

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

На пути к молекулярному лазерному разделению изотопов урана

Г.Н. Макаров

Примерно полвека назад начались активные исследования применения лазеров для разделения изотопов, в том числе изотопов урана. В ряде высокоразвитых стран были инициированы проекты по лазерному разделению изотопов урана. Однако в конце 1990-х гг. эти проекты были закрыты. Вместе с тем такие работы проводятся во многих странах и в настоящее время. Сегодня интерес сосредоточен главным образом на разработке низкоэнергетических методов. Представлен обзор результатов исследований молекулярного лазерного разделения изотопов (МЛРИ) урана. Рассматриваются методы МЛРИ, в том числе низкоэнергетические, а также физико-химические процессы, лежащие в их основе. Приведены и обсуждаются спектры инфракрасного и ультрафиолетового поглощения молекул UF_6 , которые составляют основу методов МЛРИ урана. Кратко описываются лазеры, которые были разработаны и использованы для возбуждения и диссоциации молекул UF_6 . Приведены и анализируются результаты исследований лазерной диссоциации молекул UF_6 с использованием разных схем возбуждения. Рассматриваются применения низкоэнергетических методов МЛРИ урана, в том числе технологии SILEX. В контексте МЛРИ урана с использованием низкоэнергетических методов представлены и анализируются полученные недавно результаты по разделению изотопов в молекулах SF_6 и CF_3Br , которые по ряду спектроскопических свойств являются близкими аналогами молекул UF_6 . Обсуждаются подходы, которые могут быть перспективной альтернативой низкоэнергетическим методам МЛРИ. Приводятся данные об эффективности некоторых лазерных методов и их сравнении между собой. Дан краткий исторический экскурс в исследования по лазерному разделению изотопов урана.

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

PACS numbers: 07.77.Gx, 28.60.+s, 33.80.-b, 36.40.-c,
42.62.-b, 42.62.Fi, 82.50.Bc

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.02.038942>

Содержание

1. Введение (570).
2. Основная концепция лазерного разделения изотопов и необходимые условия для реализации лазерных методов (571).
 - 2.1. Основы лазерного разделения изотопов. 2.2. Условия для реализации лазерных методов.
3. Методы лазерного разделения изотопов (572).
 - 3.1. Методы молекулярного лазерного разделения изотопов.
 - 3.2. Атомарный метод разделения изотопов урана (AVLIS).
4. Колебательные и электронные спектры поглощения UF_6 (576).
 - 4.1. Спектры ИК-поглощения молекул UF_6 .
 - 4.2. Спектры ИК-поглощения однородных и смешанных кластеров UF_6 .
 - 4.3. Спектр УФ-поглощения UF_6 .
5. Основные параметры лазерных методов разделения изотопов урана (579).
 - 5.1. Мотивация для применения лазерных методов.
 - 5.2. Преимущества лазерных технологий разделения изотопов урана.
 - 5.3. ИК- и УФ-фотохимия UF_6 .
 - 5.4. Основные параметры процесса лазерного разделения изотопов.
6. ИК-лазеры для колебательного возбуждения и диссоциации молекул UF_6 (580).
 - 6.1. Некоторые замечания.
 - 6.2. Молекулярный SF_4 -лазер.
 - 6.3. Комбинационный лазер на параводороде.
7. Краткий исторический экскурс в исследования по лазерному разделению изотопов урана (583).
8. Лазерная диссоциация UF_6 и разделение изотопов урана (588).
 - 8.1. Изотопно-селективная ИК-диссоциация летучих соединений урана.
 - 8.2. Диссоциация молекул UF_6 с помощью сенсибилизаторов.
 - 8.3. Результаты исследований по ИК + УФ-диссоциации UF_6 .
 - 8.4. Лазерная ИК-многофотонная диссоциация UF_6 и разделение изотопов урана.
9. Применение низкоэнергетических методов для лазерного разделения изотопов урана (594).
 - 9.1. Комбинация разделительное сопло Беккера – ИК-лазер.
 - 9.2. Технология SILEX.
 - 9.3. Результаты исследований с молекулами SF_6 и CF_3Br .
 - 9.4. Изотопно-селективное управление с помощью ИК-лазеров процессом конденсации молекул на поверхности.
10. Разделение изотопов в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения как альтернатива низкоэнергетическим методам разделения изотопов урана (598).
 - 10.1. Некоторые замечания.
 - 10.2. Неравновесные термодинамические условия в скачке уплотнения.
 - 10.3. Эксперимент и метод исследования.
 - 10.4. Результаты исследований и их анализ.
 - 10.5. Выводы.
11. Заключение (604).

Список литературы (605).

Г.Н. Макаров

Институт спектроскопии РАН,
ул. Физическая 5, 108840 Троицк, Москва, Российская Федерация
E-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

Статья поступила 17 декабря 2020 г.,
после доработки 17 февраля 2021 г.

**50-летию лазерного разделения
изотопов посвящается**

1. Введение

Практически сразу после создания лазеров одним из важных применений стало их использование в селективной фотофизике и фотохимии. Около 50 лет назад лазеры стали активно применяться в исследованиях по разделению изотопов, включая изотопы урана. В начале 1970-х гг. в Институте спектроскопии АН СССР под руководством В.С. Летохова были выполнены первые эксперименты по селективной лазерной фотоионизации атомов рубидия [1], а также по разделению изотопов азота методом селективной двухступенчатой (ИК + УФ) фотодиссоциации молекул аммиака [2]. Вскоре после этого были проведены эксперименты по лазерному разделению изотопов бора [3], серы [4] и осмия [5] методом инфракрасной (ИК) многофотонной диссоциации (МФД) молекул BCl_3 , SF_6 и OsO_4 . Результаты этих исследований чётко продемонстрировали большие возможности лазеров для разделения изотопов различных элементов и явились важным стимулирующим фактором для инициирования и развития проектов по лазерному разделению изотопов урана. Применение лазеров для разделения изотопов имеет как фундаментальный, так и практический интерес. В 1970–1980-х гг. в целом ряде высокоразвитых стран (в США, Германии, Англии, Франции, Японии, Австралии) были начаты работы в рамках закрытых проектов по лазерному разделению изотопов урана [6–25] (см. также раздел 7). Ождалось, что с использованием лазеров можно разработать более экономическую и эффективную, чем центрифугирование, технологию обогащения урана — лазерную технологию. Работы велись в двух основных направлениях: с использованием в качестве исходного вещества атомарного пара металлического урана (метод AVLIS — Atomic Vapor Laser Isotope Separation) [6, 7, 12, 13, 18, 24–26] и молекулярного газа UF_6 (метод MLIS — Molecular Laser Isotope Separation; в обзоре используется также русская аббревиатура МЛРИ) [8–11, 18, 22, 23, 27].

В результате исследований было получено большое количество интересных и важных научных результатов и продемонстрированы возможности лазеров для получения обогащённого урана, в том числе в весовых количествах, на полупромышленных установках. Однако в конце 1990-х гг. большинство проектов по лазерному разделению изотопов урана по ряду причин было закрыто. Во многих случаях это объяснялось экономическими факторами. Считалось, что на том этапе развития лазерной технологии создание модулей промышленного типа для лазерного разделения изотопов урана нерентабельно [23] (см. также раздел 7). В то же время в ряде проектов было показано [6, 7, 12, 13, 27], что экономическая эффективность лазерных методов обогащения урана на единицу работы разделения сопоставима с таковой наиболее продвинутых методов центрифугирования. Основная причина закрытия проектов по лазерному разделению изотопов урана — политico-экономическая. Она была результатом заключения в 1993 г. между Россией и США межправительственного соглашения ВОУ–НОУ (высокообогащённый уран — низкообо-

гащённый уран) (Программа "Мегатонны в мегаватты" — Megatons to Megawatts Program) [28, 29]. Согласно этому соглашению, действовавшему 20 лет (до 2013 г.), США покупали у России низкообогащённый уран, вырабатываемый из оружейного урана, для своих атомных электростанций. Последствием стало замедление в США развития технологий по разделению изотопов урана. Вместе с тем во многих странах исследования по лазерному разделению изотопов урана проводятся и в настоящее время. Сегодня они направлены, главным образом, на разработку низкоэнергетических методов МЛРИ урана [30–34]. В США и Австралии развивается технология SILEX (Separation of Isotopes by Laser EXitation) [35–39]. Работы по лазерному разделению изотопов урана проводятся также в Японии, Южной Корее, Индии, Иране, ЮАР (см. раздел 7).

Фундаментальный интерес к лазерному разделению изотопов, включая изотопы урана, объясняется, прежде всего, стремлением понять лежащие в основе молекулярных и атомарных методов разделения изотопов физико-химические процессы, основные аспекты которых относятся к общей проблеме взаимодействия лазерного излучения с веществом. В практическом плане важность работ по лазерному разделению изотопов урана обусловлена потребностью в обогащённом уране для ядерной энергетики. Сегодня почти 200 атомных электростанций более чем в трёх десятках стран мира работают на обогащённом уране [40]. В ряде стран ими вырабатывается около 20 % потребляемой электроэнергии (США, Великобритания, Россия), а в некоторых — более 50 % (Франция, Украина, Словакия) [40]. Природный уран содержит три изотопа: ^{238}U (99,2745 %), ^{235}U (0,7200 %) и ^{234}U (0,0055 %). Для атомных реакторов, охлаждаемых обычной водой, необходим уран с содержанием ^{235}U в диапазоне 3–5 %. Обогащение урана — весьма энергоёмкий и затратный процесс. Так, в общей стоимости обогащённого урана для ядерных реакторов, полученного с использованием наиболее продвинутой на сегодня технологии газового центрифугирования, стоимость процесса обогащения составляет примерно одну треть [41]. Обогащение урана представляет собой наиболее масштабный рынок в области ядерной энергетики.

В данном обзоре рассматриваются как результаты исследований по МЛРИ урана с использованием высокоэнергетических методов разделения, основанных на изотопно-селективной диссоциации молекул UF_6 лазерным излучением, которые весьма активно проводились во многих лабораториях мира в последние три десятилетия XX века, так и результаты недавних исследований, направленных на разработку низкоэнергетических методов МЛРИ. В работах по изучению низкоэнергетических методов в качестве объектов использовались, кроме молекул UF_6 , молекулы SF_6 и CF_3Br , которые по ряду спектроскопических свойств являются близкими аналогами молекулы UF_6 .

Цель обзора состоит в том, чтобы пробудить интерес нового поколения исследователей к рассматриваемому направлению, к развитию лазерной техники и технологий для разделения изотопов урана. В связи с этим донести до читателя основные проблемы и задачи, которые стояли перед исследователями на пути к лазерному разделению изотопов урана, отметить достигнутые успехи и представить наиболее важные результаты по

МЛРИ урана, дать информацию о текущем состоянии проблемы, а также сформулировать основные пути для дальнейших исследований.

Обзор построен следующим образом. В разделе 2 рассматриваются общая концепция лазерного разделения изотопов и необходимые условия для реализации лазерных методов. Раздел 3 посвящён обсуждению различных методов лазерного разделения изотопов, в том числе низкоэнергетических методов МЛРИ, и физико-химических процессов, лежащих в их основе. Кратко обсуждается также метод AVLIS. В разделе 4 рассматриваются спектры ИК- и УФ-поглощения молекул UF_6 , которые составляют основу методов МЛРИ урана. В разделе 5 обсуждаются мотивы применения, преимущества и основные параметры лазерных методов разделения изотопов урана. Раздел 6 содержит описание ИК-лазеров, которые были разработаны и использованы для возбуждения и диссоциации молекул UF_6 . В разделе 7 дан краткий исторический экскурс по лазерному разделению изотопов урана. В разделе 8 обсуждаются результаты исследований возбуждения и диссоциации молекул UF_6 с помощью сенсибилизаторов, а также результаты по изотопно-селективной диссоциации сложных уранодержащих молекул. Приведены и анализируются данные по лазерной диссоциации молекул UF_6 с использованием разных схем возбуждения и лазерному разделению изотопов урана. Раздел 9 посвящён рассмотрению и анализу применения низкоэнергетических методов МЛРИ, в том числе технологии SILEX, для разделения изотопов урана. Представлены и кратко обсуждаются полученные недавно с использованием низкоэнергетических методов результаты по разделению изотопов в молекулах SF_6 и CF_3Br . В разделе 10 описывается альтернативный низкоэнергетическим методам МЛРИ урана метод — селективная диссоциация молекул в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения. Проведено сравнение эффективности некоторых методов МЛРИ между собой. В заключительном разделе 11 приведены основные результаты работы и вытекающие из них выводы.

2. Основная концепция лазерного разделения изотопов и необходимые условия для реализации лазерных методов

2.1. Основы лазерного разделения изотопов

Основные принципы лазерного разделения изотопов (рис. 1) заключаются в селективном воздействии лазерным излучением на выбранные изотопы (или изотопомеры) в исходном веществе с целью изменения их физических или химических свойств, не затрагивающем при этом другие изотопы (или изотопомеры) [42, 43]. Когда два типа атомов или молекул разного изотопного состава (A и B) имеют в спектрах поглощения излучения по крайней мере одну неперекрывающуюся спектральную линию, возможно селективно возбуждать лазерным излучением атом или молекулу выбранного изотопного состава (например, частицу A). Возбуждение частиц A изменяет их химические и физические свойства, и, следовательно, это можно использовать для разделения смеси частиц с помощью разных подходов, основанных на различии характеристик возбуждённых и невозбуждённых частиц.

1*

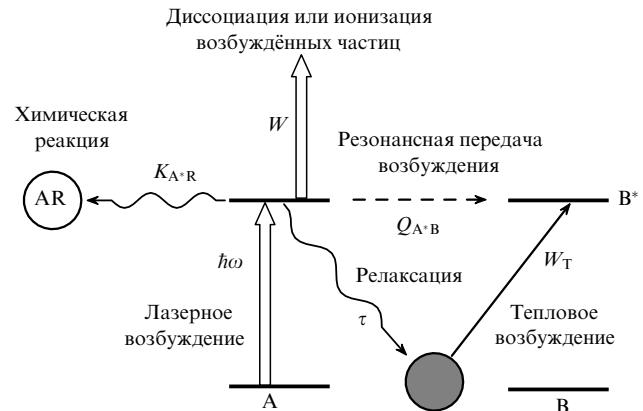


Рис. 1. Общая схема изотопно-селективного лазерного возбуждения частиц A (атомы, молекулы) в смеси с частицами B другого изотопного состава и сопутствующих процессов. Детали приведены в тексте.

Используя фотохимический подход, можно реализовать химическую реакцию возбуждённых частиц A^* с подходящим реагентом и получить продукты (обозначенные на рис. 1 как AR), до того как возбуждённые частицы начнут переходить в основное состояние в результате релаксации или почти резонансно передавать энергию частицам B за счёт столкновений, создавая возбуждённые частицы B^* (см. рис. 1). С другой стороны, фотофизический подход основан на последующих индуцированных лазером процессах диссоциации или ионизации частиц, предварительно возбуждённых селективно. В обоих подходах образуются новые продукты, обогащённые выбранным изотопом, которые можно выделить из смеси стандартными методами. Таким образом, общей чертой всех методов лазерного разделения изотопов является изотопно-селективное возбуждение электронного или колебательного уровня молекулы (или атома) на квантовом переходе, имеющем отчётливый изотопический сдвиг.

Недостатком фотохимического подхода является необходимость подбора реакции, имеющей соответствующую величину активационного барьера E_a , а самое главное — необходимо, чтобы скорость реакции между возбуждённой частицей и реагентом K_{A^*R} существенно превышала скорость резонансной передачи энергии Q_{A^*B} от возбуждённой частицы к невозбуждённой ($K_{A^*R} \gg Q_{A^*B}$). Последнее условие весьма трудновыполнимо, из-за чего этот подход, несмотря на ряд демонстраций, не нашёл широкого применения. Поэтому в большинстве случаев для "закрепления" первой ступени селективного возбуждения проводят диссоциацию или ионизацию возбуждённых частиц, тем самым переводя их в другое химическое состояние (образуя радикалы или ионы). Скорость этого дополнительного возбуждения W можно легко сделать достаточно большой, много больше скорости столкновительной передачи возбуждения на другой изотоп ($W \gg Q_{A^*B}$). При таком подходе гораздо проще сохранить селективность первичного возбуждения, а затем — последующего извлечения целевого изотопа.

2.2. Условия для реализации лазерных методов

Для применения лазерных методов разделения изотопов необходимо [16, 42, 43] выполнение следующих условий.

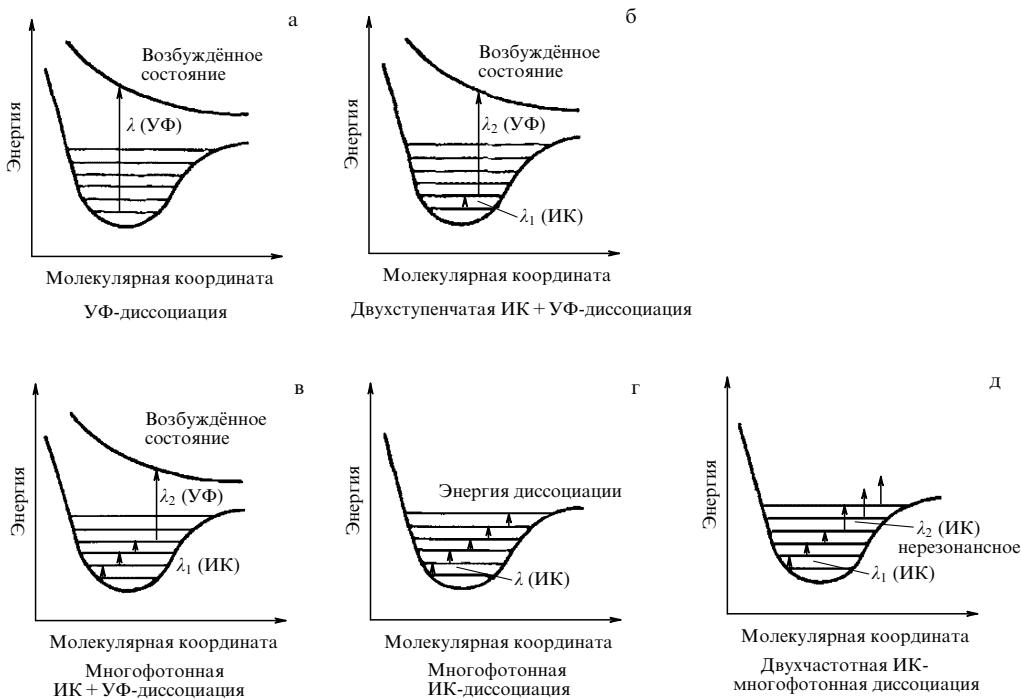


Рис. 2. Одно- и двухчастотные процессы молекулярного лазерного разделения изотопов [9, 47].

1. Изотопомеры атомов или молекул, содержащие разделяемые изотопы, должны находиться в газообразном состоянии и иметь в электронных или колебательных спектрах поглощения разрешённые изотопические сдвиги. В электронных спектрах поглощения атомов изотопические сдвиги обычно невелики: их относительная величина составляет $10^{-5} - 10^{-8}$ от энергии перехода. В колебательных спектрах молекул изотопические сдвиги составляют $10^{-2} - 10^{-4}$ от энергии колебательного перехода.

2. Используемые лазеры должны иметь достаточно узкую и перестраиваемую по частоте спектральную линию излучения, чтобы обеспечить преимущественное возбуждение атомов или молекул выбранного изотопического состава.

3. Должен быть реализован эффективный процесс выделения желаемого (целевого) изотопа, который действует только на возбужденные атомы или молекулы до их релаксации или обмена энергией с невозбужденными частицами.

Существует несколько схем изотопно-селективного возбуждения атомов и молекул лазерным излучением: одно-, двух- и многофотонные процессы. Для выделения желаемого изотопа фотохимический процесс не нашёл широкого применения из-за сложности поиска подходящей химической реакции, скорость которой существенно превышала бы скорость релаксации предварительно возбужденных частиц и скорость почти резонансной передачи энергии частицам, содержащим другие изотопы. В то же время с использованием интенсивного УФ-, видимого или ИК-лазерного излучения оказалось возможным разработать целый ряд методов, которые позволяют воздействовать на атомы или молекулы изотопно-селективным способом. Рассмотрению этих методов посвящён следующий раздел 3.

3. Методы лазерного разделения изотопов

3.1. Методы молекулярного лазерного разделения изотопов

3.1.1. Высокоэнергетические методы. Методы изотопно-селективной диссоциации молекул (как и селективной ионизации атомов) относятся к высокоэнергетическим, поскольку энергии активации лежащих в их основе процессов довольно велики ($\geq 3 - 6$ эВ). Чтобы осуществить диссоциацию молекулы, необходимо потратить энергию, сопоставимую с энергией диссоциации (примерно от 2,5 до 5,0 эВ [44, 45]) или даже превышающую её. Для ионизации атомов требуется ещё больше энергии (примерно от 5 до 10 эВ [44, 45]). Энергия диссоциации молекул UF_6 составляет около 3,2 эВ [45, 46], а энергия ионизации атомов урана $\approx 6,2$ эВ [44, 45]. К высокоэнергетическим методам МЛРИ относятся следующие (рис. 2) [9, 47]: (а) однофотонная диссоциация молекул УФ-излучением, (б) двухступенчатая диссоциация молекул ИК + УФ-излучением, (в) многофотонная ИК + УФ-диссоциация, (г) одночастотная многофотонная ИК-диссоциация молекул и (д) двух- или трёхчастотная многофотонная ИК-диссоциация молекул. Представленная на рис. 2 последовательность схем примерно отражает историческую последовательность применения и развития соответствующих методов селективной диссоциации молекул. Методы (а) и (г) основаны на одночастотной диссоциации молекул, а методы (б), (в) и (д) — на двухчастотной диссоциации.

УФ-диссоциация молекул. В методе, показанном на рис. 2а, изотопно-селективная УФ-диссоциация происходит в результате поглощения лазерного излучения на переходе из основного электронного состояния в возбужденное, которое является преддиссоциационным. Селективный процесс реализуется, если есть изотопический

сдвиг между колебательными уровнями изотопомеров в основном электронном состоянии, откуда возбуждаются молекулы. Разделение изотопов методом селективной лазерной фотопредиссоциации молекул впервые рассмотрено в работах [48, 49] (см. также обзор [50]), причём в работе [48] продемонстрировано разделение изотопов Н и D путём фотопредиссоциации молекул формальдегида (H_2CO).

Двухступенчатая ИК + УФ-диссоциация молекул. В методе (рис. 2б) двухступенчатой ИК + УФ-диссоциации молекул на первой ступени лазерным излучением ИК-диапазона λ_1 (ИК) молекулы выбранного изотопического состава (целевые молекулы) селективно возбуждаются на первый колебательный уровень основного электронного состояния. На второй ступени излучением УФ-диапазона длины волн λ_2 (УФ) колебательно-возбуждённые молекулы подвергаются диссоциации в результате их возбуждения из основного электронного состояния в предиссоциационное возбуждённое электронное состояние. При этом молекулы, которые не возбуждались ИК-излучением, не поглощают УФ-излучение данной длины волн и не подвергаются диссоциации. Этот метод впервые был реализован в работах [51, 52] на примере двухступенчатой ИК + УФ-диссоциации молекул аммиака и разделения изотопов азота [2, 53].

Многофотонная ИК + УФ-диссоциация молекул. Метод многофотонной ИК + УФ-диссоциации молекул (рис. 2в) является развитием метода двухступенчатой ИК + УФ-диссоциации для многоатомных молекул, способных поглощать из интенсивного ИК-лазерного поля несколько фотонов. В результате, в отличие от метода (б), при этом заселяется не только первый, но и более высокие колебательные уровни основного электронного состояния. Это приводит к существенному увеличению сечения УФ-поглощения для селективно возбуждённых молекул, что впервые наблюдалось на примере молекул OsO_4 [5] и CF_3I [54] (рис. 3а, б). Происходит как бы смещение длинноволнового крыла спектра УФ-поглощения молекул в низкочастотную сторону. Увеличение сечения УФ-поглощения наблюдалось также при колебательном возбуждении молекул UF_6 [55–57]. В этом методе изотопная селективность процесса диссоциации молекул реализуется за счёт различия в сечениях УФ-поглощения для колебательно-возбуждённых и невозбуждённых молекул.

ИК-многофотонная диссоциация молекул. Суть метода ИК-МФД молекул (рис. 2г) состоит в том, что в интенсивном ИК-лазерном поле молекула, несмотря на ангармонизм колебаний, чисто радиационно (без столкновений) поглощает из поля лазерного импульса большое число (несколько десятков) ИК-фотонов, достигает диссоциационного предела и распадается на фрагменты. Впервые бесстолкновительная ИК-МФД молекул наблюдалась в работах [58, 59] на примере соответственно молекул SiF_4 и BCl_3 , а изотопно-селективная ИК-МФД впервые была реализована в работах [3, 4] на примере соответственно молекул BCl_3 и SF_6 . Результаты, аналогичные данным Института спектроскопии по разделению изотопов серы [4], вскоре были получены и в Лос-Аламосской научной лаборатории [60]. После этих экспериментов исследования по изотопно-селективной ИК-МФД молекул стали интенсивно развиваться во многих странах [61–64].

Метод изотопно-селективной ИК-МФД молекул был доведён до практической реализации. В 1998–

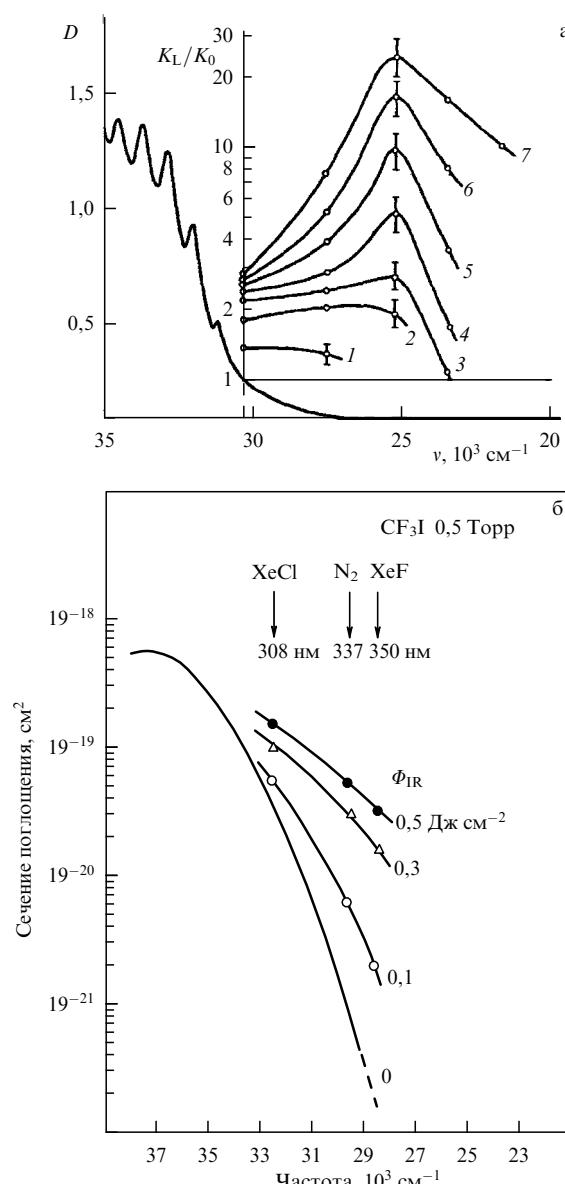


Рис. 3. (а) Изменения в электронном спектре поглощения молекул OsO_4 при интенсивностях возбуждающего излучения 2, 4, 6, 7, 8, 9 и 10 МВт см^{-2} (кривые 1–7 соответственно). K_L — коэффициент поглощения молекул в случае их возбуждения, K_0 — без возбуждения молекул. Слева показано длинноволновое крыло полосы электронного поглощения OsO_4 (D — оптическая плотность) [5]. (б) Зависимость сечения поглощения УФ-излучения молекулами CF_3I , предварительно колебательно возбуждёнными CO_2 -лазером при разных плотностях энергии [54].

2005 г. в г. Калининграде был построен и успешно функционировал завод по разделению изотопов углерода ^{13}C на основе изотопно-селективной диссоциации молекул CF_2HCl (фреона-22) импульсно-периодическим CO_2 -лазером [65–68].

Двухчастотная ИК-многофотонная диссоциация молекул. Этот метод (рис. 2д) заключается в следующем. Возбуждение молекул в области низких колебательных уровней осуществляется слабым, резонансным с колебаниями молекул лазерным излучением длины волны λ_1 (ИК). Последующая диссоциация предварительно возбуждённых молекул производится отстроенным от резонанса с нижними переходами более сильным полем

длины волны λ_2 (ИК). Импульс второго лазера обычно задерживается во времени на 0,5–1,0 мкс. Таким образом, этот метод позволяет разделить функции ИК- поля на селективное возбуждение молекул в области низких колебательных уровней и на возбуждение в области высоких уровней и диссоциацию молекул. Поскольку на резонансной ступени используется слабое поле, динамическое уширение линий поглощения молекулы полем лазерного импульса мало. Это позволяет существенно увеличить изотопическую селективность процесса диссоциации [69–72]. А при смещении частоты диссоциирующей ступени в красную сторону относительно спектра линейного поглощения невозбуждённых молекул достигается наилучший резонанс с колебательно-возбуждёнными молекулами, поскольку из-за ангармонизма колебаний их спектр поглощения смещается в красную сторону [73]. В результате значительно увеличивается выход диссоциации молекул [71, 72, 74]. Таким образом, рассматриваемый метод позволяет существенно увеличить как изотопическую селективность, так и выход диссоциации, что имеет большое значение при его применении для разделения изотопов на практике. Этот метод был открыт в работах [69, 70] и в дальнейшем широко использовался в экспериментах по изотопно-селективной диссоциации молекул [61–64], в том числе молекул OsO₄ [71, 72, 75–77] и UF₆ (см. разделы 8.3 и 8.4), которые характеризуются небольшими изотопическими сдвигами в спектрах ИК-поглощения.

3.1.2. Низкоэнергетические методы. В случае низкоэнергетических методов энергии активации лежащих в их основе процессов примерно на порядок меньше, чем для высокоэнергетических методов. Они составляют $\leqslant 0,3–0,5$ эВ. Такие энергии активации характерны для физико-химических процессов адсорбции и десорбции молекул на поверхности, в том числе покрытой молекулами или кластерами, а также на поверхности больших кластеров, и процессов диссоциации и фрагментации слабосвязанных ван-дер-ваальсовых молекул. В контексте МЛРИ урана низкоэнергетические методы в последнее время исследовались весьма интенсивно [30–34]. Из большого числа предложенных на сегодня низкоэнергетических методов наиболее изученными и представляющими интерес в плане практической реализации являются [33, 34] два метода, а именно, метод изотопно-селективного подавления кластеризации молекул и метод изотопно-селективной ИК-колебательной преддиссоциации слабосвязанных ван-дер-ваальсовых кластеров.

3.1.2.1. Метод изотопно-селективного подавления кластеризации молекул. Этот процесс в струях и потоках с использованием ИК-лазеров основан [33, 34, 78–82] на предварительном (до начала процесса кластеризации) селективном колебательном возбуждении молекул при газодинамическом расширении на выходе из сопла (рис. 4а). В результате при последующей конденсации запасённая колебательная энергия подавляет кластеризацию возбуждённых молекул. Кроме того, управлять кластеризацией молекул можно за счёт диссоциации небольших кластеров (димеров) вблизи сопла, в области их формирования [83–91]. В этом случае требуется обеспечить (например, выбором подходящих условий расширения газа) преимущественное образование димеров и отсутствие кластеров большего размера.

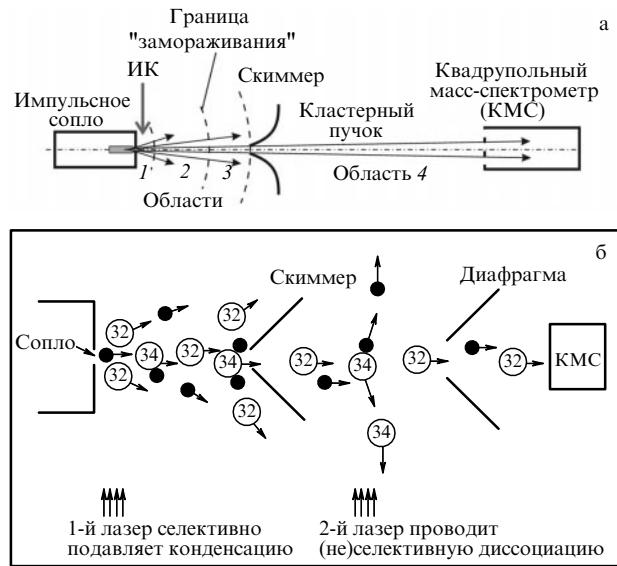


Рис. 4. (а) Формирование кластерного пучка в условиях импульсной струи. 1–4 — зоны с разной степенью кластеризации пучка (1 — начало кластеризации, 2 — рост кластеров, 3 — дальнейший рост и стабилизация кластеров, 4 — свободный пролёт кластеров) [87]. (б) Схема двухступенчатого лазерного разделения изотопов серы. На первой ступени используется селективное подавление кластеризации, на второй — селективная (либо неселективная) диссоциация кластеров SF₆. Светлые кружки с числами 32 и 34 обозначают молекулы ³²SF₆ и ³⁴SF₆, чёрные кружки — атомы аргона.

Метод был предложен и довольно детально исследован в работах [78, 80–82] на примере кластеризации молекул SF₆ между собой и с атомами аргона. Сегодня он рассматривается как один из возможных и наиболее перспективных способов лазерного разделения изотопов [31–34], возможности его применения для разделения изотопов урана рассматривались в работах [31, 32] (см. раздел 9.1). В результате применения данного метода кластерный пучок обедняется селективно возбуждаемыми молекулами и обогащается молекулами, которые не возбуждаются, поскольку свободные молекулы распространяются внутри значительно более широкого телесного угла, чем кластерный пучок [92].

В англоязычной литературе для обозначения метода подавления кластеризации (конденсации) молекул иногда используется аббревиатура SILARC (Separation of Isotopes by Laser Assisted Retardation of Condensation) [31, 32] или CRISLA (Chemical Reaction by Isotope Selective Laser Activation, либо Condensation Repression by Isotope Selective Laser Activation (после 1995 г.)).

3.1.2.2. Метод изотопно-селективной ИК-диссоциации ван-дер-ваальсовых кластеров. В основе метода изотопно-селективной диссоциации слабосвязанных ван-дер-ваальсовых кластеров (молекул), в частности димеров, лежит процесс их колебательной ИК-преддиссоциации. Энергии связи (диссоциации) E_b ван-дер-ваальсовых молекул, состоящих из многоатомных молекул, находятся в диапазоне $0,1 \leqslant E_b \leqslant 0,5$ эВ, а энергии диссоциации ван-дер-ваальсовых молекул, состоящих из многоатомной молекулы и атома благородного газа, составляют $E_b \leqslant 0,1$ эВ [93–97]. Поглощение молекулой одного или нескольких квантов ИК-излучения с длиной волны около 10 мкм, например, излучения CO₂-лазера, приво-

дит к их диссоциации по слабой связи. В работе [98] этот метод был запатентован Юанем Ли (Y.T. Lee), лауреатом Нобелевской премии по химии за 1986 г., как новый способ разделения изотопов различных элементов. Недавно указанный метод детально исследовался в контексте лазерного разделения изотопов урана на примере изотопно-селективной диссоциации небольших ван-дер-ваальсовых кластеров SF_6 и CF_3Br [34, 88–91].

В ряде случаев спектры ИК-поглощения димеров, а также небольших однородных или смешанных кластеров значительно уже спектров поглощения свободных молекул и представляют собой довольно узкие полосы, которые локализованы вблизи колебательных частот молекул-мономеров, входящих в состав кластеров [93–96, 99]. Это даёт возможность селективно возбуждать и диссоциировать кластеры.

При диссоциации кластеров за счёт процессов отдачи происходит "вылет" фрагментов (мономеров) из пучка. В результате 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 использовании специально подобранных диафрагм (скиммеров) можно осуществить пространственное разделение разных изотопных компонентов.

3.1.2.3. Комбинация методов подавления кластеризации молекул и диссоциации кластеров. Можно применить также комбинацию двух описанных выше методов. На рисунке 4б показана (на примере молекул SF_6) схема такого двухступенчатого процесса разделения, в котором на первой ступени используется селективное подавление кластеризации молекул, а на второй — селективная диссоциация кластеров. Первый лазер в камере низкого давления селективно возбуждает молекулы $^{32}SF_6$ на выходе из сопла и тем самым подавляет их кластеризацию с атомами аргона. Далее с помощью второго лазера в камере высокого давления проводится селективная (либо неселективная) диссоциация кластеров, содержащих молекулы $^{34}SF_6$, которые за счёт процесса отдачи вылетают из пучка. Молекулы $^{32}SF_6$, находящиеся в этой области, если и поглощают ИК-излучение, то практически не вылетают из пучка. Следовательно, даже неселективное возбуждение кластеров широкополосным лазерным излучением в данной схеме с двумя лазерами можно, в принципе, использовать для разделения изотопов.

3.2. Атомарный метод разделения изотопов урана (AVLIS)

С целью более полного представления о лазерных методах разделения изотопов урана рассмотрим кратко некоторые важные аспекты атомарного метода [12, 13, 18, 24, 100]. Он основан (рис. 5а) на селективной многофотонной ионизации атомов урана. Ионизация производится перестраиваемыми по длине волн излучения (по частоте) лазерами на красителях, накачиваемых мощными лазерами на парах меди. Этот метод довольно хорошо развит и практически освоен (см., например, работы [18, 22, 24–26, 42]). Для его реализации необходимо, чтобы в спектрах поглощения атомов ^{235}U и ^{238}U содержались интенсивные и контрастные линии погло-

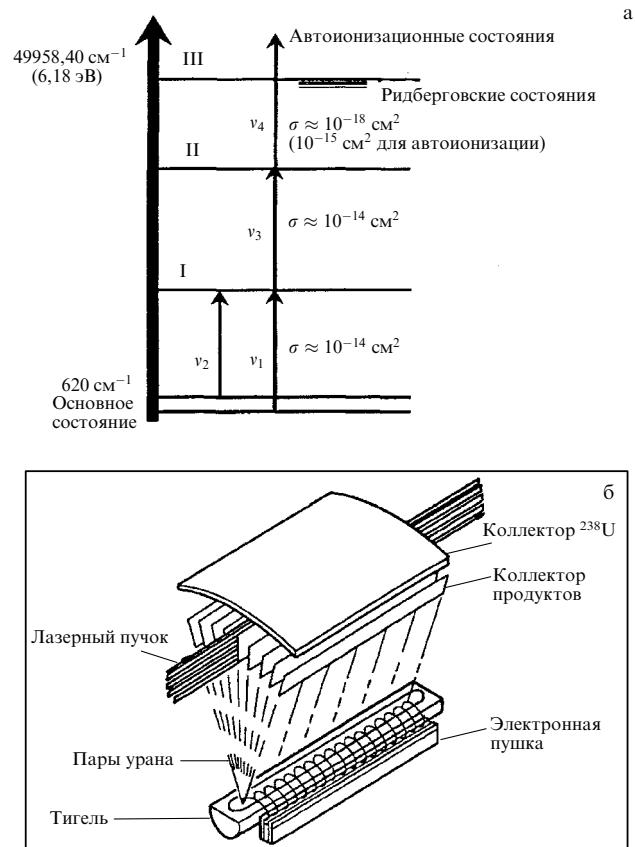


Рис. 5. (а) Четырёхчастотная схема разделения изотопов урана методом селективной ионизации атомов, рассматриваемая для работы на пилотной установке [100, 103]. (б) Модель сепаратора для лазерного разделения изотопов урана методом селективной ионизации атомов (AVLIS) [11].

щения на частотах, которые совпадают с линиями генерации имеющихся лазеров.

Электронный спектр поглощения атомов урана содержит большое количество линий (около 3×10^5 [18]). Изотопно-селективная ионизация урана возможна лишь в случае возбуждения атомов из основного состояния и использования многочастотного излучения. Хотя относительное изотопное смещение частот в электронных спектрах атомов урана составляет небольшую величину ($\Delta\nu/\nu \sim 10^{-5}$), селективное возбуждение атомов не представляет проблем из-за довольно узких линий излучения лазеров. Поэтому при ионизации атомов урана можно реализовать довольно высокие селективности ($\alpha \geq 10^2$), что позволяет получить обогащённый для ядерных реакторов уран ^{235}U в одну технологическую ступень.

Одним из наиболее сложных процессов в технологии разделения изотопов урана с использованием атомного пара является испарение металлического урана. Даже при очень высоких температурах давление паров урана мало (около 10^{-4} Торр при 2000 К [18]). В то же время как расплавленный, так и испарившийся уран являются очень сильными реагентами [101]. При реализации проектов по лазерному разделению изотопов урана методом AVLIS для получения паров урана использовался инновационный метод испарения металлического урана электронным пучком.

Важным фактором, который необходимо учитывать при разделении изотопов урана методом AVLIS, является также тот факт, что доля атомов урана в основном состоянии составляет всего 47 % при температуре 2800 К. Около 27 % атомов находится на уровне, лежащем на 620 см^{-1} выше основного уровня, а остальные — на ещё более высоких уровнях [102]. Поэтому, для того чтобы ионизовать хотя бы половину выбранного сорта атомов урана, необходимо иметь два лазера уже для первой ступени возбуждения: один — чтобы перевести атомы в первое возбуждённое электронное состояние из основного уровня, другой — из состояния, лежащего всего на 620 см^{-1} выше основного.

Показанная на рис. 5а схема разделения изотопов урана была предложена для пилотной установки в проекте Exxon-Avco [103]. Аналогичная схема была реализована в проектах по атомарному лазерному разделению изотопов урана во Франции, Индии и Бразилии. Согласно этой схеме, с использованием двух лазеров на красителях, работающих на частотах v_1 и v_2 , можно перевести в первое возбуждённое электронное состояние (I) около 75 % атомов выбранного изотопа урана, откуда под воздействием лазера с частотой v_3 они переводятся во второе электронно-возбуждённое состояние (II). Наконец, под воздействием лазера с частотой v_4 атомы возбуждаются из этого состояния до ионизационного порога (6,187 эВ) и ионизуются.

Концептуальная модель сепаратора для лазерного разделения изотопов урана методом селективной ионизации атомов (AVLIS) приведена на рис. 5б. Металлический уран испаряется электронным пучком в нижней части сепаратора и атомы урана летят (со скоростью $\approx 4 \times 10^4 \text{ см с}^{-1}$) вверх в область расположения пластин коллектора. Пары урана облучаются лазером между пластинами. Формирующиеся ионы $^{235}\text{U}^+$ извлекаются электромагнитными полями и осаждаются на пластины коллектора. Атомы ^{238}U собираются на крышке сепаратора [11]. Детальное теоретическое описание процессов, происходящих при селективной многофотонной ионизации атомов, приведено в работах [24, 42, 104]. Подробную информацию об атомарном варианте разделения изотопов урана можно найти в работах [18, 22, 24–26].

4. Колебательные и электронные спектры поглощения UF_6

4.1. Спектры ИК-поглощения молекул UF_6

Гексафторид урана — наиболее подходящий газ для молекулярного лазерного разделения изотопов урана. Преимуществом UF_6 является сравнительно высокое давление паров при комнатной температуре и отсутствие изотопов у атома фтора, что значительно упрощает спектры ИК- и УФ-поглощения молекулы. Кроме того, широкое использование UF_6 в технологии обогащения урана делает доступным его приобретение и хранение.

По своим спектроскопическим свойствам молекула UF_6 аналогична хорошо изученной в плане изотопно-селективной лазерной ИК-диссоциации молекуле SF_6 . Обе молекулы принадлежат к группе симметрии O_h и имеют по 15 колебательных степеней свободы, которые распределены между одной невырожденной комбина-

ционно-активной модой, одной дважды вырожденной комбинационно-активной модой и четырьмя трижды вырожденными модами, из которых две являются ИК-активными, одна — комбинационно-активной и одна — неактивной [105, 106]. Активными в поглощении ИК-излучения модами молекулы UF_6 являются колебания v_3 ($\approx 627,7 \text{ см}^{-1}$) и v_4 ($\approx 146,7 \text{ см}^{-1}$) [105, 107]. Валентные колебания v_3 молекул UF_6 и SF_6 имеют максимальные сечения поглощения, а также наибольшие изотопические сдвиги в спектрах ИК-поглощения.

Частота колебания v_3 молекулы SF_6 ($\approx 948 \text{ см}^{-1}$ [106]) совпадает с полосой генерации CO_2 -лазера 10,6 мкм. Это способствовало проведению многочисленных исследований, связанных с возбуждением молекул SF_6 ИК-излучением CO_2 -лазеров, в том числе по изотопно-селективной ИК-диссоциации SF_6 и лазерному разделению изотопов серы [4, 108–111]. В частности, именно на примере молекул SF_6 впервые было продемонстрировано лазерное разделение изотопов в макроскопических масштабах и получены высокие коэффициенты обогащения [4, 108]. Впоследствии на примере SF_6 исследовались механизмы многофотонного возбуждения (МФВ) и многие параметры процесса изотопно-селективной лазерной ИК-диссоциации молекул [108–111].

В отличие от этого, в спектральной области колебания v_3 UF_6 ($\approx 627,7 \text{ см}^{-1}$ [107]) сравнительно долго не было эффективных и простых в эксплуатации лазеров, что существенно сдерживало исследования по изотопно-селективной лазерной ИК-диссоциации молекул UF_6 . Некоторые проекты по МЛРИ урана были инициированы в условиях, когда перестраиваемых по частоте в области 16 мкм лазеров для колебательного возбуждения молекул UF_6 ещё не было. Однако вскоре были разработаны генерирующий в области 16 мкм CF_4 -лазер, оптически накачиваемый CO_2 -лазером, а также лазер, основанный на смещении частоты излучения CO_2 -лазера в параводороде в результате комбинационного рассеяния на вращательных переходах молекулы водорода (см. раздел 6).

Из-за небольшого изотопического сдвига в спектре поглощения колебания v_3 молекул UF_6 ($\Delta v_{\text{is}} \approx 0,604 \text{ см}^{-1}$ для молекул $^{235}\text{UF}_6$ и $^{238}\text{UF}_6$ [107]) и сравнительно большой ширины (около 20 см^{-1}) полос ИК-поглощения указанных молекул (рис. 6) реализовать высокую селективность ИК-диссоциации UF_6 при комнатной температуре практически невозможно. Лазерную ИК-диссоциацию молекул UF_6 со сравнительно высоким значением селективности можно осуществить только при низкой температуре, когда спектры ИК-поглощения изотопомеров UF_6 значительно сужаются. При комнатной температуре газа молекулы UF_6 распределены по многим колебательным и вращательным состояниям. На основном колебательном уровне находится менее 1 % молекул ($\sim 0,004$) (рис. 7). Остальные молекулы находятся на более высоких уровнях. Поэтому при комнатной температуре в спектре ИК-поглощения колебания v_3 молекулы UF_6 превалируют "горячие полосы", т.е. полосы поглощения молекул, находящихся не на основном, а на более высоких колебательных уровнях. Именно это, а также высокая вращательная температура газа при комнатной температуре приводит к уширению полосы ИК-поглощения молекул UF_6 . Для реализации изотопно-селективной ИК-диссоциации UF_6 необходимо довольно глу-

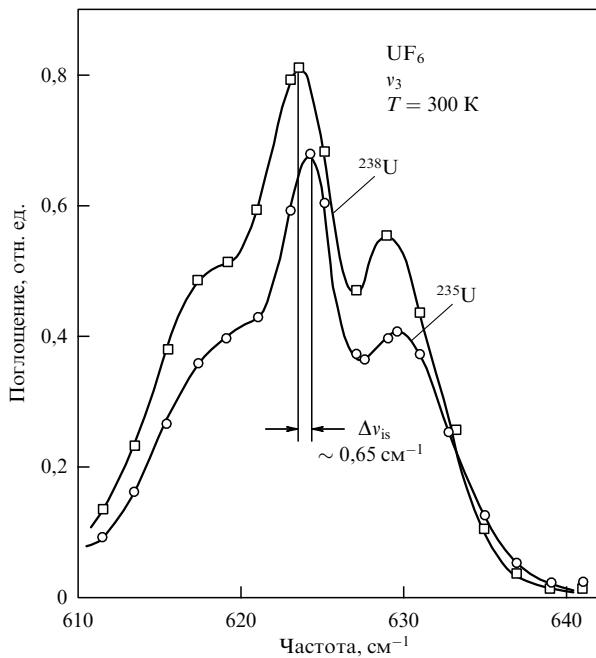


Рис. 6. Спектры поглощения колебания v_3 молекул $^{235}\text{UF}_6$ и $^{238}\text{UF}_6$ в области $\approx 625 \text{ см}^{-1}$. Из-за небольшой разницы в массах атомов урана ($\approx 1\%$) изотопический сдвиг составляет всего около $0,65 \text{ см}^{-1}$ [101].

бокое охлаждение газа, чтобы получить узкие полосы ИК-поглощения.

Сильное охлаждение UF_6 в статических условиях невозможно из-за конденсации газа, поэтому необходимо использовать газодинамическое охлаждение в струях или потоках. Для более эффективного охлаждения UF_6 применяются газы-носители (например, Ar, H_2 , CH_4). Молекулярные газы (H_2 , CH_4 и др.) одновременно служат и акцепторами радикалов (атомов фтора), образующихся в результате лазерной ИК-диссоциации молекул UF_6 . Достигнутое охлаждение газа определяется соотношением давлений на входе (p_0) и выходе (p) из сопла, а также отношением теплоёмкостей $\gamma = C_p/C_v$ газа-носителя [112]:

$$T = T_0 \left(\frac{p}{p_0} \right)^{(\gamma-1)/\gamma}, \quad (1)$$

где T_0 и T — соответственно температуры газа над соплом и в потоке. При газодинамическом охлаждении UF_6 происходит кардинальное упрощение спектра ИК-поглощения колебания v_3 молекул (рис. 8). При этом становится возможным лазерное изотопно-селективное ИК-возбуждение и диссоциация UF_6 . За счёт выбора оптимальной частоты и интенсивности излучения лазера, используемого для возбуждения молекул, можно реализовать сравнительно высокую селективность диссоциации (см. раздел 8.4).

4.2. Спектры ИК-поглощения

однородных и смешанных кластеров UF_6

В ряде случаев разделение изотопов можно реализовать, используя метод изотопно-селективной диссоциации однородных или смешанных кластеров [81, 82, 87–90]. ИК-спектры поглощения однородных и смешанных (с

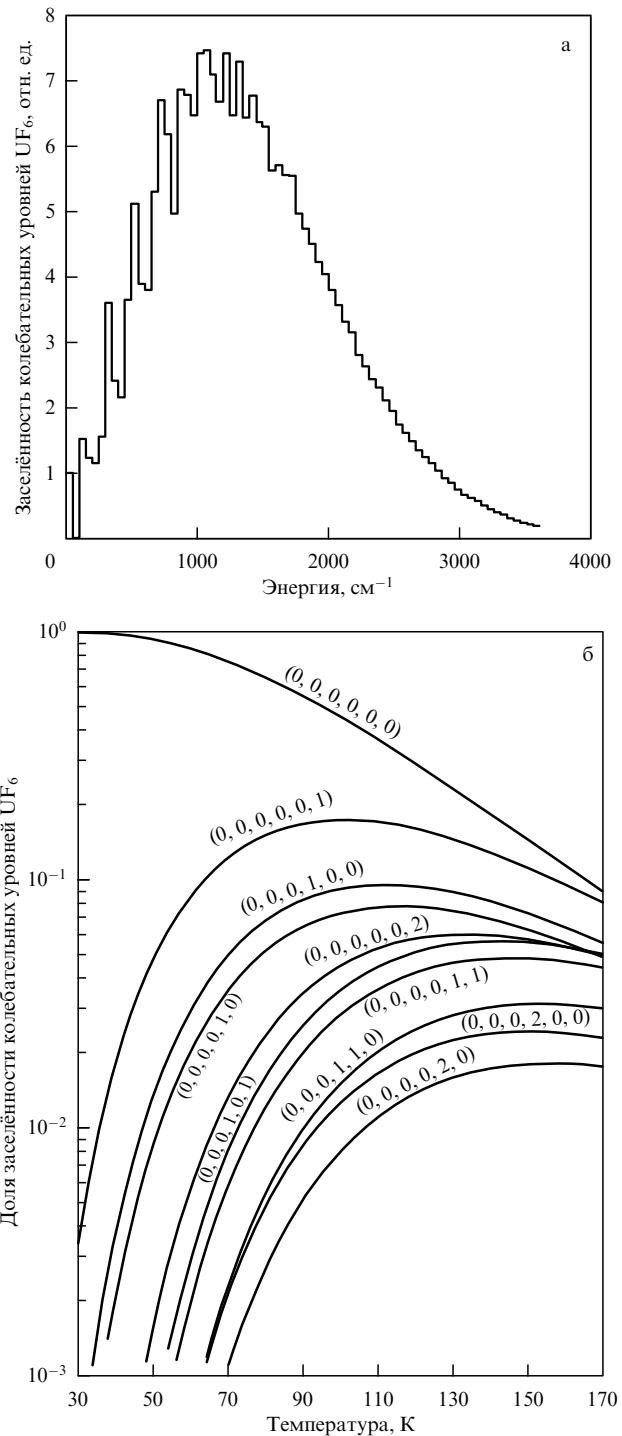


Рис. 7. (а) Зависимость относительной заселённости колебательных уровней UF_6 от энергии при температуре 300 К [10]. (б) Вычисленные заселённости десяти самых низких колебательных уровней UF_6 как функции температуры [10].

атомами аргона) кластеров UF_6 детально исследовались в Институте химических и физических исследований (RIKEN) в Японии с помощью ИК-фурье-спектроскопии [113–115]. Смесь UF_6 и инертного газа-носителя аргона расширялась через непрерывное плоскосимметричное сопло Лаваля, ограниченное с двух сторон окнами из KCl , прозрачными для излучения в диапазоне 16 мкм. Сопло обеспечивало оптическую длину пути в газодинамической струе 10 мм. Процесс формирования

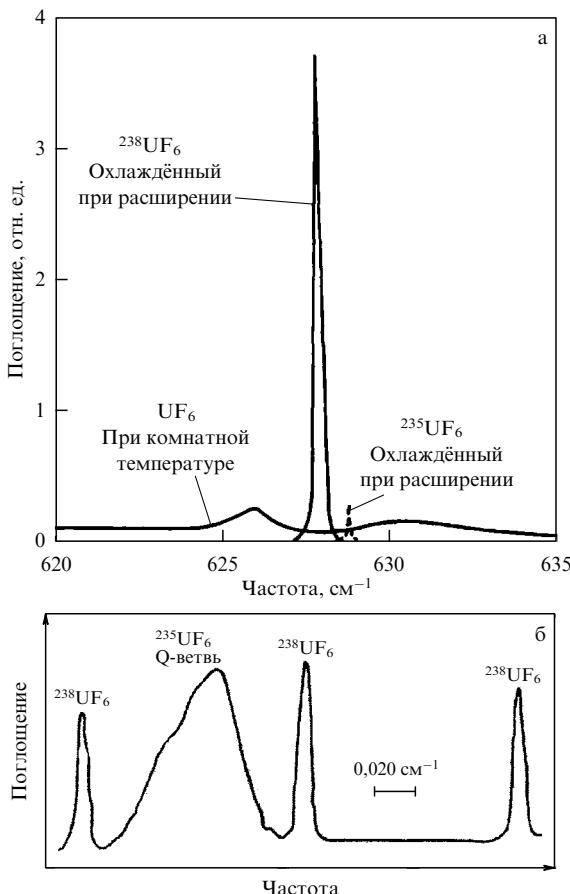


Рис. 8. (а) Спектр поглощения колебания v_3 молекул UF_6 , охлаждённых в газодинамической струе до $T = 80$ К, и спектр поглощения при комнатной температуре [8, 10]. (б) Небольшой участок полосы поглощения колебания v_3 молекул UF_6 , охлаждённых в газодинамической струе до $T < 100$ К, полученный с высоким разрешением с помощью перестраиваемого диодного лазера. Острые пики — линии поглощения R(5), R(6) и R(7) (слева направо) молекул $^{238}\text{UF}_6$ [8, 10].

клластеров в зависимости от парциального давления UF_6 исследовался в работе [113]. Разрешение ИК-фурье-спектрометра составляло $0,5 \text{ cm}^{-1}$. При температуре молекулярного потока ≤ 130 К были зарегистрированы однородные кластеры UF_6/UF_6 в спектральной области примерно 600 – 650 cm^{-1} . В экспериментах по диссоциации кластеров [114] использовался комбинационный параводородный лазер (см. раздел 6.3) на длине волны генерации $614,8 \text{ cm}^{-1}$, который был настроен на колебательный спектр поглощения кластеров UF_6 .

В работе [115] измерялись ИК-спектры поглощения UF_6 в струе с аргоном при молярной доле 0,08 на расстоянии 30 мм от выхода из сопла при температуре ≤ 130 К. На рисунке 9 показаны типичные спектры при относительно высоких суммарных давлениях смеси. В области 620 – 635 cm^{-1} наблюдаются Р-, Q- и R-ветви молекул UF_6 . В низкочастотной стороне от пиков мономеров в области 610 – 615 cm^{-1} присутствуют чёткие пики, в высокочастотной области (в районе 640 cm^{-1}) — относительно небольшие пики. С увеличением суммарного давления пики в обеих областях становятся больше, а относительная интенсивность пиков мономеров уменьшается. Возникающие с увеличением суммарного давления смеси пики являются пиками поглощения однородных кластеров UF_6 . Смешанные кластеры $(\text{UF}_6)_m\text{Ar}_n$

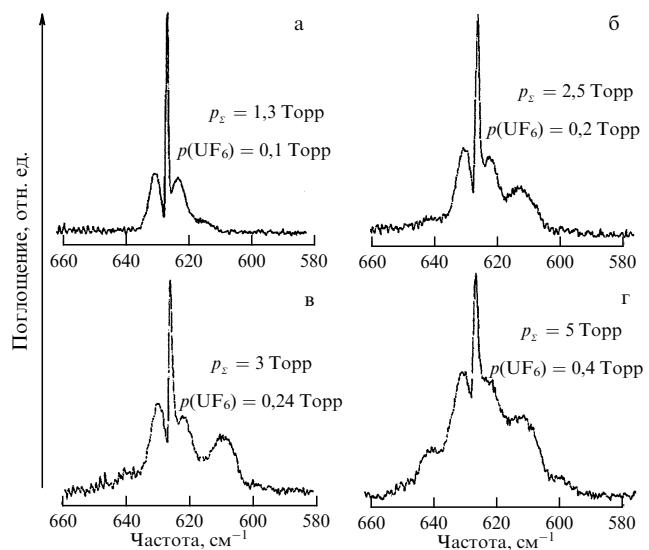


Рис. 9. ИК-фурье-спектры молекул и кластеров UF_6 , полученные в сверхзвуковом молекулярном потоке UF_6 с аргоном при молярной доле 0,08 на расстоянии 30 мм от выхода из сопла Лаваля [115]. Пояснения см. в тексте.

(где m и n — числа молекул и атомов в кластере соответственно) в условиях данного эксперимента не образовывались, поскольку температура газа была выше температуры кипения аргона (87 К) при давлении 1 атм. Это подтверждается также тем, что форма пиков была такой же при использовании в качестве газа-носителя аргона или неона. При суммарном давлении газа над соплом $\leq 0,95$ Торр никаких пиков, кроме пиков мономеров, не наблюдалось.

Из рисунка 9 следует, что ширины полос поглощения димеров UF_6 составляют (на полувысоте) около 10 cm^{-1} (см., например, пик поглощения в области 615 cm^{-1} на рис. 9в). При величине изотопического сдвига Δv_{is} между кластерами $^{235}\text{U}^{238}\text{U}$ и $^{238}\text{U}^{238}\text{U}$ около $0,604 \text{ cm}^{-1}$ (как и для молекул UF_6 [107]) получить сколько-нибудь высокие значения селективности с использованием метода диссоциации кластеров невозможно. Спектры поглощения смешанных кластеров $(\text{UF}_6)_m\text{Ar}_n$ также довольно широкие [116, 117]. Данные о ширине спектров поглощения небольших ван-дер-ваальсовых молекул, включающих молекулу UF_6 и атомы инертных газов (например, димеров $\text{UF}_6\text{--Ar}$), в литературе отсутствуют. Отметим, что в работе [89] на примере молекул CF_3Br , характеризующихся очень малым ($\leq 0,25 \text{ cm}^{-1}$) изотопическим сдвигом (по отношению к изотопам брома) в спектрах ИК-поглощения, наблюдалась изотопно-селективная диссоциация смешанных кластеров $\text{CF}_3\text{Br}\text{--Ar}$ (см. раздел 9.3).

4.3. Спектр УФ-поглощения UF_6

УФ-спектр поглощения молекул UF_6 (рис. 10) изучен в работах [19, 118–120]. Он содержит две полосы, X → A и X → B, обусловленные переходами из основного электронного состояния X в возбуждённые состояния A и B, которые расположены соответственно между 400–360 и 340–200 нм. Оба перехода являются преддиссоциационными. Поглощение излучения в этих полосах приводит к диссоциации молекул с отрывом атома фтора [121]. Длинноволновое крыло спектра поглощения находится

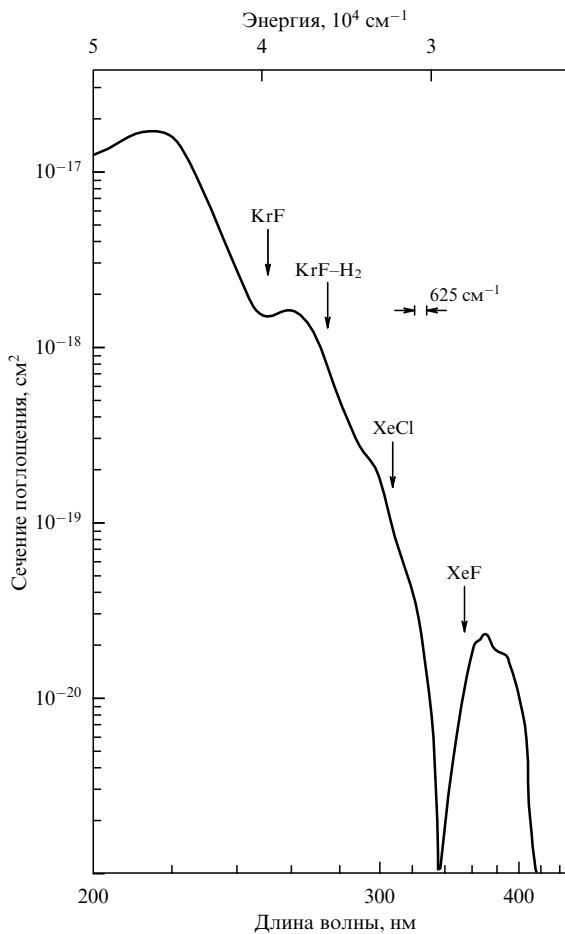


Рис. 10. Электронный спектр поглощения UF_6 в видимой (длина волны более 380 нм) и УФ-области при комнатной температуре. Приведены значения сечения поглощения. Стрелками указано положение частот соответствующих эксимерных лазеров [19, 118].

в области $\lambda_{\text{UV}} \approx 250–350$ нм (см. рис. 10). Поэтому для УФ-диссоциации селективно возбуждённых ИК-лазером молекул UF_6 можно использовать эксимерные лазеры $\text{Xe}-\text{F}$ (длина волны генерации $\lambda_{\text{UV}} \approx 353$ нм) или $\text{Xe}-\text{Cl}$ ($\lambda_{\text{UV}} \approx 308$ нм). При УФ-диссоциации молекул UF_6 образуются те же первичные продукты (радикалы UF_5 и F), что и при их ИК-диссоциации. Изотопно-селективная лазерная ИК + УФ-диссоциация молекул UF_6 была реализована в работах [19, 120] (см. раздел 8.3).

5. Основные параметры лазерных методов разделения изотопов урана

5.1. Мотивация для применения лазерных методов

В середине 1970-х гг. развитие лазерных методов разделения изотопов урана стимулировалось, по крайней мере, двумя факторами: растущим спросом на обогащённый уран и высокой селективностью лазерных методов разделения изотопов. Большая часть спроса в западном мире в то время удовлетворялась диффузионными установками. Центрифуги выглядели перспективными и многообещающими, но всё ещё находились в стадии разработки. Наряду с диффузионным методом и центрифугированием применялись также методы, основанные на использовании разделительного сопла (в

Германии и Бразилии), вихревой трубы (в Южной Африке), процессов химического обмена (во Франции), плазменной центрифуги, циклотронного резонанса и лазеров. Однако последние методы по ряду причин не нашли масштабного применения. Высокая селективность лазерных методов даёт возможность извлечь значительную долю из оставшихся 0,2–0,4 % ^{235}U в обеднённом изотопом ^{235}U гексафториде урана, который в больших количествах скапливался на заводах по обогащению урана. В течение 1990-х гг. все эти методы были оставлены в пользу центрифуг, за исключением метода SILEX.

В 2013 г. в г. Падьюка (Padukah) (США) был приостановлен последний завод по диффузионному обогащению урана. С этого времени обогащённый уран получают методом центрифугирования. В последнее время появились ещё, по крайней мере, две мотивации [27] для развития лазерных методов: 1) активно обсуждается вопрос об использовании обеднённого урана компанией SILEX [38, 39] (см. раздел 9.2) и 2) в США наблюдается необходимость замены или даже расширения разделительных мощностей, о чём свидетельствует импорт обогащённого урана из Европы и России [27, 122].

5.2. Преимущества лазерных технологий разделения изотопов урана

Потенциальные преимущества лазерных методов разделения изотопов перед традиционными методами состоят [16, 47] в следующем.

1. Высокая селективность элементарного акта разделения (табл. 1). Во многих традиционных методах коэффициент разделения (селективность) α в одной ступени очень мал, близок к единице, поэтому для достижения высокой степени обогащения (K) необходимо использовать большое число ($n \gg 1$) разделительных ступеней: $K = \alpha^n \gg 1$. В то же время процессы изотопно-селективной ионизации атомов и диссоциации молекул лазером обеспечивают коэффициент разделения $\alpha \gg 1$. Это делает возможным значительно уменьшить число разделительных ступеней и в ряде случаев ограничиться только одной ступенью.

2. Возможность разделения желаемых изотопов без существенного влияния на другие изотопы тех же элементов даже в случае использования в качестве исходного материала атомарного или молекулярного газа, содержащего несколько изотопомеров. Это можно реализовать за счёт выбора перестраиваемого лазерного излучения подходящей длины волны.

3. Небольшие затраты энергии. Для традиционных методов затраты энергии на один атом целевого изотопа

Таблица 1. Селективность процессов разделения изотопов урана [27]

| Метод | Селективность |
|--|---------------|
| Диффузионный | 1,003 |
| Центрифугирование | $\geq 1,5$ |
| Масс-спектрометрический (электромагнитный процесс) | 10–10000 |
| Разделительное сопло (вихревой процесс) | 1,015–1,05 |
| Лазерный AVLIS | ≤ 20000 |
| Лазерный MLIS (ИК-МФД) | $\geq 5–10$ |
| Лазерный MLIS (SILEX) | 2–20 |

значительно (примерно на порядок) больше, чем для лазерных методов.

4. Универсальность. За редким исключением, лазерные методы можно использовать с достаточно высокой эффективностью для разделения изотопов любых элементов — лёгких, средних и тяжёлых масс, в отличие от традиционных методов, эффективность которых зависит от массы изотопа.

5. Короткое время запуска технологии. В случае использования лазерных методов установившаяся работа разделительной установки достигается практически сразу, в то время как при использовании традиционных методов время запуска установки может длиться несколько месяцев.

5.3. ИК- и УФ-фотохимия UF_6

При лазерной ИК-многофотонной диссоциации молекулы UF_6 распадаются по следующей схеме:



Образующиеся радикалы UF_5 выпадают в осадок и полимеризуются. Для связывания атомов фтора и подавления реакции рекомбинации радикалов применяются акцепторы, в качестве которых чаще всего используются водородсодержащие молекулы, например H_2 или CH_4 . В результате реакции атомов F с молекулами акцептора образуется HF .

При облучении UF_6 УФ-излучением в области полос длинноволнового крыла спектра электронного поглощения (см. рис. 10) диссоциация молекул происходит преимущественно с образованием радикалов UF_5 и F. Установлено также [123], что УФ-облучение как чистого газа UF_6 , так и в смеси с H_2 , приводит к образованию твёрдого депозита, состоящего из смеси UF_3 и UF_4 .

5.4. Основные параметры процесса лазерного разделения изотопов

Основными параметрами, характеризующими процесс лазерного разделения изотопов, являются (в рамках стандартных обозначений) выход диссоциации (или ионизации) β , селективность α и коэффициент обогащения в продуктах и в остаточном газе (в отвалах) K . Определим эти параметры применительно к молекулам UF_6 .

Выход диссоциации, например, молекул $^{235}\text{UF}_6$ (β_{235}) при облучении лазером, определяется соотношением

$$N_L(235) = N_0(235)(1 - \beta_{235}\Gamma), \quad (3)$$

где $N_0(235)$ и $N_L(235)$ — соответственно концентрации молекул $^{235}\text{UF}_6$ в отсутствие возбуждения и при их возбуждении лазером, Γ — отношение облучаемого объёма ко всему объёму молекулярного потока (или газа в кювете). В экспериментах часто реализуется условие, когда $\Gamma = 1$ (см. раздел 10).

Селективность процесса диссоциации молекул $^{235}\text{UF}_6$ по отношению к молекулам $^{238}\text{UF}_6$ определяется как отношение выходов диссоциации указанных молекул:

$$\alpha = \frac{\beta_{235}}{\beta_{238}}. \quad (4)$$

Коэффициент обогащения в образовавшемся продукте $(\text{UF}_5)_n$ изотопом ^{235}U по отношению к изотопу ^{238}U определяется как отношение R_L/R_0 , где R_L — отно-

шение концентраций указанных изотопов в продукте $(\text{UF}_5)_n$ к отношению их концентраций R_0 в исходном газе UF_6 :

$$K_{\text{enr}}^{\text{pr}} \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right) = \frac{R_L}{R_0} = \frac{(^{235}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{in } \text{UF}_5}}{(^{235}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{in } \text{UF}_6}}. \quad (5)$$

Коэффициент обогащения (обеднения) в остаточном газе UF_6 изотопом ^{235}U по отношению к изотопу ^{238}U с учётом соотношения (3) определяется как

$$K_{\text{enr}}^{\text{res}} \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right) = \frac{1 - \beta_{235}}{1 - \beta_{238}}. \quad (6)$$

Соотношения, аналогичные (3)–(5), мы будем использовать также при рассмотрении результатов, полученных с молекулами SF_6 и CF_3Br .

6. ИК-лазеры для колебательного возбуждения и диссоциации молекул UF_6

6.1. Некоторые замечания

Одной из наиболее важных проблем при выполнении проектов по разделению изотопов урана с помощью лазеров была разработка и развитие эффективных современных лазеров с необходимой длиной волны генерации и энергии. В случае МЛРИ урана с использованием UF_6 проблемой было отсутствие мощного, перестраиваемого по частоте в области 16 мкм ИК-лазера, который необходим для селективного колебательного возбуждения молекул. Первоначально довольно много исследований по ИК-диссоциации и фотохимии молекул UF_6 было выполнено с использованием сенсибилизаторов (см. раздел 8.2). В качестве сенсибилизаторов использовались молекулы, которые эффективно возбуждались мощным излучением CO_2 -лазера. Последующая передача энергии от молекул-сенсибилизаторов к молекулам UF_6 приводила их к колебательному возбуждению и диссоциации.

Отсутствие мощных лазеров в области 16 мкм стимулировало активные исследования в этом направлении. В числе первых предложений были [10, 18] получение перестраиваемого по линиям генерации излучения в области 16 мкм за счёт разности частот CO - и CO_2 -лазеров, смещение частот изгибных колебаний CO_2 ($\sim 667 \text{ см}^{-1}$) в нелинейном оптическом кристалле CdTe , использование стимулированного рамановского рассеяния на электронных переходах, а также использование оптического параметрического осциллятора (ОПО), накачиваемого НФ-лазером [124].

Лазеры для экспериментов по изотопно-селективной диссоциации UF_6 должны удовлетворять определённым требованиям по уровню энергии генерации, перестройке частоты, а также по частоте следования импульсов. Необходимы лазеры с энергией в импульсе примерно 0,01–0,1 Дж, областью перестройки частоты генерации 610–640 см^{-1} , длительностью импульсов около 10^{-7} с и частотой повторения импульсов более 0,1 Гц [18]. В дальнейшем быстрое развитие получили два источника перестраиваемого по частоте излучения в области 16 мкм: оптически накачиваемый мощным излучением CO_2 -лазера молекулярный CF_4 -лазер и смещение частоты излучения CO_2 -лазера в область 16 мкм за счёт стимули-

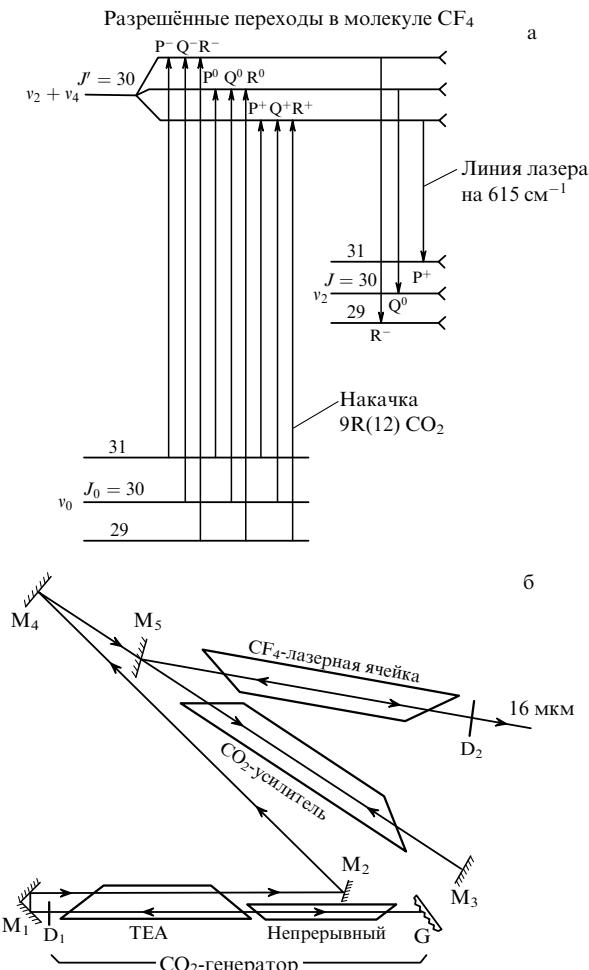


Рис. 11. (а) Типичная диаграмма уровней энергии для CF_4 -лазера с квантовыми числами полного углового момента в основном колебательном состоянии и в состояниях $v_2 + v_4$ и v_2 , обозначенных J_0 , J' и J соответственно. Стрелки указывают разрешённые переходы на три подуровня Кориолиса $J' = 30$ состояния $v_2 + v_4$ и разрешённые лазерные переходы в состояние v_2 . При накачке молекул $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -лазером на линии 9R(12) на переходе $R^+(29)$ происходит заселение уровня $J' = 30$. Стимулированное излучение происходит с этого уровня на уровне $J = 31$ состояния v_2 . В результате имеет место сильная генерация CF_4 -лазера на линии P(31) (на частоте 615 cm^{-1}) [126]. (б) Экспериментальная реализация CF_4 -лазера. M_1 – M_5 — зеркала, G — дифракционная решётка, D_1 , D_2 — диафрагмы [127].

рованного комбинационного (рамановского) рассеяния света на вращательных переходах параводорода.

6.2. Молекулярный CF_4 -лазер

Впервые о CF_4 -лазере было сообщено в работе [125]. Оптическая схема лазера показана на рис. 11а на примере наиболее интенсивной линии генерации на частоте $615,2 \text{ cm}^{-1}$ [126], а одна из первых схем экспериментальной реализации CF_4 -лазера — на рис. 11б [127]. Лазер работает на переходе $v_2 + v_4 \rightarrow v_2$. Молекула CF_4 имеет комбинационную полосу $v_2 + v_4$ ($\sim 1067 \text{ cm}^{-1}$), которая перекрывает с частотами генерации CO_2 -лазера. Возбуждение этой комбинационной полосы излучением мощного CO_2 -лазера приводит к стимулированному излучению в области 16 мкм благодаря переходу $v_2 + v_4 \rightarrow v_2$. Детальная спектроскопия высокого разрешения полосы поглощения ($v_0 \rightarrow v_2 + v_4$) и полосы излучения ($v_2 + v_4 \rightarrow v_2$) была выполнена исследовате-

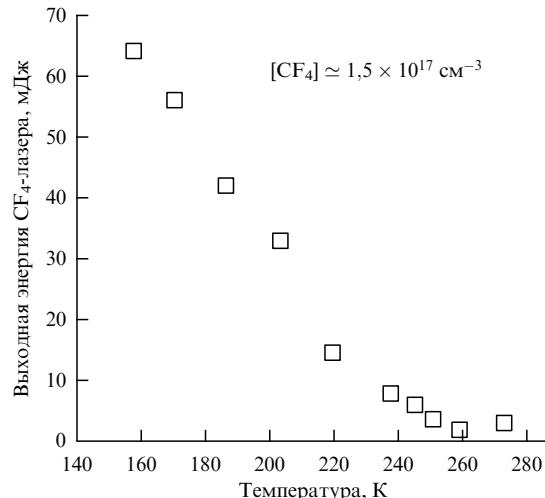


Рис. 12. Зависимость выходной энергии CF_4 -лазера от температуры газа в кювете [127].

лями в Лос-Аламосе [126], Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН (ИОФАН) [128] и в Институте спектроскопии РАН [129, 130].

В работе [125] с использованием в качестве оптической накачки CO_2 -лазера, работающего на линии 9R(12) с энергией в импульсе около 1 Дж, авторы получили от CF_4 -лазера выходную энергию до 4 мДж на частоте 615 cm^{-1} . Эффективность преобразования энергии составляла около 3 %. Впоследствии при накачке CO_2 -лазерами с различными изотопными модификациями молекул CO_2 [128, 131, 132] и CF_4 [133] наблюдалось свыше 100 линий излучения CF_4 -лазера в спектральной области от 605 до 655 cm^{-1} . Обширная информация о линиях генерации CF_4 -лазера представлена в работе [126].

Исследованию и развитию CF_4 -лазера посвящено довольно много работ [126–137]. В них изучалась область перестройки частоты лазера [126, 129–133], зависимость энергии излучения от состава, давления и температуры газа [126–130] (рис. 12), а также от спектрального состава и ширины линии генерации CO_2 -лазера, используемого для возбуждения молекул CF_4 (см., например, обзоры [129, 130, 136] и приведённые в них ссылки). В результате было установлено, что излучение лазера можно перестраивать в области примерно 612 – 645 cm^{-1} [126, 128–131]. Энергия лазера может достигать до $0,4$ – $0,5$ Дж в импульсе [129, 130, 136], а частота повторения импульсов — до 10 Гц [129, 130, 136]. Был реализован также непрерывный режим работы лазера [137].

В результате богатой спектральной субструктурой переходов в молекуле CF_4 -лазер потенциально позволяет осуществлять точную настройку частоты излучения с дискретностью $\leq 0,1 \text{ cm}^{-1}$ [130, 138]. С целью более точной настройки частоты генерации CF_4 -лазера на линии поглощения молекул UF_6 для накачки использовались также CO_2 -лазеры высокого давления с плавной перестройкой частоты [138, 139]. Были получены импульсы генерации с энергией более 100 мДж, с эффективностью преобразования энергии до 10 % [129, 130]. Достигнута средняя мощность излучения CF_4 -лазера 2,5 Вт при оптимальной частоте следования импульсов 80 Гц [140] и 2 мВт при работе в непрерывном режиме [137].

На перестроочные характеристики CF_4 -лазера существенно влияет тот факт, что полоса генерации перекрываетяется с полосой поглощения молекулы на переходе $v_0 \rightarrow v_4$. Из-за небольшого сечения поглощения CF_4 на накачиваемом переходе и малого рабочего давления газа (вследствие перекрытия полосы генерации с полосой поглощения) для эффективной работы CF_4 -лазера требуется использование узкополосной накачки, резонансной с линиями поглощения молекул CF_4 . Значительное улучшение характеристик CF_4 -лазера достигается, когда в резонаторе мощного лазера накачки с целью сужения его спектра генерации используется CO_2 -лазер низкого давления [134, 141]. Для стабильности генерации по энергии требуется стабилизация частоты лазера накачки с точностью примерно до 5 МГц [142, 143]. Малые коэффициенты поглощения излучения накачки и низко-расположенный нижний лазерный уровень диктуют использование для эффективной генерации длинных криогенных ячеек. Обычно ячейки CF_4 -лазера охлаждаются парами жидкого азота до температуры $\approx 110\text{--}150$ К [129, 130, 136].

Существенными недостатками CF_4 -лазера применительно к разделению изотопов урана, кроме сравнительно сложной его реализации в эксперименте, являются дискретность перестройки частоты излучения по отдельным линиям и отсутствие сильных и перестраиваемых линий генерации в области Q-ветви колебания v_3 молекул $^{235}\text{UF}_6$ ($628,3\text{ cm}^{-1}$ [107]). Вероятно, именно поэтому с помощью CF_4 -лазера не была реализована изотопно-селективная диссоциация молекул UF_6 . Однако в целом ряде работ он использовался в экспериментах по двухчастотному возбуждению и диссоциации молекул UF_6 , в том числе совместно с CO_2 -лазером, для изучения различных аспектов ИК-МФД UF_6 , не связанных с изотопической селективностью процесса (см. раздел 8.4).

6.3. Комбинационный лазер на параводороде

До настоящего времени единственным эффективным источником ИК-излучения, имеющим достаточную энергетику и обеспечивающим возможность селективного возбуждения молекул $^{235}\text{UF}_6$, является пара- H_2 -лазер, причём это относится как к MLIS-, так и к SILEX-технологии. Схема получения потенциально эффективного источника излучения сравнительно большой энергии в области 16 мкм впервые была предложена Байером (Byer) в работе [144]. При накачке газа пара- H_2 импульсом излучения CO_2 -лазера мощностью 8,5 МВт наблюдалось усиление слабого сигнала на уровне более 80 дБ для поперечной моды TEM_{00} . В экспериментах для параводорода использовалась многопроходная (15 проходов) кювета, охлаждённая до температуры жидкого азота. Охлаждение газа необходимо для перевода частиц параводорода из возбуждённых вращательных состояний на основной вращательный подуровень.

В основе предложенного способа лежит получение стимулированного комбинационного (рамановского) рассеяния излучения мощного CO_2 -лазера на вращательных переходах молекулы H_2 . По мнению автора [144], предложенная схема генерации излучения 16 мкм позволяет конвертировать энергию CO_2 -лазера в волну Стокса с эффективностью на уровне 10 %. Оставшиеся фотоны 10,2-мкм излучения CO_2 -лазера можно использовать для многофотонного возбуждения и диссоциации селек-

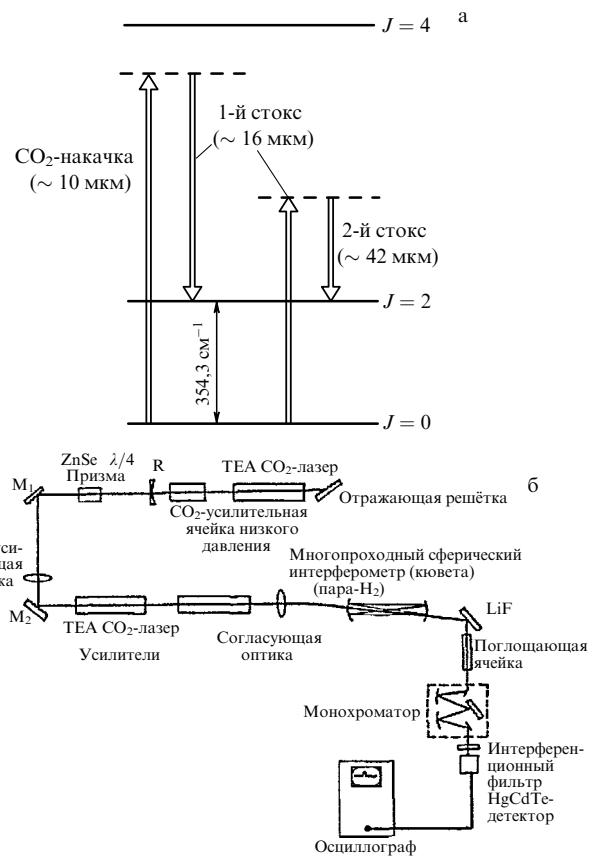


Рис. 13. (а) Принцип работы [144] и (б) схема реализации пара- H_2 -лазера в эксперименте [146].

тивно возбуждённых молекул $^{235}\text{UF}_6$. При использовании существующих мощных CO_2 -лазеров этим методом можно будет осуществить генерацию излучения в области 16 мкм с энергией в импульсе выше 1 Дж и частотой повторения импульсов выше 1 Гц. Более того, по мнению автора [144], дальнейшее развитие CO_2 -лазеров позволит получать импульсы генерации в области 16 мкм с частотой повторения импульсов около 1 кГц, что необходимо для эффективного разделения изотопов в коммерческих целях.

Принцип работы такого лазера представлен на рис. 13а. В его основе лежит процесс вынужденного комбинационного рассеяния излучения мощного CO_2 -лазера на вращательных уровнях молекулярного водорода. Как правило, используется паракомпонента H_2 (случай, когда ядерные спины двух атомов параллельны). В процессе такого неупругого рассеяния частота излучения CO_2 -лазера уменьшается на величину вращательного кванта молекулы H_2 ($\approx 354,3\text{ cm}^{-1}$) и попадает в 16-мкм диапазон. Перестройка излучения CO_2 -лазера автоматически приводит к перестройке частоты излучения пара- H_2 -лазера. Для получения необходимого усиления и сравнительно большого коэффициента преобразования используется специальная многопроходная кювета [145]. Пример реализации пара- H_2 -лазера в эксперименте показан на рис. 13б [146].

Зеркала многопроходной кюветы должны обеспечивать фокусировку излучения накачки до требуемой величины. Энергетический коэффициент преобразования в 16 мкм в таком устройстве может достигать 25 % [147]. Для промышленной реализации устройство дол-

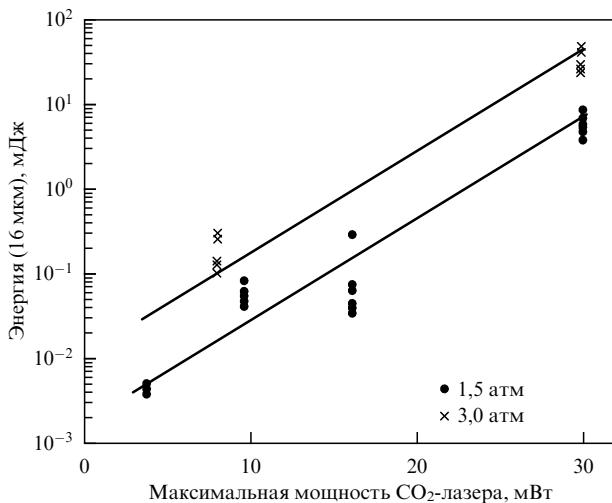


Рис. 14. Выходная энергия излучения на длине волны 16,95 мкм в зависимости от пиковой мощности накачки излучения CO₂-лазера [148].

жно работать с большой частотой повторения импульсов, по крайней мере ~ 1 кГц, чтобы облучать значительную часть потока UF₆. Это потребовало значительного объёма работ по созданию промышленного прототипа такого лазера — отработки оптической схемы, выбора оптимального давления H₂, охлаждения газа и т.д. [18]. Достижение высокого коэффициента преобразования предъявляет высокие требования как к мощности накачки (рис. 14) [148], так и к оптическому качеству излучения накачки (однородность поперечного пространственного распределения, малая расходимость, стабильность энергии и т.д.) [145, 146]. В [149] была успешно реализована работа пара-Н₂-лазера при комнатной температуре. Эффективность преобразования фотонов составила 60 % при энергии накачки CO₂-лазера 4,3 Дж на 10,6 мкм, что давало 0,85 Дж в первом стоксом импульсе на 17,0 мкм.

Следует отметить, что и в случае пара-Н₂-лазера нет точного совпадения его линий генерации с центром Q-ветви полосы поглощения колебания v_3 $^{235}\text{UF}_6$ ($\approx 628,3 \text{ см}^{-1}$ [107]). Для обеспечения такого совпадения можно использовать CO₂-лазер высокого давления с заменой изотопного состава активной среды лазера по углероду и кислороду и плавно подстраивать частоту до нужного значения. В описываемом лазере, основанном на комбинационном рассеянии, в качестве рабочей среды можно использовать также ортокомпоненту D₂ [144].

7. Краткий исторический экскурс в исследования по лазерному разделению изотопов урана

Рассмотрим кратко исследования, которые проводились в рамках проектов по лазерному разделению изотопов урана в странах, где был достигнут наибольший прогресс и получены наиболее значимые результаты.

США

В США исследования по лазерному разделению изотопов урана наиболее интенсивно проводились в двух закрытых лабораториях Министерства энергетики — в Ливерморской национальной лаборатории им. Э. Лоу-

ренса (LLNL — Lawrence Livermore National Laboratory) и Лос-Аламосской национальной лаборатории (LANL — Los Alamos National Laboratory). Кроме того, участвовала также Научно-исследовательская лаборатория Эверетт (AERL — AVCO Everett Research Laboratory) — компания, которая относится к аэрокосмической отрасли, в кооперации с компанией Jersey Nuclear (теперь Exxon Nuclear). В LLNL и AERL исследования велись с использованием метода AVLIS, а в LANL — метода MLIS. В 1972 г. были начаты программы по лазерному разделению изотопов в LANL [8–11] и LLNL [6, 7, 150].

В первой половине 1980-х гг. в LLNL была создана экспериментальная установка с потенциальной производительностью около 10^3 кг низкообогащённого урана в год. Было сообщено о получении нескольких килограммов. Для обогащения урана использовалась схема ионизации паров урана, показанная на рис. 5а. Металлический уран испарялся электронным пучком в сепараторном блоке, находящемся в вакуумной камере, и расширялся со скоростью примерно $5,9 \times 10^4 \text{ см с}^{-1}$ в зону облучения лазерами (см. раздел 3.2 и рис. 5а, б). Возбуждение и ионизация паров урана ^{235}U производились лазерами на красителях, накачиваемых лазерами на парах меди. Длительность лазерных импульсов составляла 20–30 нс, частота повторения импульсов — около 10^4 Гц.

В этот проект было инвестировано около 2 млрд долл. В Ливерморской лаборатории планировалось разработать технологию и продемонстрировать разделение изотопов урана на крупномасштабной pilotной установке. В начале 1990-х гг. первый этап работ по разделению изотопов урана был выполнен, а в конце 1990-х гг. была развита технология разделения изотопов урана для коммерческих приложений. Было налажено производство урана с обогащением от 3 до 5 % ^{235}U и показано, что с помощью сравнительно небольшой компактной системы, состоящей из одного сепаратора, можно получить результат, эквивалентный получаемому с использованием нескольких тысяч центрифуг. Однако вскоре, в 1999 г., Корпорация США по обогащению (USEC — United States Enrichment Corporation) приостановила финансирование проекта.

Исследования в AERL в рамках проекта по лазерному разделению изотопов с использованием метода AVLIS на первоначальном этапе проходили весьма успешно. Этому в значительной степени способствовала конкуренция с LLNL. Здесь было выполнено большое число исследований по спектроскопии атомов урана, разработке схем многофотонного возбуждения и ионизации атомов, по разработке лазеров [6, 7, 150]. Были поставлены эксперименты по изотопно-селективной диссоциации уранодержащих летучих органических соединений [151, 152] (см. также раздел 8.1). Однако стабильная финансовая поддержка правительством США деятельности LLNL позволила более успешно продвигать работу именно в этой лаборатории. В 1981 г. работы над проектом по лазерному разделению изотопов урана в AERL были приостановлены.

Исследования по лазерному разделению изотопов в LANL с использованием метода MLIS проводились широким фронтом [8–11]. В 1972 г. здесь было создано новое научное подразделение — Отделение прикладной химии [153], одной из основных задач которого было лазерное разделение изотопов урана с использованием изотопно-селективной диссоциации молекул UF₆. Этот

метод казался многообещающим, программа развивалась быстрыми темпами [153]. Было выполнено большое число исследований, в особенности по спектроскопии молекул UF_6 и SF_6 [8–10, 107, 154–159], разработке оптимальных схем двухчастотного ИК- и ИК + УФ- возбуждения и диссоциации молекул [9, 10], по разработке лазеров для изотопно-селективной диссоциации UF_6 [125–127].

Были проведены эксперименты по макроскопическому разделению изотопов серы на пилотной установке с использованием системы рециркуляции облучаемого газа [9, 10]. Разработаны экспериментальная и опытная установки с газодинамическим охлаждением и рециркуляцией газа UF_6 с носителем для изотопно-селективной диссоциации молекул UF_6 и разделения изотопов урана. В 1976 г. были получены миллиграммовые количества слабо обогащённого урана методом MLIS на лабораторной установке с использованием импульсного молекулярного потока. Исследовались зависимости параметров изотопно-селективной диссоциации молекул UF_6 — селективности и выхода диссоциации — от параметров молекулярного потока и параметров возбуждающих лазеров, с тем чтобы при использовании оптимальных параметров реализовать процесс обогащения урана на опытной установке [9, 10]. Однако начиная с 1983 г. финансирование проекта стало уменьшаться. Правительство США решило отдать предпочтение выполняемому в LLNL атомарному варианту разделения изотопов урана AVLIS.

После закрытия проекта по лазерному разделению изотопов урана в LANL были начаты работы по применению процесса MLIS для разделения изотопов плутония. Однако к концу 1980-х гг. "из-за изобилия реакторного урана на мировом рынке" плутониевый проект также был приостановлен [153]. Ряд результатов работ LANL, выполненных в рамках проекта по молекулярному лазерному разделению изотопов урана, рассматривается в разделах 3.1, 6.2, 8.3 и 8.4 настоящего обзора.

СССР – Россия

Работы, связанные с лазерными методами разделения изотопов урана, в СССР начали проводиться в 1970-х гг. в Институте атомной энергии им. И.В. Курчатова (ИАЭ) и его филиале (ФИАЭ) в Троицке, в ИОФАН, в Физическом институте им. П.Н. Лебедева АН СССР (ФИАН) и в Институте спектроскопии АН СССР (ИСАН) [14, 23, 24, 26, 128–131] (см. также разделы 8.3 и 8.4). В ИАЭ и ФИАН изучался как молекулярный, так и атомарный вариант, а в ФИАЭ, ИОФАН и ИСАН — молекулярный вариант. Эта деятельность осуществлялась в рамках небольших проектов и носила в основном фрагментарный характер [134, 138–140, 160–168]. Изучались отдельные проблемы, связанные с разделением изотопов урана, такие как разработка лазеров [128–131, 140, 167] и схем возбуждения для атомов и/или молекул [160, 161, 165], спектроскопические исследования молекул и лазеров [128, 165, 166], измерения поглощения молекулами UF_6 лазерного излучения [160–163], многофотонная ионизация атомов урана [24, 26] и диссоциация молекул UF_6 [160, 161, 164, 165, 168].

Вместе с тем довольно много исследований было выполнено в указанных научных центрах, в особенности в ИСАН, с использованием в качестве объекта молекулы SF_6 [4, 61, 64], которая по своим спектроскопическим и

некоторым химическим свойствам является аналогом молекулы UF_6 . Изучались также другие молекулы [61, 169–172], в том числе молекулы BCl_3 [3, 4, 61, 172], OsO_4 [5, 61, 75–77], CF_3I [61, 173], CF_2HCl [61, 65–68, 174]. Следует отметить, что основная направленность многих исследований была привязана к молекуле UF_6 и разделению изотопов урана. Существенным отличием молекул SF_6 от молекул UF_6 в плане МЛРИ является сравнительно большой изотопический сдвиг в возбуждаемом лазерным излучением колебании v_3 молекул ($\Delta v_{\text{is}} \approx 17 \text{ см}^{-1}$ для молекул $^{32}\text{SF}_6$ и $^{34}\text{SF}_6$ [175, 176] и $\Delta v_{\text{is}} \approx 0,604 \text{ см}^{-1}$ для молекул $^{238}\text{UF}_6$ и $^{235}\text{UF}_6$ [107]).

На примере SF_6 в ИСАН и других научных центрах были изучены многие характеристики изотопно-селективной ИК-МФД молекул [61, 64, 177–181] (см. также разделы 3.1, 8.3 и 8.4). Исследовалась изотопно-селективная ИК-многофотонная диссоциация молекулы OsO_4 [5, 75, 76], которая, как и молекула UF_6 , характеризуется небольшим изотопическим сдвигом ($\approx 0,262 \text{ см}^{-1}$ на одну атомную единицу массы) в спектре ИК-поглощения возбуждаемого лазером колебания v_3 [182, 183]. Причём использовался как одночастотный [5, 71], так и двухчастотный [72, 75, 76] метод селективной диссоциации молекул. Показано, что с помощью двухчастотной методики можно существенно увеличить как селективность, так и выход диссоциации молекул.

В ходе работы над совместным проектом ФИАЭ и ИСАН в конце 1970-х гг. в ФИАЭ была создана полупромышленная установка по лазерному разделению изотопов серы методом ИК-МФД молекул SF_6 импульсно-периодическим CO_2 -лазером [184] и были получены весовые количества обогащённого изотопом ^{34}S продукта SF_4 [185–187]. В 1979 г. по совместному проекту с ИСАН и ФИАЭ в НИИ стабильных изотопов (г. Тбилиси, Грузия) была запущена полупромышленная установка по разделению изотопов углерода методом ИК-МФД молекул CF_3I и CF_3Br [188].

Позднее, в 1998–1999 гг., ИСАН совместно с ФИАЭ была запущена полупромышленная опытная установка по разделению изотопов углерода методом селективной ИК-МФД молекул CF_2HCl (фреона-22) в г. Калининграде [65–68]. Эта установка позволяла получать обогащённый изотопом C^{13} углекислый газ (с содержанием C^{13} до 30–35 %). Она успешно работала до 2005 г.

На основе ИК-многофотонного возбуждения молекул в ИСАН была развита лазерная спектроскопия высоковозбуждённых колебательных состояний молекул и детально исследовались спектры переходов между возбуждёнными молекулярными состояниями, а также изучена динамика межмолекулярного и внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии в процессе ИК-МФВ молекул [61, 189–191].

В контексте разработки методов МЛРИ урана и других тяжёлых элементов в последнее время в ИСАН проводятся исследования низкоэнергетических методов МЛРИ с использованием молекулярных и кластерных пучков [33, 34, 64, 181], а также альтернативных им методов [33, 181]. Некоторые результаты рассматриваются в разделах 3.1, 9.3, 9.4 и 10.

Исследования, направленные на разработку методов лазерного разделения изотопов урана, включая спектроскопию UF_6 и развитие лазерной техники и технологий, проводятся в настоящее время также в ряде других научных центров России. Так, в работе [192] с помощью

перестраиваемого диодного лазера с высоким спектральным разрешением изучены спектры поглощения колебаний $v_1 + v_3$ молекул $^{238}\text{UF}_6$ и $^{235}\text{UF}_6$ в среднем ИК-диапазоне (в области $\approx 7,68$ мкм). В работе [193] продемонстрирована эффективная генерация разностных частот излучений CO- и CO₂-лазеров в области 16 мкм в нелинейном оптическом кристалле AgGaSe₂. В работе [194] получена генерация и усиление мощных наносекундных импульсов излучения CO-лазера, работающего в режиме активной синхронизации мод. Создаются мощные ($\approx 2-3$ кВт) CO-лазеры [195, 196] на область 5,3 мкм, которые можно применить для разделения изотопов урана при возбуждении UF₆ в полосе колебания $3v_3$ ($\approx 1875,5$ см⁻¹) [156] (изотоп-сдвиг составляет около 1,8 см⁻¹ [107, 156]). Разрабатываются проекты по внутристабильному лазерному разделению изотопов урана методом подавления конденсации молекул UF₆ с помощью CO-лазера, действующего в режиме активной синхронизации мод [196].

Франция

Исследования по лазерному разделению изотопов урана начали проводиться во Франции в 1985 г. [12, 13]. В основу был положен атомарный вариант разделения изотопов SILVA (Séparation Isotopique par Laser de la Vapeur Atomique d'uranium — французская версия метода AVLIS). Работы велись в Сакле (Saclay) и Пьеррелатте (Pierrelatte) в тесном сотрудничестве Комиссии по атомной энергии (CEA — Commissariat à l'Energie Atomique) Франции с компанией COGEMA — мировым лидером в индустрии ядерной энергетики (ныне входит в состав холдинга AREVA). В ходе выполнения программы SILVA была проделана большая работа по разработке и созданию лазерных систем, сепаратора, необходимого оборудования и компонентов к ним, а также разработаны методы тестирования используемых материалов и оборудования. Были созданы три линейки лазеров (с усилителями) на парах меди мощностью по 100 Вт и четыре линейки накачиваемых ими лазеров на красителях (также с усилителями) для МФВ атомов ^{235}U . Изготовлен сепаратор, в котором проводилось испарение урана и получение атомного пара, селективное облучение атомов лазерным излучением, сбор жидких потоков обогащённого и обеднённого атомов урана, а также рециркуляция необлучённых паров урана.

Кроме того, был разработан план пилотной установки, целью которой была проверка системы экстрактор/коллектор в физико-химических условиях и в масштабе, характерных для крупного технологического процесса. Установка была построена, созданы лазерные системы и сепаратор. На ней было произведено разделение изотопов урана. Получено сравнительно большое (до 5,5 % ^{235}U) обогащение в продукте. Производительность установки составляла 1–10 г ч⁻¹. Технический и экономический анализ результатов проекта вселял среди разработчиков и инвесторов твёрдую уверенность в потенциальном успехе этого инновационного процесса. Проект был нацелен на строительство промышленного объекта к 2010 г.

В конце 1996 г. на пилотной установке были проведены успешные испытания, связанные с исследованием характеристик обогащения. На этой установке планировалось истощить остаточный природный уран до уровня

с содержанием 0,2 % ^{235}U . Полученный результат превзошёл ожидания исследователей: было достигнуто истощение до 0,13 % ^{235}U за один цикл. Был разработан компьютерный код (LACAN) для моделирования характеристик сепаратора, испарителя и лазерных источников.

В 1997 г. была проведена общая оценка характеристик технологического процесса (производительности, состава продукта и отвалов, степени обогащения), состояния работы с потоками урана в сепараторе, продолжительности эксплуатации лазерной системы, надёжности конкретных компонентов и материалов в условиях процесса. Была сделана также оценка экономической эффективности промышленного применения разрабатываемого метода. Определена дата строительства полностью интегрированной опытно-промышленной установки, намечен план пошаговой разработки проекта SILVA.

В 2003 г. программа была закрыта. В настоящее время метод SILVA, вероятно, предполагается использовать для лазерного разделения изотопов плутония ^{242}Pu , который применяется, в частности, в атомных реакторах энергетических установок на кораблях и подводных лодках [197].

Индия

Программы по лазерному разделению изотопов урана в Индии были инициированы в самом начале 1980-х гг. в Атомном исследовательском центре им. Х.Д. Бхабха (BARC — Bhabha Atomic Research Centre) в Бомбее (ныне Мумбаи) — ведущем междисциплинарном ядерном исследовательском центре Индии. Исследовались как молекулярный [15, 16, 198], так и атомарный [16] методы разделения изотопов урана. Лабораторные исследования активно проводились по обоим направлениям. В 1993 г. с использованием метода AVLIS была построена крупномасштабная пилотная установка [15, 16].

Рассматривались три подхода к проблеме: молекулярный подход с использованием CO₂-лазера и специально подобранный урансодержащей молекулы, другой молекулярный подход с использованием UF₆ и 16-мкм лазера, а также атомарный подход с использованием паров урана и перестраиваемых лазеров на красителях. Во всех трёх подходах была создана инфраструктура для исследований.

Реализована изотопно-селективная диссоциация летучих органических молекулярных соединений урана с помощью CO₂-лазера [15, 16, 198–200] (см. также раздел 8.1). Были инициированы и активно проводились работы по лазерной ИК-диссоциации молекул UF₆ с использованием сенсибилизаторов — многоатомных молекул, сильно поглощающих излучение CO₂-лазера и передающих за счёт колебательно-колебательного $V-V$ -обмена энергию молекулам UF₆ [15, 16, 201, 202] (см. раздел 8.2).

Позже было принято решение приостановить использование обоих молекулярных подходов и сконцентрировать внимание на атомарном методе AVLIS. В ходе выполнения задач проекта на лабораторных установках было осуществлено обогащение урана до целевого показателя с содержанием ^{235}U от 2,5 до 3,0 % [16]. Исследования по лазерному разделению изотопов урана в Индии проводятся и в настоящее время [15, 16, 203–205].

Великобритания, Германия, Нидерланды

Исследования по лазерному обогащению урана в Великобритании, Германии и Нидерландах проводились с 1970-х гг. при поддержке Urenco Group — британской компании по производству ядерного топлива. В Великобритании использовался атомарный метод, в Германии — молекулярный, а в Нидерландах исследовались конкретные аспекты обоих процессов. Поэтому компания Urenco имела уникальную возможность сопоставлять и сравнивать затраты, риски и потенциал технологий лазерного и центрифужного обогащения. Достигнутые партнерами Urenco результаты и причины политического решения об отказе от дальнейших исследований и разработок лазерных методов обогащения урана подробно рассмотрены в работе [17].

В Великобритании исследование обогащения урана с использованием лазеров началось в 1974 г. в Управлении по атомной энергии (UKAEA — The United Kingdom Atomic Energy Authority). Первоначально рассматривались как молекулярный, так и атомарный методы. В 1983 г. было принято решение сосредоточиться на атомарном методе как потенциально более экономичном. В 1986 г. было подписано соглашение о сотрудничестве между компанией British Nuclear Fuels (британским партнёром Urenco) и UKAEA. Впоследствии партнёры Urenco во всех трёх странах согласились расширить совместную деятельность по лазерному обогащению урана.

К 1987 г. в экспериментах UKAEA в городе Харвелл (Harwell) наблюдалась многофotonная (трёхступенчатая, 3×2 эВ) изотопно-селективная ионизация атомов урана. В экспериментах использовалась система, состоящая из лазеров на парах меди и лазеров на красителях. Металлический уран испарялся в небольшом электронно-лучевом устройстве (EBV1). В дальнейшем было решено инвестировать в создание новых экспериментальных установок, включая установку для испытаний лазерного оборудования (LPDF), для оценки возможности технической реализации и экономической привлекательности метода [206].

В 1986–1990 гг. установка LPDF была спроектирована, построена и введена в эксплуатацию. Она включала лазеры на парах меди (CVL) с усилителями и три цепочки лазеров на красителях (МОРА). Была показана возможность работы CVL в течение 10^5 ч. Однако, хотя было подтверждено, что требуемую лазерную систему можно создать (если не учитывать экономические соображения), было признано, что основные проблемы при использовании атомарного варианта заключаются в технологии испарения металлического урана, сбора ионов $^{235}\text{U}^+$ и обработке полученного продукта и хвостовых потоков в количестве нескольких сотен тонн в год.

Для оценки технологии испарения урана электронным пучком в 1986–1990 гг. была построена и введена в эксплуатацию экспериментальная установка (EBV2) с электронной пушкой мощностью 250 кВт. Она использовалась также для разработки и испытания методов сбора ионов при плотностях, типичных для завода, изучения характеристик процесса испарения металлического урана и коррозии используемых материалов. Было достигнуто понимание того, как можно улучшить эффективность испарения урана, решить проблемы обращения с жидким ураном и бороться с коррозией материалов, а также был разработан эффективный метод сбора ионов.

В Нидерландах были детально исследованы материалы и покрытия для использования с жидким ураном. Наиболее перспективные из них проверялись в работе на установке EBV2. Результаты были проанализированы и оценены в конце 1992 г. Был сделан вывод, что технология, основанная на лазерной системе CVL/краситель и трёхфотонном возбуждении атомов урана, вряд ли выдержит конкуренцию с передовой технологией центрифугирования. Вместе с тем было решено продолжить проект ещё на два года, чтобы оценить долгосрочную перспективу лазерной технологии, основанной на двухфотонном возбуждении с использованием твердотельных лазеров. Принятие этого решения стимулировало интенсивные работы по спектроскопии атомов урана в городе Алмелю (Almelo), а также по разработке эксимерных лазеров в Нидерландском центре лазерных исследований (Nederlands Centrum voor Laser Research, NCLR) [206].

В Германии исследования по МЛРИ (MLIS) проводились с 1971 г. в рамках проекта исследовательского института [18, 27, 207, 208]. С 1975 г. эта деятельность была сосредоточена в компании Uranit (ныне Urenco Deutschland) в Юлихе. Целью исследований была демонстрация возможности реализации процесса обогащения урана изотопом ^{235}U , необходимого для атомных реакторов, в одностадийном процессе при разумных плотностях газа UF_6 и энергиях лазеров. Эти условия диктовали, чтобы плотности газа UF_6 в методе MLIS превышали плотности пара урана, реализуемые в атомарном методе, примерно на два порядка и при этом энергии лазерных импульсов составляли не более 1 Дж. Основные задачи программы: установить зависимость эффективности разделения изотопов от плотности UF_6 и параметров лазера; оптимизировать конструкцию сопел, способных обеспечить требуемые температуры и концентрации UF_6 в струе; разработать лазерные системы 16-мкм диапазона с высокой частотой повторения импульсов.

В исследованиях с молекулярным пучком, в которых использовалось расширение газа UF_6 , обогащённого изотопом ^{235}U до 50 %, в смеси с газом-носителем из круглого сопла, было продемонстрировано, что необходимые требования для одностадийного процесса могут быть выполнены. Затем проводились эксперименты с использованием импульсного щелевого сопла шириной 20 см в замкнутом контуре, содержащем камеру фотолиза и секцию для отделения образующегося продукта UF_5 . Типичный эксперимент длился менее 1 ч при частоте повторения импульсов облучения газа 2 Гц. В результате было получено миллиграммовое количество обогащённого изотопом ^{235}U твёрдого продукта UF_5 . В экспериментах, выполненных компанией Uranit, была реализована селективность диссоциации $\text{UF}_6 \alpha \geq 10$ [27].

Параллельно с экспериментами по обогащению урана исследовались параметры щелевых сопел и их работа, проводилась разработка лазеров. Было показано, что с помощью щелевых сопел можно получить необходимые для процесса обогащения урана параметры газа UF_6 (температуры и концентраций), сопоставимые с параметрами, получаемыми с обычными соплами. Требования к лазерной системе были удовлетворены благодаря собственной разработке 16-мкм системы, основанной на импульсных CO_2 -лазерах и многолучевых комбинационных ячейках, содержащих параболород, охлаждаемых до

$T \approx 77$ К [18, 208]. Созданная система позволяла получать лазерные импульсы с энергией более 1 Дж при частоте повторения около 3–5 Гц. В то же время считалось, что на производственном предприятии частота повторения импульсов должна составлять около 10^4 Гц.

К 1992 г. был построен CO₂-лазер с частотой повторения импульсов более 1 кГц и энергией несколько Дж на импульс, а также был создан рамановский преобразователь частоты на пара-H₂, который мог работать при комнатной температуре с частотой повторения импульсов 1 кГц [18, 208]. Как и в случае с атомным вариантом, значительные усилия были направлены на оценку осуществимости метода MLIS и экономических преимуществ реализации этой технологии в производственных масштабах. Основные выводы проделанной работы заключались в следующем: одностадийное лазерное обогащение урана осуществимо, требования к лазерной системе достижимы, конструкция созданной установки позволит достичь затрат на единицу работы разделения в лучшем случае немного ниже, чем у продвинутой технологии центрифугирования. Тем не менее ещё предстоит большая работа и существуют значительные неопределённости, которые оказывают заметное влияние на экономические перспективы. В 1992 г. Uranit принял решение прекратить проект MLIS. Вслед за этим был закрыт также реализуемый в Великобритании проект AVLIS.

Бразилия

Исследования по лазерному разделению изотопов в Бразилии были инициированы в 1973 г. В 1974 г. между Национальной комиссией по ядерной энергии (CNEN — National Nuclear Energy Commission) и Аэрокосмическим техническим центром (CTA — Centro Tecnico Aeroespacial) была утверждена программа по разделению изотопов [209]. В это же время был подписан исследовательский контракт между CTA и Государственным университетом Кампинас (Unicamp). В результате такой кооперации были изучены многие вопросы, связанные с лазерным разделением изотопов азота и брома. В практическом плане интерес к этим исследованиям был связан главным образом с лазерным обогащением урана. После некоторых предварительных экспериментов, проведённых в Unicamp с использованием молекулярного варианта, а также в Институте атомной энергии (IEA) с использованием атомарного варианта, был основан новый исследовательский институт в городе Сан-Хосе дос Кампос, в штате Сан-Паулу. С тех пор эксперименты по лазерному разделению изотопов были сосредоточены в Институте перспективных исследований (IEAv — Instituto de Estudos Avancados).

Исследования по разделению изотопов урана проводились с использованием атомарного подхода [210]. В ходе работы над проектом были созданы лазеры на парах меди со средней выходной мощностью до 40 Вт, изучена трёхфотонная двухчастотная фотоионизация атомов урана (в лампах с полым катодом и в печи [211, 212]). Установлено, что процесс фотоионизации атомов обладает очень высокой селективностью (около 100 %), которая ухудшается в процессе извлечения и сбора ионов, так что содержание ²³⁵U в смеси продуктов обычно составляет 5–60 % [210]. Было исследовано испарение урана, отобраны специальные огнеупорные материалы для тиглей, стойких к воздействию урана. Создана новая установка, позволяющая проводить более глубокие ис-

следования по испарению урана, а также по фотоионизационной спектроскопии атомов [212].

ЮАР

Работы по лазерному разделению изотопов урана в ЮАР были инициированы в 1983 г. Они велись в Корпорации по атомной энергии (AEC — Atomic Energy Corporation) в Пелиндаба (Pelindaba) вблизи Претории — в главном ядерном исследовательском центре ЮАР. Исследования были направлены на технологическую реализацию молекулярного варианта разделения изотопов урана — метода MLIS. Проект выполнялся в рамках тесного сотрудничества с французским отделением компании COGEMA. Основной целью совместной программы AEC-COGEMA, которая финансировалась в равной степени обеими сторонами, была оценка технологии MLIS для обогащения урана в масштабе экспериментальной установки и возможного будущего применения в промышленном масштабе. В ЮАР были созданы технологичные CO₂-лазеры с высокой частотой повторения импульсов [213, 214], 16-мкм комбинационные пара-H₂-лазеры с энергией до 1 Дж в импульсе. Были созданы щелевые сопла типа сопла Лаваля с длиной щели 50 см для газодинамического охлаждения смеси UF₆/носитель с замкнутым циклом циркуляции газа. Активно исследовались процессы охлаждения и циркуляции газа, поглощения лазерного излучения молекулами UF₆ и SF₆ в охлаждённом потоке [215, 216]. Выполнялись оценки производительности и эффективности разрабатываемой технологии.

В конце 1997 г. COGEMA и Южно-Африканская корпорация по атомной энергии решили прекратить совместную программу по лазерному обогащению урана. В заявлении, опубликованном АЕС, говорится, что решение о расторжении трёхлетнего соглашения о сотрудничестве было вызвано, прежде всего, его "неспособностью удовлетворить растущие финансовые потребности программы". По мнению представителя компании COGEMA, это решение означало, что программа будет постепенно демонтироваться обоими партнерами. Вместе с тем отмечалось, что Франция будет продолжать работать над собственной программой развития лазерного обогащения SILVA. После закрытия проекта в АЕС работы по лазерному разделению изотопов методом MLIS в ЮАР стали проводиться в компании Klydon Pty Ltd с использованием аэродинамического процесса [217–219].

Иран, Китай, Южная Корея, Япония

Исследования по лазерному разделению изотопов урана в указанных странах начались в 1970-х гг. и продолжаются в настоящее время. В Иране исследования проводятся [220–222] по трём направлениям: с использованием метода AVLIS, высокоэнергетического метода MLIS, основанного на диссоциации молекул UF₆, и метода MLIS, основанного на низкоэнергетических процессах, по аналогии с технологией SILEX.

В Китае исследования базируются [223–225] на атомарном варианте AVLIS и молекулярном варианте MLIS. В рамках молекулярного варианта используется предложенная Джеффом Ееркенсом (J.W. Eerkens) [226] химическая реакция колебательно-возбуждённых молекул UF₆ с молекулами HCl. Молекулы UF₆ возбуждаются в полосе колебания 3v₃ (≈ 1876 см⁻¹ [156]), в ко-

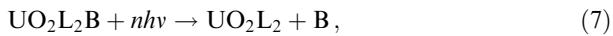
торой изотопический сдвиг составляет около $1,8 \text{ см}^{-1}$, СО₂-лазером на длине волны 5,33 мкм. Из-за слабого поглощения колебания $3\nu_3$ возбуждение молекул проводится во внутрирезонаторной охлаждаемой кювете. Разделение изотопов урана реализуется за счёт разницы в скоростях реакции с молекулами HCl колебательно-возбуждённых и невозбуждённых молекул UF₆. Так, в работе [224] осуществлено разделение изотопов урана с селективностью $\alpha = 1,2$.

Некоторые результаты работ по лазерному разделению изотопов урана с использованием метода MLIS, которые проводились и/или проводятся в настоящее время в Южной Корее [30–32, 227, 228] и Японии [229–233], рассматриваются в разделах 8.4 и 9.1.

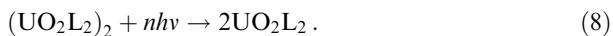
8. Лазерная диссоциация UF₆ и разделение изотопов урана

8.1. Изотопно-селективная ИК-диссоциация летучих соединений урана

В рамках молекулярного варианта лазерного разделения изотопов урана кроме подхода, основанного на использовании молекул UF₆, были выполнены также исследования с использованием урансодержащих молекул, поглощающих излучение CO₂-лазера в области 9,2–10,8 мкм. Основная мотивация этого подхода состояла в том, чтобы использовать преимущества технологичных CO₂-лазеров и применить к выбранным молекулам метод изотопно-селективной ИК-МФД. Важной научной задачей здесь было синтезирование подходящего урансодержащего молекулярного соединения. Поиски такого соединения были ограничены требованиями достаточно высокого давления паров и химической стабильности. Работы в этом направлении проводились в корпорации Exxon Mobil Corporation (США) и в Атомном исследовательском центре BARC (Индия). Наиболее интересные результаты были получены с органическим соединением уранил-(гексафторацетилакетонат)₂ (UO₂[CF₃CO]₂CH]₂) [16, 18], которое использовалось либо в координационном соединении с тетрагидрофураном [151, 154, 234–236] (соединение содержит 44 атома), либо в димерной форме [237, 238]. Используя обозначения L (для гексафторацетилацетата) и B (для тетрагидрофурана), эти два соединения можно записать соответственно как UO₂L₂B и (UO₂L₂)₂. При лазерной ИК-диссоциации первого соединения от него отщепляется тетрагидрофуран:



а второе соединение расщепляется на составляющие его мономеры:



Большой объём результатов был получен в ходе исследования процесса (7) [151, 152, 234–239]. Качественно аналогичные результаты получены при изучении процесса (8). На рисунке 15а показана пространственная структура соединения UO₂L₂B. Давление паров UO₂L₂B составляет $\sim 0,7$ Торр при температуре 100 °C [234]. Решающим фактором при разделении изотопов урана с использованием данных соединений является то, что в

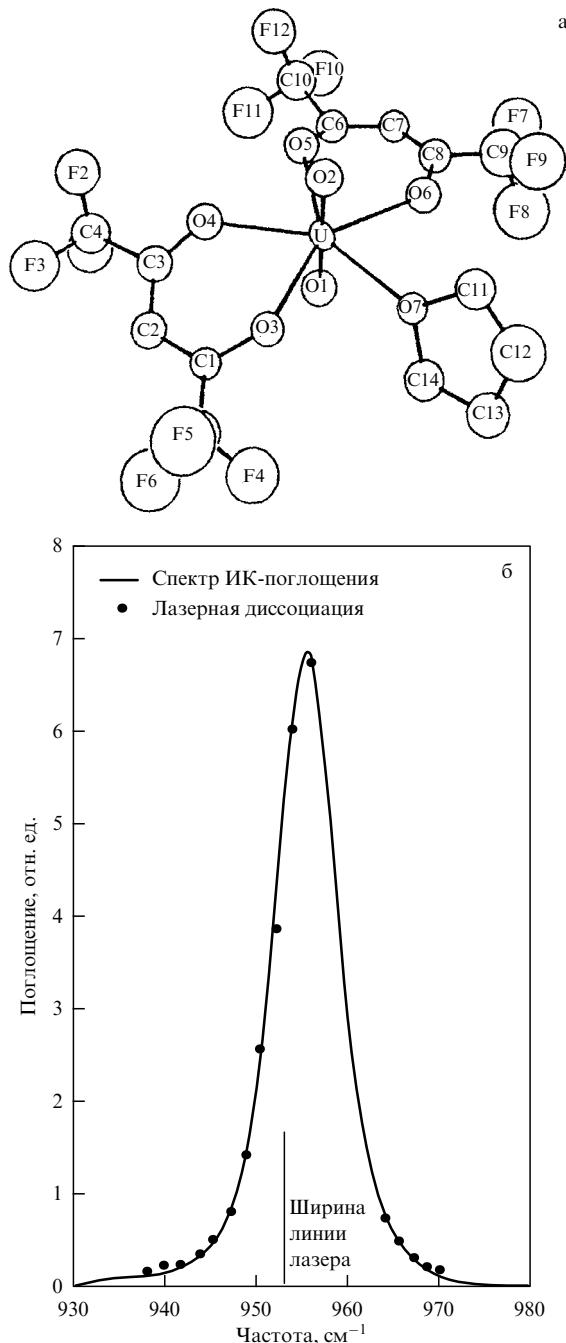


Рис. 15. (а) Пространственная структура летучего металлоорганического соединения бис-(гексафторацетилацетонат)-уранил-тетрагидрофуран ($\text{UO}_2\text{L}_2\text{B}$), которое использовалось в экспериментах по разделению изотопов урана излучением CO₂-лазера [16, 18]. (б) Частотные зависимости поглощения слабого ИК-излучения (кривая) и выхода диссоциации (точки) соединения $\text{UO}_2\text{L}_2\text{B}$ [236].

обоих случаях лазером возбуждается асимметричное растягивающее колебание центральной уранильной группы UO_2 . Спектр поглощения этого колебания представляет собой очень интенсивную полосу, хорошо совпадающую с полосой генерации CO₂-лазера. Использование указанного колебания позволяет исследовать изотопно-селективную ИК-диссоциацию этих соединений как по отношению к изотопам кислорода (изотопический сдвиг $\sim 17 \text{ см}^{-1}$ для $\text{U}^{16}\text{O}_2/\text{U}^{18}\text{O}$), так и по отношению к изотопам урана (изотопический сдвиг $\sim 0,7 \text{ см}^{-1}$) [151].

На рисунке 15б показана кривая диссоциации $\text{UO}_2\text{L}_2\text{B}$, полученная с помощью CO_2 -лазера, а также спектр линейного поглощения молекулы. Видно, что обе кривые хорошо совпадают [236]. Эксперименты по изотопно-селективной диссоциации указанных соединений проводились с использованием молекулярных пучков. Детектором служил квадрупольный масс-спектрометр. Установлен довольно неожиданный факт: частотная зависимость выхода диссоциации (при выходах $\leq 50\%$) совпадает со спектром поглощения слабого сигнала. Никакого красного смещения спектральной зависимости выхода диссоциации относительно спектра линейного поглощения молекулы, имеющего место, например, при лазерной ИК-МФД молекул SF_6 [73, 110], которое обусловлено ангармонизмом колебаний молекулы, не наблюдалось.

Как и следовало ожидать, в описываемых экспериментах изотопы кислорода разделялись полностью. По изотопам урана был получен максимальный коэффициент обогащения $K_{\text{enr}}(\text{U}^{238}/\text{U}^{235}) \approx 1,9$ при использовании смеси молекул в соотношении давлений 1/1. Это находится в хорошем согласии со значениями, рассчитанными на основе смещения (по частоте) спектров линейного поглощения молекул $\text{UO}_2\text{L}_2\text{B}$ на величину изотопического сдвига. Наблюдаемые эффекты можно объяснить, если предположить, что диссоциация $\text{UO}_2\text{L}_2\text{B}$ инициируется всего *одним* квантом излучения CO_2 -лазера. Вероятно, это связано с небольшой химической стабильностью исследуемого соединения [18] — при температуре $> 120^\circ\text{C}$ оно уже нестабильно. Поэтому поглощение даже одного кванта ИК-излучения может приводить к диссоциации молекулы. Отрыв лиганда от активного центра может быть обусловлен также случайной концентрацией поглощённой энергии на его связи с остовом молекулы.

Установлено, что с понижением температуры изотопическая селективность увеличивается. Так, при температурах 120 и 65°C измеренная в экспериментах селективность составила соответственно $\approx 1,2$ и $\approx 1,9$ [152]. Это происходит частично за счёт сужения полосы поглощения молекул и частично, вероятно, за счёт того, что для диссоциации молекул необходимо поглощение всего лишь нескольких квантов ИК-излучения.

Наблюдать изотопическую селективность с использованием процесса (7) в статических условиях газа в кювете не удалось. Исследования в статических условиях с соединением $\text{UO}_2\text{L}_2\text{B}$ проводились при давлении газа 1 Торр. В экспериментах с использованием лазера на красителе флуоресцентным методом определялась мгновенная концентрация исходного вещества. Показано, что хотя при воздействии на молекулы $\text{UO}_2\text{L}_2\text{B}$ импульсом CO_2 -лазера имеет место почти полная мгновенная диссоциация молекул, однако даже после 1000 импульсов не было постоянного снижения сигнала флуоресценции (т.е. уменьшения выхода диссоциации молекул), что связано с обратимостью реакции (7). Похожие результаты, вероятно, были получены и с реакцией (8).

С описанными соединениями, а также с несколькими другими летучими органическими соединениями урана исследования были выполнены и в Атомном исследовательском центре (BARC) в Индии [15, 16]. Эксперименты проводились в режиме *online* с использованием молекулярного пучка и квадрупольного масс-спектрометра для детектирования молекул и продуктов их диссоциации.

Чтобы измерить селективность процесса, с помощью масс-спектрометра детектировались наиболее интенсивные ионные пики исходных молекул UO_2LB^+ ($m/z = 549$) и UO_2LB^+ ($m/z = 546$) при воздействии лазерным импульсом. Молекулы $\text{UO}_2\text{L}_2\text{B}$ облучались на линии 10Р(6) CO_2 -лазера при плотности энергии 85 мДж cm^{-2} . Наблюдалось разложение 30 % молекул, содержащих U^{238} , и только 5 % молекул, содержащих U^{235} . Следовательно, во фрагментах диссоциации коэффициент обогащения составил $K_{\text{enr}}(\text{U}^{238}/\text{U}^{235}) = 3,4$, а остаточный газ был обогащён атомами U^{235} с коэффициентом $K_{\text{enr}}(\text{U}^{235}/\text{U}^{238}) = 1,3$. В экспериментах с газом в кювете изотопическая селективность не наблюдалась.

8.2. Диссоциация молекул UF_6 с помощью сенсибилизаторов

Из-за отсутствия эффективных лазеров для колебательного возбуждения молекул UF_6 на первоначальной стадии исследований сравнительно много работ по диссоциации UF_6 было выполнено с применением сенсибилизаторов [201, 202, 240–242]. В качестве сенсибилизаторов чаще всего использовались многоатомные молекулы с большой колебательной теплоёмкостью, эффективно поглощающие излучение мощного CO_2 -лазера в области 9,2–10,8 мкм и имеющие частоты колебаний, близкие к частоте колебания v_3 ($\approx 627 \text{ cm}^{-1}$) молекул UF_6 [107]. Роль молекул-сенсибилизаторов состояла в том, что поглощённая ими энергия излучения CO_2 -лазера эффективно передавалась молекулам UF_6 . В результате это приводило к сильному колебательному возбуждению и диссоциации молекул UF_6 .

Хотя молекулы-сенсибилизаторы (это были в основном молекулы SF_6 и галогениды метана — CF_4 , CF_3Cl , CF_2Cl_2) могут возбуждаться интенсивными импульсами CO_2 -лазера вплоть до границы диссоциации и подвергаться распаду, при относительно низких плотностях энергии накачки можно реализовать возбуждение и диссоциацию молекул UF_6 без диссоциации самих сенсибилизаторов. При почти резонансных условиях энергия возбуждения молекул-сенсибилизаторов может передаваться другим молекулам, которые не возбуждаются лазером непосредственно.

При комнатной температуре молекулы UF_6 практически не поглощают излучение CO_2 -лазера, даже за счёт горячих полос [243]. Однако ИК-фотохимию UF_6 сравнительно легко можно изучить, используя излучение CO_2 -лазера. Впервые индуцированная CO_2 -лазером диссоциация UF_6 с помощью сенсибилизаторов наблюдалась в работе [201], а в дальнейшем исследовалась в ряде работ [202, 240–242]. В работе [201] в качестве сенсибилизатора использовались молекулы SF_6 . Наиболее детальное исследование процесса возбуждения и диссоциации молекул UF_6 за счёт сенсибилизаторов выполнено в работе [202], в ней сенсибилизаторами служили галогениды метана — CF_4 , CF_3Cl , CF_2Cl_2 .

Выбор указанных молекул в качестве сенсибилизаторов был основан на следующих критериях: различный уровень поглощения излучения CO_2 -лазера (в зависимости от возбуждения основного или составного колебания), наличие подходящих колебательных уровней для передачи энергии молекулам UF_6 , энергия диссоциации больше, чем у UF_6 , и инертность по отношению к UF_6 (табл. 2). Выбор разных молекул позволил авторам изучить влияние различных экспериментальных пара-

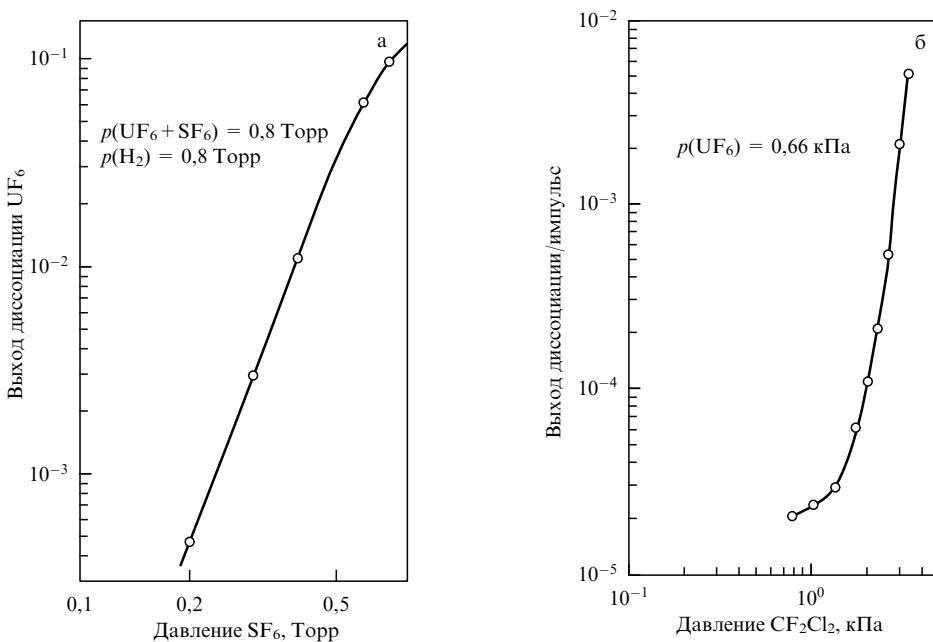


Рис. 16. (а) Зависимость доли диссоциировавших молекул UF₆ за импульс от давления SF₆ в смеси UF₆/SF₆. Давление газа в кювете: $p(\text{UF}_6 + \text{SF}_6) = 0,80 \text{ Торр}$; $p(\text{H}_2) = 0,80 \text{ Торр}$. Энергия возбуждающего излучения CO₂-лазера 5 Дж, линия генерации 10P(20) (частота 944,2 см⁻¹) [240]. (б) Зависимость выхода диссоциации молекул UF₆ за импульс от давления CF₂Cl₂ в смеси UF₆/CF₂Cl₂. Давление UF₆ поддерживается постоянным и равным 0,66 кПа. Молекулы возбуждались на линии 9R(30) CO₂-лазера (частота 1084,63 см⁻¹) при плотности энергии 0,5 Дж см⁻² [202].

Таблица 2. Молекулярные параметры для сенсибилизаторов и вероятности передачи колебательной энергии [202]

| Молекула | Возбуждаемое колебание, см ⁻¹ | Лазерная линия, см ⁻¹ | Передающее колебание вблизи ν_3 UF ₆ | Энергия связи, ккал моль ⁻¹ | Вероятность передачи колебательной энергии |
|---------------------------------|--|----------------------------------|---|--|--|
| CF ₄ | $\nu_2 + \nu_4$, 1067 | 2R(12), 1073 | ν_4 , 630 | $D(\text{R}-\text{F}) = 100$ [44, 45] | 0,0276 |
| CF ₃ Cl | ν_3 , 1105 | 9R(30), 1084 | ν_2 , 781 | $D(\text{R}-\text{Cl}) = 81$ [44, 45] | 0,0062 |
| CF ₂ Cl ₂ | ν_1 , 1101 | 9R(30), 1084 | ν_2 , 667 | $D(\text{R}-\text{Cl}) = 76$ [44, 45] | 0,369 |
| SF ₆ | ν_3 , 948 | 10P(20), 944 | ν_4 , 615 | $D(\text{S}-\text{F}) = 92$ [44, 45] | 0,239 |
| UF ₆ | | | ν_3 , 625 | $D(\text{U}-\text{F}) = 68$ [46] | |

метров, таких как частота и плотность энергии возбуждения [202, 241], число импульсов облучения [240], давление сенсибилизатора и UF₆ [202, 240, 241], давление акцептора радикалов (H₂) [202, 240, 241], на процесс диссоциации молекул UF₆. Так, например, на основе зависимости выхода диссоциации молекул UF₆ от частоты возбуждения молекул CF₂Cl₂ (в смеси CF₂Cl₂/UF₆) установлено, что, независимо от частоты возбуждения, выход диссоциации UF₆ одинаков при одинаковой поглощённой энергии. Показано, что выход диссоциации UF₆ быстро возрастает с увеличением парциального давления сенсибилизатора SF₆ (рис. 16а) [240] или CF₂Cl₂ (рис. 16б) [202]. Эффективность процесса передачи энергии от молекул-сенсибилизаторов к донорным молекулам UF₆ в работе [202] рассматривалась в рамках дальнодействующего диполь-дипольного взаимодействия.

Основные положения указанного взаимодействия сводятся к тому, что роль колебательно-колебательного обмена энергией между молекулами, в том числе разного типа, особенно велика в условиях наличия почти резонансных колебательных уровней молекул [244]. В результате дальнодействующие диполь-дипольные взаимодействия могут индуцировать почти резонансные процессы колебательно-колебательного $V-V$ -обмена энергией,

что приводит к эффективной передаче энергии между сталкивающимися молекулами (см., например, работу [202] и приведённые в ней ссылки). В рамках принятой процедуры исходя из имеющихся спектроскопических и кинетических данных для исследуемых молекул в работе [202] были оценены вероятности передачи колебательной энергии для систем UF₆/сенсибилизатор. Полученные результаты для передачи единичного кванта энергии приведены в табл. 2. Из этих данных следует, что передача энергии к молекулам UF₆ может происходить очень эффективно от молекул CF₂Cl₂ и SF₆.

8.3. Результаты исследований по ИК + УФ-диссоциации UF₆

Как отмечено в разделе 3.1, колебательное возбуждение молекул приводит к увеличению их сечений поглощения на электронных переходах [5, 54], что можно использовать для изотопно-селективной диссоциации молекул [2, 53, 54]. В одной из первых работ [55] было показано, что УФ-поглощение молекул UF₆ в области 420–550 нм увеличивается примерно в 50 раз при возбуждении составного колебания $\nu_2 + \nu_3$ ИК-лазером на длине волны 8,6 мкм. В работе [56] исследовались изменения в УФ-спектре поглощения молекул UF₆ в диапазоне длин

волн 220–250 нм в результате их колебательного возбуждения за счёт передачи колебательной энергии от молекул-сенсибилизаторов SF_6 , возбуждаемых мощным излучением CO_2 -лазера. Эксперименты проводились с молекулами, охлаждёнными до $T \leq 100$ К в сверхзвуковом потоке с газом-носителем аргоном. Установлено, что индуцированные лазером изменения в УФ-спектре поглощения молекул UF_6 зависят от длины волны, т.е. от уровня их колебательного возбуждения. Возбуждение молекул UF_6 за счёт передачи энергии от молекул SF_6 в большинстве случаев приводило к увеличению сечения УФ-поглощения. Так, при облучении смеси $\text{SF}_6:\text{UF}_6:\text{Ar} = 2:2:8$ CO_2 -лазером на линии 10P(16) (частота 947,74 cm^{-1}) при энергии 400 мДж УФ-поглощение UF_6 в области 235–245 нм увеличивалось в 1,7–2,0 раза.

Детальное исследование изменений сечений УФ-поглощения молекул UF_6 при их колебательном возбуждении выполнено в рамках проектов по разделению изотопов урана в работе [57]. В качестве перестраиваемого в области 16 мкм источника излучения для колебательного возбуждения молекул использовался параметрический осциллятор на основе ниобата лития с накачкой Nd:YAG-лазером. Измерения проводились в условиях адиабатического расширения газа в потоке с носителем N_2 при двух температурах: 293 и 105 К. Исследовалась зависимость сечений УФ-поглощения молекул от частоты и плотности энергии возбуждающего излучения, а также от температуры газа. При низких плотностях энергии (0,4 мДж cm^{-2}) обнаружен отчётливый пик в УФ-поглощении, когда частота возбуждающего излучения совпадала с частотой Q-ветви молекул $^{238}\text{UF}_6$ ($\approx 627,7 \text{ cm}^{-1}$ [107]).

Показано, что индуцированные ИК-излучением изменения в электронном спектре поглощения UF_6 значительно больше изменений, связанных с повышением температуры газа. Результаты измерений ИК-поглощения были положены в основу разработанной авторами модели ИК + УФ-диссоциации молекул. Установлено [57], что экспериментальные данные по изменению сечений УФ-поглощения хорошо согласуются с результатами модели и дают максимальную величину селективности процесса ИК + УФ-диссоциации молекул $\alpha \approx 2$.

8.4. Лазерная ИК-многофотонная диссоциация UF_6 и разделение изотопов урана

8.4.1. Некоторые результаты по неселективной ИК-диссоциации молекул UF_6 . Исследованию ИК-многофотонного возбуждения и диссоциации молекул UF_6 посвящено довольно много работ (см., например, обзорные работы [22, 23] и приведённые в них ссылки). В ранних работах из-за отсутствия эффективного перестраиваемого по частоте лазера в области 16 мкм исследовались неселективные процессы диссоциации UF_6 . Для возбуждения и диссоциации молекул UF_6 использовались CF_4 - и CO_2 -лазеры. При двухчастотной диссоциации UF_6 CF_4 -лазеры служили, главным образом, для возбуждения молекул в области низких колебательных уровней, а мощные CO_2 -лазеры — для диссоциации возбуждённых молекул. Такие эксперименты позволили исследовать многие характеристики ИК-многофотонного возбуждения и диссоциации UF_6 .

Были изучены зависимости поглощённой энергии и сечений многофотонного поглощения молекул от плот-

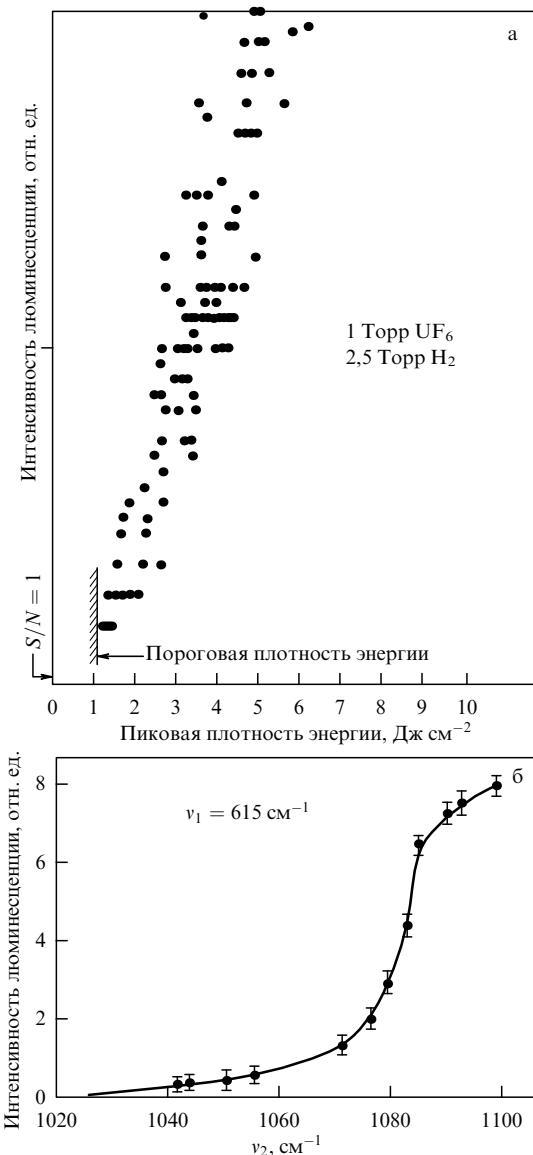


Рис. 17. (а) Зависимость выхода диссоциации молекул UF_6 (выход пропорционален интенсивности люминесценции) от пиковой плотности энергии возбуждающего излучения. Облучение молекул проводилось сфокусированным излучением одного CF_4 -лазера. Каждая точка — результат воздействия одним импульсом, энергия которого изменяется от импульса к импульсу. S/N — отношение сигнал/шум [249]. (б) Зависимость выхода диссоциации молекул UF_6 от частоты v_2 диссоциирующего излучения CO_2 -лазера при двухчастотной диссоциации UF_6 . Частота возбуждающего излучения $v_1 = 615,3 \text{ cm}^{-1}$ фиксирована. Плотность энергии возбуждающего излучения 100 мДж cm^{-2} , диссоциирующего — 60 мДж cm^{-2} . Давление UF_6 равно 0,2 Торр [168].

ности энергии лазерного излучения как в одночастотном, так и в двухчастотном режиме возбуждения молекул [168, 245–248]. Получены зависимости выхода диссоциации молекул UF_6 от частоты и плотности энергии возбуждающего излучения. Измерены пороги ИК-МФД UF_6 (рис. 17а) [249]. Изучена зависимость выхода диссоциации молекул UF_6 от температуры и давления газа, выяснена роль различных акцепторов, добавляемых для связывания атомов фтора [23]. Большинство экспериментов было выполнено при комнатной температуре газа. Установлено, что использование двухчастотного возбуждения (CF_4 -лазер + CO_2 -лазер) позволяет сущ-

ственno (более чем на порядок) увеличить выход диссоциации [168, 245, 250].

Так, в работе [245] исследовалась двухчастотная диссоциация UF_6 с использованием CF_4 -лазера, генерирующего на частоте $615,2 \text{ см}^{-1}$ (на самом сильном переходе), и CO_2 -лазера. Показано, что в случае использования для предварительного возбуждения CF_4 -лазера даже с небольшой энергией ($\approx 5 \text{ мДж}$) при энергиях CO_2 -лазера около $0,7 \text{ Дж}$ на частоте генерации 1077 см^{-1} выход диссоциации молекул UF_6 увеличивается в $10\text{--}100$ раз. Диссоциация наблюдалась только при воздействии на молекулы двумя лазерами. Похожие исследования были выполнены в работе [250]. В двухчастотных экспериментах исследовалось индуцированное излучением CF_4 -лазера поглощение молекулами UF_6 излучения CO_2 -лазера в полосе генерации $9,3 \text{ мкм}$. Установлено, что предварительно колебательно-возбуждёнными молекулами UF_6 , в зависимости от энергии возбуждающего излучения, поглощается от 1 до $2,8 \text{ эВ}$ энергии CO_2 -лазера. При этом полной поглощённой энергии, по мнению авторов, достаточно для диссоциации молекул, которая наблюдалась в экспериментах.

В работе [168] изучена диссоциация UF_6 при комнатной температуре газа в кювете излучением только CF_4 -лазера, а также двухчастотная диссоциация молекул UF_6 излучением CF_4 - и CO_2 -лазеров. Получены спектральные и энергетические характеристики выхода диссоциации UF_6 , наблюдано значительное увеличение выхода диссоциации молекул UF_6 при совместном воздействии на них излучением двух лазеров. Показано, что влияние CO_2 -лазера на выход диссоциации молекул наиболее эффективно при приближении частоты его излучения к частоте составного колебания $v_2 + v_3$ (1157 см^{-1}) UF_6 (рис. 17б).

В работах [247, 248] были измерены сечения многофотонного поглощения излучения пара- H_2 -лазера молекулами $^{238}\text{UF}_6$, охлаждёнными до $T \approx 90 \text{ К}$ в сверхзвуковой струе (ширина щели сопла 50 см) на ряде частот (в области $625\text{--}629 \text{ см}^{-1}$) при различных плотностях энергии возбуждения в диапазоне $50\text{--}500 \text{ мДж см}^{-2}$. Установлено, что с увеличением плотности энергии сечение поглощения уменьшается от $\sigma \approx 3 \times 10^{-17}$ до $\approx 1,2 \times 10^{-18} \text{ см}^2$.

В заключение этого раздела отметим также весьма важные для рассматриваемой проблемы спектроскопические работы [107, 156, 251]. В работе [251], выполненной в компании Uranit, измерялись константы ангармонизма колебания v_3 UF_6 . Измерения проводились с использованием сверхзвуковой струи молекул UF_6 с газом-носителем при $T \leqslant 60 \text{ К}$ и концентрации молекул $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Для получения сверхзвуковой струи использовалось щелевое сопло с шириной щели 5 см . Методом возбуждения – зондирования (pump-probe method) с использованием пара- H_2 -лазера для возбуждения молекул UF_6 и перестраиваемого по частоте диодного лазера для зондирования возбуждённых молекул были измерены с высоким разрешением спектры поглощения колебания v_3 молекул UF_6 и определены константы ангармонизма. Детальные измерения и анализ активного в ИК-области фундаментального колебания v_3 молекул UF_6 выполнены в работе [107], а колебания $3v_3$ – в работе [156].

8.4.2. Изотопно-селективная ИК-многофотонная диссоциация UF_6 и разделение изотопов урана.

Из-за боль-

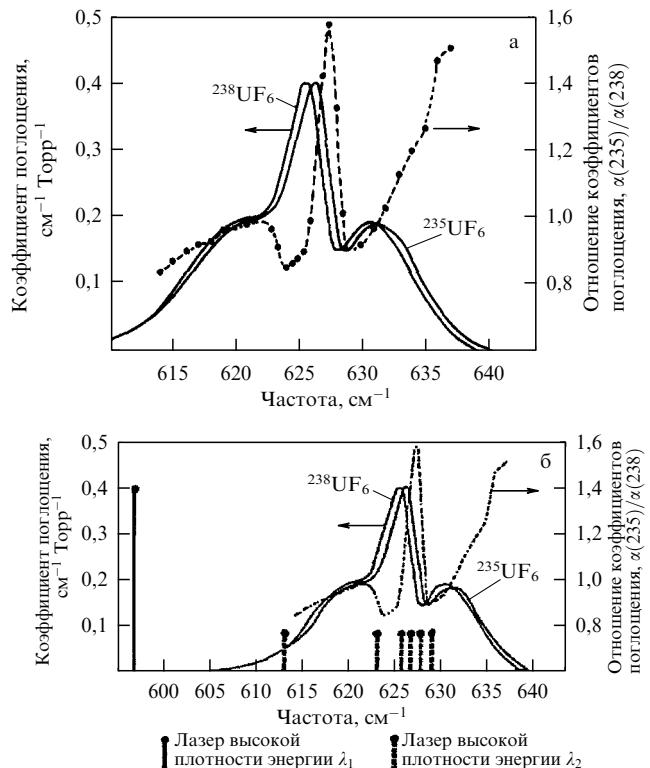


Рис. 18. (а) Результаты измерений коэффициентов поглощения в полосе колебания v_3 молекул UF_6 при комнатной температуре [252]. (б) Положение частот возбуждающего и диссоциирующего молекулы UF_6 лазеров относительно спектров линейного ИК-поглощения молекул $^{235}\text{UF}_6$ и $^{238}\text{UF}_6$. Детали описаны в тексте [253].

шой ширины полосы поглощения колебания v_3 UF_6 ($\approx 20 \text{ см}^{-1}$) и сравнительно большой ширины Q-ветви ($\approx 3,5 \text{ см}^{-1}$), а также небольшого изотопического сдвига в полосе колебания v_3 ($\approx 0,604 \text{ см}^{-1}$ [107, 233]), спектры поглощения молекул $^{235}\text{UF}_6$ и $^{238}\text{UF}_6$ при комнатной температуре практически полностью перекрываются [8, 101] (см. рис. 6 и раздел 3.1). В случае диссоциации UF_6 в кювете при комнатной температуре [165] изотопная селективность не была обнаружена. Сравнительно высокую селективность можно получить только в условиях охлаждения газа в струях или потоках и при реализации двух- или трёхчастотного метода возбуждения. Следует отметить, что, вследствие закрытости работ по этой теме, в открытой печати существует лишь небольшое число публикаций.

В одной из ранних работ [252] были измерены спектры ИК-поглощения молекул $^{235}\text{UF}_6$ и $^{238}\text{UF}_6$ при комнатной температуре методом фурье-спектроскопии с разрешением около 1 см^{-1} . Отношение коэффициентов линейного поглощения α для двух изотопомеров даёт величину ожидаемой селективности в случае возбуждения молекул слабым излучением (в линейном режиме), если используется источник излучения с шириной спектра около 1 см^{-1} . Образцы обогащённого изотопом ^{235}U гексафторида урана содержали $97,6 \% \ ^{235}\text{UF}_6$ и $2,4 \% \ ^{238}\text{UF}_6$. Результаты измерений приведены на рис. 18а. Измеренная величина изотопического сдвига полосы поглощения колебания v_3 составляет $\Delta v_{\text{is}} = 0,65 \pm 0,1 \text{ см}^{-1}$. Полученная из зависимости отношения коэффициентов поглощения $\alpha(235)/\alpha(238)$ от частоты максимальная величина одноступенчатой селективности возбуждения равна 1,57

Таблица 3. Селективность ИК-диссоциации молекул UF_6 , вычисленная на основе спектров линейного поглощения колебания v_3 [252]

| Частота v , см $^{-1}$ | Селективность $\alpha^{(235)\text{UF}_6}/^{(238)\text{UF}_6}$ |
|---------------------------|---|
| ≤ 616 | $\leq 0,9$ |
| ≥ 633 | $\geq 1,1$ |
| 627,5 | 1,57 |
| $623,5 \leq v \leq 625,5$ | $< 0,9$ |
| 629 | $\sim 0,9$ |

Частоты v , на которых $\alpha^{(235)\text{UF}_6}/^{(238)\text{UF}_6} = 1$: 622, 626, 628,5, 631,7 см $^{-1}$.

на частоте 627,5 см $^{-1}$, на высокочастотной стороне Q-ветвей. Очевидно, что сравнительно высокие селективности могут достигаться на крыльях как P-, так и R-ветвей полос ИК-поглощения, но с более низкими значениями, чем 1,57. Рассчитанные значения селективностей для ряда частот приведены в табл. 3.

Первые успешные эксперименты по изотопно-селективной диссоциации UF_6 были выполнены в работе [253] (см. также работу [254] этой же группы). Эксперименты проводились с использованием эфузивного молекулярного пучка, который формировался при истечении эквимолярной смеси изотопомеров UF_6 через отверстие диаметром 25 мкм. Молекулы в пучке возбуждались излучением двух частот пары-Н $_2$ -лазеров. Одна из частот, служившая для селективного возбуждения молекул, сканировалась в диапазоне 613,4–628,9 см $^{-1}$, а другая, которая служила для диссоциации возбуждённых молекул, была фиксирована и составляла 596,8 см $^{-1}$ (рис. 18б). После облучения молекулы в пучке анализировались по изотопному составу. Селективность определялась отношением обеднения пучка молекулами $^{235}\text{UF}_6$ к обеднению молекулами $^{238}\text{UF}_6$. Очевидно, что селективность тем выше, чем больше отклонение этого соотношения от единицы. Максимальные отклонения от единицы (1,2 и 0,73) наблюдались соответственно на частотах возбуждения 627,8 и 613,4 см $^{-1}$ (табл. 4). Полученные результаты довольно хорошо согласуются с данными работы [252].

В работе [255] селективная диссоциация UF_6 наблюдалась при одновременном облучении газа СF $_4$ -лазером на 615,2 см $^{-1}$ и импульсным CO $_2$ -лазером, работающим на частоте 1073,3 см $^{-1}$, с использованием различных плотностей энергии и давлений газа. В экспериментах измерялись доли D_{235} и D_{238} молекул $^{235}\text{UF}_6$ и $^{238}\text{UF}_6$, которые подвергались диссоциации. Для анализа газа до и после облучения использовался прецизионный метод ядерного анализа — гамма-спектрометрия. В экспериментах измерялось содержание ядер изотопов урана в исходном и облучённом газах. В условиях конкретного

эксперимента, когда давление UF_6 составляло 0,47 Торр, а плотности энергии СF $_4$ -лазера и CO $_2$ -лазера были соответственно 20 мДж см $^{-2}$ и 1 Дж см $^{-2}$, при уровне диссоциации $^{238}\text{UF}_6$ $41 \pm 1\%$ коэффициент обогащения составил $K_{\text{енр}}(^{235}\text{UF}_6/^{238}\text{UF}_6) = 1,049 \pm 0,016$.

В работах [229, 230] исследовалось влияние H $_2$, CH $_4$ и C $_2$ H $_6$ на селективность диссоциации молекул UF_6 , охлаждённых до -35°C в кювете, в поле излучения пары-Н $_2$ -лазера с энергией в импульсах 0,1–0,16 Дж при давлении гексафторида урана 0,2–0,4 Торр и давлении добавочных газов 1 Торр. Максимальная селективность 1,043 получена при облучении UF_6 без добавок и UF $_6$ в смеси с CH $_4$, а селективность в смесях UF $_6/\text{H}_2$ и UF $_6/\text{C}_2\text{H}_6$ составила соответственно 1,028 и 1,024.

В работах [231, 232] представлены результаты экспериментов по двухчастотному облучению переохлаждённой смеси UF $_6$, CH $_4$, Ar или Kr на выходе из сверхзвукового сопла (при температурах $T \leq 100$ К). Источником возбуждающего излучения служил непрерывно перестраиваемый по частоте пары-Н $_2$ -лазер. Получена селективность $\alpha \approx 4$ (табл. 5). Об аналогичных величинах селективности в условиях трёхчастотного возбуждения и диссоциации молекул UF $_6$ сообщается в работе [256]. По последним данным максимальная селективность (обогащение в продуктах) $\alpha \approx 5$ была достигнута в таких же условиях в Институте физических и химических исследований (RIKEN, Япония) при трёхчастотном облучении. Такая селективность является достаточной для обогащения природного урана изотопом ^{235}U до 3–3,5 %, что необходимо для его использования в качестве топлива для атомных электростанций.

По некоторым сообщениям [27] в компании Uranit (немецкое подразделение компании Urenco) при лазерной ИК-МФД молекул UF $_6$ были достигнуты значения селективности $\alpha > 15$, однако при малых значениях выхода диссоциации. При выходах диссоциации, представляющих практический интерес, селективность составляла $\alpha \approx 9$. Имеются также сведения, что в рамках программы, выполнявшейся в корпорации АЕС (ЮАР), были получены значения селективности $\alpha \approx 6$ –8.

В то же время следует отметить, что создание модулей промышленного типа для лазерного разделения изотопов урана методом ИК-МФД молекул UF $_6$ считается (при современном уровне развития лазерной технологии) нерентабельным [23]. Необходима оптимизация на существующих установках всех ступеней этого довольно сложного процесса, в том числе селективного возбуждения и многофотонной диссоциации молекул UF $_6$, включая параметры лазеров и газовых потоков. В связи с этим в последнее время активно исследуются низкоэнергетические методы МЛРИ, а также альтернативные им методы.

Таблица 4. Измеренные усреднённые селективности двухчастотной диссоциации UF $_6$ [253]

| v_1 , см $^{-1}$ | 628,9 | 627,8 | 626,6 | 625,4 | 622,9 | 613,4 |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $\alpha^{(235)\text{UF}_6}/^{(238)\text{UF}_6}$ | $1,03 \pm 0,13$ | $1,20 \pm 0,03$ | $1,15 \pm 0,02$ | $1,11 \pm 0,04$ | $1,03 \pm 0,10$ | $0,73 \pm 0,09$ |

Таблица 5. Типичные величины селективности диссоциации UF $_6$ при разных условиях облучения [232]

| Температура UF $_6$, К | ИК-лазер для возбуждения | ИК-лазер для диссоциации | Селективность, $\alpha^{(235)\text{UF}_6}/^{(238)\text{UF}_6}$ |
|-------------------------|----------------------------|---------------------------|--|
| 160 | Перестраиваемый по линиям | Перестраиваемый по линиям | 1,6 (1,7) |
| 100 | Перестраиваемый по линиям | Перестраиваемый по линиям | 2,1 (2,3) |
| 70 | Непрерывно перестраиваемый | Перестраиваемый по линиям | 4,2 (4,7) |

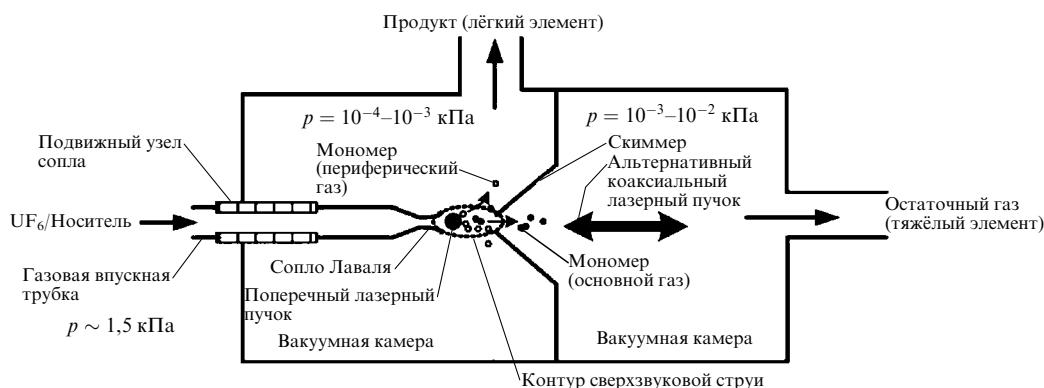


Рис. 19. Схема процесса разделения изотопов урана с использованием комбинации сопло Беккера + ИК-лазер [32].

9. Применение низкоэнергетических методов для лазерного разделения изотопов урана

Исследование низкоэнергетических методов МЛРИ с использованием ИК-лазеров посвящено довольно много работ (см., например, обзоры [33, 34] и приведённые в них ссылки). Многие из этих методов (разделение изотопов за счёт захвата молекулами низкоэнергетических электронов, селекция молекул, внедрённых в нанокапельки гелия, разделение изотопов с участием кластеров и наночастиц) являются малоизученными и/или сложными для реализации на практике [33]. К наиболее изученным и перспективным 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 [33, 34, 78–82], а также метод управления с помощью ИК-лазеров процессом конденсации молекул на холодной поверхности [33, 257–259]. Большой интерес к этим исследованиям связан с выяснением возможности применения указанных методов для разделения изотопов урана.

9.1. Комбинация разделительное сопло Беккера – ИК-лазер

Применение низкоэнергетических методов МЛРИ для разделения изотопов урана, в частности, в процессе SILEX, рассмотрено в работах [31, 32]. В них выполнен сравнительный анализ некоторых методов, в том числе низкоэнергетических (ИК-МФД, SILEX и CRISLA — Condensation Repression by Isotope Selective Laser Activation). Наиболее детально рассмотрены метод изотопно-селективного подавления кластеризации молекул UF_6 как между собой, так и с атомами газа-носителя, и метод изотопно-селективной диссоциации кластеров. В работе [32] метод подавления кластеризации молекул рассматривается в комбинации с разделительным соплом Беккера [260]. Схема сопла и принцип разделения изотопов с его помощью приведены на рис. 19 [32]. Основная концепция сопла Беккера состоит в том, что из-за различия масс изотопов (изотопомеров) различна их радиальная диффузия на выходе из сопла: лёгкие частицы имеют тенденцию концентрироваться в периферийной области струи, а тяжёлые — в приосевой.

Комбинация разделительного сопла Беккера с ИК-лазером позволяет существенно увеличить эффективность разделения изотопов. Суть метода состоит в том, что для селективного по изотопам подавления кластеризации молекул UF_6 на выходе из сопла используется

лазер. Селективно возбуждённые лазером молекулы $^{235}\text{UF}_6$ не конденсируются и не формируют кластеры, в то время как невозбуждённые молекулы $^{238}\text{UF}_6$ формируют кластеры, объединяясь между собой или с атомами газа-носителя. В результате формирующиеся кластеры, содержащие молекулы $^{238}\text{UF}_6$, преимущественно остаются в приосевой части (ядре) струи, а более лёгкие свободные молекулы $^{235}\text{UF}_6$ диффундируют от ядра струи наружу. С помощью скиммеров и диафрагм, расположенных в определённых местах, реализуется пространственное разделение изотопомеров.

С целью увеличения селективности и эффективности этого метода желательно использовать в качестве газоносителя атомы или молекулы с большой массой (Xe , SF_6). При диссоциации (в процессе подавления кластеризации) смешанных кластеров UF_6/G (G — частица газоносителя), содержащих более тяжёлые частицы газоносителя, реализуется большая энергия отдачи, чем при использовании лёгких газов-носителей. В результате селективно возбуждаемые молекулы $^{235}\text{UF}_6$ будут более эффективно вылетать из приосевой части струи, приводя к увеличению селективности. Чтобы минимизировать нежелательный процесс передачи энергии между изотопомерами за счёт колебательно-колебательного $V-V$ -обмена, концентрация молекул UF_6 , разбавленных в носителе, должна быть не более 1–5 %.

9.2. Технология SILEX

Довольно подробная информация о компании и технологии SILEX дана в обзоре [33]. Здесь мы отметим лишь некоторые важные детали технологии SILEX и современное состояние деятельности компании по проблеме обогащения урана, известное из открытых источников.

Технология SILEX разрабатывается [35–39] совместно Австралией и США. По мнению авторов проекта, технология SILEX имеет ряд преимуществ перед другими процессами обогащения урана [35]: 1) значительно более высокую эффективность, 2) относительно низкий уровень эксплуатационных затрат и 3) существенно более низкие капитальные затраты по сравнению с технологией центрифугирования. И что очень важно, технология SILEX — единственная на сегодняшний день интенсивно разрабатываемая лазерная технология обогащения урана, технология третьего поколения.

По информации SILEX Systems [35, 37] эффективность обогащения у этой технологии намного (от 1,6 до 16 раз) выше, чем у действующих центрифуг. Она требует меньше энергии и меньших площадей по сравнению с существующими технологиями. По словам сторонников

SILEX [35, 37], более дешёвая и более эффективная технология обогащения урана приведёт к снижению стоимости электричества и превратит атомную энергетику в более конкурентоспособную отрасль.

Хотя конкретные детали технологии SILEX строго засекречены, анализ открытой информации о ней [35, 37] и существующих лазерных методах обогащения урана (AVLIS, MLIS на основе ИК-МФД молекул UF_6) позволяет установить некоторые детали технологии SILEX. Метод AVLIS основан на селективной ионизации атомов урана в парообразном состоянии [22, 24–26]. Энергия ионизации атомов урана составляет около 6,2 эВ [44, 45]. В этом процессе исходное вещество и продукты имеют один и тот же химический состав.

В процессе MLIS, основанном на изотопно-селективной диссоциации молекул UF_6 , используется селективное колебательное возбуждение молекул ИК-лазером и последующая их диссоциация либо также ИК-лазером, либо УФ-лазером [8–11, 22]. Возбуждение и диссоциация молекул проводятся в газодинамически охлаждённом молекулярном потоке. Продуктами диссоциации UF_6 являются UF_5 и F . В этом процессе газ UF_6 смешивается с подходящим газом-носителем (обычно с инертным газом) и акцептором атомов фтора, в качестве которого чаще всего используются метан или водород. Для селективного колебательного возбуждения молекул $^{235}\text{UF}_6$ используется перестраиваемое по длине волн лазерное излучение в области 16 мкм, попадающее в резонанс с колебанием v_3 молекул. Образующиеся при диссоциации молекул твёрдые частицы, обогащённые изотопом $^{235}\text{UF}_5$, собираются на рифлёные пластинки [22, 24–26]. Химические составы исходного вещества и образующихся продуктов разные.

В технологии SILEX в качестве исходного вещества также используются молекулы UF_6 в газодинамическом потоке с газом-носителем. Вместе с тем известно [261], что в данном процессе все три основных потока — исходный газ, продукты и остаточный газ — молекулы UF_6 . Следовательно, можно полагать, что в рассматриваемом методе не используется диссоциация молекул и что в его основе лежат силы межмолекулярного взаимодействия. Из этого следует [261], что: 1) механизм возбуждения молекул аналогичен используемому в методе MLIS, а именно увеличение колебательной энергии молекул; 2) уровень требуемой энергии в методе SILEX значительно меньше, чем в методе MLIS, основанном на диссоциации молекул. Это чётко утверждается лицами, продвигающими и рекламирующими технологию SILEX [262]. Вероятно, технология SILEX основана либо на процессе изотопно-селективного подавления кластеризации молекул UF_6 , либо на процессе изотопно-селективной диссоциации димеров или небольших кластеров собственно молекул UF_6 или молекул UF_6 с газом-носителем (см. раздел 9.3). Возможно также, что в основе технологии SILEX лежит сочетание обоих процессов (см. раздел 3.1.2).

Согласно данным работ [35, 37, 263] в процессе SILEX газодинамически охлаждённый поток смеси молекул UF_6 и газа-носителя облучается импульсным лазером с перестраиваемой длиной волны в области 16 мкм. Это излучение попадает в резонанс с колебанием v_3 молекул UF_6 . Излучение в области 16 мкм получают за счёт вынужденного комбинационного рассеяния излучения импульсного CO_2 -лазера, работающего на длине волны 10,6 мкм, в параводороде. Возможно также применение перестраиваемого диодного лазера, работающего на длине волны 16 мкм. Лазер в области 16 мкм селективно

возбуждает преимущественно молекулы $^{235}\text{UF}_6$, создавая тем самым разницу в соотношении изотопомеров в потоке продуктов, который обогащается изотопом ^{235}U , и потоке остаточного газа, в котором больше доля изотопа ^{238}U (см. раздел 3.1.2). Метод SILEX можно использовать для обогащения изотопов хлора, молибдена и урана, аналогичные технологии подходят для обогащения углерода и кремния [35].

Направление деятельности компании SILEX по обогащению урана ежегодно сильно меняется в зависимости от конъюнктуры рынка, прежде всего спроса и предложений на обогащённый уран. Отметим, что проблемой обогащения урана по технологии SILEX занимается корпорация GLE (Global Laser Enrichment), созданная в 2007 г. [35]. В мае 2013 г. в г. Уилмингтон (Wilmington, США) была завершена первая фаза испытательного цикла — успешно продемонстрирована и подтверждена технология SILEX [35]. Предполагалось [35, 36], что GLE построит ещё одно предприятие по обогащению урана с использованием технологии SILEX на закрытом в 2013 г. заводе по диффузионному разделению изотопов урана в городе Падьюка (Paducah) (штат Кентукки). Считалось, что основной целью этого проекта станет обогащение больших запасов (несколько сотен тысяч тонн) накопившихся здесь производственных "отвалов" урана, обеднённого изотопом U-235, либо до природной концентрации изотопов, либо до концентраций изотопов, при которых возможно применение урана в атомной промышленности. В 2014 г. Министерство энергетики США (DOE) выбрало GLE для будущих работ на этом предприятии.

Как отмечено в отчёте компании SILEX за 2020 г., ввиду неопределённости, связанной с реструктуризацией GLE в течение нескольких лет, после того как GE-Hitachi объявила о намерении выйти из этого предприятия, и продолжающейся депрессивной конъюнктуры рынка ядерного топлива, планы по коммерческому внедрению технологии SILEX значительно отложены и остаются под угрозой. Поэтому будущее технологии SILEX весьма неопределённо и любые планы по коммерческому развёртыванию являются спекулятивными [38, 39].

Вместе с тем разработчики технологии третьего поколения SILEX продолжают считать, что она имеет значительный потенциал в качестве ключевого компонента ядерного топливного цикла [38]. По их мнению, перспективы технологии SILEX подкрепляются возможностью постройки коммерческого завода в г. Падьюка в соответствии с соглашением, подписанным в 2016 г. между DOE и GLE, для обогащения больших запасов производственных отвалов урана, обеднённого изотопом U-235. Указанное соглашение предусматривает покупку около 300000 т отвалов для повторного использования после обогащения по технологии SILEX.

9.3. Результаты исследований с молекулами SF_6 и CF_3Br

Первые результаты, в которых было показано, что с помощью лазеров можно эффективно подавлять образование кластеров в свободных струях, были получены в группе Ван ден Берга в Федеральной политехнической школе Лозанны (EPFL) и опубликованы в работах [78, 81, 82]. Исследовалось подавление кластеризации молекул SF_6 , сильно разбавленных в аргоне (в соотношении давлений 1:100 или 1:200), за счёт облучения смеси излучением непрерывного CO_2 -лазера мощностью до 24 Вт на выходе из звукового сопла с диаметром отверстия 100 мкм [78, 81]. Температура давление газа

над соплом составляли соответственно $T_0 = 233$ К и $p_0 = 1,5$ атм.

Показано, что формирование кластеров $(\text{SF}_6)_2$ сильно подавляется при облучении мономеров SF_6 в области столкновений непосредственно на выходе из сопла резонансным лазерным излучением мощностью в несколько киловатт. По мере увеличения расстояния от сопла до зоны облучения наряду с подавлением кластеризации молекул начинается процесс колебательной предиссоциации кластеров. При облучении струи на больших расстояниях от сопла происходит предиссоциация кластеров. Сильное разбавление SF_6 в аргоне повышает эффективность газодинамического охлаждения молекул, способствует кластеризации и формированию смешанных кластеров SF_6Ar_n , а также препятствует обмену энергией между молекулами разного изотопного состава.

Показано, что селективное возбуждение изотопомеров $^i\text{SF}_6$ ($i = 32, 33, 34$) в зоне расширения газа (на расстоянии 0,2 мм от среза сопла) приводит к существенному уменьшению концентрации кластеров $^i\text{SF}_6\text{Ar}_n$ в пучке. Получены коэффициенты обогащения $K_{\text{енр}} \approx 2$. Установлено [78], что коэффициент обогащения сильно зависит от степени разбавления SF_6 в аргоне. Уменьшение концентрации молекул SF_6 приводит к увеличению коэффициента обогащения, что связано с уменьшением скорости колебательно-колебательного обмена энергией между молекулами. Так, в работе [78] показано, что при увеличении парциального давления SF_6 в аргоне от 0,5 до 3 % коэффициент обогащения уменьшается примерно от 2 до 1.

Колебательная предиссоциация ван-дер-ваальсовых молекул в плане применения для разделения изотопов исследовалась в работах [79–82] на примере комплексов $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$ (где $1 \leq m \leq 3$, $1 \leq n \leq 9$ — числа молекул и атомов в кластерах соответственно). В экспериментах наблюдалась изотопическая селективность процесса диссоциации. При облучении естественной смеси изотопомеров SF_6 , разбавленной в аргоне, излучением непрерывного CO_2 -лазера мощностью 20 Вт был получен [79, 82] коэффициент обогащения по $^i\text{SF}_6$ ($i = 32, 34$) $K_{\text{енр}} \approx 1,2$ [79]. Изучены зависимости коэффициентов обогащения от частоты возбуждающего лазерного излучения. Показано, что за счёт подбора длины волн излучения можно получить как обогащение, так и обеднение пучка целевым изотопомером.

Таким образом, в работах [78–82] показано, что с использованием обоих рассматриваемых методов реализуются сравнительно низкие селективности и коэффициенты обогащения ($K_{\text{енр}} \leq 1,5–2,0$). Отметим, что молекулы SF_6 характеризуются довольно большим изотопическим сдвигом в спектрах поглощения возбуждаемого колебания v_3 ($\Delta v_{\text{ис}} \approx 17 \text{ см}^{-1}$ относительно изотопомеров $^{32}\text{SF}_6$ и $^{34}\text{SF}_6$ [175, 176]). В отличие от этого молекулы UF_6 имеют существенно меньший изотопический сдвиг в спектре колебания v_3 ($\Delta v_{\text{ис}} \approx 0,604 \text{ см}^{-1}$ относительно изотопомеров $^{235}\text{UF}_6$ и $^{238}\text{UF}_6$ [107, 233]). Поэтому весьма важными являются аналогичные исследования с молекулами, которые характеризуются небольшим изотопическим сдвигом в спектрах возбуждаемых лазером колебаний.

Недавно в работах [84–90] были выполнены детальные исследования по изотопно-селективной диссоциации кластеров и изотопно-селективному подавлению кластеризации с молекулами CF_3Br , а также SF_6 . Молекула CF_3Br была выбрана в качестве объекта исследования, главным образом, в связи с тем, что она характеризуется

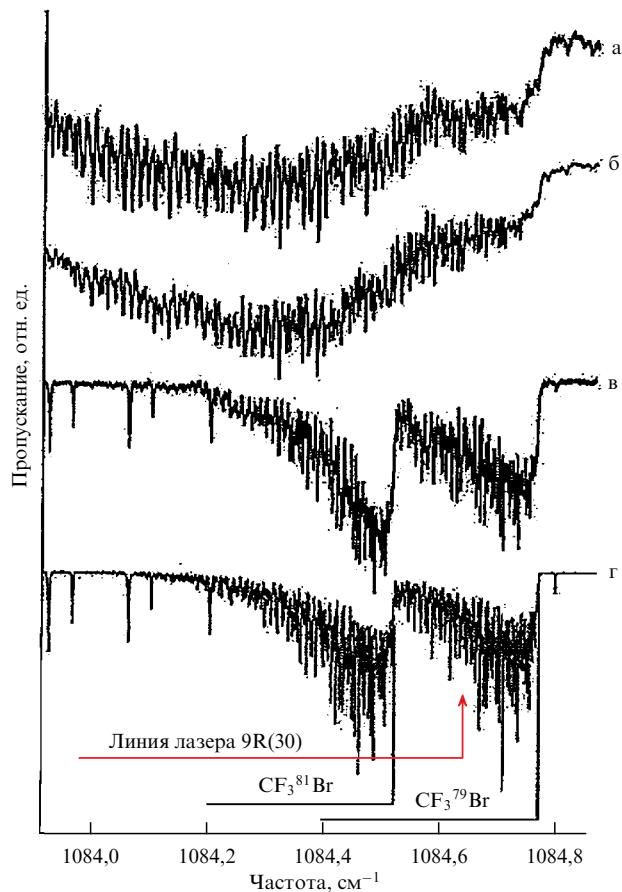


Рис. 20. Спектры Q-ветви основного колебания v_1 молекул CF_3Br . Экспериментальный спектр при комнатной температуре газа в кювете (а), при температуре газа 200 К (б), охлаждённого газа в свободной струе (усреднён по 32 сканированиям) (в). (г) Расчёты спектра ($T = 50$ К, ширина на полуысоте $0,002 \text{ см}^{-1}$) [264].

очень маленьким изотопическим сдвигом ($\approx 0,248 \text{ см}^{-1}$ [264]) для изотопомеров $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ и $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$ в спектре возбуждаемого колебания v_1 ($\approx 1085 \text{ см}^{-1}$ [264]) (рис. 20). Поэтому полученные на примере молекул CF_3Br результаты представляют особый интерес в контексте выяснения возможности применения рассматриваемых методов для разделения изотопов в молекулах UF_6 .

Молекула SF_6 была выбрана для исследования в связи с тем, что по своей структуре и спектроскопии она является прототипом молекулы UF_6 . Кроме того, для неё выполнены исследования ИК-поглощения небольших кластеров $(\text{SF}_6)_m$ ($m \leq 6$) вблизи полосы поглощения возбуждаемого лазером колебания v_3 (948 см^{-1}) [265–267]. Получены спектры ИК-поглощения низкого разрешения (по измерениям ИК-диссоциации) небольших смешанных комплексов $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$ [80]. Выбор этой молекулы мотивирован также тем, чтобы изучить возможность получения в рассматриваемых процессах более высоких значений селективности по сравнению с данными по селективности из ранних экспериментов [78–82].

Полученные в работах [84–90] результаты, а также экспериментальная установка и метод исследования рассмотрены в недавнем обзоре [34]. Здесь мы кратко отметим лишь основные результаты, чтобы сопоставить их с данными ранних работ [78–82]. В работах [84–90] использовался молекулярно-кластерный пучок и квадрупольный масс-спектрометр, молекулы и кластеры

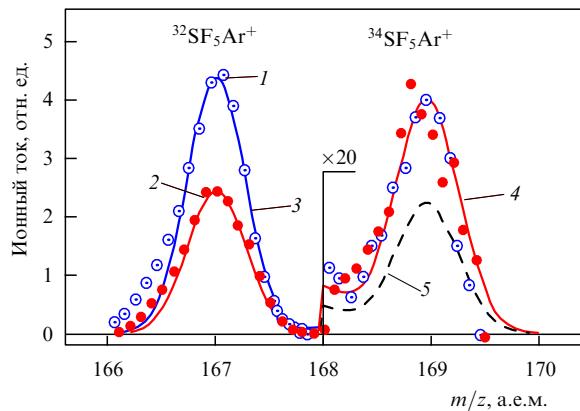


Рис. 21. Ионные пики $\text{Ar}^{32}\text{SF}_5^+$ и $\text{Ar}^{34}\text{SF}_5^+$. Кривая 1 — первоначальный сигнал без облучения частиц, 2 — после облучения частиц, 3, 4, 5 — модельные сигналы для ионов ArSF_5^+ , содержащих изотопы серы ^{32}S , ^{33}S и ^{34}S с величинами относительных концентраций, равными соответственно (1, 1, 1), (0,56, 1, 1) и (0,56, 0,56, 0,56), где (1, 1, 1) означает естественное изотопическое соотношение. Молекулы облучались на линии 10P(16) лазера (на частоте 947,74 cm^{-1}), мощность лазера 7,2 Вт. Над соплом использовалась смесь газов SF_6/Ar при соотношении давлений 1/200 и суммарном давлении 2 атм. Длительность импульса сопла 1,6 мс [87].

возбуждались непрерывным и импульсным CO_2 -лазерами.

Селективность подавления кластеризации молекул SF_6 с атомами аргона исследовалась [87] на примере смешанных кластеров $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$. Измерения проводились по ионным пикам SF_5Ar^+ . Использовалась смесь SF_6/Ar при соотношении давлений 1:200 и суммарном давлении газа над соплом 2 атм. Облучение струи проводилось на линии 10P(16) лазера (947,74 cm^{-1}) на расстоянии 1,25 мм от сопла. Указанная линия генерации лазера находится в резонансе с молекулами $^{32}\text{SF}_6$ [175]. Полученные результаты приведены на рис. 21. Показаны величины ионных сигналов $^{32}\text{SF}_5\text{Ar}^+$ и $^{34}\text{SF}_5\text{Ar}^+$ без облучения струи (кривая 1) и при её облучении лазером (кривая 2). Кривыми 3–5 на рис. 21 показаны величины модельных сигналов, вычисленные с учётом нормированных на природное содержание соотношений между изотопами серы (указанны в скобках). Установлено [87],

Таблица 6. Некоторые результаты по селективному подавлению кластеризации молекул SF_6 между собой, а также с атомами аргона (выделенная строка) при газодинамическом расширении смеси SF_6/Ar при различных условиях эксперимента. Облучение частиц проводилось на линии 10P(16) лазера (частота 947,74 cm^{-1}). Суммарное давление газа над соплом 2 атм [87]

| Состав газа над соплом | Мощность лазера, Вт | Селективность подавления кластеризации молекул SF_6 между собой, $\alpha(^{32}, ^{32}\text{S}/^{34}, ^{32}\text{S})$ | Селективность подавления кластеризации молекул SF_6 с атомами аргона, $\alpha(^{32}\text{S}/^{34}\text{S})$ | Длительность импульса сопла, мс | Расстояние от зоны облучения частиц до среза сопла, мм |
|---|---------------------|---|--|---------------------------------|--|
| $\text{SF}_6/\text{Ar} = 1:200$ | 2 | ≈ 20 | | 1,2 | 0,25 |
| $\text{SF}_6/\text{Ar}/\text{CH}_4 = 1:195:4$ | 4 | ≥ 15 | | 1,2 | 0,1 |
| $\text{SF}_6/\text{Ar} = 1:200$ | 7,2 | | $\geq 25-30$ | 1,6 | 1,25 |

Таблица 7. Результаты по селективному подавлению кластеризации молекул CF_3Br с атомами аргона при газодинамическом расширении смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$. Облучение струи проводилось излучением CO_2 -лазера на линии 9R(30) (частота 1084,365 cm^{-1}). Суммарное давление газа над соплом 1,5 атм. Длительность импульса сопла 600 мкс. Расстояние от зоны облучения частиц до сопла 0,45 мм (строка 1) и 0,3 мм (строка 2) [86]

| $\frac{p_{\text{CF}_3\text{Br}}}{p_{\text{Ar}}}$ | Мощность лазера, Вт | Измеряемый ионный пик | Массовое число m/z , а.е.м. | Величина остаточного сигнала | Коэффициент обогащения, $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br})$ | Селективность, $\alpha(^{81}\text{Br}/^{79}\text{Br})$ |
|--|---------------------|-----------------------|-------------------------------|------------------------------|---|--|
| 1:100 | 4,6 | BrAr^+ | (119), (121) | $0,62 \pm 0,07$ | $0,67 \pm 0,05$ | $4,02 \pm 0,19$ |
| 1:200 | 3,8 | BrAr^+ | (119), (121) | $0,67 \pm 0,09$ | $0,77 \pm 0,09$ | $2,31 \pm 0,11$ |

что при управлении кластеризацией молекул SF_6 с атомами аргона наблюдается весьма высокая селективность $\alpha(^{32}\text{SF}_6/^{34}\text{SF}_6) \geq 25-30$ (см. также табл. 6). Довольно высокие селективности $\alpha(^{81}\text{Br}/^{79}\text{Br}) \geq 2,3-4$ наблюдались и в экспериментах по подавлению кластеризации молекул CF_3Br с атомами аргона (табл. 7).

В процессах диссоциации однородных кластеров SF_6 также получены довольно высокие селективности. Так, в работе [88] показано, что селективность диссоциации димеров $(^{32}\text{SF}_6)_2$ по отношению к димерам $^{34}\text{SF}_6\text{SF}_6$ составляет $\alpha \geq 20-25$. В работе [89] в процессе диссоциации смешанных кластеров $\text{CF}_3\text{Br}-\text{Ar}$, которые имеют довольно широкую полосу ИК-поглощения (более 3 cm^{-1} на полуысоте) и весьма небольшой изотопический сдвиг (менее 0,25 cm^{-1}), также продемонстрирована селективность. При облучении кластеров на линии 9R(28) лазера (частота 1083,48 cm^{-1}) при плотности энергии 0,054 Дж cm^{-2} (соотношение давлений $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar} = 1:200$, суммарное давление газа над соплом 3 атм) получен коэффициент обогащения $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) = 0,88$. При этом селективность процесса диссоциации кластеров составила $\alpha(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) = 1,15$ [89].

Таким образом, в экспериментах с молекулой SF_6 получены существенно более высокие значения коэффициентов обогащения и селективностей по сравнению с аналогичными данными из ранних работ [78–82] в случае использования как метода изотопно-селективного подавления кластеризации молекул, так и метода изотопно-селективной ИК-диссоциации кластеров. Установлено также, что довольно высокие значения селективности достигаются при подавлении кластеризации молекул CF_3Br с атомами аргона. В результате проведённых в работах [84–90] исследований показано, что описанные методы могут быть использованы для разделения изотопов в молекулах с небольшим изотопическим сдвигом в спектрах ИК-поглощения, в том числе в UF_6 .

9.4. Изотопно-селективное управление с помощью ИК-лазеров процессом конденсации молекул на поверхности

Метод основан на том, что вероятность десорбции колебательно-возбуждённых молекул от холодной поверхности больше вероятности десорбции невозбуждённых молекул (см. также обзор [33] и ссылки там). В

исследованиях по взаимодействию атомов и молекул с поверхностью установлено, что в большинстве случаев при физической адсорбции на холодную чистую или покрытую частицами поверхность не существует потенциального барьера для захвата частицы [268, 269]. Поэтому вероятность захвата уменьшается с увеличением энергии атома или молекулы. Вероятность десорбции P_{des} молекулы с поверхности зависит от энергии связи E_b молекулы с поверхностью и температуры поверхности T_s [268, 269]:

$$P_{\text{des}} \sim \exp \left(-\frac{E_b}{kT_s} \right). \quad (9)$$

При отсутствии потенциального барьера для адсорбции энергия связи и энергия десорбции одинаковы: $E_b = E_{\text{des}}$ [269].

Если поверхность покрыта молекулами, то величина E_b — это энергия связи с молекулами на поверхности или энергия связи молекул в кластерах. Поэтому, если полная энергия молекулы, падающей на холодную поверхность, меньше энергии связи молекул в кластерах, а также энергии связи молекулы с поверхностью, то она будет захвачена потенциалом взаимодействия и останется на поверхности. Если же полная энергия молекулы больше указанных величин, то она может отразиться от поверхности. Поэтому можно полагать, что вероятность отражения колебательно-возбуждённых молекул от конденсированных на поверхности молекулярных (кластерных) слоёв будет значительно больше вероятности отражения невозбуждённых молекул.

В работе [270] этот метод был применён для разделения изотопов урана с использованием молекул UF_6 . В экспериментах смесь газов $\text{UF}_6/\text{HBr}/\text{Ar}$ в соотношении 1,5:20:20 и суммарном давлении 41,5 Торр напускалась в кювету трубчатой формы длиной 2,6 м, находящуюся при температуре -33°C внутри резонатора СО-лазера. Частота генерации лазера настраивалась в область 1876,3–1876,6 cm^{-1} , и лазер возбуждал в основном колебание $3\nu_3$ молекул $^{235}\text{UF}_6$. Наблюдалось увеличение концентрации молекул $^{235}\text{UF}_6$ в кювете от 0,712 % (природное содержание) до 0,727 %. Коэффициент обогащения составил $K_{\text{enr}} \approx 1,021$.

В работе [271] исследовалось разделение изотопов углерода методом замедления конденсации молекул CHCl_3 в смеси с He или N_2 . Смесь газов пропускалась с дозвуковой скоростью через коаксиальную цилиндрическую камеру с холодными стенками и облучалась излучением непрерывного CO_2 -лазера на линиях в диапазоне частот 934,9–929,0 cm^{-1} . В случае использования смеси CHCl_3 с азотом концентрация возбуждённых молекул в газовой фазе в камере увеличивалась более чем на 15 % по сравнению с их концентрацией в природной смеси изотопомеров. При селективном колебательном возбуждении молекул наблюдалось разделение изотопомеров $^{12}\text{CHCl}_3$ и $^{13}\text{CHCl}_3$ с коэффициентом обогащения от 1,01 до 1,15. При облучении смеси CHCl_3 с гелием разделение изотопов не наблюдалось.

В работах [257–259] изучено взаимодействие интенсивных пучков колебательно-возбуждённых молекул SF_6 и CF_3I с конденсированными на холодной поверхности ($T_s \approx 80–85$ К) молекулами (кластерами). Исследовалась вероятность отражения молекул, возбуждённых мощным лазерным ИК-излучением в высокие колебательные состояния ($E_{\text{vib}} \approx 0,3–2,0$ эВ), и невозбуждённых молекул от холодной металлической поверхности, покрытой молекулами (кластерами), а также вероятность

прохождения возбуждённых и невозбуждённых молекул через охлаждённые металлические многоканальные пластинки и конусы, установленные под углом к оси пучка. Показано, что колебательно-возбуждённые молекулы с гораздо большей вероятностью проходят через пластинки и конусы и отражаются от поверхности, чем невозбуждённые молекулы. Полученные результаты дают основание полагать [33], что этим методом можно проводить разделение молекул по изотопному составу.

10. Разделение изотопов в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения как альтернатива низкоэнергетическим методам разделения изотопов урана

10.1. Некоторые замечания

В работах [33, 272] показано, что альтернативу низкоэнергетическим методам МЛРИ может составить подход, в котором изотопно-селективная диссоциация молекул проводится в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения, формирующемся перед твёрдой поверхностью при падении на неё интенсивного импульсного газодинамически охлаждённого молекулярного потока (пучка). Сделанные в указанных работах оценки показывают, что он характеризуется значительно более высокой эффективностью (производительностью) по сравнению с существующими методами МЛРИ (табл. 8). Этот подход был развит в работах [273–278], в которых в неравновесных термодинамических условиях исследовалась селективная ИК-диссоциация молекул SF_6 [273–277] и CF_3I [278] (см. также обзорную работу [181]).

В работах [273–278] установлено, что в случае возбуждения молекул SF_6 [273–277] и CF_3I [181, 278] в неравновесных условиях формирующегося перед поверхностью скачка уплотнения, а также в падающем на поверхность потоке достигаются высокие значения выхода продуктов и селективности при сравнительно низкой плотности энергии возбуждения (менее 1,5–2,0 Дж cm^{-2}). Такие плотности энергии значительно (в 3–5 раз) меньше плотностей энергии, необходимых для диссоциации молекул в невозмущённых струях и потоках. Поэтому, хотя в основе развитого в [273–278] подхода лежит диссоциация молекул, из-за умеренной плотности необходимой для этого энергии его можно рассматривать как альтернативу низкоэнергетическим методам МЛРИ [33, 272].

В случае молекул SF_6 и CF_3I изотопические сдвиги в спектрах ИК-поглощения возбуждаемых лазером колебаний ν_3 (SF_6) и ν_1 (CF_3I) составляют соответственно $\Delta\nu_{\text{is}} \approx 17 \text{ cm}^{-1}$ (относительно изотопов ^{32}S и ^{34}S) [175, 176] и $\approx 27 \text{ cm}^{-1}$ (относительно изотопов ^{12}C и ^{13}C) [279]. Эти величины значительно превышают ширины полос ИК-поглощения молекул в охлаждённом молекулярном потоке. Принципиально иная ситуация реализуется в случае молекул, имеющих небольшой изотопический сдвиг, когда спектры поглощения разных изотопомеров практически полностью перекрываются. Малая величина изотопического сдвига в спектрах ИК-поглощения молекул, содержащих изотопы тяжёлых элементов, является одной из основных проблем в контексте получения высоких значений селективности при лазерном разделении изотопов методом ИК-диссоциации молекул.

Таблица 8. Результаты оценок производительности для ряда методов молекулярного лазерного разделения изотопов в конкретных условиях экспериментов [272]

| Метод | Молекулы, для которых выполнены оценки | Режим работы, частота повторения лазерных импульсов | Оценочное значение производительности, мг ч ⁻¹ |
|--|--|---|---|
| Селективная колебательная предиссоциация ван-дер-ваальсовых молекул | ¹⁰ BCl ₃ | Непрерывный CO ₂ -лазер | ≈ 1–1,5 |
| Селективная ИК-МФД молекул в газодинамически охлаждённом молекулярном потоке | ²³⁵ UF ₆ | Импульсный CO ₂ -лазер, 500 Гц | ≈ 1–2 |
| Селективная ИК-МФД молекул в неравновесных условиях скачка уплотнения | ³⁴ SF ₆ | Импульсный CO ₂ -лазер, 100 Гц | ≈ 50–100 |

Недавно в работах [280–283] были выполнены эксперименты по изотопно-селективной ИК-диссоциации в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения других хорошо изученных в плане ИК-многофотонного возбуждения и диссоциации молекул [61], а именно CF₃Br и CF₂HCl. Полученные результаты имеют, на наш взгляд, большое значение в контексте МЛРИ урана. Указанные молекулы, как и UF₆, характеризуются очень малыми (менее 0,25 см⁻¹) изотопическими сдвигами в спектрах ИК-поглощения возбуждаемых CO₂-лазером колебаний по отношению к изотопам соответственно брома и хлора. Так, изотоп-сдвиг в спектре поглощения колебания v_1 (≈ 1085 см⁻¹ [264]) молекул CF₃Br составляет $\Delta v_{is} \approx 0,248$ см⁻¹ [264], а в спектре поглощения колебания v_3 (≈ 1109 см⁻¹ [284]) молекул CF₂HCl величина $\Delta v_{is} \approx 0,048$ см⁻¹ [284]. Поэтому описанные результаты представляют особый интерес в плане выяснения возможности применения рассматриваемого подхода для разделения изотопов в молекулах, имеющих небольшой изотопический сдвиг в спектрах возбуждаемых колебаний, что характерно для молекул, содержащих изотопы тяжёлых элементов, включая изотопы урана.

10.2. Неравновесные термодинамические условия в скачке уплотнения

В процессе быстрого охлаждения молекулярного газа при расширении из сопла термодинамическое равновесие между различными степенями свободы молекул нарушается из-за разницы во временах поступательной, вращательной и колебательной релаксации: $\tau_{tr} \leq \tau_{rot} \leq \tau_{vib}$. Степень отклонения от локального равновесия зависит от числа столкновений z_{col} , необходимых для релаксации данной степени свободы. Для многоатомных молекул обычно выполняется соотношение $z_{tr} \leq z_{rot} \leq z_{vib}$. Поэтому для эффективных температур в потоке реализуется [112] условие

$$T_{1,tr} \leq T_{1,rot} \leq T_{1,vib}. \quad (10)$$

В скачке уплотнения [285–287], который формируется при взаимодействии интенсивного импульсного газодинамически охлаждённого молекулярного потока с поверхностью, из-за разницы в скоростях поступательной, вращательной и колебательной релаксации [288] реализуются обратные соотношению (10) неравновесные условия, а именно

$$T_{2,tr} \geq T_{2,rot} \geq T_{2,vib}. \quad (11)$$

При этом из-за большого времени колебательно-поступательной релаксации (например, для CF₃Br $\rho_{TV-T} \approx$

≈ 135 мкс Торр [289], для CF₂HCl $\rho_{TV-T} \approx 65$ мкс Торр [290]) колебательная температура молекул в скачке уплотнения в случае использования импульсного потока разрежённого газа может практически не отличаться от колебательной температуры молекул в падающем потоке ($T_{2,vib} \approx T_{1,vib}$), в то время как поступательная и вращательная температуры молекул в скачке уплотнения значительно выше, чем в невозмущённом потоке:

$$T_{2,tr} > T_{1,tr}, \quad T_{2,rot} > T_{1,rot}. \quad (12)$$

Таким образом, в скачке уплотнения создаются новые неравновесные условия, которые характеризуются тем, что колебательная температура молекул существенно меньше поступательной и вращательной температур. Именно в таких условиях исследовалась изотопно-селективная диссоциация молекул CF₃Br и CF₂HCl в работах [280–283]. Ранее в работе [277] на примере SF₆ было показано, что колебательная температура значительно сильнее влияет на формирование селективности диссоциации молекул, чем вращательная.

10.3. Эксперимент и метод исследования

10.3.1. Экспериментальная установка. В работах [280–283] исследования проводились с использованием интенсивного импульсного газодинамически охлаждённого молекулярного пучка (потока), квадрупольного масс-спектрометра для детектирования частиц пучка и перестраиваемого по частоте импульсного CO₂-лазера с энергией в импульсе до 4 Дж и длительностью импульса около 100 нс (на полувысоте) для возбуждения молекул (рис. 22). Камеры источника молекулярного пучка и квадрупольного масс-спектрометра откачивались турбомолекулярными насосами до давления $\leq 10^{-5}$ и $\sim 10^{-7}$ Торр соответственно. Исследовалась изотопно-селективная лазерная ИК-диссоциация молекул CF₃Br и CF₂HCl как в отдельности, так и в смеси друг с другом.

Молекулярный пучок CF₃Br (либо CF₂HCl или смеси молекул CF₂HCl/CF₃Br) генерировался в камере источника в результате сверхзвукового расширения газов через импульсное сопло с диаметром выходного отверстия 0,8 мм. С целью увеличения интенсивности молекулярного пучка к соплу прикреплялся расходящийся конус длиной 20 мм с углом раствора 15°. Камера масс-спектрометра отделялась от камеры источника пучка скиммером (конусной диафрагмой) диаметром 1,05 мм, расположенным на расстоянии 150 мм от сопла. Сформированный таким образом пучок попадал в ионизационную камеру масс-спектрометра. Расстояние от среза сопла до ионизационной камеры составляло 350 мм.

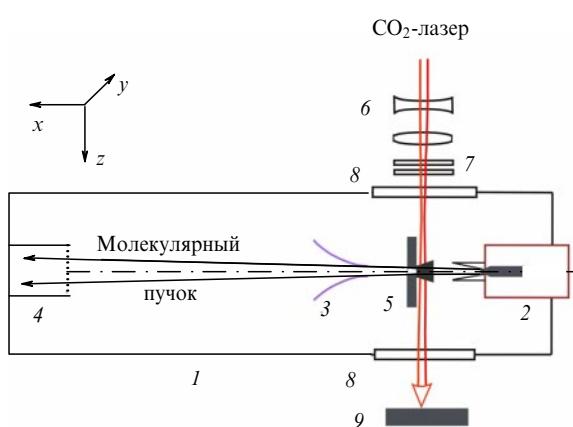


Рис. 22. Схема экспериментальной установки. 1 — высоковакуумная камера, 2 — импульсное сопло, 3 — скиммер, 4 — квадрупольный масс-спектрометр, 5 — подложка с усечённой тетраэдрической пирамидой для формирования ударной волны, 6 — цилиндрические линзы, 7 — ослабители, 8 — окна из NaCl, 9 — поглотитель [280].

Излучение CO₂-лазера пересекало молекулярный пучок под углом примерно 90°. Размеры лазерного пучка в области пересечения с молекулярным пучком ≈ 8 × 6 мм, расстояние от сопла до середины зоны облучения молекулярного потока составляло 3,5 см. С целью обнаружения и изучения селективности процесса диссоциации молекул CF₃Br и CF₂HCl лазер был настроен на частоту генерации 1084,635 см⁻¹ (линия излучения 9R(30)). Эта линия попадает между Q-ветвями спектра поглощения колебания ν₁ молекул CF₃⁷⁹Br (1084,769 см⁻¹) и CF₃⁸¹Br (1084,521 см⁻¹) [264]. Отстройки линии лазера от Q-ветвей составляют соответственно 0,134 и 0,114 см⁻¹. Указанная линия генерации лазера сильно поглощается также молекулами CF₂HCl — она попадает в P-ветвь колебания ν₃ молекулы. Отстройка этой линии от Q-ветви колебания ν₃ CF₂HCl составляет около 24,4 см⁻¹ [284].

В экспериментах с молекулярным потоком, падающим на поверхность, на расстоянии $x = 50$ мм от сопла располагалась [280–283] перпендикулярно направлению потока подложка из дюралюминия толщиной 6 мм и диаметром 50 мм. В центре подложки имелось полированное конусное отверстие с входным диаметром (со стороны сопла) 1,2 мм и выходным — 5,0 мм. При падении интенсивного импульсного молекулярного потока на эту пластинку перед ней формировался скачок уплотнения (ударная волна) [285–287] с неоднородными, нестационарными и неравновесными условиями [275, 276]. Характерный размер фронта скачка уплотнения, который по порядку величины равен длине свободного пробега молекул [286, 287], в условиях рассматриваемых экспериментов составлял 5–7 мм [275, 276, 278]. С целью получения более интенсивного скачка уплотнения к пластинке прикреплялась со стороны сопла сходящая усечённая полая четырёхгранная пирамида высотой 12 мм. Две грани пирамиды были изготовлены из тонких пластинок NaCl, прозрачных для излучения лазера.

10.3.2. Метод исследования. При лазерной ИК-диссоциации молекул CF₃Br образуются радикалы CF₃ и атомы Br, а конечными продуктами диссоциации и последующих химических реакций являются молекулы C₂F₆ и Br₂

[291]. Продуктом лазерной ИК-диссоциации молекул CF₂HCl являются радикалы CF₂ и молекулы HCl. Последующая рекомбинация радикалов CF₂ приводит к образованию молекулы C₂F₄ [292]. Энергии диссоциации молекул CF₃Br и CF₂HCl равны соответственно 66,9 ± 3,0 и 47,9 ± 4,0 ккал моль⁻¹ [44].

Селективность диссоциации молекул CF₃Br относительно изотопов брома определялась [280–283] на основе измерений коэффициента обогащения в продукте Br₂. В экспериментах измерялись ионные сигналы ⁷⁹Br⁷⁹Br⁺, ⁷⁹Br⁸¹Br⁺ и ⁸¹Br⁸¹Br⁺ ($m/z = 158, 160$ и 162), возникающие в масс-спектре в результате лазерного облучения молекулярного потока. Отношение концентраций атомов ⁷⁹Br и ⁸¹Br в образовавшемся продукте Br₂ ($R_L = {^{79}\text{Br}}/{^{81}\text{Br}}$) сопоставлялось с аналогичным отношением концентраций изотопов брома в необлучённом молекулярном газе CF₃Br. Согласно процентному содержанию изотопомеров CF₃Br в природе (50,56 % — CF₃⁷⁹Br и 49,44 % — CF₃⁸¹Br), отношение концентраций изотопов брома в необлучённом газе CF₃Br составляет $R_0 = {^{79}\text{Br}}/{^{81}\text{Br}} \approx 1,023$. Коэффициент обогащения в продукте Br₂ определялся как

$$K_{\text{enr}} \left(\frac{{^{79}\text{Br}}}{{^{81}\text{Br}}} \right) = \frac{R_L}{R_0} = \frac{({^{79}\text{Br}}/{^{81}\text{Br}})_{\text{in Br}_2}}{({^{79}\text{Br}}/{^{81}\text{Br}})_{\text{in CF}_3\text{Br}}}. \quad (13)$$

Выходы диссоциации β_{35} и β_{79} молекул CF₂HCl и CF₃Br определялись на основе измерений интенсивности времепролётных спектров соответственно молекулярного иона CF₂H³⁵Cl⁺ ($m/z = 86$) и ионного фрагмента CF₂⁷⁹Br⁺ ($m/z = 129$). Времепролётные спектры указанных ионов измерялись как в отсутствие возбуждения молекул в формирующемся перед поверхностью скачке уплотнения, так и при их возбуждении лазером. Так, в случае CF₂HCl

$$S_L = S_0(1 - \beta_{35}\Gamma), \quad (14)$$

где S_0 и S_L — соответственно времепролётные ионные сигналы CF₂H³⁵Cl⁺ в отсутствие возбуждения молекулы и при их возбуждении лазером, Γ — отношение облучаемого объёма ко всему объёму молекулярного потока. В экспериментах анализировался с помощью масс-спектрометра состав лишь облучаемой части молекулярного потока. Поэтому в нашем случае реализовывалось условие $\Gamma = 1$.

Коэффициент обогащения $K_{\text{enr}}(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl})$ изотопом ³⁵Cl по отношению к изотопу ³⁷Cl определялся как отношение концентраций изотопов ³⁵Cl и ³⁷Cl в остаточном после облучения газе CF₂HCl к аналогичному отношению концентраций изотопов хлора в исходном (природном) газе CF₂HCl на основе соотношения

$$K_{\text{enr}} \left(\frac{{^{35}\text{Cl}}}{{^{37}\text{Cl}}} \right) = \frac{1 - \beta_{35}}{1 - \beta_{37}}. \quad (15)$$

На основе соотношений, аналогичных (14) и (15), определялись также выход диссоциации β_{79} и коэффициент обогащения $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br})$ в остаточном после облучения газе CF₃Br.

Эксперименты проводились в режиме online, что позволяло получать информацию о диссоциации молекул и образующихся продуктах в каждом отдельном импульсе возбуждения. Основной целью работ [280–283] было исследование возможности реализации селективной относительно изотопов хлора диссоци-

ации молекул CF_3Br и CF_2HCl с использованием нового подхода.

10.4. Результаты исследований и их анализ

10.4.1. Селективная диссоциация молекул CF_3Br . Диссоциация молекул CF_3Br проводилась [280–282] в трёх различных условиях: в невозмущённом молекулярном потоке, в потоке, падающем на поверхность, и в скачке уплотнения. На рисунке 23а представлены измеренные по ионному кластерному сигналу $\text{CF}_3^{79}\text{Br}^+$ зависимости выхода диссоциации β_{79} молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ от плотности энергии Φ лазерного излучения в случае возбуждения молекул в невозмущённом молекулярном потоке (1), в потоке, падающем на поверхность (2), и в скачке уплотнения (3). Молекулы возбуждались на линии 9R(30) лазера. Видно, что в широком диапазоне $\Phi = 0,75–4,9 \text{ Дж см}^{-2}$ выход диссоциации молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ в случае их возбуждения в скачке уплотнения, а также в потоке, падающем на поверхность, существенно больше, чем в случае их возбуждения в невозмущённом потоке. Это различие возрастает при плотностях энергии возбуждения менее 2 Дж см^{-2} . На рисунке 23а видно также, что в случаях (2) и (3) значительно (в 3–5 раз) уменьшается порог диссоциации. Полученные результаты указывают на то, что при возбуждении молекул в скачке уплотнения, а также в потоке, падающем на поверхность, весьма большой вклад в суммарный выход диссоциации вносят процессы возбуждения и диссоциации молекул за счёт столкновений в формирующемся перед поверхностью скачке уплотнения [181, 275, 276].

Увеличение выхода диссоциации молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ в случаях их возбуждения (2) и (3) по сравнению с таковыми при возбуждении в невозмущённом потоке (1) объясняется следующими обстоятельствами. При облучении молекул в невозмущённом потоке их диссоциация происходит только за счёт радиационного возбуждения (столкновений молекул в потоке нет), в то время как при облучении молекул в потоке, падающем на поверхность, и в скачке уплотнения — за счёт радиационного и столкновительного механизмов возбуждения [274–278]. Кроме того, в случае облучения молекул непосредственно в скачке уплотнения существенно возрастает эффективность их возбуждения из-за более высокой плотности и температуры газа в нём по сравнению с таковыми в невозмущённом потоке. Сделанные в работе [280] оценки показывают, что концентрация молекул CF_3Br в скачке уплотнения составляла $\approx 7,9 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, что соответствует давлению $\approx 2,2 \text{ Торр}$. Высокое давление и поступательная температура газа в скачке уплотнения способствуют также более эффективному формированию конечных продуктов диссоциации — молекул C_2F_6 и Br_2 .

Из представленных на рис. 23а результатов следует также, что незначительная диссоциация молекул CF_3Br в случае их возбуждения в невозмущённом потоке происходит на данной частоте облучения только при очень высоких плотностях энергии ($\Phi \geq 4,5–5 \text{ Дж см}^{-2}$), в то время как при $\Phi \leq 3,5–4 \text{ Дж см}^{-2}$ диссоциация молекул практически не имеет места. В то же время при высоких плотностях энергии возбуждения селективная диссоциация молекул не реализуется из-за большой величины динамического полевого уширения возбуждаемых переходов молекулы (частоты Раби) и малого изотопического сдвига в спектрах ИК-поглощения изотопомеров CF_3Br .

Поэтому в случае молекул CF_3Br осуществить изотопно-селективную диссоциацию возможно толь-

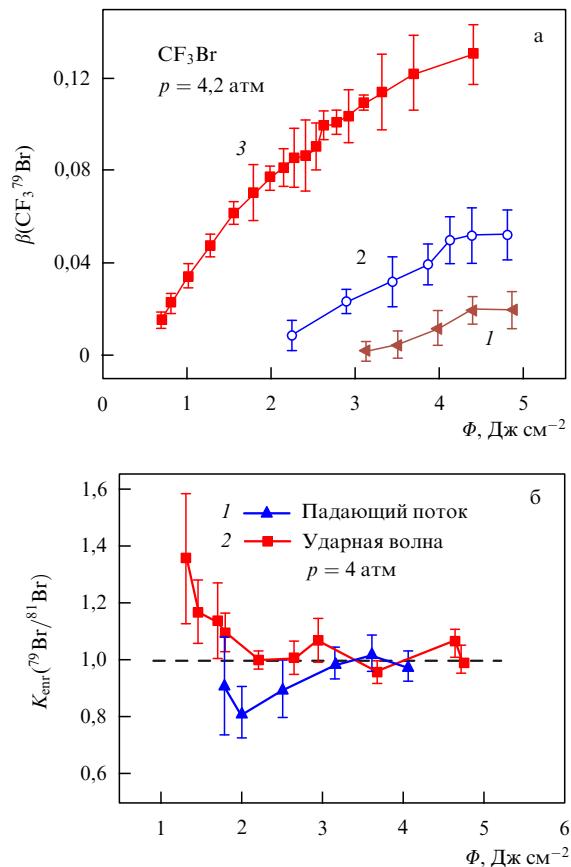


Рис. 23. (а) Зависимости выхода диссоциации молекул CF_3Br от плотности энергии лазерного излучения в случае возбуждения молекул в невозмущённом молекулярном потоке (1), в потоке, падающем на поверхность (2), и в скачке уплотнения (в ударной волне) (3). Молекулы возбуждались на линии 9R(30) лазера (на частоте $1084,635 \text{ см}^{-1}$). Давление газа над соплом 4,2 атм. Длительность импульса открывания сопла 310 мкс [280]. (б) Зависимости коэффициентов обогащения $K_{\text{enr}}(\text{Br}^{79}/\text{Br}^{81})$ в продукте Br_2 от плотности энергии возбуждающего излучения в случае облучения молекул CF_3Br в потоке, падающем на поверхность (1), и в скачке уплотнения (в ударной волне) (2). Молекулы возбуждались на линии 9R(30) лазера. Давление газа над соплом 4 атм. Длительность импульса открывания сопла 350 мкс [280].

ко при небольших плотностях энергии возбуждения, $\Phi \leq 1,5–2 \text{ Дж см}^{-2}$, т.е. в случае возбуждения молекул в потоке, падающем на поверхность, или в скачке уплотнения. В первом случае условия возбуждения молекул лазером не отличаются от условий возбуждения в невозмущённом потоке, в то время как при возбуждении в скачке уплотнения эти условия совершенно другие (см. соотношение (12)). В скачке уплотнения значительно более высокие, чем в невозмущённом потоке, концентрация и вращательная температура молекул [275, 276].

Установлено [280], что в случае диссоциации молекул CF_3Br в потоке, падающем на поверхность, при $\Phi \geq 3–3,5 \text{ Дж см}^{-2}$ селективность диссоциации не реализуется, в то время как при $\Phi \leq 2,0 \text{ Дж см}^{-2}$ реализуется изотопно-селективная диссоциация молекул. Основной причиной отсутствия селективности при высоких плотностях энергии возбуждения является большая величина динамического полевого уширения переходов молекулы, которое определяется частотой Раби: $\Delta\nu_R = \mu E/\hbar c$, где μ — дипольный момент перехода, E — напряжённость электрического поля лазерного импульса, \hbar — постоянная Планка, c — скорость света. Так, при $\Phi \approx 2,5 \text{ Дж см}^{-2}$

и $\mu \approx 0,23D$ [293] частота Раби достигает величины $\Delta\nu_R \approx 0,53 \text{ см}^{-1}$. Она превышает как отстройки частоты лазера от частот Q-ветвей возбуждаемых переходов, так и величину изотопического сдвига в спектрах ИК-поглощения молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ и $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$ ($\approx 0,245 \text{ см}^{-1}$). Поэтому при таких плотностях энергии пиковой частью лазерного импульса эффективно возбуждаются, вероятно, оба изотопомера CF_3Br .

На рисунке 23б приведены зависимости коэффициентов обогащения в продукте Br_2 от плотности энергии в диапазоне $\Phi = 1,25 - 4,75 \text{ Дж см}^{-2}$ в случае возбуждения молекул в потоке, падающем на поверхность (1), и непосредственно в скачке уплотнения (2). В обоих случаях молекулы облучались на линии 9R(30) лазера (на частоте $1084,635 \text{ см}^{-1}$). На рисунке 23б видно, что при сравнительно высоких значениях $\Phi \approx 2,5 - 4,75 \text{ Дж см}^{-2}$ коэффициенты обогащения практически равны единице. Диссоциация молекул CF_3Br происходит неселективно. Селективность диссоциации наблюдается лишь при небольших плотностях энергии ($\Phi \leq 2,0 \text{ Дж см}^{-2}$), и она увеличивается с уменьшением плотности энергии возбуждения. Так, при $\Phi \approx 1,75 \text{ Дж см}^{-2}$ коэффициент обогащения в продукте Br_2 в случае облучения молекул в скачке уплотнения составляет $K_{\text{енр}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) \approx \approx 1,20 \pm 0,09$, а в потоке, падающем на поверхность, $K_{\text{енр}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) \approx 0,85 \pm 0,07$. Наблюдается также тенденция к дальнейшему увеличению селективности диссоциации молекул CF_3Br при последующем уменьшении плотности энергии возбуждения. Это указывает на то, что при использовании двухчастотного метода возбуждения и диссоциации молекул можно получить значительно более высокие коэффициенты обогащения. Разные значения коэффициентов обогащения по отношению к единице в указанных двух случаях связаны, вероятно, с совершенно разными термодинамическими условиями, которые реализуются в потоке, падающем на поверхность, и в скачке уплотнения (см. соотношения (10)–(12)).

10.4.2. Взаимное увеличение эффективности диссоциации молекул CF_2HCl и CF_3Br в скачке уплотнения при облучении в бимолекулярной смеси. В ходе исследований диссоциации молекул CF_2HCl и CF_3Br в скачке уплотнения обнаружено взаимное сильное увеличение эффективности диссоциации в случае облучения в бимолекулярной смеси, в отличие от таковой при их облучении в отдельности. На рисунке 24а показаны измеренные по ионному молекулярному сигналу $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^+$ зависимости выхода диссоциации β_{35} молекул $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}$ от плотности энергии Φ возбуждающего излучения при облучении молекул в скачке уплотнения в случае использования молекулярного потока CF_2HCl (1) и молекулярного потока смеси газов $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br} = 1:1$ (2). Суммарное давление газа над соплом в обоих случаях составляло 4,0 атм. Молекулы возбуждались на линии 9R(30) лазера. Видно, что в широком диапазоне $\Phi \approx 0,2 - 3,0 \text{ Дж см}^{-2}$ выход диссоциации молекул CF_2HCl в случае возбуждения в смеси с молекулами CF_3Br существенно (в 4–7 раз) больше, чем в случае возбуждения без CF_3Br .

На рисунке 24б показаны измеренные по ионному сигналу $\text{CF}_2^{79}\text{Br}^+$ зависимости выхода диссоциации β_{79} молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ от плотности энергии возбуждающего излучения в случае использования молекулярного потока CF_3Br (1) и молекулярного потока смеси газов $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br} = 1:1$ (2). Суммарное давление газа над соплом составляло 5,2 атм. Видно, что при $\Phi \approx 0,75 - 3,0 \text{ Дж см}^{-2}$ выход диссоциации молекул CF_3Br в случае возбуждения в смеси с молекулами CF_2HCl

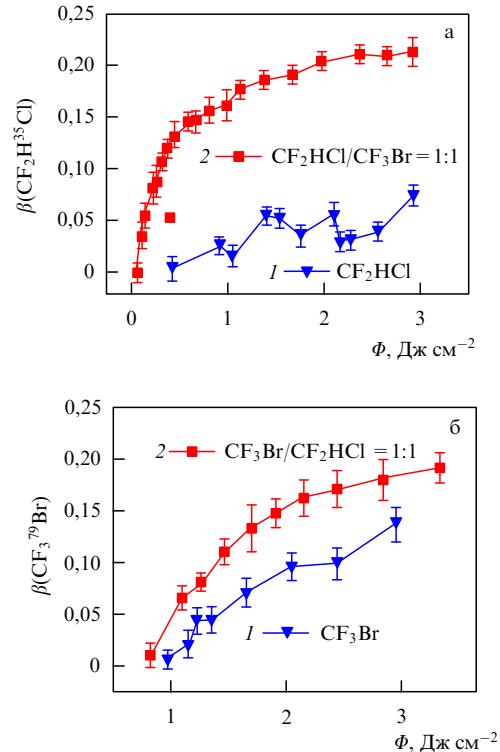


Рис. 24. (а) Зависимости выхода диссоциации молекул $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}$ от плотности энергии возбуждающего излучения при облучении молекул в скачке уплотнения в случае использования молекулярного потока CF_2HCl (1) и молекулярного потока смеси газов $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br} = 1:1$ (2). Суммарное давление газа над соплом 4,0 атм [281, 282]. (б) Зависимости выхода диссоциации молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ от плотности энергии лазерного излучения в случае облучения чистого газа CF_3Br в ударной волне (1) и облучения смеси молекул $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br} = 1:1$ (2). (а, б) Молекулы возбуждались на линии 9R(30) лазера. Давление газа над соплом 4 атм (а) и 5,2 атм (б). Длительность импульса открывания сопла 400 мкс (а) и 390 мкс (б) [282].

значительно (в 1,5–2 раза) больше, чем в случае возбуждения без CF_2HCl .

Отметим, что результаты, приведённые на рис. 24 для смеси молекул, не нормированы на парциальное содержание молекул CF_2HCl и CF_3Br в потоке. Содержание обоих типов молекул в случае облучения в смеси примерно в два раза меньше, чем при их облучении в отдельности. Поэтому в расчёте на молекулу выходы их диссоциации в смеси по сравнению с выходами диссоциации в беспримесных газах различаются ещё больше, чем это следует из представленных на рис. 24 данных.

Как следует из рис. 24, при использовании смеси $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br}$ значительно уменьшаются пороги ИК-диссоциации как молекул CF_2HCl , так и молекул CF_3Br по сравнению со случаем их облучения в отдельности. Это особенно сильно проявляется при диссоциации молекул CF_2HCl , имеющих значительно меньшую, чем молекулы CF_3Br , энергию диссоциации. Так, в случае облучения чистого газа CF_2HCl порог диссоциации молекул (плотность энергии, при которой выход диссоциации составляет $\approx 1\%$) находится в области $\approx 1,0 \text{ Дж см}^{-2}$, в то время как при облучении CF_2HCl в смеси с CF_3Br — в области $\approx 0,15 - 0,2 \text{ Дж см}^{-2}$.

В случае облучения молекул в скачке уплотнения значительный вклад в суммарный выход диссоциации вносят процессы возбуждения и диссоциации молекул за

счёт столкновений и обмена энергией в результате $V-V$ -релаксации, которые происходят в условиях сравнительно высокой плотности газа (давление $\approx 1,5-2,5$ Торр) [275, 276]. По нашему мнению, именно быстрые процессы столкновений возбуждённых молекул между собой, включая взаимные столкновения двух типов молекул в смеси, приводят совместно с процессами резонансного для обоих типов молекул радиационного возбуждения к столь сильному увеличению выходов диссоциации при их облучении в смеси по сравнению со случаем их облучения в отдельности. Роль колебательно-колебательного обмена энергией между молекулами, в том числе разного типа, особенно велика в условиях наличия почти резонансных колебательных уровней молекул обоих типов [244], что и реализовано в наших экспериментах.

10.4.3. Изотопно-селективная диссоциация молекул CF_2HCl . Использование неравновесных термодинамических условий скачка уплотнения и эффекта взаимного увеличения эффективности диссоциации молекул в смеси позволили [281–283] реализовать изотопно-селективную лазерную ИК-диссоциацию исследуемых молекул CF_2HCl и CF_3Br при умеренных плотностях энергии возбуждения. На рисунке 25а показан масс-спектр молекул CF_2HCl в области $m/z = 86, 87, 88$ (ионные сигналы $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^+$, $\text{CF}_2\text{H}^{37}\text{Cl}^+$, $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^+$ соответственно) без облучения смеси $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br} = 1:1$ (1) и при её облучении лазером (2). Молекулы возбуждались в скачке уплотнения на частоте линии 9R(30) лазера ($1084,635 \text{ cm}^{-1}$) при $\Phi = 2,2 \text{ Дж см}^{-2}$. Из рисунка 25а видно, что имеет место преимущественная диссоциация молекул $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}$ по сравнению с диссоциацией молекул $\text{CF}_2\text{H}^{37}\text{Cl}$.

На рисунке 25б приведена зависимость коэффициента обогащения $K_{\text{enr}}(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl})$ в остаточном газе CF_2HCl при облучении смеси молекул $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br} = 1:1$ от плотности энергии возбуждающего излучения. Молекулы облучались на линии 9R(30) лазера. Из рисунка 25б следует, что при сравнительно высоких плотностях энергии возбуждения ($\Phi \geq 2,5 \text{ Дж см}^{-2}$) диссоциация молекул CF_2HCl происходит неселективно. Селективная диссоциация наблюдается только при низких значениях $\Phi \leq 1,5-2,0 \text{ Дж см}^{-2}$. При $\Phi \approx 1,3 \text{ Дж см}^{-2}$ получен коэффициент обогащения $K_{\text{enr}}(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}) = 0,90 \pm 0,05$. Кроме того, селективная диссоциация молекул CF_2HCl в скачке уплотнения возможна только в смеси с молекулами CF_3Br , поскольку при низких плотностях энергии возбуждения диссоциация молекул CF_2HCl в чистом газе практически не происходит (рис. 24а).

10.5. Выводы

В ходе проведённых в работах [280–283] исследований установлено (на примере CF_3Br), что при возбуждении молекул в скачке уплотнения и в падающем на поверхность потоке сильно (в 5–10 раз) увеличивается выход диссоциации молекул по сравнению с выходом диссоциации в невозмущённом потоке, а также значительно (в 3–5 раз) уменьшается порог диссоциации. Это позволяет проводить эффективную изотопно-селективную ИК-диссоциацию молекул при сравнительно низких энергиях возбуждающего лазерного импульса ($\Phi \leq 1,5-2,0 \text{ Дж см}^{-2}$) и тем самым увеличить селективность процесса диссоциации.

Показано, что за счёт совместного действия радиационного и столкновительного механизмов возбуждения молекул, которое реализуется в случае облучения молекул в потоке, падающем на поверхность, и в скачке

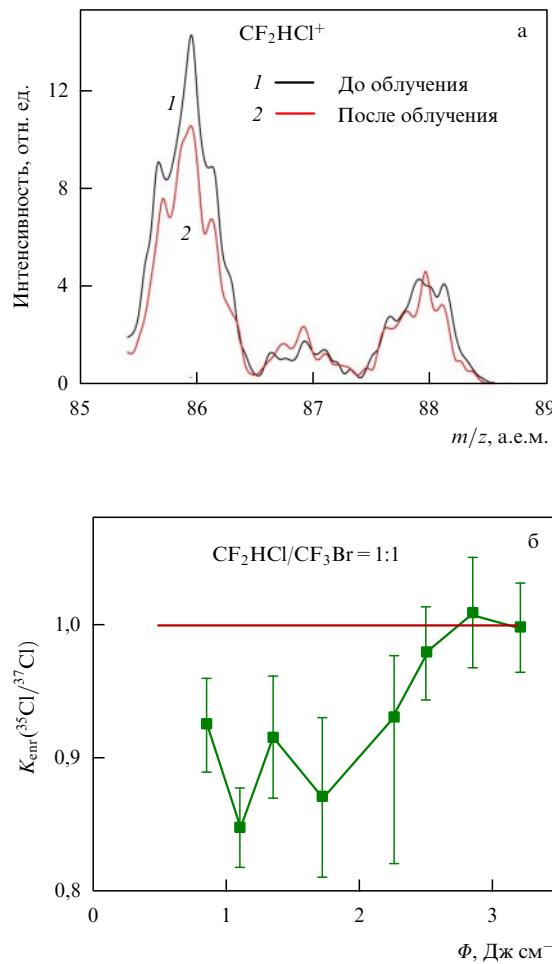


Рис. 25. (а) Масс-спектры молекул CF_2HCl ($m/z = 86, 87, 88$) до облучения (1) и после облучения смеси $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br} = 1:1$ в ударной волне (2). Молекулы возбуждались на линии 9R(30) лазера (на частоте $1084,635 \text{ cm}^{-1}$) при плотности энергии $2,2 \text{ Дж см}^{-2}$ [282, 283]. (б) Зависимость коэффициента обогащения $K_{\text{enr}}(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl})$ в остаточном газе CF_2HCl при облучении смеси молекул $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br} = 1:1$ на линии 9R(30) лазера. (а, б) Давление газа над соплом 8 атм, длительность импульса открывания сопла 475 мкс [282, 283].

уплотнения, можно существенно увеличить выход диссоциации и образование продуктов при лазерном ИК-возбуждении молекул, а также значительно понизить порог диссоциации. Это особенно важно при разделении изотопов в молекулах, характеризующихся небольшим изотопным сдвигом в спектрах ИК-поглощения, поскольку в этом случае из-за динамического полевого уширения колебательных переходов молекул селективность диссоциации можно наблюдать лишь при небольших плотностях энергии возбуждающего импульса.

Полученные на примере CF_3Br и CF_2HCl результаты дают основание полагать, что наблюдаемый эффект распространяется также и на другие молекулы. Имеются в виду, прежде всего, молекулы, содержащие изотопы тяжёлых элементов, которые характеризуются небольшим изотопическим сдвигом в спектрах ИК-поглощения и для которых желательно проводить диссоциацию при низких плотностях энергии возбуждения. Так, например, при изотопно-селективной ИК-диссоциации молекул UF_6 (лазером возбуждается колебание v_3 , частота $\approx 627 \text{ cm}^{-1}$ [107]) в качестве сенсибилизатора можно использовать молекулы SF_6 , которые погло-

шают излучение также в области 16 мкм (колебание ν_4 , частота 615 см⁻¹ [106, 175]).

11. Заключение

За последние примерно полвека (начиная с 1970-х гг. по настоящее время) достигнут громадный прогресс в изучении селективного взаимодействия ИК-лазерного излучения с молекулами. Это подтверждается большим числом обзоров и монографий, посвящённых указанной проблеме, лишь небольшая часть которых упомянута в данном обзоре. Несомненно, что, опираясь на полученные знания, можно будет быстро развивать лабораторные исследования по селективной ИК-лазерной фотофизике и фотохимии и в будущем. Однако возможности масштабных технологических применений полученных результатов остаются сомнительными. Безусловно, в области лазерного разделения изотопов был период глубоких огорчений и разочарований, поскольку изначально возлагались большие надежды на возможность реализации промышленных установок. Одна из причин того, почему это не произошло, вероятно, связана с большим отставанием теоретических исследований от экспериментальных результатов, как это наблюдалось в случае ИК-МФД молекул.

В результате большой работы над выполнением проектов по лазерному разделению изотопов урана значительные достижения были сделаны в области спектроскопии атомов урана, спектроскопии и внутримолекулярной динамики многоатомных молекул и кластеров, включая молекулы и кластеры UF₆, разработки лазеров для многофотонного возбуждения атомов урана и колебательного возбуждения молекул UF₆. Разработаны непрерывные и импульсные сопла разной конфигурации и протяжённости для получения потоков охлаждённых молекул и молекулярных кластеров и исследования их спектров при низких температурах, в том числе в условиях, близких к условиям, которые планировалось реализовать в больших технологических процессах. Разработаны лазерные методы исследования спектров и внутримолекулярной динамики молекул и молекулярных кластеров. Предложены и развиты низкоэнергетические методы МЛРИ, включая изотопы урана. Разработаны и исследованы альтернативные методы селективной диссоциации молекул в новых термодинамически неравновесных условиях.

Наиболее изученным и, вероятно, наиболее перспективным для разделения изотопов урана на сегодня является метод селективного управления с помощью ИК-лазеров процессом кластеризации молекул в газодинамических струях и потоках, хотя какие-либо данные об эффективности этого метода отсутствуют. Учитывая тот факт, что в методе используется очень сильно разбавленный молекулярный газ UF₆ в газе-носителе, а также то, что геометрические размеры зоны облучения молекул лазером должны быть небольшими (в пределах нескольких калибров сопла [85–88]), можно полагать, что его эффективность не очень высока. При разделении изотопов с использованием молекул UF₆ можно использовать комбинацию этого метода с ИК-преддиссоциацией кластеров. Вероятно, именно эти методы лежат в основе технологии SILEX.

Методы, в основе которых лежат гетерогенные процессы взаимодействия колебательно-возбуждённых и не-возбуждённых молекул с холодной поверхностью, покрытой молекулами (кластерами), описанные в разделе 9.4 (см. также обзор [33]), являются более эф-

ективными по сравнению с указанными выше, поскольку в них не требуется сильного разбавления исходного молекулярного газа в носителе. Они также проще для реализации на практике. Однако на сегодня мало изучена селективность процессов, лежащих в их основе. Поэтому необходимы дальнейшие исследования, направленные на выяснение селективности указанных методов.

Метод изотопно-селективной ИК-диссоциации молекул в неравновесных условиях скачка уплотнения можно, на наш взгляд, рассматривать как перспективную альтернативу низкоэнергетическим методам МЛРИ урана. Несмотря на то что в основе этого метода лежит процесс диссоциации молекул, из-за небольшой плотности энергии, необходимой для диссоциации, его можно рассматривать в одном ряду с низкоэнергетическими методами. Этот метод довольно хорошо изучен, обладает высокой эффективностью по сравнению с рассмотренными методами низкоэнергетического МЛРИ (поскольку в нём также не требуется сильного разбавления исходного молекулярного газа в носителе) и его легко реализовать на практике.

Таким образом, из всех рассмотренных низкоэнергетических методов МЛРИ с точки зрения степени изученности, эффективности и простоты реализации на практике наиболее перспективными на сегодня являются методы, в основе которых лежат изотопно-селективные процессы конденсации молекул на поверхности (см. также обзор [33]) и процессы управления кластеризацией молекул и диссоциации кластеров. В качестве альтернатив этим подходам можно рассматривать селективную ИК-МФД молекул в термодинамически неравновесных условиях скачка уплотнения.

Одной из причин закрытия проектов по лазерному разделению изотопов урана является то, что эта идея опередила своё время. Многие проекты были начаты в 1970-х – начале 1980-х гг., когда уровень развития лазерной техники по многим параметрам был очень далёк от требований, предъявляемых разрабатываемыми технологиями. Поэтому, помимо чисто научных проблем, которые надо было решить при воплощении физической идеи, огромные усилия и средства, а также значительное время были потрачены на разработку собственно лазерной техники. Особенно это характерно для технологии AVLIS. В несколько меньшей степени это справедливо также и для технологии MLIS. Так, только примерно через 10 лет после начала работы над проектом параметры пара-Н₂-лазера в АЕС (ЮАР) приблизились к значениям, предъявляемым экономикой процесса.

Что касается выбора между технологиями AVLIS и MLIS разделения изотопов урана, на этот счёт существуют разные точки зрения. В основе обеих технологий лежат достаточно сложные физические процессы, требующие тщательного изучения и оптимизации элементарного акта разделения. Значительное влияние на выбор в пользу AVLIS в США, по-видимому, сыграла более высокая селективность процесса и потенциальная возможность использовать эту технологию для разделения изотопов плутония. Если же говорить о производстве низкообогащённого урана, то, вероятно, следует отдать предпочтение технологии MLIS. При её использовании отсутствуют проблемы с получением и последующими манипуляциями с атомным паром, как в методе AVLIS. В качестве рабочего вещества используется газообразный UF₆, который производится в необходимых масштабах. В случае MLIS-технологии также проще

лазерная техника. Результаты исследований показывают, что молекулярный вариант имеет больше преимуществ и возможностей по сравнению с атомарным в плане дальнейшего развития и возможного технологического применения. Кроме того, в рамках молекулярного варианта предложено и развито несколько низкоэнергетических методов. Довольно хорошо изучен альтернативный низкоэнергетическим методам способ селективной диссоциации молекул.

В заключение отметим, что большой интерес исследователей к развитию лазерной технологии разделения изотопов урана, громадный вклад, сделанный ими в этом направлении, а также существующая потребность разработки более экономичных технологий (по сравнению с технологией центрифугирования) обогащения урана дают основание полагать, что технология молекулярного лазерного разделения изотопов урана со временем будет реализована. Без сомнения, столь интересная, захватывающая и весьма востребованная область исследований останется в сфере активной деятельности нового поколения исследователей.

Автор с благодарностью вспоминает В.С. Летохова — великого учёного, научного руководителя первых работ по лазерному разделению изотопов. Автор выражает глубокую благодарность Р.В. Амбарцумяну, В.М. Апатину, Ю.А. Горохову, В.Н. Лохману, [Н.-Д.Д. Огурку], А.Н. Петину, Д.Г. Пойдашеву, А.А. Пурецкому и Е.А. Рябову за совместную работу и полезные обсуждения. А.Н. Петина автор благодарит также за большую помощь в работе над рисунками. Автор признателен Е.А. Николаевой за помощь в работе над литературой. Автор глубоко благодарен рецензенту за ценные замечания и пожелания.

Список литературы

1. Амбарцумян Р В, Калинин В П, Летохов В С *Письма в ЖЭТФ* **13** 305 (1971); Ambartsumyan R V, Kalinin V P, Letokhov V S *JETP Lett.* **13** 217 (1971)
2. Амбарцумян Р В и др. *Письма в ЖЭТФ* **17** 91 (1973); Ambartsumyan R V et al. *JETP Lett.* **17** 63 (1973)
3. Амбарцумян Р В и др. *Письма в ЖЭТФ* **20** 597 (1974); Ambartsumyan R V et al. *JETP Lett.* **20** 273 (1974)
4. Амбарцумян Р В и др. *Письма в ЖЭТФ* **21** 375 (1975); Ambartsumyan R V et al. *JETP Lett.* **21** 171 (1975)
5. Амбарцумян Р В и др. *Письма в ЖЭТФ* **22** 96 (1975); Ambartsumyan R V et al. *JETP Lett.* **22** 43 (1975)
6. Metz W D *Science* **185** 602 (1974)
7. Glass A J (Sci. Ed.), Cummings K L (Gen. Ed.) "Laser Program Annual Report — 1975", UCRL-50021-75 (Livermore, CA: Lawrence Livermore Laboratory, Univ. of California, 1975)
8. Jensen R J et al. *Laser Focus* **12** (5) 51 (1976)
9. Jensen R J, Sullivan J Al, Finch F T *Separat. Sci. Technol.* **15** 509 (1980)
10. Jensen R J, Judd O P, Sullivan J A *Los Alamos Sci.* (4) 2 (1982)
11. Greenland P T *Contemp. Phys.* **31** 405 (1990)
12. Guyot J et al. "Uranium enrichment activities: the SILVA program", Demande d'autorisation NIG No. 316, DCC, SACLAY, DPE, 28 Jun 94, https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/27/010/27010992.pdf?r=1&r=1
13. Camarcat N et al. *Proc. SPIE* **1859** 14 (1993)
14. "Soviet Research on Laser Isotope Separation for Uranium Enrichment". Central Intelligence Agency. Freedom of Information Act Electronic Reading Room, <https://www.cia.gov/readingroom/document/0000680142>
15. Ramakoteswara Rao P *Current Sci.* **85** 615 (2003)
16. Mathi P et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. India A* (2015) <https://doi.org/10.1007/s40010-015-0249-6>
17. Schneider K R, in *Proc. of the 6th Intern. Symp. on Advanced Nuclear Energy Research. Innovative Laser Technologies in Nuclear Energy, March 23–25, 1994 at Mito Plaza Hotel, Mito, Ibaraki, Japan, 1995* (Mito: Japan Atomic Energy Research Institute, 1995) p. 280; https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/27/014/27014297.pdf
18. Becker F S, Kompa K L *Nucl. Technol.* **58** 329 (1982)
19. Meyer-Kretschmer G, Jetter H *Naturwissenschaften* **70** 7 (1983)
20. Kato S et al., in *Intern. Symp. Advanced Nuclear Energy Research. Near-Future Chemistry in Nuclear Fuel* (Tokyo, 1989) p. 53
21. Paisner J A (Ed.) *Laser Isotope Separation, 19–20 January 1993, Los Angeles, California* (Proc. SPIE, Vol. 1859) (Bellingham, WA: SPIE, 1993)
22. Eerkens J W (Ed.) *Selected Papers on Laser Isotope Separation — Science and Technology* (SPIE Milestone Series, Vol. MS 113) (Bellingham, WA: SPIE Optical Engineering Press, 1995) pp. 108–147, 257–687
23. Баранов В Ю и др., в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение* Т. 1 (Под ред. В Ю Баранова) (М.: Физматлит, 2005) с. 474
24. Bokhan P A et al. *Laser Isotope Separation in Atomic Vapor* (Berlin: Wiley-VCH, 2006)
25. Radziemski L J, Solarz R W, Paisner J A (Eds) *Laser Spectroscopy and its Applications* (Optical Engineering, Vol. 11) (New York: M. Dekker, 1987) Ch. 3
26. Григорьев И С, Лабозин В П, Песня А В, в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение* Т. 1 (Под ред. В Ю Баранова) (М.: Физматлит, 2005) с. 374
27. Fuß W "Laser isotope separation and proliferation risks", Report MPQ 346, February 2015 (Garching: Max-Planck-Institute für Quantenoptik, 2015); <https://www.mpg.mpg.de/5178012/MPQ346.pdf>
28. Атомная энергия 2.0, <https://www.atomic-energy.ru/Megatons-to-Megawatts/>
29. "Megatons to Megawatts program concludes", World Nuclear News, 11 December 2013, <https://www.world-nuclear-news.org/ENF-Megatons-to-Megawatts-program-concludes-1112134.html>
30. Eerkens J W *Nucl. Sci. Eng.* **150** 1 (2005)
31. Kim J W et al. "Current status of the MLIS uranium enrichment process", *Proc. of the Korean Nuclear Society Spring Meeting, Korea, May 22, 2009*
32. Eerkens J W, Kim J *AICHE J.* **56** 2331 (2010)
33. Макаров Г Н *УФН* **185** 717 (2015); Makarov G N *Phys. Usp.* **58** 670 (2015)
34. Макаров Г Н *УФН* **190** 264 (2020); Makarov G N *Phys. Usp.* **63** 245 (2020)
35. Silex Systems Ltd, <http://www.silex.com.au>
36. Silex: History, <https://www.silex.com.au/silex-technology/silex-uranium-enrichment-technology/>
37. SILEX Process, http://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Silex_Process.html
38. SILEX Uranium Enrichment, SILEX Annual Report 2019, <https://clients3.weblink.com.au/pdf/SLX/02140214.pdf>
39. SILEX Uranium Enrichment, SILEX Annual Report 2020, <http://www.silex.com.au>
40. "Сколько атомных станций работает в мире и в России?" Сайт АО "Атомэнергомаш", <http://www.aem-group.ru/mediacenter/informatoriyskolko-atomnyix-stancij-rabotaet-v-mire-i-v-rossii.html>
41. Бекман И Н, Ядерная индустрия. Спецкурс. Лекция 35. Экономические аспекты ядерной индустрии, с. 20, <http://profbeckman.narod.ru/NIL35.pdf>
42. Летохов В С *Лазерная фото-ионизация спектроскопия* (М.: Наука, 1987)
43. Летохов В С *Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах* (М.: Наука, 1983)
44. Гурвич Л В и др. *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону* (Отв. ред. В Н Кондратьев) (М.: Наука, 1974)
45. Lide D R (Ed.) *Handbook of Chemistry and Physics* 74th ed. (Boca Raton, FL: CRC Press, 1993–1994)
46. Hildenbrand D J. *Chem. Phys.* **66** 4788 (1977)
47. Letokhov V S *Nature* **277** 605 (1979)
48. Yeung E S, Moore C B *Appl. Phys. Lett.* **21** 109 (1972)
49. Letokhov V S *Chem. Phys. Lett.* **15** 221 (1972)
50. Летохов В С, Мур С Б *Квантовая электроника* **3** 248 (1976); Letokhov V S, Moore C B *Sov. J. Quantum Electron.* **6** 129 (1976); *Квантовая электроника* **3** 485 (1976); Letokhov V S, Moore C B *Sov. J. Quantum Electron.* **6** 259 (1976)
51. Амбарцумян Р В и др. *Письма в ЖЭТФ* **15** 709 (1972); Ambarcumyan R V et al. *JETP Lett.* **15** 501 (1972)
52. Ambartzumian R V et al. *Chem. Phys. Lett.* **16** 252 (1972)
53. Амбарцумян Р В и др. *ДАН СССР* **211** 365 (1973)

54. Кнызев И Н et al. *Appl. Phys.* **17** 427 (1978)
55. Амбарцумян Р В и др. *Квантовая электроника* **5** 1593 (1978); *Sov. J. Quantum Electron.* **8** 910 (1978)
56. Kim K C et al. *J. Chem. Phys.* **78** 32 (1983)
57. Alexandre M et al. *J. Chim. Phys.* **80** 331 (1983)
58. Isenor N R et al. *Canad. J. Phys.* **51** 1281 (1973)
59. Ambartsumian R V et al. *Chem. Phys. Lett.* **25** 515 (1974)
60. Lyman J L et al. *Appl. Phys. Lett.* **27** 87 (1975)
61. Bagratashvili V N et al. *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry* (Chur: Harwood Acad. Publ., 1985)
62. Cantrell C D (Ed.) *Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules* (Topics in Current Physics, Vol. 35) (Berlin: Springer-Verlag, 1986)
63. 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
64. Макаров Г Н УФН **175** 41 (2005); Makarov G N *Phys. Usp.* **48** 37 (2005)
65. Баранов В Ю и др., в сб. *Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул: Сборник докладов 2-й Всероссийской научной конф., 29 сентября–3 октября 1997, г. Звенигород* (Под ред. В Ю Баранова, Ю А Колесникова) (М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 1997) с. 21
66. Баранов В Ю (Ред.) *Изотопы: свойства, получение, применение* (М.: Физматлит, 2005)
67. Летохов В С, Рябов Е А, в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение* Т. 1 (Под ред. В Ю Баранова) (М.: Физматлит, 2005) с. 445
68. Баранов В Ю и др., в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение* Т. 1 (Под ред. В Ю Баранова) (М.: Физматлит, 2005) с. 460
69. Амбарцумян Р В и др. *Письма в ЖЭТФ* **23** 217 (1976); Ambartsumyan R V et al. *JETP Lett.* **23** 194 (1976)
70. Ambartsumian R V et al. *Opt. Commun.* **18** 517 (1976)
71. Амбарцумян Р В и др. *Квантовая электроника* **4** 1590 (1977); Ambartsumyan R V et al. *Sov. J. Quantum Electron.* **7** 904 (1977)
72. Ambartsumian R V et al. *Opt. Lett.* **1** 22 (1977)
73. Bagratashvili V N et al. *Opt. Commun.* **18** 525 (1976)
74. Акулин В М и др. *Письма в ЖЭТФ* **25** 428 (1977); Akulin V M et al. *JETP Lett.* **25** 400 (1977)
75. Ambartsumian R V et al. *Chem. Phys. Lett.* **45** 231 (1977)
76. Ambartsumian R V et al. *Opt. Commun.* **25** 69 (1978)
77. Ambartsumian R V, Makarov G N, Puretzky A A *Opt. Commun.* **27** 79 (1978)
78. Zellweger J-M et al. *Phys. Rev. Lett.* **52** 522 (1984)
79. Philippoz J M et al. *J. Phys. Chem.* **88** 3936 (1984)
80. Philippoz J-M et al. *Surf. Sci.* **156** 701 (1985)
81. Philippoz J-M et al. *Berichte Bunsengesellschaft phys. Chem.* **89** (3) 291 (1985)
82. Van den Bergh H *Laser Optoelektron.* (3) 263 (1985)
83. Апатин В М и др. *ЖЭТФ* **152** 627 (2017); Apatin V M et al. *J. Exp. Theor. Phys.* **125** 531 (2017)
84. Апатин В М и др. *Квантовая электроника* **48** 157 (2018); Apatin V M et al. *Quantum Electron.* **48** 157 (2018)
85. Апатин В М и др. *ЖЭТФ* **154** 287 (2018); Apatin V M et al. *J. Exp. Theor. Phys.* **127** 244 (2018)
86. 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)
87. Lokhman V N et al. *Laser Phys.* **28** 105703 (2018)
88. Лохман В Н и др. *ЖЭТФ* **155** 216 (2019); Lokhman V N et al. *J. Exp. Theor. Phys.* **128** 188 (2019)
89. Петин А Н, Макаров Г Н *Квантовая электроника* **49** 593 (2019); Petin A N, Makarov G N *Quantum Electron.* **49** 593 (2019)
90. Апатин В М и др. *Оптика и спектроскопия* **127** 66 (2019); Apatin V M et al. *Opt. Spectrosc.* **127** 61 (2019)
91. Макаров Г Н УФН **187** 241 (2017); Makarov G N *Phys. Usp.* **60** 227 (2017)
92. Kappes M, Leutwyler S, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scates) (New York: Oxford Univ. Press, 1988) p. 380
93. Janda K C *Adv. Chem. Phys.* **60** 201 (1985)
94. Celii F G, Janda K C *Chem. Rev.* **86** 507 (1986)
95. Miller R E *J. Phys. Chem.* **90** 3301 (1986)
96. Buck U *Adv. Atom. Mol. Opt. Phys.* **35** 121 (1995)
97. Макаров Г Н УФН **188** 689 (2018); Makarov G N *Phys. Usp.* **61** 617 (2018)
98. Lee Y T "Isotope separation by photodissociation of Van der Waals molecules", US Patent 4,032,306 (1977)
99. Casassa M P, Bomse D S, Janda K C *J. Phys. Chem.* **85** 2623 (1981)
100. Schwab C et al. *Prog. Nucl. Energy* **33** 217 (1998)
101. Snavely B B, in *Proc. of the VIII Intern. Conf. on Quantum Electronics, San Francisco, California, June 10–13, 1974*; Preprint UCRL-75725, CONF-740617 (Livermore, CA: Lawrence Livermore National Laboratory, 1974)
102. Janes G et al. *IEEE J. Quantum. Electron.* **12** (2) 111 (1976)
103. Forsen H K, in *Intern. Conf. Nuclear Fuel Cycle, Amsterdam, The Netherlands, September 1980*
104. Letokhov V S, Mishin V I, Puretzky A A *Prog. Quantum Electron.* **5** 139 (1977)
105. Bar-Ziv E, Freiberg M, Weiss S *Spectrochim. Acta A* **28** 2025 (1972)
106. Chapados C, Birnbaum G *J. Mol. Spectrosc.* **132** 323 (1988)
107. Aldridge J P et al. *J. Chem. Phys.* **83** 34 (1985)
108. Амбарцумян Р В и др. *ЖЭТФ* **69** 1956 (1975); Ambartsumyan R V et al. *Sov. Phys. JETP* **42** 993 (1975)
109. Амбарцумян Р В и др. *Письма в ЖЭТФ* **23** 26 (1976); Ambartsumyan R V et al. *JETP Lett.* **23** 22 (1976)
110. Амбарцумян Р В и др. *ЖЭТФ* **71** 440 (1976); Ambartsumyan R V et al. *Sov. Phys. JETP* **44** 231 (1976)
111. Амбарцумян Р В, Макаров Г Н, Пурецкий А А *Письма в ЖЭТФ* **28** 696 (1978); Ambartsumyan R V, Makarov G N, Puretskii A A *JETP Lett.* **28** 647 (1978)
112. Anderson J B, in *Molecular Beams and Low Density Gasdynamics* (Gasdynamics, Vol. 4, Ed. P P Wegener) (New York: M. Dekker, 1974)
113. Tanimura S, Okada Y, Takeuchi K *J. Phys. Chem.* **100** 2842 (1996)
114. Okada Y et al. *Appl. Phys. B* **63** 57 (1996)
115. Okada Y et al. *J. Mol. Struct.* **410–411** 299 (1997)
116. Beu T A, Onoe J, Takeuchi K *J. Chem. Phys.* **106** 5910 (1997)
117. Beu T A, Onoe J, Takeuchi K *J. Chem. Phys.* **109** 8295 (1998)
118. Depoorter G L, Rofer-depoorter C K *Spectrosc. Lett.* **8** 521 (1975)
119. Rianda R, Frueholz R P, Kuppermann A *J. Chem. Phys.* **70** 1056 (1979)
120. Alexandre M et al. *J. Chim. Phys.* **80** 331 (1983)
121. Kroger P M, Riley S J, Kwei G H *J. Chem. Phys.* **68** 4195 (1978)
122. Fuss W et al. *Isotopenpraxis Isotopes Environmental Health Studies* **30** (2–3) 199 (1994)
123. Subbiah J et al. *Indian J. Phys.* **54B** 121 (1986)
124. Wenzel R G, Arnold G P *Appl. Opt.* **15** 1322 (1976)
125. Tiee J J, Wittig C *Appl. Phys. Lett.* **30** 420 (1977)
126. McDowell R S et al. *Opt. Lett.* **4** 274 (1979)
127. Tiee J J, Fischer T A, Wittig C *Rev. Sci. Instrum.* **50** 958 (1979)
128. Алимпиев С С и др. *Квантовая электроника* **6** 553 (1979); Alimpiev S S et al. *Sov. J. Quantum Electron.* **9** 329 (1979)
129. Грасюк А З, Летохов В С, Лобко В В *Квантовая электроника* **7** 2261 (1980); Grasyuk A Z, Letokhov V S, Lobko V V *Sov. J. Quantum Electron.* **10** 1317 (1980)
130. Grasiuk A Z, Letokhov V S, Lobko V V *Prog. Quantum Electron.* **6** 245 (1980)
131. Алимпиев С С и др. *Квантовая электроника* **7** 1885 (1980); Alimpiev S S et al. *Sov. J. Quantum Electron.* **10** 1087 (1980)
132. Eckhardt R, Telle J, Haynes L *J. Opt. Soc. Am.* **72** 40 (1982)
133. Jones C R, Telle J M, Buchwald M I, in *Proc. of the Tenth Intern. Quantum Electronics Conf., Atlanta, Georgia, 1978* (Washington, DC: Optical Society of America, 1978) paper K7
134. Баранов В Ю и др. *Квантовая электроника* **7** 87 (1980); Baranov V Yu et al. *Sov. J. Quantum Electron.* **10** 47 (1980)
135. Sinha S J. *Appl. Phys.* **71** 4145 (1992)
136. Gupta P K, Mehendale S C *Hyperfine Interactions* **37** 243 (1987)
137. Telle J *IEEE J. Quantum Electron.* **19** 1469 (1983)
138. Горохов Ю А и др. *Квантовая электроника* **6** 2382 (1979); Gorokhov Yu A et al. *Sov. J. Quantum Electron.* **9** 1402 (1979)
139. Кнызев И Н, Letokhov V S, Lobko V V *Opt. Comm.* **29** 73 (1979)
140. Бабичев А П и др. *Квантовая электроника* **8** 231 (1981); Babichev A P et al. *Sov. J. Quantum Electron.* **11** 141 (1981)
141. Stein A, Rabinowitz P, Kaldor A *Opt. Lett.* **3** 97 (1978)
142. Hawkins K C, Peacock R, Rutt H N *J. Phys. D* **18** 191 (1985)
143. Gundersen M, Yocom T *IEEE J. Quantum Electron.* **18** 1237 (1982)
144. Byer R *IEEE J. Quantum Electron.* **12** 732 (1976)
145. Trutna W R, Byer R L *Appl. Opt.* **19** 301 (1980)
146. Rabinowitz P et al. *Opt. Lett.* **3** 147 (1978)
147. UK Patent GB 2256 082 A
148. Byer R L, Trutna W R *Opt. Lett.* **3** 144 (1978)
149. Midorikawa K et al. *Appl. Phys. Lett.* **47** 1033 (1985)
150. AIP interviews: Interview of George Janes by Joan Bromberg on 1984 September 19, Niels Bohr Library and Archives, American Institute of Physics, College Park, MD USA, <http://www.aip.org/history-programs/nieles-bohr-library/oral-histories/5069>
151. Cox D M et al. *Science* **205** 390 (1979)

152. Horsley J A et al. *J. Chem. Phys.* **73** 3660 (1980)
153. Lewis G K, Cremers D A J. *Laser Appl.* **7** 224 (1995)
154. McDowell R S, Aldridge J P, Holland R F *J. Phys. Chem.* **80** 1203 (1976)
155. Brock E G et al. *J. Mol. Spectrosc.* **76** 301 (1979)
156. Krohn B J et al. *J. Mol. Spectrosc.* **132** 285 (1988)
157. McDowell R S, Patterson C W, Harter W G *Los Alamos Sci.* (4) 38 (1982); <https://permalink.lanl.gov/object/tr?what=info:lanl-repo/lareport/LA-UR-82-5178>
158. Krohn B J, Kim K C *J. Chem. Phys.* **77** 1645 (1982)
159. Lyman J L, Galbraith H W, Ackerhalt J R *Los Alamos Sci.* (4) 66 (1982)
160. Алимпиев С С и др. *Квантовая электроника* **10** 562 (1983); Alimpiev S S et al. *Sov. J. Quantum Electron.* **13** 331 (1983)
161. Амбарцумян Р В, Горохов Ю А, Фурзиков Н П *Квантовая электроника* **3** 2293 (1976); Ambartsumyan R V, Gorokhov Yu A, Furzikov N P *Sov. J. Quantum Electron.* **6** 1251 (1976)
162. Амбарцумян Р В и др. *Квантовая электроника* **6** 2612 (1979); Ambartsumyan R V et al. *Sov. J. Quantum Electron.* **9** 1546 (1979)
163. Амбарцумян Р В и др. *Квантовая электроника* **7** 1998 (1980); Ambartsumyan R V et al. *Sov. J. Quantum Electron.* **10** 1152 (1980)
164. Аверин В Г и др. *Квантовая электроника* **6** 2637 (1979); Averin V G et al. *Sov. J. Quantum Electron.* **9** 1565 (1979)
165. Алимпиев С С и др. *Квантовая электроника* **6** 2155 (1979); Alimpiev S S et al. *Sov. J. Quantum Electron.* **9** 1263 (1979)
166. Баронов Г С и др. *Квантовая электроника* **8** 1573 (1981); Baranov G S et al. *Sov. J. Quantum Electron.* **11** 947 (1981)
167. Баранов В Ю и др. *Квантовая электроника* **23** 782 (1996); Baranov V Yu et al. *Quantum Electron.* **26** 762 (1996)
168. Алимпиев С С и др. *Квантовая электроника* **8** 623 (1981); Alimpiev S S et al. *Sov. J. Quantum Electron.* **11** 375 (1981)
169. Ambartsumian R V, Letokhov V S, in *Chemical and Biochemical Applications of Lasers* Vol. 3 (Ed. С В Moore) (New York: Academic Press, 1977) Ch. 2
170. Летохов В С, Макаров А А *УФН* **134** 45 (1981); Letokhov V S, Makarov A A *Sov. Phys. Usp.* **24** 366 (1981)
171. Letokhov V S *Phys. Today* **33** (11) 34 (1980)
172. Карлов Н В, Прохоров А М *УФН* **118** 583 (1976); Karlov N V, Prokhorov A M *Phys. Usp.* **19** 285 (1976)
173. Баграташвили В Н и др. *ЖЭТФ* **77** 2238 (1979); Bagratashvili V N et al. *Sov. Phys. JETP* **50** 1075 (1979)
174. Евсеев А В, Пурецкий А А, Тяхт В В *ЖЭТФ* **88** 60 (1985); Evseev A V, Puretskii A A, Tyakht V V *Sov. Phys. JETP* **61** 34 (1985)
175. McDowell R S et al. *Spectrochim. Acta A* **42** 351 (1986)
176. Baldacchini G, Marchetti S, Montelatici V *J. Mol. Spectrosc.* **91** 80 (1982)
177. Апатин В М, Макаров Г Н *Appl. Phys. B* **28** 367 (1982)
178. Апатин В М, Макаров Г Н *ЖЭТФ* **84** 15 (1983); Апатин В М, Макаров Г Н *Sov. Phys. JETP* **57** 8 (1983)
179. Апатин В М и др. *Письма в ЖЭТФ* **37** 365 (1983); Апатин В М et al. *JETP Lett.* **37** 431 (1983)
180. Апатин В М et al. *Opt. Commun.* **47** 251 (1983)
181. Макаров Г Н *УФН* **173** 913 (2003); Makarov G N *Phys. Usp.* **46** 889 (2003)
182. McDowell R S, Goldblatt M *Inorg. Chem.* **10** 625 (1971)
183. McDowell R S et al. *J. Chem. Phys.* **69** 1513 (1978)
184. Велихов Е П и др. *Импульсные CO₂-лазеры и их применение для разделения изотопов* (Отв. ред. Б М Смирнов) (М.: Наука, 1983)
185. Велихов Е П и др. *Квантовая электроника* **6** 317 (1979); Velikhov E P et al. *Sov. J. Quantum Electron.* **9** 179 (1979)
186. Баранов В Ю и др. *Квантовая электроника* **6** 823 (1979); Baranov V Yu et al. *Sov. J. Quantum Electron.* **9** 486 (1979)
187. Баранов В Ю и др. *Квантовая электроника* **6** 1062 (1979); Baranov V Yu et al. *Sov. J. Quantum Electron.* **9** 621 (1979)
188. Абдушелишвили Г И и др. *Квантовая электроника* **9** 743 (1982); Abdushelishvili G I et al. *Sov. J. Quantum Electron.* **12** 459 (1982)
189. Letokhov V S (Ed.) *Laser Spectroscopy of Highly vibrationally Excited Molecules* (Bristol: A. Hilger, 1989)
190. Макаров Г Н, Дисс. ... докт. физ.-мат. наук (Троицк: Ин-т спектроскопии АН СССР, 1989)
191. Макаров А А, Малиновский А Л, Рябов Е А *УФН* **182** 1047 (2012); Makarov A A, Malinovsky A L, Ryabov E A *Phys. Usp.* **55** 977 (2012)
192. Григорьев Г Ю и др. *Атомная энергия* **104** 302 (2008); Grigor'ev G Yu et al. *Atom. Energy* **104** 398 (2008)
193. Budilova O V et al. *Opt. Commun.* **363** 26 (2016)
194. Budilova O V et al. *Opt. Commun.* **345** 163 (2015)
195. Бон В и др. *Квантовая электроника* **35** 1126 (2005); Bonh W et al. *Quantum Electron.* **35** 1126 (2005)
196. Baranov I Y, Koptev A V *Proc. SPIE* **7915** 7915F (2011)
197. Camarcat N et al. *Ann. Nucl. Energy* **129** 399 (2019)
198. Sarkar S K, Parthasarathy V "Molecular laser isotope separation programme at BARC", Report BARC/2007/E/014 (Mumbai: Bhabha Atomic Research Centre, 2007)
199. Sarkar S K et al. *Chem. Phys.* **113** 159 (1987)
200. Sarkar S K *Natl. Acad. Sci. Lett.* **25** 258 (2002)
201. Karve R S et al. *Chem. Phys. Lett.* **78** 273 (1981)
202. Karve R S et al. *Appl. Phys. B* **53** 108 (1991)
203. Sarkar S K *Indian J. Chem. A* **44** 49 (2005)
204. Mathi P et al. *J. Photochem. Photobiol. A* **194** (2–3) 344 (2007)
205. Sarkar S K J. *Indian Chem. Soc.* **87** 195 (2010)
206. Dickinson G J *Nucl. Eng.* **33** (6) 162 (1992)
207. Meyer-Kretschmer G, Schweizer G, in *Proc. of the Intern. Symp. on Isotope Separation and Chemical Exchange Uranium Enrichment, Tokyo, 21 Oct.–1 Nov., 1990* (Eds Y Fujii, T Ishida, K Takeuchi) (Tokyo: Tokyo Institute of Technology, 1992) p. 123
208. Becker F S "Beitrag zur Klärung der Zukunftsansichten der Laserisotopentrennung beim Uran", Report MPQ-44 (Garching, München: Max-Planck-Institut für Quantenoptik, 1981)
209. Destro M G et al. "Separating uranium by laser: the atomic process", in *General Congress on Nuclear Energy, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, 27 Oct.–1 Nov., 1996*; https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/31/031/31031705.pdf?r=1
210. Schwab C et al. *Prog. Nucl. Energy* **33** 217 (1998)
211. Neri J W et al., in *Proc. of the 10th Intern. Workshop on Separation Phenomena in Liquids and Gases, Angra dos Reis, Brazil, Aug. 11–14, 2008* (Ed. N A S Rodrigues) p. 113
212. Rodrigues N A S et al. *J. Phys. B* **33** 3685 (2000)
213. Botha R L et al. *South African J. Sci.* **88** 529 (1992)
214. Ronander E, Rohwer E G *Proc. SPIE* **1810** 49 (1993)
215. Makarov G N et al. *Appl. Phys. B* **65** 583 (1997)
216. Макаров Г Н, Лохман В Н, Ронандер Е *Оптика и спектроскопия* **83** 232 (1997); Makarov G N, Lokhman V N, Ronander E *Opt. Spectosc.* **83** 215 (1997)
217. "New South African enrichment process", World Nuclear News, 04 September 2008, https://www.world-nuclear-news.org/ENF_New_South_African_enrichment_process_announced_0409081.html
218. Klydon (Pty) Ltd, <http://www.klydon.co.za>
219. Ronander E, Strydom H J, Botha R L *Prama J. Phys.* **82** 49 (2014)
220. Albright D, Kelleher-Vergantini S "Lashkar Ab'ad: Iran's unexplained laser enrichment capabilities", Institute for Science and International Security, ISIS Imagery Brief, July 29, 2013, https://isis-online.org/uploads/isis-reports/documents/Lashkar_Abad_29July2013.pdf
221. Ferguson C D, Boureston J "Focusing on Iran's Laser Enrichment Program", <https://wwwiranwatch.org/sites/default/files/perspex-fwi-Laser.pdf>
222. Khlopkov A J. *Nonproliferation Rev.* **20** (1) 39 (2013)
223. Ding H-B, Shen Z Y, Zhang C H *Proc. SPIE* **1859** 234 (1993)
224. Xu B et al. "CO laser-induced chemical reaction of UF₆ with HCl and its application to uranium isotope separation", Paper NUCL 68, National Meeting of the American Chem. Soc., Boston, MA, USA, 22–27 Apr. 1990, CONF-900402 (Washington, DC: American Chemical Soc., Division of Nucl. Chem. and Technol., 1990) p. 21; https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:21077879
225. Li Y et al. *Opt. Commun.* **283** 2575 (2010)
226. Eerkens J W et al., in *Conf. on Lasers and Electro-Optics, San Francisco, California, United States, 9–13 June 1986* (OSA Technical Digest) (Washington, DC: Optica Publ. Group, 1986) paper TU14, <https://doi.org/10.1364/CLEO.1986.TU14>
227. Gorwitz M "The South Korean laser isotope separation experience" (2004), <https://www.semanticscholar.org/paper/The-South-Korean-Laser-Isotope-Separation-Gorwitz/731585d3bd54ccb5ad9ad70837a0ef50b1c577dc>
228. Kim J, Eerkens J W, Miller W H *Nucl. Sci. Eng.* **156** 219 (2007)
229. Takeuchi K et al. *J. Nucl. Sci. Technol.* **23** 282 (1986)
230. Kato S et al. *J. Nucl. Sci. Technol.* **26** 256 (1989)
231. Kato S et al., in *Intern. Symp. Advanced Nuclear Energy Research. Near-Future Chemistry in Nuclear Fuel, Tokyo, 1989*, p. 53
232. Takeuchi K et al. *J. Nucl. Sci. Technol.* **26** 301 (1989)
233. Takami M et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **23** L88 (1984)
234. Kramer G M et al. *Inorg. Chem.* **19** 1340 (1980)
235. Kaldor A et al. *J. Am. Chem. Soc.* **101** 4465 (1979)
236. Cox D M, Horsley J A *J. Chem. Phys.* **72** 864 (1980)
237. Cox D M, Maas E T (Jr.) *Chem. Phys. Lett.* **71** 330 (1980)
238. Ekstrom A et al. *J. Phys. Chem.* **84** 2626 (1980)

239. Miller S S et al. *J. Am. Chem. Soc.* **101** 1036 (1979)
240. Angelie C, Cauchetier M, Paris J *Chem. Phys.* **66** 129 (1982)
241. Chin C et al. *Chem. Phys. Lett.* **101** 69 (1983)
242. Kim K C et al. *J. Chem. Phys.* **78** 32 (1983)
243. Cox D M, Gnauck A J. *Mol. Spectrosc.* **81** 207 (1980)
244. Mahan B H *J. Chem. Phys.* **46** 98 (1967)
245. Tiee J J, Wittig C *Opt. Commun.* **27** 377 (1978)
246. Koren G, Dahan M, Oppenheim U P *Opt. Commun.* **38** 265 (1981)
247. Okada Y, Tashiro H, Takeuchi K *J. Nucl. Sci. Technol.* **30** 762 (1993)
248. Okada Y et al. *Appl. Phys. B* **59** 475 (1994)
249. Rabinowitz P, Stein A, Kaldor A *Opt. Commun.* **27** 381 (1978)
250. Koren G *J. Appl. Phys.* **54** 2827 (1983)
251. Harzer R, Schweizer G, Selter K *J. Mol. Spectrosc.* **132** 310 (1988)
252. Cox D M, Elliott J *Spectrosc. Lett.* **12** 275 (1979)
253. Rabinowitz P et al. *Opt. Lett.* **7** 212 (1982)
254. Rabinowitz P, Kaldor A, Gnauck A *Appl. Phys. B* **28** 187 (1982) in de Martino A et al. "Laser chemical physics II: Infrared multiple photon dissociation" *Appl. Phys. B* **28** 180–189 (1982) <https://doi.org/10.1007/BF00697844>, 12th Intern. Quantum Electronics Conf.
255. Koren G, Gertner Y, Shrater U *Appl. Phys. Lett.* **41** 397 (1982)
256. Okada Y et al. *Appl. Phys. B* **62** 77 (1996)
257. Makarov G N, Petin A N *Chem. Phys. Lett.* **426** 464 (2006)
258. Макаров Г Н, Петин А Н *Квантовая электроника* **36** 889 (2006); Makarov G N, Petin A N *Quantum Electron.* **36** 889 (2006)
259. Макаров Г Н, Петин А Н *ЖЭТФ* **130** 804 (2006); Makarov G N, Petin A N *J. Exp. Theor. Phys.* **103** 697 (2006)
260. Becker E W, Bier K, Burghoff H Z. *Naturforschung A* **10** 565 (1955)
261. Rousseau D, Lepingwell J "Isotope separation by laser based technologies: safeguards related aspects", Paper Number IAEA-CN-184/262
262. Grossman E M "New enrichment technology offers detectable 'signatures' advocate says", Global Security Newswire, 2 August 2010, <https://www.nti.org/>
263. Lyman J L "Enrichment separative capacity for SILEX", Report LA-UR-05-3786 (Los Alamos, NM: Los Alamos National Laboratory, 2005)
264. Pietropoli Charmet A et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** 2491 (2006)
265. Geraedts J et al. *Chem. Phys. Lett.* **78** 277 (1981)
266. Geraedts J, Stolte S, Reuss J Z. *Phys. A* **304** 167 (1982)
267. Geraedts J et al. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **73** 375 (1982)
268. Rettner C T et al. *J. Phys. Chem.* **100** 13021 (1996)
269. Weaver J F, Carlsson A F, Madix R J *Surf. Sci. Rep.* **50** 107 (2003)
270. Eerkens J W, Isotope Technologies Report IT-88-004 (1988) pp. 3, 8, 24
271. Kim J, Eerkens J W, Miller W H *Nucl. Sci. Eng.* **156** 219 (2007)
272. Макаров Г Н, Петин А Н *Квантовая электроника* **46** 248 (2016); Makarov G N, Petin A N *Quantum Electron.* **46** 248 (2016)
273. Макаров Г Н, Петин А Н *Письма в ЖЭТФ* **71** 583 (2000); Makarov G N, Petin A N *JETP Lett.* **71** 399 (2000)
274. Makarov G N, Petin A N *Chem. Phys. Lett.* **323** 345 (2000)
275. Макаров Г Н, Петин А Н *ЖЭТФ* **119** 5 (2001); Makarov G N, Petin A N *J. Exp. Theor. Phys.* **92** 1 (2001)
276. Makarov G N, Petin A N *Chem. Phys.* **266** 125 (2001)
277. Апатин В М и др. *Оптика и спектроскопия* **91** 910 (2001); Апатин В М et al. *Opt. Spectrosc.* **91** 852 (2001)
278. Макаров Г Н, Мочалов С А, Петин А Н *Квантовая электроника* **31** 263 (2001); Makarov G N, Mochalov S A, Petin A N *Quantum Electron.* **31** 263 (2001)
279. Fuss W *Spectrochim. Acta A* **38** 829 (1982)
280. Макаров Г Н, Петин А Н *Письма в ЖЭТФ* **111** 361 (2020); Makarov G N, Petin A N *JETP Lett.* **111** 325 (2020)
281. Макаров Г Н, Петин А Н *Письма в ЖЭТФ* **112** 226 (2020); Makarov G N, Petin A N *JETP Lett.* **112** 213 (2020)
282. Макаров Г Н, Петин А Н *Квантовая электроника* **50** 1036 (2020); Makarov G N, Petin A N *Quantum Electron.* **50** 1036 (2020)
283. Макаров Г Н, Петин А Н *ЖЭТФ* **159** 281 (2021); Makarov G N, Petin A N *J. Exp. Theor. Phys.* **132** 233 (2021)
284. Snels M, D'Amico G *J. Mol. Spectrosc.* **209** 1 (2001)
285. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Гидродинамика* (М.: Наука, 1986); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Fluid Mechanics* (Oxford: Pergamon Press, 1987)
286. Зельдович Я Б, Райзер Ю П *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений* (М.: Наука, 1966); Пер. на англ. яз.: Zel'dovich Ya B, Raizer Yu P *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena* (New York: Academic Press, 1966, 1967)
287. Абрамович Г Н *Прикладная газовая динамика* Ч. 1 (М.: Наука, 1991)
288. Ступченко Е В, Лосев С А, Осипов А И *Релаксационные процессы в ударных волнах* (М.: Наука, 1965); Пер. на англ. яз.: Stupochenko Ye V, Losev S A, Osipov A I *Relaxation in Shock Waves* (New York: Springer-Verlag, 1967)
289. Kadibelen R, Ahrens-Botzong R, Hess P Z. *Naturforschung A* **37** 271 (1982)
290. Tosa V et al. *Laser Chem.* **15** 47 (1994)
291. Drouin M et al. *Chem. Phys. Lett.* **60** 16 (1978)
292. King D S, Stephenson J C *Chem. Phys. Lett.* **66** 33 (1979)
293. Narahari Rao K, in *Molecular Spectroscopy: Modern Research* Vol. 3 (Eds K Narahari Rao) (New York: Academic Press, 1985) Ch. 3

Towards molecular laser separation of uranium isotopes

G.N. Makarov

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

About half a century ago, active research began on the use of lasers for the separation of isotopes, including uranium isotopes. In a number of highly developed countries, projects on laser separation of uranium isotopes were initiated. However, in the late 1990s, these projects were closed. At the same time, research on laser separation of uranium isotopes is being carried out in a number of countries at the present time. Research today is mainly focused on the development of low energy methods. A review of the results of studies on molecular laser isotope separation (MLIS) of uranium is presented. MLIS methods, including low-energy methods, as well as the physicochemical processes underlying them, are considered. The infrared and ultraviolet absorption spectra of UF_6 molecules, which form the basis of uranium MLIS methods, are presented and discussed. Lasers that have been developed and used to excite and dissociate UF_6 molecules are briefly described. The results of studies on laser dissociation of UF_6 molecules using different excitation schemes and laser separation of uranium isotopes are presented and analyzed. Applications of low-energy MLIS methods, including SILEX technology, for the separation of uranium isotopes are considered. In the context of molecular laser separation of uranium isotopes using low-energy methods, the recently obtained results on the separation of isotopes in SF_6 and CF_3Br molecules, which are close analogs of UF_6 molecules in a number of spectroscopic properties, are presented and analyzed. Approaches that can be a promising alternative to low-energy MLIS methods are discussed. Data on the efficiency of some laser methods and their comparison with each other are given. A brief historical excursion into research on laser separation of uranium isotopes is given.

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

PACS numbers: 07.77.Gx, 28.60.+s, 33.80.-b, 36.40.-c, 42.62.-b, 42.62.Fi, 82.50.Bc

Bibliography — 293 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **192** (6) 569–608 (2022)
DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.02.038942>

Received 17 December 2020, revised 17 February 2021

Physics – Uspekhi **65** (6) (2022)
DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2021.02.038942>