_6)_2$. Вместе с тем вклад в этот пик могут давать также осколки более крупных кластеров типа $(SF_6)_2 Ar_n$. Однако напрямую эти кластеры в работе [42] не детектировались из-за ограниченного диапазона регистрируемых масс используемого КМС ($m/z \leq 300$).

Изменение интенсивности кластерной составляющей пучка при возбуждении струи ИК-лазером в области формирования и/или существования кластеров определялось по поведению (уменьшению) сигналов ионных

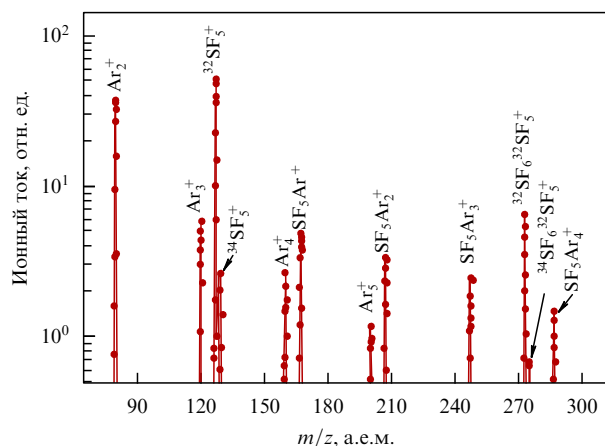


Рис. 18. Фрагмент масс-спектра продуктов ионизации кластерного пучка в диапазоне масс $70 \leq m/z \leq 300$ а.е.м. Использовалась смесь SF_6/Ar при соотношении давлений 1/200, суммарное давление газа над соплом 2,4 атм [42].

продуктов $SF_6 SF_5^+$, $SF_5 Ar^+$, SF_5^+ и их изотопных компонентов с помощью КМС. КМС мог работать в двух режимах: в режиме измерения обзорного спектра образующихся ионных осколков в заданный момент времени, а также во времяпролётном режиме, когда КМС настраивался на определённую массу и измерялась эволюция ионного сигнала во времени по мере прилёта частиц в ионизационную камеру КМС.

Большинство экспериментов выполнено с использованием аргона в качестве газа-носителя. В ходе предварительных экспериментов со смесью SF_6/Ar были выбраны рабочий диапазон давлений смеси над соплом и степени разбавления газа, которые составили соответственно $p_{\Sigma} = 1,3-2,2$ атм и $SF_6/Ar = 1/80-1/200$. Диаметр отверстия сопла в этих экспериментах составлял 0,16 мм.

Как было показано в разделе 5.1 (см. рис. 3), при возбуждении молекулярно-кластерной струи SF_6 вблизи сопла наблюдается сильное уменьшение кластерного сигнала. С увеличением расстояния между соплом и зоной возбуждения сигнал частично восстанавливается (до $\sim 80\%$ от первоначальной величины) и затем остаётся неизменным. Наблюдаемый провал соответствует области подавления кластеризации молекул SF_6 в результате их колебательного возбуждения [37, 38, 77]. При увеличении расстояния между соплом и зоной облучения частиц мы переходим в область развитой и "замороженной" конденсации, поэтому уменьшение ионного сигнала в этой области в основном связано с диссоциацией кластеров [37, 38, 77].

Для того чтобы реализовать селективную диссоциацию димеров $(^{32}SF_6)_2$, в работе [42] была выбрана линия 10P(34) лазера (частота $931,00 \text{ см}^{-1}$). Частота этой линии значительно отстроена от центра полосы поглощения свободных молекул $^{32}SF_6$ [60], но хорошо совпадает с низкочастотной полосой поглощения димеров $(^{32}SF_6)_2$ [62–64]. Использовалась смесь SF_6/Ar при соотношении давлений 1/200 и суммарном давлении газа над соплом 1,6 атм. При таком давлении газа над соплом в пучке присутствует значительная доля димеров.

Вначале для контроля было произведено облучение струи вблизи среза сопла, где количество димеров должно быть минимальным. Результаты измерений при-

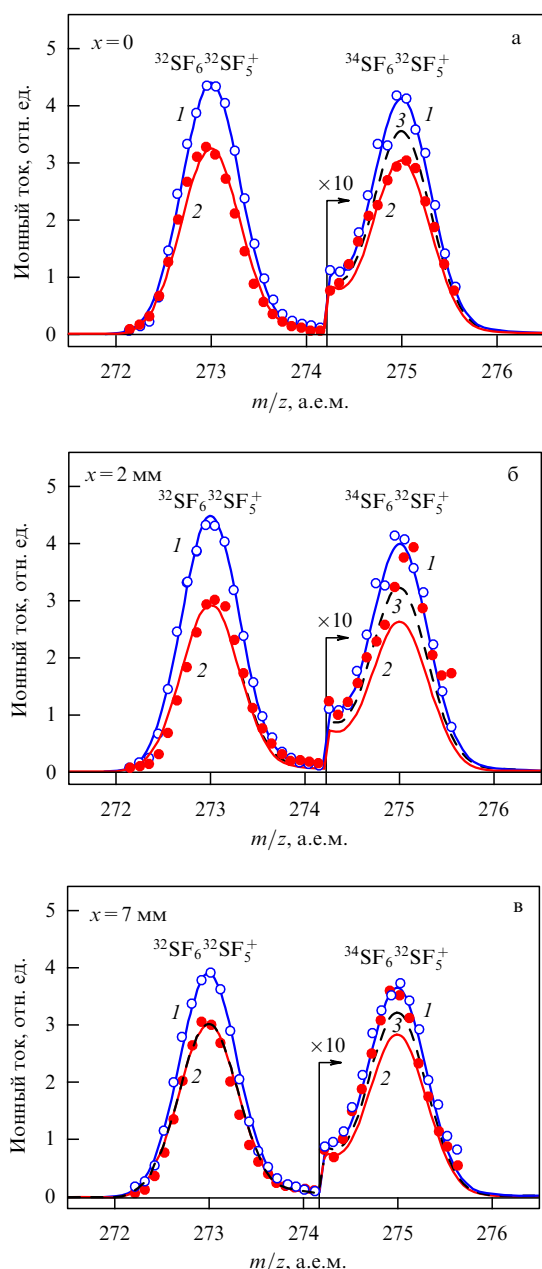


Рис. 19. (В цвете онлайн.) (а) Масс-спектры в области димерного ионного осколка SF_6SF_5^+ с его изотопными модификациями. Сплошные кружки — результат облучения. Синие кривые 1: $q = (1, 1, 1)$. Красные кривые 2: (а) $q = (0,86, 0,86, 0,86)$; (б) $q = (0,83, 0,83, 0,83)$; (в) $q = (0,88, 0,88, 0,88)$. Штриховые кривые 3: (а) $q = (0,86, 1, 1)$; (б) $q = (0,83, 1, 1)$; (в) $q = (0,88, 1, 1)$ (в области 273 а.е.м. кривые 3 совпадают с красными кривыми 2). Над соплом смесь газов SF_6/Ar при соотношении давлений 1/200 и суммарном давлении 1,63 атм. Диаметр сопла 0,16 мм. Мощность лазера 4,6 Вт. Расстояния от сопла: (а) 0 (лазерный пучок частично касается сопла), (б) 2 мм, (в) 7 мм [42].

ведены на рис. 19а. Видно, что, несмотря на отсутствие резонанса со свободными (некластеризованными) молекулами $^{32}\text{SF}_6$, которые должны преобладать в этой области струи, наблюдается некоторое уменьшение всех ионных пиков. Наилучшее согласие с экспериментом даёт красная кривая 2, которая соответствует (в случае облучённой струи) долевым вкладом соответствующих изотопов серы $q = (0,86, 0,86, 0,86)$, что означает отсутствие селективности. Что касается уменьшения ионных

пиков, заметим, что диаметр лазерного пучка составляет $\approx 0,5$ мм, или около трёх калибров сопла. Поэтому лазерный пучок частично попадает в пространственную область начала кластеризации молекул и, тем самым, приводит к уменьшению кластерного сигнала в результате подавления процесса кластеризации молекул [37, 38, 77].

При облучении струи на расстоянии 2 мм от среза сопла, т.е. в области, где кластеризация молекул в значительной мере уже завершилась (см. рис. 3), наблюдается весьма заметное нарушение естественного изотопного соотношения (рис. 19б). В случае диссоциации димеров параметр селективности α можно ввести как отношение вероятностей диссоциации кластеров $^{32}\text{SF}_6\text{SF}_6$ и кластеров $^{34}\text{SF}_6\text{SF}_6$. Тогда из данных, приведённых на рис. 19б, оценочное значение селективности составляет $\alpha \approx 2$.

Ещё более отчётливо селективность диссоциации кластеров $^{32}\text{SF}_6\text{SF}_6$ по отношению к кластерам $^{34}\text{SF}_6\text{SF}_6$ проявляется в случае, когда частицы облучаются в области "замороженного" пучка и процесс кластеризации полностью завершён. Это следует из рис. 19в, на котором приведены масс-спектры димерного ионного осколка SF_6SF_5^+ с его изотопными модификациями без облучения струи и при её облучении лазером на линии 10P(34) ($931,00\text{ см}^{-1}$) на расстоянии 7 мм от сопла (см. для сравнения также рис. 3).

Как видно из рис. 19в, наблюдается довольно значительное (более чем на 20 %) уменьшение ионного сигнала $^{32}\text{SF}_6\text{SF}_5^+$, в то время как ионный сигнал $^{34}\text{SF}_6\text{SF}_5^+$ остаётся (в пределах статистической погрешности) неизменным, что формально соответствует "бесконечной" селективности. С учётом ошибки измерений оценочное значение селективности диссоциации димеров $(^{32}\text{SF}_6)_2$ по отношению к димерам $^{34}\text{SF}_6\text{SF}_6$ составляет $\alpha \geq 20 - 25$ [42].

7.3. Зависимость параметров ИК-диссоциации кластеров от расстояния между зоной облучения частиц и срезом сопла. Влияние степени разбавления газа

В качестве основного способа определения эффективности и селективности диссоциации кластеров ИК-лазерным излучением было выбрано [42] измерение интенсивности сигналов ионных продуктов $^{32}\text{SF}_6\text{SF}_5^+$ и $^{34}\text{SF}_6\text{SF}_5^+$ в зависимости от расстояния между зоной облучения частиц и срезом сопла при различных условиях возбуждения. На рисунке 20а приведены сводные зависимости величин сигналов $^{32}\text{SF}_6\text{SF}_5^+$ (кривые 1 и 1а) и $^{34}\text{SF}_6\text{SF}_5^+$ (кривые 2 и 2а) от расстояния между зоной облучения частиц и соплом при их возбуждении на линии 10P(32) CO_2 -лазера (частота $932,96\text{ см}^{-1}$), которая совпадает с максимумом низкочастотной полосы ИК-поглощения димера $(^{32}\text{SF}_6)_2$ [62–64]. Зависимости получены со смесью SF_6/Ar при соотношении давлений 1/80 (кривые 1 и 2) и 1/200 (кривые 1а и 2а) при суммарном давлении газа над соплом 2,0 атм во всех случаях. Приведённые на рис. 20а данные представляют собой усреднённые по большой серии измерений результаты. Заметны две характерные особенности в поведении полученных зависимостей. Проанализируем их отдельно.

Первая особенность заключается в том, что при положении лазерного пучка у среза сопла ионный сигнал $^{32}\text{SF}_6\text{SF}_5^+$ имеет максимальное значение, в то время

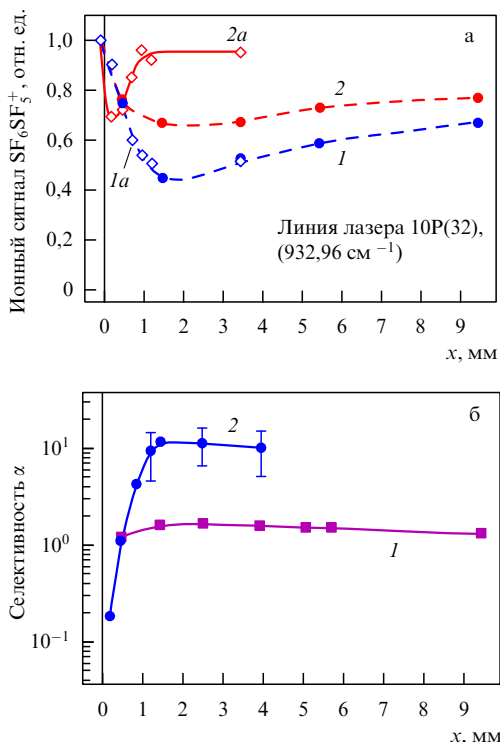


Рис. 20. (а) Зависимости величины сигналов $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$ (кривые 1, 1а) и $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$ (кривые 2, 2а) от расстояния между зоной облучения частиц и соплом. Кривые 1 и 2 получены со смесью $\text{SF}_6/\text{Ar} = 1/80$, кривые 1а, 2а — со смесью 1/200. Мощность CO_2 -лазера 4 Вт, давление над соплом 2 атм [42]. (б) Зависимости селективности α диссоциации кластеров от расстояния между зоной облучения частиц и соплом. Кривые 1 и 2 — степень разбавления соответственно 1/80 и 1/200. Мощность CO_2 -лазера 4 Вт, давление над соплом 2 атм [42].

как сигнал $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$, наоборот, минимален (при использовании смеси с соотношением 1/200). Связано это с тем, что вблизи сопла ещё нет кластеров. Излучение лазера на линии 10P(32) взаимодействует со свободными молекулами (в данном случае с молекулами $^{34}\text{SF}_6$ [61]), и, следовательно, происходит подавление процесса образования кластеров $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_6$. Дальнейшая эволюция сигналов связана с образованием кластеров. При этом с излучением на данной частоте лазера взаимодействуют преимущественно димеры ($^{32}\text{SF}_6$)₂ [62], а димеры $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_6$ находятся вне резонанса с лазерным излучением [62–64]. Поэтому с увеличением расстояния зоны облучения частиц от сопла наблюдается рост сигнала $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$, что обусловлено уменьшением числа свободных молекул $^{34}\text{SF}_6$ в струе и отсутствием резонанса лазерного излучения с кластерами $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_6$. В то же время ионный сигнал $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$ (кривая 1) уменьшается из-за начала кластеризации молекул $^{32}\text{SF}_6$ и диссоциации образующихся димеров ($^{32}\text{SF}_6$)₂. Положение минимумов кривых 1 и 2 (при использовании смеси с соотношением 1/80) примерно соответствует области существования малых кластеров — димеров (SF_6)₂ и частиц вида (SF_6)₂Ar_n. Дальнейшее поведение наблюдаемых зависимостей, по-видимому, определяется формированием и диссоциацией более крупных кластеров.

Вторая особенность состоит в том, что наблюдается существенная зависимость эффективности диссоциации кластеров от степени разбавления SF_6 в аргоне. На рисунке 20а приведены зависимости величин сигналов

$^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$ и $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$ от расстояния между зоной возбуждения частиц и соплом для двух значений степени разбавления молекулярного газа в газе-носителе аргоне: $\text{SF}_6/\text{Ar} = 1/80$ и $1/200$. Если для "резонансного" димерного сигнала $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$ (кривые 1, 1а) экспериментальные точки для этих двух значений разбавления практически совпадают, то для бедного "нерезонансного" изотопного компонента $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$ поведение этого сигнала существенно зависит от степени разбавления (кривые 2 и 2а). При малом разбавлении (1/80) ход кривой 2 качественно повторяет вид кривой 1. При увеличении степени разбавления до 1/200 характер зависимости $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$ от расстояния кардинально меняется. Наблюдается участок начального роста с последующим выходом на насыщение. При этом положение зоны облучения частиц относительно сопла не влияет, с точностью до ошибок измерений, на величину сигнала $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$. Такое поведение рассматриваемых зависимостей, по-видимому, связано с разным составом образующихся кластеров при разном разбавлении и, соответственно, с разным характером их взаимодействия с излучением. В частности, увеличение степени разбавления SF_6 в аргоне должно смещать процесс формирования частиц в сторону образования смешанных кластеров и, возможно, понижать их внутреннюю температуру.

Заметим также, что при облучении струи вблизи среза сопла, когда реализуется процесс подавления кластеризации молекул SF_6 , селективность наблюдается лишь при сильном разбавлении исследуемого газа в газе-носителе (в диапазоне от 1/100 до 1/200) [32–36, 41]. Связано это с тем, что при сильном разбавлении удаётся подавить процессы межизотопного колебательного обмена энергией между возбуждёнными и невозбуждёнными молекулами. Вероятно, указанные процессы могут влиять и на характер поведения зависимостей, показанных на рис. 20а, особенно на начальном этапе.

Приведённые на рис. 20а данные позволяют определить изотопическую селективность ИК-диссоциации кластеров $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_6$ по отношению к кластерам $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_6$. Селективность диссоциации кластеров α определим как отношение убылей из пучка (расходов) соответствующих изотопных компонентов димеров, а именно

$$\alpha = \frac{\beta(^{32,32}S)}{\beta(^{34,32}S)}, \quad (7.1)$$

$$\beta^{(i,j)S} = 1 - \frac{i,jS}{i,jS_0}, \quad (7.2)$$

где $^{32,32}S$, $^{32,32}S_0$ и $^{34,32}S$, $^{34,32}S_0$ — величины сигналов соответствующих ионных димерных пиков после облучения частиц и до облучения соответственно. На рисунке 20б приведены значения селективности α диссоциации кластерного компонента $^{32,32}S$ по отношению к компоненту $^{34,32}S$ в зависимости от расстояния зоны облучения частиц от сопла для двух значений степени разбавления газов: $\text{SF}_6/\text{Ar} = 1/80$ и $1/200$ (соответственно кривые 1 и 2). Разный характер поведения сигналов $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$ и $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$ при разных значениях разбавления приводит к существенному различию в значениях селективности диссоциации кластеров в этих двух случаях (см. также табл. 3). При соотношении давлений $\text{SF}_6/\text{Ar} = 1/80$ величина селективности остаётся практически неизменной на уровне $\alpha \approx 1,7$, независимо от расстояния между

Таблица 3. Некоторые результаты по селективной диссоциации смешанных кластеров $(SF_6)_mAr_n$, формирующихся при газодинамическом расширении смеси SF_6/Ar , при различных условиях эксперимента [42]

Состав и давление газа над соплом, атм	Линия и частота генерации лазера, $см^{-1}$	Мощность лазера, Вт	Селективность диссоциации смешанных кластеров $\alpha(^{32,32}S/^{34,32}S)$	Длительность импульса сопла, мс	Расстояние x от зоны облучения частиц до сопла, мм
$SF_6/Ar = 1/200$, 1,63	10P(34) — 931,00	4,6	≈ 2	1,2	2
$SF_6/Ar = 1/200$, 1,63	10P(34) — 931,00	4,6	$\geq 20-25$	1,2	7
$SF_6/Ar = 1/80$, 2,0	10P(32) — 932,96	4	$\approx 1,7$	1,2	3
$SF_6/Ar = 1/200$, 2,0	10P(32) — 932,96	4	$\approx 15-20$	1,2	1,5

зоной облучения частиц и соплом. В то же время при использовании смеси $SF_6/Ar = 1/200$ наблюдается значительный рост селективности вплоть до значений $\alpha \approx 15-20$. Отметим, что значения $\alpha < 1$ вблизи среза сопла соответствуют области, где имеет место процесс подавления кластеризации молекул [37, 38].

7.4. Зависимости параметров

ИК-диссоциации кластеров от состава и давления газа над соплом и мощности ИК-излучения

В работе [42] исследовалось влияние на параметры ИК-диссоциации кластеров суммарного давления и состава газа над соплом, а также мощности возбуждающего частицы лазерного излучения. Некоторые результаты исследований приведены на рис. 21. На рисунке 21а показаны зависимости эффективности и селективности диссоциации кластеров $^{32}SF_6^{32}SF_6^+$ и $^{34}SF_6^{32}SF_6^+$ от давления газа над соплом в диапазоне 1,4–2,2 атм в случае использования смеси $SF_6/Ar = 1/200$. Облучение струи проводилось на линии 10P(32) лазера (частота 932,96 $см^{-1}$) на расстоянии 1,45 мм от сопла, т.е. в области, где процесс кластеризации молекул находится на стадии завершения (см. рис. 3). Из рисунка 21а видно, что эффективность диссоциации кластеров при их возбуждении на данном фиксированном расстоянии от сопла уменьшается с ростом давления газа над соплом. Причинами этого могут быть: понижение температуры и увеличение размера кластеров, формирующихся при более высоких давлениях газа над соплом, а также изменение их состава, что в результате приводит к смещению полос ИК-поглощения кластеров и выходу их из резонанса с лазерным излучением.

На рисунке 21б приведены зависимости ионных сигналов $^{32}SF_6^{32}SF_5^+$ (кривая 1) и $^{34}SF_6^{32}SF_5^+$ (кривая 2), а также зависимости степеней обеднения (величин убыли соответствующих кластерных сигналов, см. соотношения (7.1) и (7.2)) пучка кластерами $^{32}SF_6^{32}SF_6^+$ и $^{34}SF_6^{32}SF_6^+$ (соответственно кривые 3 и 4) от мощности возбуждающего частицы лазерного излучения. Видно, что с возрастанием мощности излучения сигналы $^{32}SF_6^{32}SF_5^+$ (кривая 1) и $^{34}SF_6^{32}SF_5^+$ (кривая 2) уменьшаются (соответствующие убыли β , кривые 3 и 4, возрастают). При этом селективность снижается со значения $\alpha = 2,07$ при мощности лазера 1 Вт до $\alpha = 1,79$ при мощности лазера 4 Вт. Тем не менее следует отметить, что темп снижения селективности более медленный, чем темп роста выхода диссоциации кластеров. Этот факт может быть важным и полезным при выборе оптимальной мощности излучения в процессе разделения изотопов.

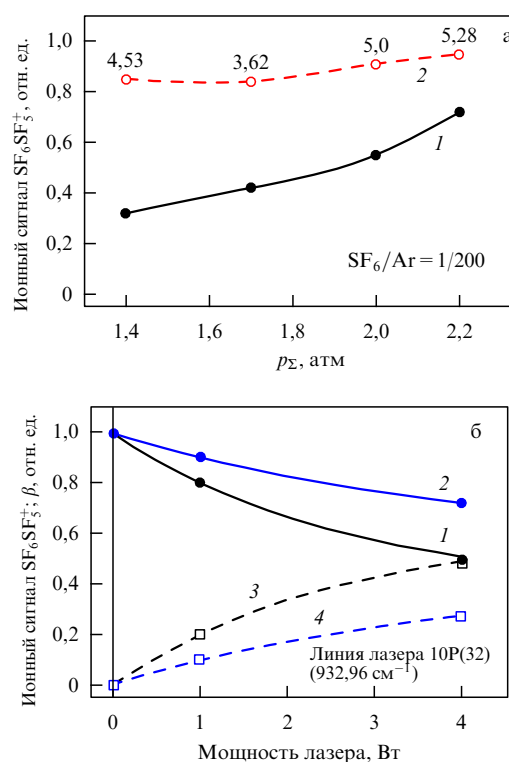


Рис. 21. (а) Зависимости величины ионных сигналов от давления над соплом. Кривая 1 — $^{32}SF_6^{32}SF_5^+$, кривая 2 — $^{34}SF_6^{32}SF_5^+$. Цифрами указаны значения селективности α . Разбавление $SF_6/Ar = 1/200$. (б) Зависимости эффективности и селективности ИК-диссоциации кластеров от мощности лазерного излучения. Кривые 1 и 2 — сигналы соответственно $^{32}SF_6^{32}SF_5^+$ и $^{34}SF_6^{32}SF_5^+$; кривые 3, 4 — зависимости степеней обеднения пучка соответственно кластерами $^{32}SF_6^{32}SF_6^+$ и $^{34}SF_6^{32}SF_6^+$ (величин убыли β , см. текст). CO_2 -лазер настроен на линию 10P(32), расстояние от сопла $x = 1,45$ мм, разбавление $SF_6/Ar = 1/80$, давление 2 атм [42].

Отметим, что в работе [42] все измерения по ИК-диссоциации кластеров SF_6 были выполнены на основе регистрации димерных ионных осколков $^{32}SF_6^{32}SF_5^+$ и $^{34}SF_6^{32}SF_5^+$. Не исключено, что вклад в соответствующие сигналы давали также ионы, образующиеся при ионизации в камере КМС более крупных кластеров, в том числе смешанных. Однако основной вклад в измеряемый сигнал давали, по нашему мнению, именно димеры $(SF_6)_2$, особенно на ранних стадиях формирования кластеров вблизи сопла, где и были получены максимальные значения селективности $\alpha \geq 10$.

7.5. Основные результаты и выводы

В результате исследований изотопно-селективной диссоциации однородных и смешанных ван-дер-ваальсовых кластеров $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$ лазерным ИК-излучением, выполненных в работе [42], получены зависимости эффективности и селективности диссоциации кластеров от частоты и мощности возбуждающего лазерного излучения, от состава и давления газа над соплом, а также от расстояния между зоной облучения частиц и "срезом" сопла. Показано, что резонансное колебательное возбуждение кластеров ИК-лазером позволяет проводить их изотопно-селективную диссоциацию.

Установлено, что с ростом мощности возбуждающего излучения эффективность диссоциации резонансного изотопного компонента кластеров возрастает, а селективность диссоциации уменьшается. Показано, что частота лазерного излучения существенно влияет на параметры изотопно-селективной ИК-диссоциации кластеров, поэтому для достижения оптимальных значений эффективности и селективности диссоциации кластеров необходим адекватный выбор частоты излучения лазера. Это особенно важно для кластеров тяжёлых молекул с малым изотопным сдвигом.

Установлено, что при диссоциации кластеров $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$ можно реализовать сравнительно высокие селективности. Так, в случае использования смеси SF_6/Ar при соотношении давлений 1/200 получены селективности диссоциации кластеров $^{32}\text{SF}_6/^{34}\text{SF}_6$ по отношению к кластерам $^{34}\text{SF}_6/^{32}\text{SF}_6$ $\alpha(^{32,32}\text{S}/^{34,32}\text{S}) \geq 10-20$ в условиях облучения струи на линии 10P(32) лазера (на частоте 932,96 см^{-1}). Найдены условия, при которых реализуются оптимальные значения эффективности и селективности диссоциации однородных и смешанных кластеров $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$. Получены значительно более высокие селективности диссоциации как однородных, так и смешанных молекулярных кластеров по сравнению с данными работ [33–36].

Полученные результаты дают довольно полное представление о процессах, происходящих при лазерной ИК-диссоциации молекулярных кластеров, которые в своей основе имеют общий характер для всех молекул, а не только для молекул SF_6 . К достоинствам метода разделения изотопов на основе ИК-диссоциации кластеров по сравнению с методом подавления кластеризации молекул можно отнести возможность реализации существенно более широкой области для облучения частиц без заметного ухудшения параметров разделения. Это обстоятельство особенно важно в случае работы с тяжёлыми молекулами типа UF_6 .

Вместе с тем следует отметить, что при сверхзвуковом расширении газа из сопла, как правило, происходит образование целого набора кластеров разного размера, что значительно усложняет процесс разделения изотопов указанным методом. С другой стороны, шириной распределения кластеров по размерам можно управлять, варьируя условия истечения газа из сопла и применяя оптимальные конструкции сопла, чтобы в составе кластеров имелись преимущественно димеры. В целом, если рассматривать только излагаемые нами два подхода (селективное подавление кластеризации молекул и селективную ИК-диссоциацию кластеров), то вариант с ИК-диссоциацией кластеров в ряде случаев может быть более предпочтительным.

8. Изотопно-селективная ИК-диссоциация смешанных кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m\text{Ar}_n$

Изотопно-селективная ИК-диссоциация смешанных кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m\text{Ar}_n$ изучена в работе [43]. Особое внимание в ней уделено исследованию возможности реализации селективной по изотопам брома диссоциации кластеров. Исследования проводились с кластерами небольшого размера ($m = 1-2$, $1 \leq n \leq 5$ — соответственно число молекул и атомов в кластерах). Получены результаты по измерению эффективности и селективности диссоциации кластеров в зависимости от параметров газа над соплом, а также от энергии и частоты лазерного излучения. Показано, что при резонансном колебательном возбуждении кластеров лазерным ИК-излучением можно реализовать их изотопно-селективную по отношению к изотопам брома диссоциацию.

8.1. Обоснование метода и особенности эксперимента

В отличие от рассмотренных в разделе 7 кластеров $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$, которые имеют сравнительно большой изотопный сдвиг в спектрах ИК-поглощения ($\approx 17 \text{ см}^{-1}$ для молекул $^{32}\text{SF}_6$ и $^{34}\text{SF}_6$ [60, 61]), однородные и смешанные кластеры $(\text{CF}_3\text{Br})_m\text{Ar}_n$ имеют очень маленькие изотопные сдвиги в спектрах ИК-поглощения и диссоциации ($\approx 0,245 \text{ см}^{-1}$) [65]. Кроме того, спектры сильно уширены из-за процесса преддиссоциации [44]. Спектры ИК-диссоциации однородных кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m$ имеют ширину на полувысоте около 15 см^{-1} [53, 81, 82], и они представляют собой практически бесструктурные полосы. В результате спектры поглощения и диссоциации кластеров, содержащих разные изотопомеры CF_3Br , сильно перекрываются. Поэтому осуществить селективную ИК-диссоциацию однородных кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m$ лазерным излучением практически невозможно.

Другая ситуация реализуется в случае небольших смешанных кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m\text{Ar}_n$. Их спектры ИК-диссоциации представляют собой однородно уширенные полосы, имеющие сравнительно небольшую ширину — около $3,5 \text{ см}^{-1}$ на полувысоте [53]. Спектры расположены в области генерации CO_2 -лазера в полосе 9,6 мкм (см. далее рис. 23а, б). В результате на ряде линий генерации лазера, на которых наблюдается максимальное различие в интенсивностях спектров ИК-диссоциации кластеров, содержащих разные изотопомеры молекул CF_3Br , можно, в принципе, осуществить их изотопно-селективную диссоциацию, что и было сделано в работе [43].

Чтобы определить линии лазера, при облучении на которых можно ожидать наблюдение селективной диссоциации кластеров, в работе [43] был выполнен анализ приведённого в [53] спектра ИК-диссоциации кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m\text{Ar}_n$. Указанный спектр был измерен [53] по выходу ионного продукта ArBr^+ . В результате анализа были сделаны оценки величины ожидаемой селективности ИК-диссоциации кластеров при их облучении на ряде линий CO_2 -лазера в диапазоне от 9R(24) (частота 1081,087 см^{-1}) до 9R(30) (1084,625 см^{-1}) (табл. 4). Установлено, что максимальные ожидаемые величины селективностей процесса диссоциации кластеров составляют для указанных лазерных линий соответственно $\alpha(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) = 0,89 \pm 0,06$ и $\alpha(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) = 1,19 \pm 0,07$.

Кластеры $(\text{CF}_3\text{Br})_m\text{Ar}_n$ генерировались при газодинамическом охлаждении смеси исследуемых молекул

Таблица 4. Результаты по изотопно-селективной диссоциации смешанных ван-дер-ваальсовых кластеров $(CF_3Br)_mAr_n$ на ряде линий излучения CO_2 -лазера. Кластеры генерировались при газодинамическом расширении смеси CF_3Br/Ar при соотношении давлений 1/200 и суммарном давлении газа над соплом 3 атм. Измеренные селективности получены при плотности энергии возбуждающего излучения $0,04 \text{ Дж см}^{-2}$ [43]

Линия и частота генерации лазера, см^{-1}	Ожидаемая селективность диссоциации кластеров $\alpha_{\text{exp}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br})$	Измеренная селективность диссоциации кластеров $\alpha_{\text{obl}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br})$
9R(24) — 1081,087	$0,89 \pm 0,06$	$0,95 \pm 0,04$
9R(26) — 1082,296	$1,05 \pm 0,05$	$1,04 \pm 0,05$
9R(28) — 1083,478	$1,18 \pm 0,06$	$1,14 \pm 0,06$
9R(30) — 1084,635	$1,19 \pm 0,07$	$1,16 \pm 0,04$

CF_3Br с газом-носителем аргоном при соотношении давлений 1/200 в результате сверхзвукового расширения через импульсное сопло с диаметром выходного отверстия 0,8 мм. Длительность импульса открывания сопла в зависимости от давления и состава газа над соплом составляла от 400 до 450 мкс (на полувысоте). Давление газа над соплом изменялось в диапазоне 1,5–3 атм. С помощью конусообразной диафрагмы (диаметр отверстия 3 мм), расположенной на расстоянии 50 мм от сопла, из центральной части сверхзвукового потока вырезался кластерный пучок. Сформированный таким образом пучок попадал в ионизационную камеру КМС. Расстояние от среза сопла до ионизационной камеры КМС составляло 250 мм.

В работе [43], в отличие от рассмотренных в предыдущих разделах работ, для возбуждения кластеров использовался импульсный CO_2 -лазер с энергией в импульсе до 3 Дж. Лазерное излучение пересекало молекулярно-кластерный пучок под углом примерно 90° . Чтобы увеличить облучаемый объём пучка, прошедшее через камеру излучение отражалось назад под небольшим углом к прошедшему. В результате лазерным излучением облучалась примерно третья часть импульсного кластерного пучка (рис. 22). Усреднённые по двум проходам размеры пятна ИК-излучения в области пересечения с кластерным пучком составляли $7,8 \times 32 \text{ мм}$. Расстояние от сопла до середины зоны облучения было 1,7 см. За время пролёта частиц до этой зоны процесс формирования кластеров полностью заканчивался [37–42].

8.2. Методика измерений

В экспериментах [43] измерялись ионные сигналы $Ar^{79}Br^+$ и $Ar^{81}Br^+$ от смешанных кластеров $(CF_3Br)_mAr_n$ без облучения пучка и в случае облучения пучка лазером. Измеренные ионные массовые пики фрагментов $Ar^{79}Br^+$ и $Ar^{81}Br^+$ аппроксимировались гауссовыми функциями. Изотопическая селективность диссоциации кластеров, содержащих изотоп ^{79}Br , относительно кластеров, содержащих изотоп ^{81}Br , определялась как

$$\alpha\left(\frac{^{79}\text{Br}}{^{81}\text{Br}}\right) = \frac{\beta_{79}}{\beta_{81}}, \quad (8.1)$$

где β_{79} и β_{81} — соответственно выходы диссоциации кластеров $CF_3^{79}\text{Br}-Ar$ и $CF_3^{81}\text{Br}-Ar$ в облучаемом лазерным излучением объёме струи. Выходы диссоциации кластеров в облучаемом объёме пучка вычислялись из соотношений

$$S_{1L} = S_{10}(1 - \beta_{79}), \quad (8.2)$$

$$S_{2L} = S_{20}(1 - \beta_{81}), \quad (8.3)$$

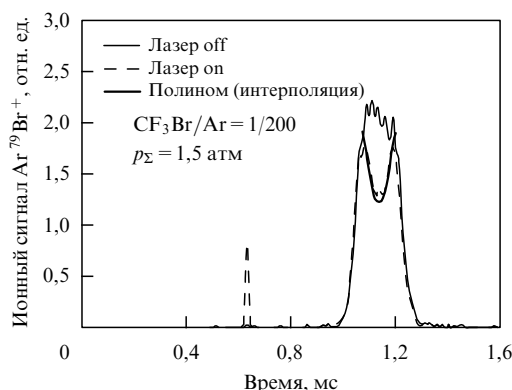


Рис. 22. Зависимости величины ионных сигналов $Ar^{79}Br^+$ от времени без облучения струи и в случае её облучения CO_2 -лазером на линии 9R(28) (частота $1083,48 \text{ см}^{-1}$) при плотности энергии $0,06 \text{ Дж см}^{-2}$. Давление смеси $CF_3Br/Ar = 1/200$ над соплом 1,5 атм. Показанный штриховой кривой пик слева — электрическая наводка от лазерного импульса [43].

где S_{1L} и S_{2L} — соответственно площади под гауссовыми кривыми для ионных сигналов $Ar^{79}Br^+$ и $Ar^{81}Br^+$ в случае облучения пучка лазерным излучением, а S_{10} и S_{20} — площади под гауссовыми кривыми для ионных сигналов $Ar^{79}Br^+$ и $Ar^{81}Br^+$ в отсутствие облучения.

Из соотношений (8.1)–(8.3) можно получить окончательную формулу для расчёта изотопической селективности процесса диссоциации кластеров:

$$\alpha\left(\frac{^{79}\text{Br}}{^{81}\text{Br}}\right) = \frac{1 - S_{1L}/S_{10}}{1 - S_{2L}/S_{20}}. \quad (8.4)$$

Коэффициент обогащения (обеднения) кластерного пучка изотопом ^{79}Br рассчитывался по формуле

$$K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}) = \frac{S_{1L}/S_{2L}}{S_{10}/S_{20}}. \quad (8.5)$$

Синхронизация импульса лазерного излучения с импульсом молекулярного пучка контролировалась по временному положению максимума амплитуды "выжигания" провала в ионном сигнале $Ar^{79}Br^+$ (см. рис. 22).

8.3. Результаты исследований и их анализ

Как отмечено в разделе 6.2, для получения смешанных кластеров $(CF_3Br)_mAr_n$ необходимо реализовать довольно сильное охлаждение частиц расширяющейся струи [78, 83]. Температура струи для образования смешанных кластеров $(CF_3Br)_mAr_n$ должна быть существенно ниже, чем для образования однородных кластеров $(CF_3Br)_m$ [83]. С учётом этого в работе [43] использовалась сильно разбавленная смесь молекулярного газа CF_3Br в аргоне.

Исследования проводились со смесью $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ при соотношении давлений 1/200 и суммарном давлении газа над соплом 1,5 или 3 атм.

В этих условиях происходило эффективное образование смешанных кластеров, содержащих небольшое число ($m = 1-2$) молекул CF_3Br и несколько ($n = 1-5$) атомов аргона [78]. В то же время вероятность формирования однородных кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m$ большого размера была мала [78]. Использование невысокого суммарного давления газа над соплом и сильно разбавленной смеси позволяли получать смешанные кластеры небольшого размера, а также способствовали достижению более высоких значений параметров разделения при диссоциации кластеров [43].

На рисунке 22 показана временная зависимость (временной спектр) кластерного ионного сигнала $\text{Ar}^{79}\text{Br}^+$ без облучения кластерного пучка (кривая 1) и при его облучении лазерным импульсом на линии 9R(28) (на частоте $1083,48 \text{ см}^{-1}$) при плотности энергии возбуждающего излучения $0,06 \text{ Дж см}^{-2}$ (кривая 2). Суммарное давление газа над соплом 1,5 атм. Видно, что при облучении пучка лазерным импульсом во временной зависимости кластерного ионного сигнала $\text{Ar}^{79}\text{Br}^+$ "выжигается" провал. Глубина провала, равная выходу диссоциации кластеров, зависит от плотности энергии возбуждающего излучения, и она определяется на основе соотношения (8.2). По положению и ширине провала можно определить облучаемую лазером часть кластерного пучка.

В работе [43] были измерены (по ионному кластерному сигналу $\text{Ar}^{79}\text{Br}^+$) зависимости выхода диссоциации β_{79} кластеров $\text{CF}_3^{79}\text{Br}-\text{Ar}$ от плотности энергии Φ_{IR} возбуждающего ИК-излучения для ряда линий генерации лазера, совпадающих по частоте со спектром ИК-диссоциации смешанных кластеров. На основе зависимостей $\beta_{79}(\Phi_{\text{IR}})$ были получены спектральные зависимости выхода ИК-диссоциации $\beta_{79}(\nu)$ кластеров $\text{CF}_3^{79}\text{Br}-\text{Ar}$ при различных плотностях энергии возбуждающего излучения. Такая зависимость при плотности энергии $\Phi_{\text{IR}} = 0,008 \text{ Дж см}^{-2}$ приведена на рис. 23а. Для сравнения на рис. 23а показана также спектральная зависимость ионного сигнала $\text{Ar}^{79}\text{Br}^+$ из работы [53]. Видно, что спектральная зависимость выхода диссоциации кластеров из работы [43] довольно хорошо коррелирует с зависимостью, приведённой в [53]. На основе полученной зависимости $\beta_{79}(\nu)$ был сделан вывод о том, что на некоторых линиях генерации лазера можно реализовать изотопно-селективную диссоциацию кластеров.

Селективность диссоциации кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m\text{Ar}_n$ была установлена [43] на основе результатов измерений масс-спектров кластерных фрагментов $\text{Ar}^{79}\text{Br}^+$, Ar_3^+ и $\text{Ar}^{81}\text{Br}^+$ ($m/z = 119, 120$ и 121 а.е.м.) в отсутствие облучения пучка и при его облучении CO_2 -лазером, аналогичных описанным в разделе 6.2 и приведённым на рис. 16а, б. Так, например, при облучении кластеров на линии 9R(28) лазера (частота $1083,48 \text{ см}^{-1}$) при плотности энергии $0,054 \text{ Дж см}^{-2}$ (суммарное давление газа над соплом 3 атм) получен коэффициент обогащения $K_{\text{енг}}(^{79}\text{Br}) = 0,88$. При этом селективность процесса диссоциации кластеров составила $\alpha(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) = 1,15$ [43].

На рисунке 23б приведены зависимости селективности $\alpha(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br})$ процесса диссоциации кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m\text{Ar}_n$ от частоты при двух плотностях энергии возбуждающего излучения: $0,04$ и $0,08 \text{ Дж см}^{-2}$. Видно,

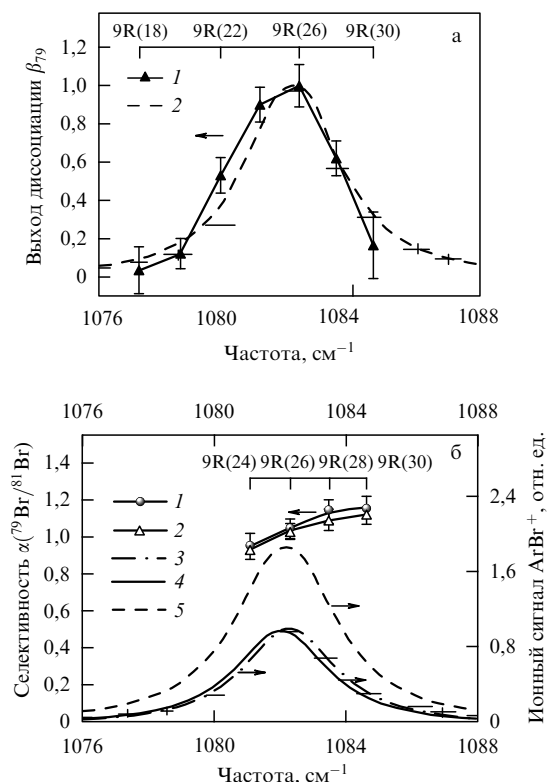


Рис. 23. (а) Частотные зависимости: 1 — выхода диссоциации кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m\text{Ar}_n$ при плотности энергии возбуждения $\Phi_{\text{IR}} = 0,008 \text{ Дж см}^{-2}$ и давлении смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar} = 1/200$ над соплом 1,5 атм; 2 — величины ионного сигнала ArBr^+ из работы [53]. (б) Зависимости селективности диссоциации кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m\text{Ar}_n$ от частоты возбуждающего лазерного излучения при плотности энергии $0,04 \text{ Дж см}^{-2}$ (1) и $0,08 \text{ Дж см}^{-2}$ (2); давление смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar} = 1/200$ над соплом 3 атм. Зависимости от частоты величин ионных сигналов $\text{Ar}^{79}\text{Br}^+$ (3), $\text{Ar}^{81}\text{Br}^+$ (4) и суммарного ионного сигнала ArBr^+ из работы [53] (5). (Данные работы [43].)

что чуть более высокие значения селективности наблюдаются при меньших плотностях энергии, что, вероятно, связано с переходом в линейный режим возбуждения кластеров. На линии 9R(26), вблизи которой локализован максимум спектра ИК-диссоциации кластеров и на которой минимальна разница в интенсивностях спектров для кластеров, содержащих разные изотопмеры CF_3Br , селективность близка к единице (см. также табл. 4). Селективность максимальна на крыльях спектра ИК-диссоциации кластеров, где велик градиент спектральной зависимости выхода ионов ArBr^+ . На частоте линии 9R(24) селективность диссоциации $\alpha(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br})$ меньше единицы, а на частоте линии 9R(30) — больше единицы, что соответствует частотному положению спектров ИК-диссоциации кластеров. Таким образом, в этих экспериментах показана возможность реализации обогащения (или обеднения) кластерного пучка любым из изотопов брома [43].

8.4. Выводы

Основной целью работы [43] было исследование возможности реализации с помощью CO_2 -лазера селективной по изотопам брома диссоциации смешанных кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m\text{Ar}_n$. Полученные результаты, на наш взгляд, демонстрируют такую возможность. Вместе с тем существует большое число неизвестных характеристик и

параметров рассматриваемого метода. К ним, в частности, относятся: концентрация и температура кластеров в области взаимодействия с лазерным излучением, распределение кластеров по размерам, ширина спектров ИК-поглощения и диссоциации кластеров определённого размера. Для получения высоких значений коэффициентов обогащения и селективностей процесса ИК-диссоциации кластеров необходимы оптимизация и учёт всех указанных факторов.

Показано [43], что за счёт резонансного колебательного возбуждения кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m\text{Ar}_n$ излучением CO_2 -лазера можно реализовать их изотопно-селективную по отношению к изотопам брома диссоциацию. Так, при использовании смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ при соотношении давлений 1/200 получены коэффициенты обогащения изотопом ^{79}Br $K_{\text{енр}}(^{79}\text{Br}) = 1,15 \pm 0,04$ и $K_{\text{енр}}(^{79}\text{Br}) = 0,95 \pm 0,03$ в условиях облучения кластеров соответственно на линиях 9R(30) ($\nu = 1084,635 \text{ см}^{-1}$) и 9R(24) ($\nu = 1081,087 \text{ см}^{-1}$). Достигнутые при этом селективности диссоциации кластеров составляют соответственно $1,16 \pm 0,05$ и $0,95 \pm 0,04$. Полученные результаты дают основание полагать, что указанный метод можно использовать для разделения изотопов в молекулах, содержащих изотопы тяжёлых элементов, которые имеют небольшой изотопический сдвиг в спектрах ИК-поглощения.

Изотопно-селективная диссоциация кластеров, в принципе, может быть использована для построения процесса разделения изотопов. Один из возможных вариантов её реализации заключается в следующем. На первом этапе — это селективная ИК-диссоциация кластеров, содержащих выбранные изотопомеры молекул, что приводит к их распространению в пучке под большим телесным углом по сравнению с углом распространения более тяжёлых кластеров, содержащих нецелевые молекулы. На втором этапе — последующее пространственное отделение целевых молекул от кластерного пучка. При реализации такой схемы разделительного процесса для достижения максимального коэффициента разделения необходимо обеспечить не только высокую оптическую селективность ИК-диссоциации кластеров, но и достаточно высокую селективность при пространственном разделении целевых молекул от кластерного пучка.

9. Заключение

В рассмотренных работах выполнены детальные исследования по лазерному разделению изотопов с использованием низкоэнергетических методов МЛРИ: метода изотопно-селективного подавления кластеризации молекул при газодинамическом расширении на выходе из сопла и метода изотопно-селективной ИК-диссоциации слабосвязанных ван-дер-ваальсовых кластеров. Получены зависимости основных параметров процесса разделения изотопов (эффективности и селективности) от параметров возбуждающего лазерного излучения (частоты и мощности), состава и давления газа над соплом, а также от расстояния между зоной облучения частиц и срезом сопла. Найдены условия для получения высоких значений селективности и эффективности процесса разделения изотопов.

В экспериментах, проведённых с молекулой SF_6 , получены существенно более высокие значения коэффициентов обогащения и селективностей по сравнению с

аналогичными данными из ранних работ [32–36] в случае использования как метода изотопно-селективного подавления кластеризации молекул, так и метода изотопно-селективной ИК-диссоциации кластеров.

Установлено, что довольно высокие значения селективности можно реализовать при подавлении кластеризации молекул SF_6 как между собой, так и с атомами аргона, а также при диссоциации однородных и смешанных кластеров $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$. Так, в случае использования смеси SF_6/Ar при соотношении давлений 1/200 получены селективности диссоциации кластеров $^{32}\text{SF}_6/^{32}\text{SF}_6$ по отношению к кластерам $^{34}\text{SF}_6/^{32}\text{SF}_6$ $\alpha(^{32}\text{SF}_6/^{34}\text{SF}_6) \geq 10-20$ в условиях облучения частиц на линии 10P(32) лазера (на частоте $932,96 \text{ см}^{-1}$). При управлении кластеризацией молекул SF_6 с атомами аргона получена весьма высокая селективность $\alpha(^{32}\text{SF}_6/^{34}\text{SF}_6) \geq 25-30$ в случае облучения частиц на линии 10P(16) лазера (на частоте $947,74 \text{ см}^{-1}$).

В экспериментах, проведённых с молекулой CF_3Br , получены результаты по селективному подавлению кластеризации молекул как между собой, так и с атомами аргона, которые убедительно свидетельствуют о возможности селективного по изотопам брома управления кластеризацией молекул и, тем самым, реализации разделения изотопов этим методом при весьма малых значениях изотопического сдвига ($\approx 0,25 \text{ см}^{-1}$) в возбуждаемом колебании молекулы, что характерно для молекул UF_6 .

Реализована изотопно-селективная ИК-диссоциация смешанных кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m\text{Ar}_n$, характеризующихся маленьким изотопическим сдвигом в спектрах ($\leq 0,25 \text{ см}^{-1}$). Показано, что при наличии у кластеров сравнительно узких спектров диссоциации ($\leq 2-3 \text{ см}^{-1}$ на полувысоте) даже при небольших изотопных сдвигах можно осуществить их изотопно-селективную ИК-диссоциацию. Так, при облучении кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m\text{Ar}_n$ на линии 9R(30) лазера (на частоте 1084 см^{-1}) получена селективность диссоциации $\alpha(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) \approx 1,16$.

Сопоставление результатов по изотопно-селективному подавлению кластеризации молекул и изотопно-селективной ИК-диссоциации кластеров показывает, что в некоторых случаях метод селективной диссоциации кластеров является более предпочтительным для достижения высоких значений эффективности и селективности по сравнению с методом селективного подавления кластеризации молекул. В первом методе легко можно реализовать облучение большей части молекулярного кластерного пучка.

Несмотря на то что рассмотренные методы считаются сегодня наиболее перспективными (по информации Silex Systems Limited, Австралия [1, 22, 23], эффективность обогащения по технологии SILEX намного — от 1,6 до 16 раз — выше, чем по действующим центрифужным технологиям), анализ показывает [31], что их эффективность (производительность) сравнительно мала. Это связано с тем, что в обоих методах необходимо использовать сильно разбавленные смеси исследуемых молекул в газе-носителе. Кроме того, в методе подавления кластеризации молекул очень мала область локализации эффекта селективного управления кластеризацией молекул. В случае же использования изотопно-селективной ИК-диссоциации кластеров эффективность метода ограничивается также тем, что в молекулярных пучках обычно генерируется целый набор кластеров разного

размера. Это не только уменьшает эффективность процесса, но и значительно усложняет процесс разделения изотопов указанным методом. В связи с этим представляется весьма важным и актуальным детальное исследование предложенного и реализованного в работах [28–31] (см. также обзор [1]) метода изотопно-селективной ИК-диссоциации молекул в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения, формирующегося перед твёрдой поверхностью при падении на неё интенсивного импульсного молекулярного потока.

В заключение отметим, что рассмотренные в данном обзоре методы и полученные результаты представляют большой интерес не только в плане их применения для разработки лазерных методов разделения изотопов, но и в плане их использования для исследования процессов лазерной ИК-фрагментации кластеров [44] и управления параметрами и составом молекулярных кластерных пучков [56].

Автор выражает глубокую благодарность В.М. Апатину, В.Н. Лохману, А.Л. Малиновскому, Н.-Д. Д. Огурку, А.Н. Петину, Д.Г. Пойдашеву и Е.А. Рябову за совместную работу и полезные обсуждения. А.Н. Петина автор благодарит также за помощь в подготовке рисунков. Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 18-02-00242).

Список литературы

1. Макаров Г Н *УФН* **185** 717 (2015); Makarov G N *Phys. Usp.* **58** 670 (2015)
2. Eerkens J W *Nucl. Sci. Eng.* **150** 1 (2005)
3. Eerkens J W *Laser Part. Beams* **23** 225 (2005)
4. Макаров Г Н, Петин А Н *ЖЭТФ* **130** 804 (2006); Makarov G N, Petin A N *JETP* **103** 697 (2006)
5. Макаров Г Н *УФН* **176** 1155 (2006); Makarov G N *Phys. Usp.* **49** 1131 (2006)
6. Kim J, Eerkens J W, Miller W H *Nucl. Sci. Eng.* **156** 219 (2007)
7. 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*, p. 455
8. Eerkens J W, Kim J *AIChE J.* **56** 2331 (2010)
9. Макаров Г Н, Петин А Н *Письма в ЖЭТФ* **93** 123 (2011); Makarov G N, Petin A N *JETP Lett.* **93** 109 (2011)
10. Lyakhov K A, Lee H J *Appl. Phys. B* **111** 261 (2013)
11. Макаров Г Н, Петин А Н *ЖЭТФ* **146** 455 (2014); Makarov G N, Petin A N *JETP* **119** 398 (2014)
12. Lyakhov K A, Lee H J *J. Laser Appl.* **27** 022008 (2015)
13. Lyakhov K A, Lee H J, Pechen A N *Separat. Purificat. Technol.* **176** 402 (2017)
14. Bagratashvili V N et al. *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry* (Chur: Harwood Acad. Publ., 1985)
15. Cantrell C D (Ed.) *Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules* (Topics in Current Physics, Vol. 35) (Berlin: Springer-Verlag, 1986)
16. 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
17. Макаров Г Н *УФН* **175** 41 (2005); Makarov G N *Phys. Usp.* **48** 37 (2005)
18. Баранов В Ю и др., в сб. *Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул. Сб. докладов 2-й Всеросс. научной конф., г. Звенигород, 1997* (Под ред. В Ю Баранова, Ю А Колесникова) (М.: ЦНИИАтоминформ, 1997) с. 21
19. Летохов В С, Рябов Е А, в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение* (Под ред. В Ю Баранова) (М.: ИздАТ, 2000) с. 329
20. Баранов В Ю, Дядькин А П, в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение* (Под ред. В Ю Баранова) (М.: ИздАТ, 2000) с. 343
21. 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.) (New York: Wiley-VCH, 2004) pp. 1015–1028
22. SILEX Systems Limited, <http://www.silex.com.au>
23. SILEX Process, http://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Silex_Process.html
24. SILEX Uranium Enrichment, SILEX Annual Report 2014, http://www.silex.com.au/Silex/media/Announcements/18-SLX-Annual-Report-2014_1.pdf?ext=.pdf
25. SILEX Uranium Enrichment, SILEX Annual Report 2017, http://www.silex.com.au/Silex/media/Corporate-Governance/7-SLX-Annual-Report-2017-270917_1.pdf?ext=.pdf
26. SILEX Uranium Enrichment, SILEX Annual Report 2018, http://www.silex.com.au/Silex/media/Corporate-Governance/10-SLX-Annual-Report-2018-081018_2.pdf?ext=.pdf
27. Lyman J L "Enrichment separative capacity for SILEX", Report LA-UR-05-3786 (Los Alamos, NM: Los Alamos National Laboratory, 2005)
28. Makarov G N, Petin A N *Chem. Phys. Lett.* **323** 345 (2000)
29. Makarov G N, Petin A N *Chem. Phys.* **266** 125 (2001)
30. Макаров Г Н *УФН* **173** 913 (2003); Makarov G N *Phys. Usp.* **46** 889 (2003)
31. Макаров Г Н, Петин А Н *Квантовая электроника* **46** 248 (2016); Makarov G N, Petin A N *Quantum Electron.* **46** 248 (2016)
32. Zellweger J-M et al. *Phys. Rev. Lett.* **52** 522 (1984)
33. Philippoz J-M et al. *J. Phys. Chem.* **88** 3936 (1984)
34. Philippoz J-M et al. *Surf. Sci.* **156** 701 (1985)
35. Philippoz J-M et al. *Ber. Bunseng. Phys. Chem.* **89** 291 (1985)
36. Van den Bergh H *Laser Optoelectron.* (3) 263 (1985)
37. Апатин В М и др. *ЖЭТФ* **152** 627 (2017); Apatin V M et al. *JETP* **125** 531 (2017)
38. Апатин В М и др. *Квантовая электроника* **48** 157 (2018); Apatin V M et al. *Quantum Electron.* **48** 157 (2018)
39. Апатин В М и др. *ЖЭТФ* **154** 287 (2018); Apatin V M et al. *JETP* **127** 244 (2018)
40. Макаров Г Н, Огурок Н-Д Д, Петин А Н *Квантовая электроника* **48** 667 (2018); Makarov G N, Ogurok N-D D, Petin A N *Quantum Electron.* **48** 667 (2018)
41. Lohman V N et al. *Laser Phys.* **28** 105703 (2018)
42. Лохман В Н и др. *ЖЭТФ* **155** 216 (2019); Lohman V N et al. *JETP* **128** 188 (2019)
43. Петин А Н, Макаров Г Н *Квантовая электроника* **49** 593 (2019); Petin A N, Makarov G N *Quantum Electron.* **49** 593 (2019)
44. Макаров Г Н *УФН* **187** 241 (2017); Makarov G N *Phys. Usp.* **60** 227 (2017)
45. Kappes M, Leutwyler S, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988) p. 380
46. Lee Y T "Isotope separation by photodissociation of Van der Waals molecules", US Patent 4,032,306 (1977)
47. Lisy J M et al. "Infrared vibrational predissociation spectroscopy of small molecular clusters", in *Laser Spectroscopy V* (Springer Series in Optical Sciences, Vol. 30, Eds A R W McKellar, T Oka, B P Stoicheff) (Berlin: Springer, 1981) p. 324; Report LBL-12981 (Berkeley, CA: Lawrence Berkeley Laboratory, 1981)
48. Casassa M P et al. *J. Chem. Phys.* **72** 6805 (1980)
49. Casassa M P, Bomse D S, Janda K C *J. Chem. Phys.* **74** 5044 (1981)
50. Casassa M P, Bomse D S, Janda K C *J. Phys. Chem.* **85** 2623 (1981)
51. Okada Y et al. *J. Mol. Struct.* **410–411** 299 (1997)
52. Janda K C *Adv. Chem. Phys.* **60** 201 (1985)
53. Celii F G, Janda K C *Chem. Rev.* **86** 507 (1986)
54. Miller R E *J. Phys. Chem.* **90** 3301 (1986)
55. Buck U *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **35** 121 (1995)
56. Макаров Г Н *УФН* **188** 689 (2018); Makarov G N *Phys. Usp.* **61** 617 (2018)
57. Pine A S, Robiette A G *J. Mol. Spectrosc.* **80** 388 (1980)
58. Patterson C W, Krohn B J, Pine A S *Opt. Lett.* **6** 39 (1981)
59. Patterson C W, Krohn B J, Pine A S *J. Mol. Spectrosc.* **88** 133 (1981)
60. McDowell R S et al. *Spectrochim. Acta A* **42** 351 (1986)
61. Baldacchini G, Marchetti S, Montelatini V *J. Mol. Spectrosc.* **91** 80 (1982)
62. Geraedts J et al. *Chem. Phys. Lett.* **78** 277 (1981)
63. Geraedts J, Stolte S, Reuss J Z. *Phys. A* **304** 167 (1982)
64. Geraedts J et al. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **73** 375 (1982)

65. Pietropolli Charmet A et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** 2491 (2006)
66. Баранов В Ю и др. "Лазерно-молекулярное разделение изотопов урана", в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение* Т. 1 (Под ред. В Ю Баранова) (М.: Физматлит, 2005) с. 474
67. Баграташвили В Н и др. *ЖЭТФ* **77** 2238 (1979); Bagratashvili V N et al. *Sov. Phys. JETP* **50** 1075 (1979)
68. Макаров Г Н и др. *Квантовая электроника* **25** 545 (1998); Makarov G N et al. *Quantum Electron.* **28** 530 (1998)
69. Lokhman V N, Ogurok D D, Ryabov E A. *Chem. Phys.* **333** 85 (2007)
70. Лохман В Н, Огурок Д Д, Рябов Е А *ЖЭТФ* **135** 835 (2009); Lokhman V N, Ogurok D D, Ryabov E A *JETP* **108** 727 (2009)
71. Lokhman V N, Ogurok D D, Ryabov E A. *Eur. Phys. J. D* **67** 66 (2013)
72. Апатин В М и др. *Письма в ЖЭТФ* **97** 800 (2013); Apatin V M et al. *JETP Lett.* **97** 697 (2013)
73. Apatin V M et al. *Laser Phys. Lett.* **12** 016002 (2015)
74. Апатин В М и др. *ЖЭТФ* **147** 218 (2015); Apatin V M et al. *JETP* **120** 191 (2015)
75. Аватков О Н и др. *Квантовая электроника* **12** 576 (1985); Avatkov O N et al. *Sov. J. Quantum Electron.* **15** 375 (1985)
76. Takahashi M et al. *Appl. Phys. B* **41** 91 (1986)
77. Melinon P et al. *Chem. Phys.* **84** 345 (1984)
78. Апатин В М и др. *Письма в ЖЭТФ* **104** 440 (2016); Apatin V M et al. *JETP Lett.* **104** 425 (2016)
79. Takeuchi K et al. *J. Nucl. Sci. Technol.* **26** 301 (1989)
80. Jensen R J et al. *Laser Focus* **12** (5) 51 (1976)
81. Geraedts J et al. *Chem. Phys. Lett.* **106** 377 (1984)
82. Liedenbaum C et al. *Z. Phys. D* **11** 175 (1988)
83. Макаров Г Н *УФН* **180** 185 (2010); Makarov G N *Phys. Usp.* **53** 179 (2010)

New results for laser isotope separation using low-energy methods

G.N. Makarov

*Institute of Spectroscopy, Russian Academy of Sciences,
ul. Fizicheskaya 5, 108840 Troitsk, Moscow, Russian Federation
E-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru*

Today, research aimed at the development of low-energy methods of molecular laser isotope separation (MLIS) is relevant and in demand. The main goal of these studies is to find efficient and cost-effective methods that can be used as the basis for the technology of laser separation of uranium isotopes, as well as other elements. To date, a number of approaches to the implementation of low-energy methods of MLIS using infrared (IR) lasers have been proposed. Many of these approaches are not well understood and / or are difficult to put into practice. Some of them are considered to be promising and require further study. These include the method of isotope-selective suppression of the clustering of molecules using IR lasers during gas-dynamic expansion at a nozzle exit and the method of isotope-selective IR dissociation of small molecular van der Waals clusters. A review of recent results obtained using these two methods is presented. The experimental facilities and research methods are briefly described, and the choice of the objects of study is substantiated. Results obtained with model SF₆ and CF₃Br molecules are analyzed with reference to studying the process of isotope-selective suppression of the clustering of molecules among themselves and with atoms of an argon carrier gas, as well as the process of isotope-selective IR dissociation of small homogeneous and mixed clusters of (SF₆)_mAr_n and (CF₃Br)_mAr_n (where m = 1–2 and 0 ≤ n ≤ 5 are the numbers of molecules and atoms in the clusters, respectively). The results presented suggest that these methods can be used for the separation of isotopes in molecules containing isotopes of heavy elements, which have a slight isotopic shift in the IR absorption spectra.

Keywords: atoms, molecules, clusters, molecular and cluster beams, laser spectroscopy, laser-induced selective processes in molecules and clusters, laser separation of isotopes

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

Bibliography — 83 references

Received 29 November 2018, revised 23 January 2019

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **190** (3) 264–290 (2020)

Physics – Uspekhi **63** (3) (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.02.038530>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2019.02.038530>