

Лазерное разделение изотопов бора: результаты исследований и варианты технологической реализации

Г.Н. Макаров

Широкое использование изотопов бора (^{10}B и ^{11}B) на практике в ряде важных отраслей промышленности и в медицине делает актуальной и важной проблему их получения и обуславливает большой интерес к разработке эффективных методов их разделения (обогащения). В последнее время активизировались исследования, направленные на разработку методов лазерного разделения изотопов (ЛРИ) бора. Представлен обзор результатов исследований по ЛРИ бора. Кратко рассматриваются основные положения лазерного разделения изотопов и необходимые условия для реализации лазерных методов. Приведены и обсуждаются спектры инфракрасного (ИК) поглощения борсодержащих молекул, с которыми проводились эксперименты по ЛРИ бора. Указанные спектры составляют основу методов лазерного разделения изотопов бора. Рассматриваются высокоэнергетические и низкоэнергетические методы молекулярного лазерного разделения изотопов бора, а также физико-химические процессы, лежащие в их основе. Представлены и анализируются результаты ранних исследований изотопно-селективной лазерной ИК-диссоциации молекул трихлорида бора (BCl_3) с использованием разных схем возбуждения и 2-хлорэтилдихлорборана ($\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$), имеющих наибольший интерес для лазерного разделения изотопов бора, а также результаты новых исследований. Приведены и обсуждаются результаты исследований селективной ИК многофотонной диссоциации (МФД) молекул $^{11}\text{BCl}_3$ в естественной смеси с молекулами $^{10}\text{BCl}_3$ при их облучении с сенсibilизатором — молекулами SF_6 , которые являются одновременно и акцепторами радикалов — атомов Cl, образующихся при диссоциации молекул BCl_3 . Показано, что использование сенсibilизатора приводит к существенному увеличению эффективности диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$. Проведена систематизация результатов по ЛРИ бора. На основе анализа результатов исследований предложены оптимальные схемы для технологической реализации ЛРИ бора на практике. Дан краткий исторический экскурс в исследования по лазерному разделению изотопов бора.

Ключевые слова: атомы, молекулы, кластеры, бор, 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.2024.11.039808>

Содержание

1. Введение (479).
2. Фундаментальные принципы лазерного разделения изотопов (480).
 - 2.1. Основная концепция лазерного разделения изотопов.
 - 2.2. Необходимые условия для реализации лазерных методов.
3. Методы молекулярного лазерного разделения изотопов (481).
 - 3.1. Высокоэнергетические методы.
 - 3.2. Низкоэнергетические методы.
4. Преимущества и основные параметры лазерных методов разделения изотопов (483).
 - 4.1. Преимущества лазерных технологий разделения изотопов.
 - 4.2. Лазерная ИК-фотохимия молекул BCl_3 и $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$ и

основные параметры процесса лазерного разделения изотопов бора.

5. Спектры ИК-поглощения исследуемых борсодержащих молекул (484).
 - 5.1. Некоторые свойства и спектры ИК-поглощения трихлорида бора.
 - 5.2. Некоторые свойства и спектры ИК-поглощения 2-хлорэтилдихлорборана.
6. Краткий исторический экскурс в исследования по лазерному разделению изотопов бора (486).
7. Результаты исследований по разделению изотопов бора с использованием молекул BCl_3 (488).
 - 7.1. Первые эксперименты: демонстрация и подтверждение селективности ИК-многофотонной диссоциации BCl_3 .
 - 7.2. Спектральные и энергетические характеристики изотопно-селективной ИК-многофотонной диссоциации молекул BCl_3 .
 - 7.3. Влияние акцепторов радикалов и буферных газов на селективность и выход диссоциации BCl_3 . Идентификация конечных продуктов.
 - 7.4. Двухчастотная изотопно-селективная ИК-многофотонная диссоциация BCl_3 .
 - 7.5. Селективная диссоциация молекул BCl_3 лазером на свободных электронах.
 - 7.6. Изотопно-селективное подавление ИК-лазером конденсации молекул BCl_3 .
 - 7.7. Се-

Г.Н. Макаров

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

Статья поступила 15 мая 2024 г.
после доработки 3 сентября 2024 г.,

лестивная лазерная ИК-диссоциация ван-дер-ваальсовых молекул Ag-BCl_3 .

8. Эффективная изотопно-селективная ИК-многофотонная диссоциация молекул BCl_3 в смеси с сенсibilизатором и акцептором радикалов SF_6 (503).

8.1. Экспериментальная установка и метод исследования.

8.2. Результаты исследований параметров изотопно-селективной диссоциации BCl_3 .

9. Результаты исследований по лазерному разделению изотопов бора с использованием молекул $\text{HCIC} = \text{CHVCl}_2$ (508).

9.1. Первые эксперименты: демонстрация изотопной селективности процесса.

9.2. Спектральные и энергетические характеристики изотопно-селективной лазерной ИК-многофотонной диссоциации молекул $\text{HCIC} = \text{CHVCl}_2$.

10. Варианты технологической реализации лазерного разделения изотопов бора (512).

10.1. Общие замечания.

10.2. Изотопно-селективная ИК-многофотонная диссоциация молекул $\text{HCIC} = \text{CHVCl}_2$.

10.3. Изотопно-селективная диссоциация молекул BCl_3 в двухчастотном ИК-поле.

10.4. Изотопно-селективная диссоциация молекул BCl_3 в смеси с сенсibilизатором и акцептором радикалов SF_6 .

11. Заключение (515).

Список литературы (516).

Посвящается 55-летию Института спектроскопии Российской академии наук

1. Введение

Сегодня изотопы бора широко применяются на практике. Это делает актуальной и важной разработку и развитие эффективных методов их получения и обогащения. В последнее время активно проводятся исследования, направленные на разработку технологии лазерного разделения изотопов (ЛРИ) бора [1–11]. Природный бор состоит из двух стабильных изотопных модификаций: бор-10 (^{10}B), и бор-11 (^{11}B) с концентрациями 19,8 и 80,2 % соответственно [12–16]. Изотопы бора обладают близкими физико-химическими свойствами и совершенно различны по своим ядерно-физическим свойствам. ^{10}B имеет очень большое сечение захвата тепловых нейтронов, около 3840 бн [15, 17] ($1 \text{ бн} = 10^{-24} \text{ см}^2$), а для тяжёлого изотопа эта величина составляет всего около 0,05 бн. Для большинства нуклидов это сечение близко к единицам или долям барна. Таким образом, лёгкий изотоп бора ^{10}B является эффективным поглотителем, а тяжёлый изотоп ^{11}B — очень хорошим отражателем и замедлителем нейтронов. Оба изотопа находят применение в атомной промышленности. Материалы, обогащённые изотопом ^{10}B (борная кислота, карбид бора и другие соединения) широко применяются в атомной энергетике в системах управления и защиты ядерных реакторов, при изготовлении контейнеров для транспортировки и хранения нейтронно-излучающих материалов, высокоэффективных детекторов нейтронов [18, 19]. Возрастающая потребность в изотопе ^{10}B связана также с масштабным проектом перевода атомных электростанций на энергоблоки, оснащённые реакторами на быстрых нейтронах. В медицине бор-10 применяется в нейтронозахватной терапии рака [20–22], а также в исследованиях свойств пищевых продуктов, направленных на профилактику рака и других заболеваний [23]. Интерес к чистому изотопу бор-11 связан с его возможным использованием в электронной промышленности в качестве

легирующего компонента при производстве полупроводниковых изделий [14–16]. Поэтому разработка эффективной технологии разделения изотопов бора является актуальной задачей, решение которой диктуется также необходимостью создания в России собственного масштабного производства изотопа ^{10}B . Перспективным способом получения обогащённых изотопов бора в принципе может стать лазерный метод разделения изотопов.

Существуют два хорошо развитых варианта ЛРИ — атомарный вариант (AVLIS — Atomic Vapor Laser Isotope Separation) [24–29] и молекулярный вариант (MLIS — Molecular Laser Isotope Separation) [30–34]. В русскоязычной литературе молекулярный вариант обозначается также как МЛРИ — молекулярное лазерное разделение изотопов [34, 35]. Оба эти варианта в недавнем прошлом были доведены до практической реализации с применением промышленных установок на примере разделения изотопов урана в США [24–34], а молекулярный вариант — на примере разделения изотопов углерода в России [18, 36–38]. В случае разделения (обогащения) изотопов урана в атомарном варианте в качестве исходного вещества использовались пары металлического урана [24–29], а в молекулярном варианте — молекулы UF_6 [30–34]. Технологическая реализация молекулярного лазерного разделения изотопов углерода была осуществлена с использованием в качестве исходного вещества молекул CF_2HCl (фреона-22). Среди хорошо развитых методов молекулярного лазерного разделения изотопов следует отметить также метод SILEX — Separation of Isotopes by Laser EXcitation [39–43]. В случае ЛРИ бора исследуется только молекулярный вариант с использованием в качестве исходного вещества нескольких газообразных борсодержащих соединений.

Лазерное разделение изотопов имеет как фундаментальный, так и практический интерес. Фундаментальный интерес к ЛРИ связан, прежде всего, со стремлением понять лежащие в основе лазерных методов физико-химические процессы, главные аспекты которых относятся к общей проблеме взаимодействия лазерного излучения с веществом. В практическом плане важность работ по лазерному разделению изотопов, в том числе изотопов бора, обусловлена потребностью в изотопах в промышленности, в науке и в медицине [18–23].

В настоящее время для обогащения изотопа ^{10}B в промышленности используются три метода разделения изотопов бора. Эти методы основаны на реакции химического обмена [44], низкотемпературной фракционной перегонке [45] и газовом центрифугировании. В качестве исходного вещества в этих методах применяется газообразное соединение BF_3 . В газовом центрифугировании можно использовать также трихлорид бора, BCl_3 , поскольку он имеет довольно высокое давление пара при комнатной температуре, но он гораздо менее эффективен из-за присутствия в его составе трёх изотопов хлора. Однако использование BF_3 экономически неоправданно, поскольку 86 % стоимости высокочистого ^{10}B приходится на экстракцию порошка из BF_3 [9]. Поэтому необходима разработка других методов, основанных на использовании BCl_3 .

В данном обзоре рассматриваются результаты исследований по ЛРИ бора с помощью разных методов разделения: высокоэнергетических методов, основанных на изотопно-селективной многофотонной диссоциации

(МФД) молекул BCl_3 и $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$, и низкоэнергетических методов, основанных на изотопно-селективном подавлении инфракрасным (ИК) лазером кластеризации (конденсации) молекул в газодинамических струях и потоках, а также изотопно-селективной диссоциации небольших ван-дер-ваальсовых кластеров. Основной целью обзора является рассмотрение и анализ результатов исследований по ЛРИ бора, выполненных в течение примерно полувека с использованием разных методов и нескольких исходных веществ. Большое внимание при этом уделено рассмотрению и анализу результатов недавних исследований, направленных на поиск вариантов и выяснение возможности применения лазерных методов для разделения изотопов бора на практике. В обзоре отмечены достигнутые успехи и наиболее важные результаты, а также главные проблемы и задачи, стоящие перед исследователями на пути к ЛРИ бора, сформулированы основные направления для дальнейших исследований, рассмотрены возможные варианты технологической реализации ЛРИ бора.

Обзор построен следующим образом. В разделе 2 обсуждаются общая концепция ЛРИ и необходимые условия для реализации лазерных методов. Раздел 3 посвящён рассмотрению существующих методов МЛРИ, а также физико-химических процессов, лежащих в их основе. В разделе 4 кратко отмечены преимущества и основные параметры лазерных методов разделения изотопов. Раздел 5 посвящён рассмотрению спектров ИК-поглощения борсодержащих молекул, с которыми проводились экспериментальные исследования. В разделе 6 дан краткий исторический экскурс в исследования по ЛРИ бора. В разделах 7–9 представлены и анализируются результаты исследований по ЛРИ бора с использованием молекул BCl_3 (разделы 7 и 8) и молекул $\text{HCIC}=\text{CVC}_2$ (раздел 9). Рассматриваются результаты исследований основных характеристик изотопно-селективной диссоциации молекул — выходов и селективности диссоциации в зависимости от параметров облучаемого газа (давления и состава облучаемой смеси), а также параметров возбуждающего лазерного излучения (частоты и плотности энергии возбуждения). В разделе 8 обсуждаются результаты исследований по оптимизации процесса изотопно-селективной диссоциации молекул BCl_3 за счёт использования оптически активного сенситизатора и акцептора радикалов SF_6 . В разделе 10 рассматриваются наиболее перспективные варианты технологической реализации ЛРИ бора на практике: ИК-многофотонная диссоциация молекул $\text{HCIC}=\text{CVC}_2$, диссоциация молекул BCl_3 в двухчастотном ИК-лазерном поле и ИК-многофотонная диссоциация BCl_3 в смеси с сенситизатором и акцептором радикалов SF_6 . В заключительном разделе 11 приведены основные результаты работы и вытекающие из них выводы.

2. Фундаментальные принципы лазерного разделения изотопов

2.1. Основная концепция лазерного разделения изотопов

Базовые положения лазерного разделения изотопов довольно подробно описаны в недавнем обзоре [34] (см. также более ранние работы [46–48]). Здесь мы отметим их кратко. Основная концепция ЛРИ заключается в селективном воздействии лазерным излучением

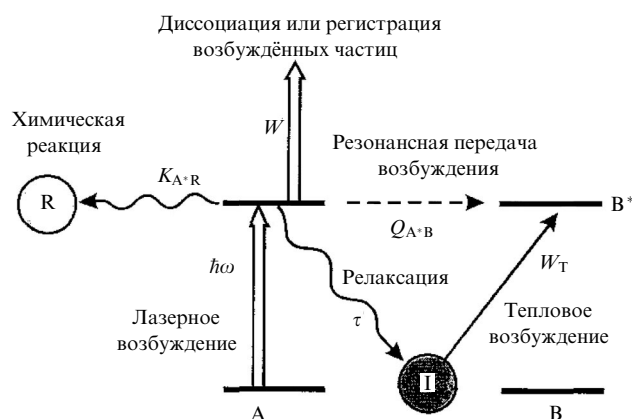


Рис. 1. Общая схема изотопно-селективного лазерного возбуждения частиц A (атомы, молекулы) в смеси с частицами B другого изотопного состава и сопутствующих процессов. Детали приведены в тексте.

на выбранные изотопы (или изотопологи) в исходном веществе (рис. 1) с целью изменения их физических или химических свойств, не затрагивая при этом другие изотопы (или изотопологи) [46, 47]. Когда два типа атомов или молекул разного изотопного состава (A и B) имеют в спектрах поглощения излучения хотя бы одну неперекрывающуюся спектральную линию, то 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.

Фотохимический подход позволяет реализовать химическую реакцию возбуждённых частиц A^* с подходящим реагентом и получить продукты (AR) до того как возбуждённые частицы начнут переходить в основное состояние в результате релаксации или почти резонансной передачи энергии частицам B за счёт столкновений, создавая при этом 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.

Существенным 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 трудно выполнимо, из-за чего этот подход, несмотря на ряд демонстраций, не нашёл широкого применения. Поэто-

му в большинстве случаев для "закрепления" первой ступени селективного возбуждения производят 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 излучения целевого изотопа.

2.2. Необходимые условия для реализации лазерных методов

Для применения лазерных методов разделения изотопов необходимо [46–48] выполнение следующих условий.

1. Изотопологи атомов или молекул, содержащие разделяемые изотопы, должны находиться в газообразном состоянии и иметь в электронных или колебательных спектрах поглощения излучения хорошо разрешённые изотопические сдвиги.

2. Лазеры, используемые для разделения изотопов, должны иметь достаточно узкую и перестраиваемую по частоте спектральную линию излучения, чтобы обеспечить преимущественное возбуждение атомов или молекул выбранного изотопического состава.

3. Должен быть осуществлён эффективный процесс выделения желаемого (целевого) изотопа, который действует только на возбуждённые атомы или молекулы до их релаксации или обмена энергией с невозбуждёнными 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 подходя-

щей химической реакции, скорость которой существенно превышала бы скорость релаксации предварительно возбуждённых частиц и скорость почти резонансной передачи энергии частицам, содержащим другие изотопы. В то же время с использованием интенсивного ультрафиолетового (УФ), видимого или ИК-лазерного излучения оказалось возможным разработать целый ряд методов, которые позволяют воздействовать на атомы или молекулы изотопно-селективным способом. Краткому рассмотрению этих методов посвящён следующий раздел 3.

3. Методы молекулярного лазерного разделения изотопов

Методы МЛРИ (рис. 2) разделяются на две группы, различающиеся по энергии активации лежащих в их основе процессов: высокоэнергетические и низкоэнергетические. Метод изотопно-селективной диссоциации молекул (как и селективной ионизации атомов) относится к высокоэнергетическим методам, поскольку энергии активации лежащих в его основе процессов довольно велики (более 3–6 эВ). Чтобы осуществить диссоциацию молекулы, необходимо потратить энергию, сопоставимую с энергией её диссоциации (примерно от 2,5 до 5,0 эВ [49, 50]) или даже превышающую её. Для ионизации атомов требуется ещё больше энергии (примерно от 5 до 10 эВ [49, 50]). Энергия диссоциации молекул BCl_3 составляет около 4,8 эВ [49, 50], UF_6 — около 3,0 эВ [51], а энергия ионизации, например, атомов урана $\approx 6,2$ эВ [49, 50], атомов бора $\approx 8,3$ эВ [49, 50].

3.1. Высокоэнергетические методы

К высокоэнергетическим методам МЛРИ относятся [31, 47, 52] (см. рис. 2) следующие: (а) однофотонная диссоциация молекул УФ-излучением, (б) двухступенчатая

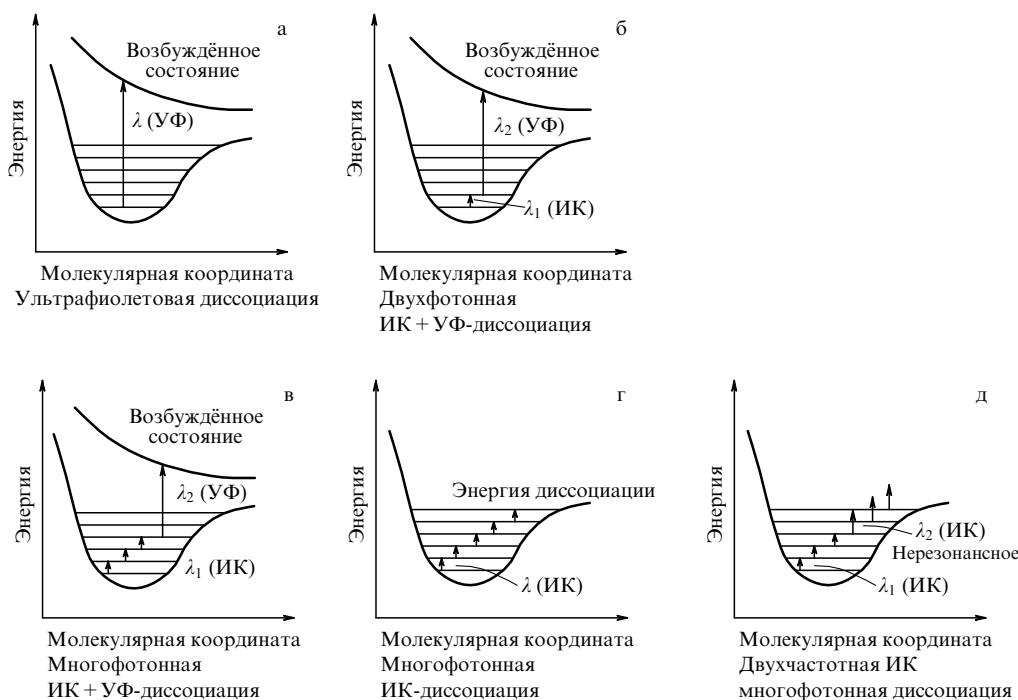


Рис. 2. (а–д) Одно- и двухчастотные процессы молекулярного лазерного разделения изотопов [31, 52].

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. Методы (а) и (г) основаны на одночастотной диссоциации молекул, а методы (б), (в) и (д) — на двухчастотной диссоциации.

УФ-диссоциация молекул. В этом методе (рис. 2а) изотопно-селективная УФ-диссоциация молекул происходит в результате поглощения лазерного излучения на переходе из основного электронного состояния в возбуждённое, которое является преддиссоциационным. Селективный процесс реализуется, если есть изотопический сдвиг между колебательными уровнями изотопологов в основном электронном состоянии, откуда возбуждаются молекулы. Разделение изотопов методом селективной лазерной фотопреддиссоциации молекул впервые рассмотрено в работах [53, 54] (см. также обзор [55]). Причём, в работе [53] продемонстрировано разделение изотопов Н и D путём фотопреддиссоциации молекул формальдегида (H_2CO).

Двухступенчатая ИК + УФ-диссоциация молекул. В методе двухступенчатой ИК + УФ-диссоциации (рис. 2б) 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 волны λ_2 (УФ) колебательно-возбуждённые молекулы подвергаются диссоциации в результате их возбуждения из основного электронного состояния в преддиссоциационное возбуждённое электронное состояние. При этом молекулы, которые не возбуждались ИК-излучением, не поглощают УФ-излучение данной длины волны и не подвергаются диссоциации. Указанный метод впервые был реализован в работах [56, 57] на примере двухступенчатой ИК + УФ-диссоциации молекул аммиака и разделения изотопов азота [58, 59].

Многофотонная ИК + УФ-диссоциация молекул. Этот метод (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, изображённого на рис. 2б, при этом заселяется не только первый колебательный уровень, 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 [60] и CF_3I [61]. При колебательном возбуждении молекул происходит смещение длинноволнового крыла их спектра УФ-поглощения в низкочастотную сторону. Изотопная селективность процесса диссоциации реализуется за счёт разницы в сечениях УФ-поглощения для колебательно-возбуждённых и невозбуждённых молекул.

Отметим, что все методы, включающие возбуждение частиц лазерным УФ-излучением, относятся к высокоэнергетическим методам разделения изотопов.

ИК-многофотонная диссоциация молекул. Суть метода ИК-многофотонной диссоциации молекул (рис. 2г) состоит в том, что в интенсивном ИК-лазерном поле молекула, несмотря на ангармонизм колебаний, чисто радиационно (без столкновений) поглощает из поля лазер-

ного импульса большое число (несколько десятков) лазерных фотонов, достигает диссоциационного предела и распадается на фрагменты. Впервые бесстолкновительная ИК МФД молекул наблюдалась в работах [62, 63] на примере соответственно молекул SiF_4 и BCl_3 , а изотопно-селективная ИК МФД молекул впервые была реализована в работах [64, 65] на примере соответственно молекул BCl_3 и SF_6 .

Метод изотопно-селективной ИК МФД молекул был доведён до практической реализации. В 1998–2005 гг. 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 [36–38].

Двухчастотная ИК-многофотонная диссоциация молекул. В этом методе (рис. 2д) для диссоциации молекул используются два ИК-поля. В области нижних колебательных уровней возбуждение молекул 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 0,2–0,5 мкс. Таким образом, этот метод позволяет разделить функции ИК-поля на селективное возбуждение молекул в области нижних 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 [66–69]. 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 спектр их поглощения смещается в красную сторону [70]. В результате значительно увеличивается выход диссоциации молекул [68–71]. Таким образом, рассматриваемый метод позволяет существенно увеличить как изотопическую селективность, так и выход диссоциации, что имеет большое значение при его использовании для разделения изотопов на практике. Этот метод был открыт в работах [66, 67] и в дальнейшем широко использовался в экспериментах по исследованию изотопно-селективной диссоциации молекул (см., например, работы [72–77] и приведённые в них ссылки).

3.2. Низкоэнергетические методы

Энергии активации процессов, лежащих в основе низкоэнергетических методов, примерно на порядок меньше, чем в случае высокоэнергетических методов [78, 79]. Они составляют $\leq 0,3$ – $0,5$ 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. Из большого числа предложенных на сегодня низкоэнергетических методов МЛРИ наиболее изученными и представляющими интерес в плане прак-

тической реализации являются [78, 79] два метода: изотопно-селективного подавления кластеризации молекул и изотопно-селективной ИК-колебательной преддиссоциации слабосвязанных ван-дер-ваальсовых кластеров.

3.2.1. Метод изотопно-селективного подавления кластеризации молекул. Этот метод, реализуемый в молекулярных струях и потоках с использованием ИК-лазеров, основан [78–84] на предварительном (до начала процесса кластеризации) селективном колебательном возбуждении молекул при газодинамическом расширении на выходе из сопла [78, 79]. В результате запасённая колебательная энергия подавляет кластеризацию возбуждённых молекул. Управлять процессом кластеризации молекул можно также за счёт диссоциации небольших кластеров (димеров) вблизи сопла, в области их формирования [85–93]. В этом случае требуется обеспечить (например, выбором подходящих условий расширения газа) преимущественное образование димеров и отсутствие кластеров большего размера.

Описываемый метод был предложен и довольно детально исследован в работах [80, 82–84] на примере кластеризации молекул SF_6 между собой и с атомами аргона. Сегодня он рассматривается как один из возможных и наиболее перспективных методов ЛРИ [78, 79, 94, 95]. Возможности применения этого метода для разделения изотопов урана рассматривались в работах [94, 95], а для разделения изотопов бора — в работах [3, 4, 6–9, 96–99]. 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 [100].

Метод подавления (замедления) кластеризации (конденсации) молекул в англоязычной литературе иногда обозначается аббревиатурой SILARC (Separation of Isotopes by Laser Assisted Retardation of Condensation) [94, 95] или CRISLA (Chemical Reaction by Isotope Selective Laser Activation, либо Condensation Repression by Isotope Selective Laser Activation (после 1995 г)).

3.2.2. Метод изотопно-селективной ИК-диссоциации ван-дер-ваальсовых кластеров. В основе этого метода лежит процесс изотопно-селективной колебательной ИК-преддиссоциации слабосвязанных ван-дер-ваальсовых кластеров (молекул), в частности димеров. Энергии связи (диссоциации) E_b ван-дер-ваальсовых молекул, состоящих из многоатомных молекул, находятся в диапазоне $0,1 \leq E_b \leq 0,5$ эВ, а энергии диссоциации ван-дер-ваальсовых молекул, состоящих из многоатомной молекулы и атома благородного газа, составляют $E_b \leq 0,1$ эВ [101–105]. Поглощение молекулой одного или нескольких квантов ИК-излучения с длиной волны около 10 мкм, например, излучения CO_2 -лазера, приводит к их диссоциации по слабой связи. Метод был запатентован Юанем Ли (Y.T. Lee), лауреатом Нобелевской премии по химии за 1986 г., как новый способ разделения изотопов различных элементов [106]. В работах [79, 90–93] этот метод детально исследовался в контексте лазерного разделения изотопов урана на примере изотопно-селективной диссоциации небольших ван-дер-ваальсовых кластеров SF_6 и CF_3Br .

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. За счёт использования специально подобранных диафрагм (скиммеров) можно осуществить пространственное разделение разных изотопных компонентов.

3.2.3. Комбинация методов подавления кластеризации молекул и диссоциации кластеров. Для разделения изотопов можно применить также комбинацию методов подавления кластеризации молекул и диссоциации кластеров [34]. На рисунке 3 показана (на примере молекул BCl_3) схема такого двухступенчатого процесса разделения, в котором на первой ступени используется селективное подавление кластеризации молекул, а на второй — селективная диссоциация кластеров. Первым лазером в камере низкого давления селективно возбуждаются молекулы $^{10}\text{BCl}_3$ на выходе из сопла, и тем самым подавляется их кластеризация с атомами аргона. Далее с помощью второго лазера в камере высокого давления производится селективная (либо неселективная) диссоциация кластеров, содержащих молекулы $^{11}\text{BCl}_3$, которые за счёт процесса отдачи вылетают из пучка. Молекулы $^{10}\text{BCl}_3$, находящиеся в этой области, если и поглощают ИК-излучение, то практически не вылетают из пучка.

Рассмотренные в разделах 3.2.1–3.2.3 низкоэнергетические методы изотопно-селективного подавления кластеризации молекул и диссоциации ван-дер-ваальсовых кластеров, вероятно, лежат в основе разрабатываемой США и Австралией технологии лазерного обогащения изотопов урана с использованием молекул UF_6 [39–43].

4. Преимущества и основные параметры лазерных методов разделения изотопов

4.1. Преимущества лазерных технологий разделения изотопов

Потенциальные преимущества лазерных методов разделения изотопов перед традиционными методами состоят [34, 48, 52, 107] в следующем.

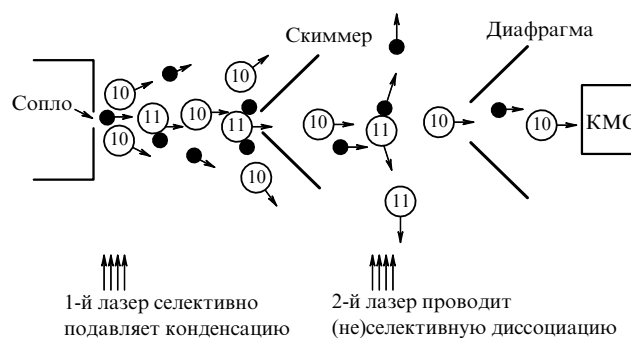


Рис. 3. Схема двухступенчатого лазерного разделения изотопов бора. На первой ступени используется селективное подавление кластеризации, на второй — селективная (либо неселективная) диссоциация кластеров BCl_3 . Светлые кружки с числами 10 и 11 обозначают молекулы $^{10}\text{BCl}_3$ и $^{11}\text{BCl}_3$, чёрные кружки — атомы аргона. КМС — квадрупольный масс-спектрометр.

1. Высокая селективность элементарного акта разделения [34, 107]. 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 $\alpha \gg 1$ (примерно от 10 до более тысячи) [34, 107]. 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 вещества атомарного или молекулярного газа, содержащего несколько изотопологов. Реализуется это за счёт выбора перестраиваемого лазерного излучения подходящей длины волны.

3. Небольшие по сравнению с традиционными методами затраты энергии на один атом целевого изотопа [34, 107].

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 применения лазерных методов установившаяся работа разделительной установки достигается практически сразу, в то время как при использовании традиционных методов время запуска установки может длиться несколько месяцев.

4.2. Лазерная ИК-фотохимия молекул BCl_3 и $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$ и основные параметры процесса лазерного разделения изотопов бора

При лазерной ИК-многофотонной диссоциации молекулы BCl_3 распадаются по следующей схеме:



где $nh\nu$ обозначает количество поглощённых лазерных ИК-фотонов.

Для связывания образующихся радикалов (атомов хлора и молекул BCl_2) и подавления реакции рекомбинации радикалов применяются акцепторы. В качестве них чаще всего используются молекулы кислорода, а также водородсодержащие молекулы, например, H_2 или CH_4 . В присутствии акцепторов радикалов (например, O_2 или H_2) образуются продукты (B_2O_3 и Cl_2 или HBCl_2 и HCl , см. раздел 7.3). Образующийся при использовании в качестве акцептора радикалов кислорода твёрдый продукт B_2O_3 осаждается в виде плёнки на стенках и окнах кюветы [108, 109]. Поэтому предпочтительными являются акцепторы радикалов, с использованием которых образуются газообразные борсодержащие продукты. Результаты подробных исследований выхода продуктов при лазерной ИК-многофотонной диссоциации молекул BCl_3 с использованием различных акцепторов радикалов приведены в разделе 7.3.

Молекулы $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$ в результате лазерной ИК-многофотонной диссоциации распадаются [110] по схеме



Таким образом, продуктами диссоциации молекул 2-хлорэтилендихлорборана являются те же соединения, из которых он синтезирован (см. раздел 9.2).

Основными параметрами, характеризующими процесс МЛРИ, являются (в рамках стандартных обозначений) выход диссоциации молекул β , селективность α и коэффициенты обогащения в продуктах и в остаточном газе (в отвалах) K . Определим эти параметры применительно к молекулам BCl_3 .

Выход диссоциации, например, молекул $^{10}\text{BCl}_3$ (β_{10}) при облучении лазером определяется соотношением

$$N_L(^{10}\text{BCl}_3) = N_0(^{10}\text{BCl}_3)(1 - \beta_{10}\Gamma), \quad (3)$$

где $N_0(^{10}\text{BCl}_3)$ и $N_L(^{10}\text{BCl}_3)$ — соответственно концентрации молекул $^{10}\text{BCl}_3$ в отсутствие возбуждения и при их возбуждении лазером. Γ — отношение облучаемого объёма ко всему объёму молекулярного газа в кювете.

Селективность процесса диссоциации молекул $^{10}\text{BCl}_3$ по отношению к молекулам $^{11}\text{BCl}_3$ определяется как отношение выходов диссоциации указанных молекул:

$$\alpha = \frac{\beta_{10}}{\beta_{11}}. \quad (4)$$

Коэффициент обогащения в образовавшемся продукте (например, в дихлорборане HBCl_2) изотопом ^{10}B по отношению к изотопу ^{11}B определяется как отношение концентраций R_L указанных изотопов в продукте (HBCl_2) к отношению их концентраций R_0 в исходном газе BCl_3 :

$$K_{\text{enr}}^{\text{pr}}\left(\frac{^{10}\text{B}}{^{11}\text{B}}\right) = \frac{R_L}{R_0} = \frac{(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})_{\text{in HBCl}_2}}{(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})_{\text{in BCl}_3}}. \quad (5)$$

Коэффициент обогащения (обеднения) в остаточном газе BCl_3 изотопом ^{10}B по отношению к изотопу ^{11}B с учётом соотношения (3) определяется как

$$K_{\text{enr}}^{\text{res}}\left(\frac{^{10}\text{B}}{^{11}\text{B}}\right) = \frac{1 - \beta_{10}}{1 - \beta_{11}}. \quad (6)$$

Соотношения, аналогичные соотношениям (3)–(6), мы будем использовать также при рассмотрении и анализе результатов, полученных с другими борсодержащими молекулами.

5. Спектры ИК-поглощения исследуемых борсодержащих молекул

В основе методов молекулярного лазерного разделения изотопов бора лежат спектры ИК-поглощения борсодержащих молекул, используемых в качестве исходных веществ. Изотопно-селективное колебательное возбуждение и диссоциация молекул возможны, если их спектры ИК-поглощения попадают в область генерации лазеров ИК-диапазона и в них отчётливо проявляется изотопи-

ческий сдвиг. Число газообразных борсодержащих соединений, имеющих спектры ИК-поглощения с требуемыми условиями, ограничено. Это трихлорид бора, BCl_3 , 2-хлорэтилдихлорборан, $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$, и несколько координационных соединений, включающих BCl_3 (см. далее раздел 7.3). В случае молекул BCl_3 и $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$ имеет место довольно большое перекрытие между их полосами ИК-поглощения и частотами излучения CO_2 -лазера [110, 111] (рис. 4а, б). Трихлорид бора выпускается промышленностью и является коммерческим продуктом, тогда как 2-хлорэтилдихлорборан промышленностью не выпускается.

5.1. Некоторые свойства и спектры ИК-поглощения трихлорида бора

Трихлорид бора представляет собой бесцветный газ (при нормальных условиях это жидкость) с резким запахом, бурно реагирует с водой, дымится на воздухе, токсичен. Молекулярный вес 117,17 а.е.м., плотность (при 0°C) $1,326 \text{ г см}^{-3}$. Давление пара (при 20°C) $\approx 1,48 \text{ атм}$.

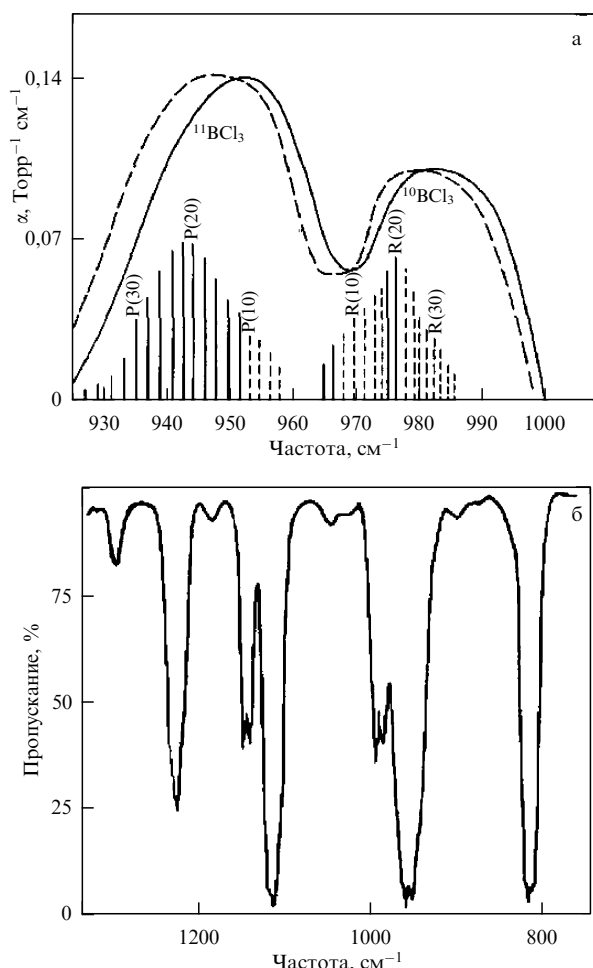


Рис. 4. (а) Спектр поглощения BCl_3 в окрестности 10,6 мкм-полосы генерации CO_2 -лазера. Сплошная кривая — поглощение в основном состоянии. Штриховая кривая представляет собой поглощение возбужденных на первый колебательный уровень молекул BCl_3 . Сплошными линиями показаны линии генерации CO_2 -лазера, на которых наблюдались сигналы двойного резонанса, штриховыми линиями — линии генерации CO_2 -лазера, на которых сигналы двойного резонанса не наблюдались [111]. (б) Фурье-спектр ИК-поглощения 2-хлорэтилдихлорборана [110].

Структура молекулы тригональная плоская. Дипольный момент равен нулю [112].

Инфракрасные спектры поглощения молекул BCl_3 в области примерно от 3 до 15 мкм довольно хорошо изучены [113–116]. Молекулы $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$ имеют интенсивные полосы поглощения с центрами соответственно около $954,2 \text{ см}^{-1}$ и $993,7 \text{ см}^{-1}$, которые соответствуют асимметричным колебаниям моды ν_3 связи $\text{B}-\text{Cl}$. Изотопический сдвиг между указанными полосами поглощения составляет $\Delta\nu_{\text{is}} \approx 39,5 \text{ см}^{-1}$ [116]. Полосы поглощения молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$ хорошо совпадают соответственно с Р- и R-ветвями 10,6 мкм полосы генерации CO_2 -лазера (рис. 4а) [111]. Именно поэтому трихлорид бора уже в ранних работах по изучению взаимодействия лазерного излучения с молекулярным газом широко использовался для исследования различных процессов (см. раздел 6), в том числе изотопно-селективной многофотонной диссоциации мощным ИК-лазерным излучением. Указанные полосы поглощения молекул BCl_3 являются самыми интенсивными в их спектре ИК-поглощения. Коэффициенты линейного поглощения в максимумах полос для молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$ составляют соответственно $\alpha_{11} \approx 0,140 \text{ см}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ и $\alpha_{10} \approx 0,105 \text{ см}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ [111] (рис. 4а).

5.2. Некоторые свойства и спектры ИК-поглощения 2-хлорэтилдихлорборана

Первые исследования изотопно-селективной лазерной ИК-диссоциации молекул $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$ были выполнены в работе [110]. Авторы указанной работы синтезировали это соединение, используя метод Арнольда [117], из двух исходных веществ — трихлорида бора и ацетилена, взятых в молярном соотношении 1:2. Синтез производился в потоке сухого азота при температуре 150°C . Авторами были изучены некоторые его термодинамические, физические и химические свойства, а также спектр ИК-поглощения. Кроме того, были выполнены исследования по индуцированной ИК-лазером изотопно-селективной диссоциации молекул.

Авторы измерили дипольный момент молекулы ($\mu = 1,06 \pm 0,05 \text{ Д}$). Сопоставление полученной величины с *ab initio* квантово-механическими расчётами показало, что в процессе синтеза был получен транс-изомер молекулы. Цис-изомер имеет значительно больший дипольный момент ($\mu_{\text{cis}} = 3,23 \text{ Д}$). Энергия основного состояния цис-изомера на 1,45 эВ больше энергии основного состояния транс-изомера. Вычисления показали, что транс-изомер является стабильной формой молекулы. Давление полученного газа 2-хлорэтилдихлорборана составляло 56,1 Торр при температуре $28,7^\circ\text{C}$, что находится в хорошем согласии с данными, полученными Арнольдом [117] (58 Торр при такой же температуре). При этом давлении и температуре плотность пара соответствует молекулярной массе 145,2 а.е.м. Это немного больше, чем значение 143,2 а.е.м., ожидаемое для чистого газа $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$, что авторы объяснили присутствием незначительного количества примесей. Полученный газ является очень реакционным по отношению к влаге. Гидролиз с водой или водными растворами кислот и оснований приводит к образованию соляной кислоты, HCl [118]. Физические и химические свойства 2-хлорэтилдихлорборана исследовались в работах [119–122].

Таблица 1. Полосы ИК-поглощения молекул 2-хлорэтилдихлорборана ($C_2H_2BCl_3$) и BCl_3 и их соотношение к типам колебаний [110]

Молекула	Центр полосы, cm^{-1}	Относительная интенсивность	Идентификация полосы	Изменение при диссоциации $C_2H_2BCl_3$
$C_2H_2BCl_3$	816	Сильная	—	Уменьшается
$C_2H_2BCl_3$	960	Сильная	$\nu_{as}^{11}BCl_2$	—
$C_2H_2BCl_3$	992	Средняя	$\nu_{as}^{10}BCl_2$	Увеличивается
$C_2H_2BCl_3$	1113	Сильная	$^{11}B-C$ растягивающее	Уменьшается
$C_2H_2BCl_3$	1147	Средняя	$^{10}B-C$ растягивающее	Уменьшается
$C_2H_2BCl_3$	1226	Сильная	—	—
$C_2H_2BCl_3$	1572	Очень сильная	—	—
BCl_3	957	—	$\nu_3^{11}BCl_3$	Увеличивается
BCl_3	994	—	$\nu_3^{10}BCl_3$	Увеличивается

Инфракрасный спектр 2-хлорэтилдихлорборана авторы получили с помощью ИК-фурье-спектрометра. Спектр содержит несколько интенсивных полос ИК-поглощения в диапазоне примерно от 615 до 1600 cm^{-1} (табл. 1). В таблице 1 приведена также предварительная идентификация полос. Некоторые полосы ИК-поглощения, в том числе находящиеся в области частот генерации CO_2 -лазера, показаны на рис. 4б (см. также раздел 9.2). Следует отметить, что это соединение, как и трихлорид бора, имеет очень интенсивные полосы поглощения в области 10,6 мкм, соответствующие асимметричным колебаниям моды ν_3 растягивающей связи $B-Cl$. Частоты колебаний молекул $HCiC=CH^{11}BCl_2$ и $HCiC=CH^{10}BCl_2$ хорошо совпадают соответственно с P- и R-ветвями 10,6 мкм полосы генерации CO_2 -лазера (рис. 4б). Максимумы указанных полос поглощения локализованы вблизи частот около 960 и 992 cm^{-1} , изотопический сдвиг между ними составляет $\Delta\nu_{is} \approx 32$ cm^{-1} [110].

Две интенсивные полосы поглощения с центральными частотами вблизи 1113 и 1147 cm^{-1} , соответствующие частотам колебаний растягивающих связей $^{11}B-C$ и $^{10}B-C$, также характеризуются изотопическим сдвигом $\Delta\nu_{is} \approx 34$ cm^{-1} [110]. Наличие этих полос является положительным фактором при проведении экспериментов по изотопно-селективной диссоциации молекул $HCiC=CHBCl_2$, поскольку именно по уменьшению интенсивности указанных полос поглощения можно измерять выходы и селективности диссоциации двух изотопологов. Полосы поглощения, локализованные вблизи частот 960 и 992 cm^{-1} , практически совпадают с полосами поглощения молекул BCl_3 , и их интенсивности увеличиваются по мере расхода молекул $HCiC=CHBCl_2$, поскольку трихлорид бора является продуктом диссоциации молекул 2-хлорэтилдихлорборана (см. раздел 4 и табл. 1) [110].

6. Краткий исторический экскурс в исследования по лазерному разделению изотопов бора

Начало исследований процесса взаимодействия молекул с интенсивным ИК-излучением в конце 1960-х – начале 1970-х гг. было тесно связано с прогрессом в развитии непрерывных и импульсных ИК-лазеров, особенно CO_2 -лазеров. Хорошее совпадение полос ИК-поглощения молекул BCl_3 с частотами 10,6 мкм полосы

генерации CO_2 -лазера и сравнительно большое поглощение молекул (рис. 4а) позволили на начальном этапе использовать трихлорид бора как нелинейный поглотитель для CO_2 -лазеров. Эффект насыщения поглощения BCl_3 был применён Н.В. Карловым и др. для исследования целого ряда процессов: модуляции добротности [123] и управления частотой излучения [124] CO_2 -лазера, генерации лазерного излучения [125], самосинхронизации поперечных мод CO_2 -лазера [126], исследования диссоциации молекул BCl_3 [127]. Авторами других работ были измерены коэффициенты нелинейного поглощения BCl_3 на ряде линий излучения CO_2 -лазера [128]. Методом двойного ИК-резонанса были исследованы релаксационные процессы в возбуждённых CO_2 -лазером молекулах BCl_3 [111]. С помощью метода спектроскопии лэмбовского провала наблюдались узкие нелинейные резонансы в BCl_3 [129].

После создания сравнительно мощного CO_2 -лазера начали проводиться эксперименты по изучению его действия на резонансно поглощающие молекулярные газы. Наместились следующие основные области их применения: 1) стимулирование химических реакций, 2) разделение изотопов методом двойного ИК+УФ-возбуждения молекул и 3) изучение природы видимого свечения, возникающего при возбуждении молекулярных газов интенсивным излучением импульсных CO_2 -лазеров.

В первых работах по стимулированию химических реакций излучением непрерывных CO_2 -лазеров на примере NH_3 [130] и BCl_3 [131] (см. также работы [132, 133]) было показано, что в лазерном поле происходит сильный "разогрев" газа и его диссоциация, которая сопровождается свечением продуктов распада. Возбуждение и диссоциация молекул в этих экспериментах происходили преимущественно за счёт столкновительного обмена энергией. В работе [134] обсуждалась возможность неравновесного радиационно-столкновительного колебательного возбуждения молекул излучением непрерывных ИК-лазеров в условиях, когда время колебательно-поступательной релаксации в газе. Требуемые для этого интенсивности излучения составляли $10^2 - 10^3$ Вт cm^{-2} . Однако последующие эксперименты показали [135], что при воздействии непрерывного лазерного излучения на молекулярный газ имеет место существенно столкновительный механизм возбуждения [136–138].

Идея лазерного разделения изотопов методом двойного ИК+УФ-возбуждения молекул впервые была высказана в работах [139, 140]. Экспериментально ИК+УФ-фотодиссоциация молекул наблюдалась в работах [56, 57], а в [58] этим методом впервые было осуществлено разделение изотопов (азота) в результате ИК+УФ-возбуждения молекул аммиака. Немного позднее метод двойного ИК+УФ-резонанса был опробован в Лос-Аламосской научной лаборатории для проведения изотопно-селективной фотохимии с молекулами BCl_3 в смеси с кислородом [141]. Показано, что при совместном облучении смеси ИК+УФ-излучением реакция между исходными соединениями происходит значительно эффективнее, чем при облучении только УФ-импульсом, а при облучении только ИК-импульсом лазера реакция вовсе не происходит.

Впервые о наблюдении видимого свечения при возбуждении молекулярных газов (SiF_4 , NH_3 , CF_2Cl_2 и др.) интенсивным излучением импульсного CO_2 -лазера было сообщено в [142]. Было показано, что при интенсивностях $10^8 - 10^9$ Вт см $^{-2}$, ниже порога оптического пробоя в газе, происходит диссоциация молекул. Сравнительно малая длительность импульса CO_2 -лазера (≈ 100 нс) обеспечивала возможность проведения экспериментов в условиях, когда влиянием столкновений на процесс возбуждения молекул можно было пренебречь. Исследования кинетики и спектра видимой люминесценции, возникающей при возбуждении молекул импульсом CO_2 -лазера, были выполнены в работах [143–145]. Однако эти эксперименты проводились при сравнительно высоких давлениях газа (десятки Торр). Важный шаг был сделан при переходе в область низких давлений газа. В экспериментах с молекулой SiF_4 [62, 146] (при давлении газа $p \leq 2$ Торр) и в последующем в экспериментах с молекулой BCl_3 [63] (при $p \geq 0,03$ Торр) была обнаружена бесстолкновительная диссоциация молекул (рис. 5а–в), а также показана изотопическая селективность процесса диссоциации (рис. 5г, д) [64]. Тем самым была продемонстрирована возможность чисто радиационной бесстолкновительной диссоциации изолированной молекулы интенсивным ИК-лазерным излучением.

В начале 1970-х годов все эти направления интенсивно исследовались в Институте спектроскопии АН СССР под руководством В.С. Летохова. Здесь были выполнены первые эксперименты по детектированию селективной лазерной фотоионизации атомов рубидия [147]. После проведения экспериментов по разделению изотопов азота и наблюдению изотопно-селективной диссоциации молекул BCl_3 были выполнены эксперименты по лазерному разделению изотопов серы [65] и осмия [60] методом ИК-многофотонной диссоциации молекул SF_6 и OsO_4 . Результаты этих исследований чётко продемонстрировали большие возможности лазеров для разделения изотопов различных элементов, а также явились важным стимулирующим фактором для инициирования и развития во многих странах проектов по ЛРИ урана (см. обзоры [34, 78, 79] и приведённые в них ссылки). Полученные в Институте спектроскопии результаты по ЛРИ серы с использованием молекул SF_6 вскоре были воспроизведены в Лос-Аламосской научной лаборатории [148, 149]. С этого момента многие эксперименты по молекулярному лазерному разделению изотопов получили вполне определённую направленность — они были нацелены главным образом на исследование возмож-

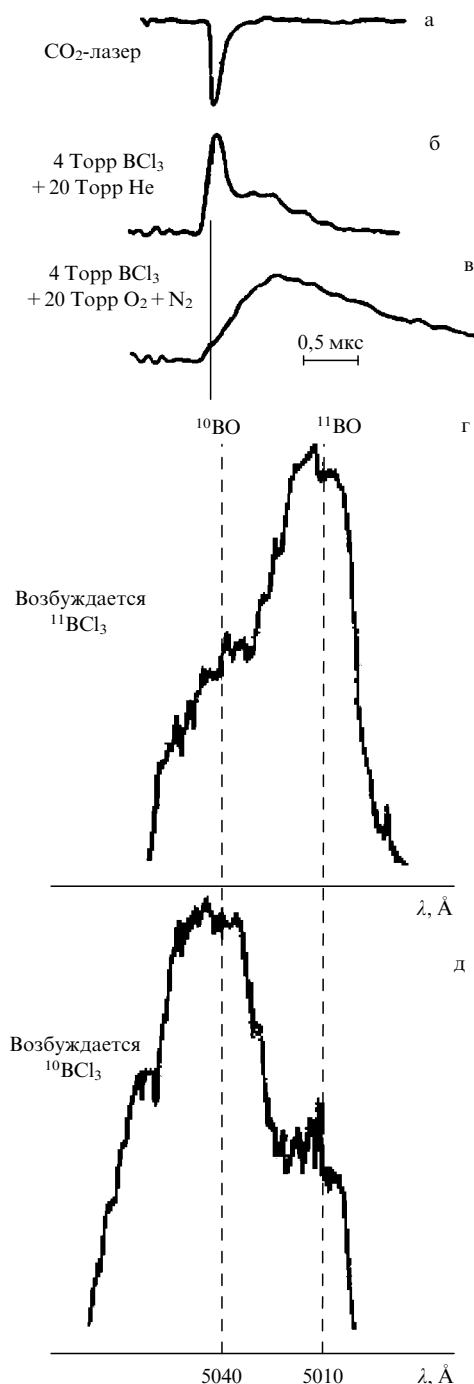


Рис. 5. Индуцированная CO_2 -лазером люминесценция в чистом газе BCl_3 и в BCl_3 в смеси с $\text{O}_2 + \text{N}_2$. (а) Возбуждающий импульс CO_2 -лазера. (б) Импульс свечения в BCl_3 . (в) Импульс свечения BO . Спектры испускания ^{10}BO и ^{11}BO на переходе $(0,2) \ ^2\Pi_{1/2} \rightarrow \ ^2\Sigma$ при возбуждении $^{11}\text{BCl}_3$ (г) и $^{10}\text{BCl}_3$ (д) [64].

ности применения лазерных методов для разделения изотопов урана с использованием молекул UF_6 (см. обзоры [34, 35, 78, 79] и приведённые в них ссылки).

Что касается лазерного разделения изотопов бора, то в большом числе последующих работ был выполнен целый комплекс исследований процесса изотопно-селективной лазерной ИК-многофотонной диссоциации молекул BCl_3 и молекул $\text{HClC}=\text{CHBCl}_2$, в том числе выполненных недавно. Полученные результаты рассмотрены в нижеследующих разделах.

7. Результаты исследований по разделению изотопов бора с использованием молекул BCl_3

7.1. Первые эксперименты:

демонстрация и подтверждение селективности ИК-многофотонной диссоциации BCl_3

7.1.1. Демонстрация селективности диссоциации BCl_3 . В первых экспериментах [64], в которых была показана изотопическая селективность при лазерной ИК-многофотонной диссоциации BCl_3 , возбуждение молекул производилось импульсным CO_2 -лазером с энергией в импульсе до 0,5 Дж и длительностью импульса 100 нс. С помощью короткофокусной линзы ($f = 5$ см) лазерное излучение фокусировалось в кювету с газом. Индуцированное лазером излучение люминесценции проектировалось через боковое окно кюветы на входную щель монохроматора МДР-2, с помощью которого осуществлялась запись спектров испускания радикалов и молекул, возникающих в результате диссоциации BCl_3 и последующих химических реакций. Полученные спектры использовались для идентификации продуктов химических реакций.

Эксперимент проводился с естественной смесью изотопов $^{10}\text{BCl}_3$ и $^{11}\text{BCl}_3$ (с отношением содержаний $^{10}\text{BCl}_3 : ^{11}\text{BCl}_3 = 1:4,32$). Спектр мгновенной фазы люминесценции в чистом газе BCl_3 лежит в видимой области спектра, простирается вплоть до 4400 Å и с точностью до 15 Å является сплошным. При добавлении к BCl_3 смеси газов $\text{O}_2 + \text{N}_2$ (в соотношении $\text{O}_2 : \text{N}_2 = 1:4$) в спектре люминесценции возникала интенсивная система полос, которая была идентифицирована как α -полоса радикала BO [150]. Кроме того, происходило резкое изменение формы импульса люминесценции (рис. 5в). Передний фронт импульса люминесценции во втором случае соответствует скорости образования BO . В экспериментах CO_2 -лазер настраивался на полосу поглощения колебания ν_3 либо молекул $^{11}\text{BCl}_3$, либо $^{10}\text{BCl}_3$.

Для определения селективности бесстолкновительной диссоциации трихлорида бора и последующей реакции продуктов диссоциации с кислородом использовался сдвиг в спектре ^{10}BO и ^{11}BO . Изотопический сдвиг между R-ветвями перехода $(0,2)^2\pi_{1/2} \rightarrow ^2\Sigma$ радикалов ^{10}BO и ^{11}BO достигает 30 Å [150]. В эксперименте анализировался именно этот участок спектра в двух случаях: при возбуждении молекул $^{11}\text{BCl}_3$ (на частоте 938,7 см^{-1} , линия 10P(26) лазера) и при возбуждении молекул $^{10}\text{BCl}_3$ (на частоте 978,5 см^{-1} , линия 10R(24) лазера). Причём система регистрации выделяла для измерения спектра из импульса свечения BO временной интервал 150 нс, соответствующий мгновенной фазе люминесценции в чистом газе BCl_3 (рис. 5в). Спектры люминесценции радикалов BO в этих двух случаях показаны на рис. 5г, д. Спектральное разрешение было не хуже 8 Å. Видно, что при возбуждении $^{11}\text{BCl}_3$ в основном образуется радикал ^{11}BO , а при возбуждении $^{10}\text{BCl}_3$ — радикал ^{10}BO . Таким образом, было установлено, что бесстолкновительная диссоциации молекул в мощном резонансном ИК-поле является изотопно-селективным процессом (по крайней мере, в случае молекул BCl_3 , характеризующихся большим ($\approx 39,5 \text{ см}^{-1}$ [116]) изотопическим сдвигом в полосах ИК-поглощения).

7.1.2. Подтверждение селективности диссоциации BCl_3 . Практически сразу после установления изотопической селективности процесса диссоциации BCl_3 начались активные исследования, направленные на более подробное изучение этого явления и подтверждение изотопической селективности. Были проведены эксперименты по выяснению кинетики люминесценции, возникающей при лазерном ИК-многофотонном возбуждении и диссоциации молекул BCl_3 [151–153], а также эксперименты по выяснению зависимости селективности процесса от условий возбуждения, типа акцепторов радикалов и буферных газов, влияния индуцированных лазером химических реакций [108, 109]. Так, в работах [151, 152] была детально изучена диссоциация молекул BCl_3 и формирование возбуждённых радикалов на основе детектирования кинетики видимой люминесценции, возникающей при возбуждении молекул BCl_3 в смеси с буферными или акцепторными газами интенсивным ($10^7 - 10^9 \text{ Вт см}^{-2}$) излучением CO_2 -лазера.

Установлено [151], что при сравнительно высоких интенсивностях лазерного излучения ($\approx 10^9 \text{ Вт см}^{-2}$) люминесценция индуцируется без временной задержки относительно импульса излучения лазера вплоть до очень низких давлений ($p < 0,1$ Торр). Существуют две стадии люминесценции: "мгновенная", связанная с диссоциацией молекул в сильном поле, и "задержанная", связанная со столкновениями возбуждённых молекул и наблюдаемая при меньших интенсивностях ($10^7 - 10^8 \text{ Вт см}^{-2}$) возбуждающего излучения. Показано, что диссоциацию молекул BCl_3 в интенсивном поле можно использовать для инициирования изотопно-селективной химической реакции между продуктами диссоциации BCl_3 и кислородом, приводящей к получению обогащённого продукта с коэффициентом обогащения около 10 по изотопу ^{10}B . Установлено, что "мгновенная" стадия люминесценции имеет чисто радиационный характер и не связана со столкновениями молекул.

В работе [152] изучена кинетика формирования электронно-возбуждённых радикалов BO^* и BCl^* в интенсивном ($\approx 10^9 \text{ Вт см}^{-2}$) поле CO_2 -лазера. Оценена константа скорости формирования BO^* в реакции между фрагментами диссоциации молекул BCl_3 с кислородом: $K = (8 \pm 4) \times 10^5 \text{ с}^{-1} \text{ Торр}^{-1}$. Результаты работы [152] показывают большие потенциальные возможности фотоллиза молекул в интенсивном ИК-поле как нового метода получения больших концентраций радикалов при давлениях газа вплоть до $\approx 0,03$ Торр. В свою очередь это открывает способ изучения высокоскоростных радикальных реакций, что и было продемонстрировано авторами в самой работе [152].

Видимая люминесценция, возникающая при облучении смеси молекул $\text{BCl}_3 + \text{H}_2\text{S}$ интенсивным 10,6-мкм излучением CO_2 -лазера, исследовалась в работе [153]. Установлено, что спектр излучения содержит структуру молекулярных связей, наложенных на континуум. Показано, что интенсивность видимой люминесценции сильно зависит от мощности возбуждающего лазерного излучения и содержит компоненту, которая возникает быстрее времени столкновения частиц. Обсуждается возможность применения наблюдаемого эффекта для разделения изотопов.

В работе [154] наблюдалось фотохимическое обогащение изотопов бора при облучении смеси молекул $\text{BCl}_3 + \text{H}_2\text{S}$ (D_2S) мощным излучением импульсного

CO₂-лазера (с энергией в импульсе 0,1 Дж при длительности импульса 300 нс). Исследуемые смеси содержали 2 Торр BCl₃ и 2–40 Торр H₂S (D₂S). При облучении смеси BCl₃ + H₂S на частоте 947,7 см⁻¹ (линия генерации лазера 10P(16)), резонансной с полосой поглощения молекул ¹¹BCl₃, наблюдалось увеличение концентрации молекул ¹⁰BCl₃ в смеси до 29,2 % (природная концентрация ¹⁰BCl₃ — 19,5 %). А в случае облучения смеси на частоте 982,1 см⁻¹ (линия генерации лазера 10R(30)), резонансной с полосой поглощения молекул ¹⁰BCl₃, концентрация молекул ¹⁰BCl₃ в смеси уменьшалась до 14,4 %. Зарегистрированы основные продукты индуцированных лазером фотохимических реакций — HSBCl₂ и DSBCl₂. Таким образом, в работе [154] установлен изотопически-селективный характер протекания исследуемой фотохимической реакции.

В работе [155] были выполнены исследования, подобные описанным в работе [154]. В [155] авторы изучали индуцированный мощным излучением CO₂-лазера синтез молекул BNCl₂ и HCl в результате облучения смеси молекул BCl₃ + H₂ при соотношении давлений 1:1 и суммарном давлении 80 Торр. Установлено, что единственными продуктами реакции возбуждённых молекул BCl₃ с H₂ являются BNCl₂ (дихлорборан) и HCl, а квантовая эффективность реакции составляет примерно 122 лазерных фотона на получение одной молекулы BNCl₂. По мнению авторов, поскольку эндотермическая реакция атомов водорода с молекулами BCl₃ имеет небольшую (≈ 0,08 эВ) энергию активации, она может протекать с колебательно-возбуждёнными молекулами и приводить к цепным реакциям.

Подробное исследование селективной лазерной ИК-многофотонной диссоциации молекул BCl₃ было выполнено в работах [108, 109]. Для возбуждения молекул использовался мощный CO₂-лазер с энергией в импульсе ≈ 2 Дж, длительностью импульса 90 нс и частотой повторения импульсов 1,6 Гц. Излучение лазера фокусировалось в кювету с газом линзой с фокусным расстоянием $f = 120$ мм. Размер пятна в фокусе линзы был 2 × 1,5 мм, что обеспечивало в фокальной области плотность мощности ~ 10⁹ Вт см⁻². Длина кюветы составляла 120 мм, диаметр 20 мм, окна изготовлены из NaCl. Выработка BCl₃ в результате облучения газа определялась по спектрам ИК-поглощения молекул в кювете, регистрируемым до и после их облучения на инфракрасном спектрофотометре ИКС-24.

В экспериментах исследовалась изотопно-селективная диссоциация молекул BCl₃ с естественным содержанием изотопов бора с разными акцепторами радикалов: O₂, HBr, C₂D₂, NO, H₂ (табл. 2 и 3).

Диссоциация молекул проводилась при возбуждении как молекул ¹⁰BCl₃, так и молекул ¹¹BCl₃. Была чётко продемонстрирована изотопическая селективность процесса возбуждения и диссоциации молекул (рис. 6а–в).

Были изучены зависимости коэффициентов обогащения от давления BCl₃ и давления акцептора радикалов. Определена эффективность переработки — до 25 % возбуждаемых лазером молекул ¹¹BCl₃ в реагирующем объёме за один импульс. Показано, что в случае использования в качестве акцептора радикалов кислорода конечным продуктом диссоциации молекул BCl₃ и последующих химических реакций является твёрдое соединение B₂O₃ (рис. 6г), которое в виде плёнки осаждается на стенках и окнах кюветы.

Таблица 2. Количество выработанных изотопологов BCl₃ при облучении ¹⁰BCl₃ с разными акцепторами. Молекулы возбуждались на частоте 982,1 см⁻¹ (линия 10R(30) лазера). Давление BCl₃ 0,88 Торр, давление акцептора 2,3 Торр, время облучения 30 мин [108]

Акцептор	Количество ¹¹ BCl ₃ , Торр	Количество ¹⁰ BCl ₃ , Торр
O ₂	0,27	0,13
C ₂ D ₂	0,25	0,11
HBr	0,16	0,09
NO	0,18	0,06
H ₂	0,19	0,05

Таблица 3. Значения селективности $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$ при облучении BCl₃ с различными акцепторами. Молекулы возбуждались на частоте 982,1 см⁻¹ (линия 10R(30) лазера). Давление BCl₃ 0,88 Торр, давление акцептора 2,3 Торр, время облучения 30 мин [108]

Акцептор	Селективность $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$
HBr	2,4
O ₂	2,0
C ₂ D ₂	1,8
NO	1,45
H ₂	1,2

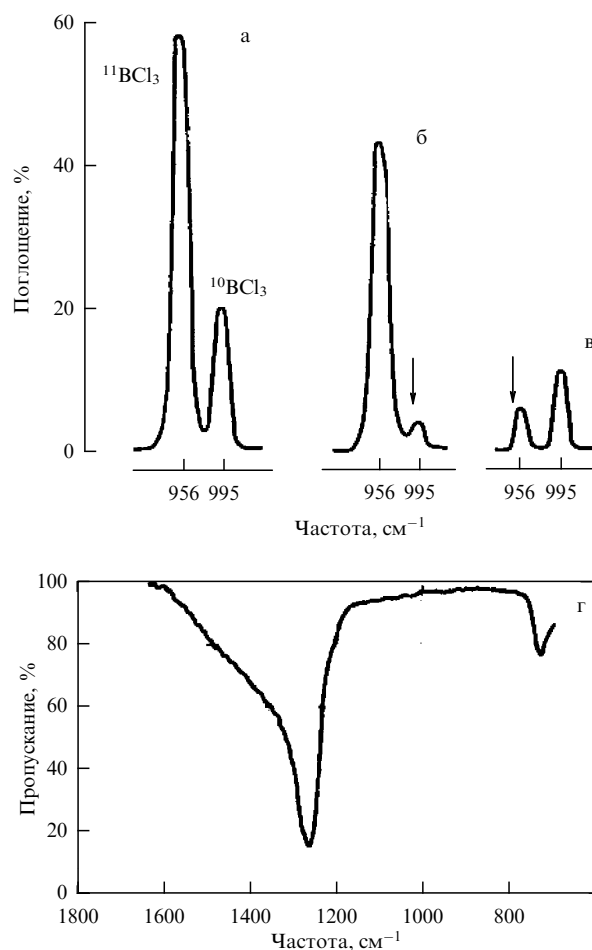


Рис. 6. Спектр поглощения BCl₃ до облучения (а) и после облучения при возбуждении ¹⁰BCl₃ (б) и ¹¹BCl₃ (в). Давление BCl₃ 0,44 Торр, воздуха — 11 Торр. Стрелками отмечена частота возбуждения. Время облучения 30 мин. (г) Спектр плёнки ¹¹B₂O₃, полученной при возбуждении молекул ¹¹BCl₃. Молекулы BCl₃ облучались в течение 3 ч [108].

7.1.3. Последующие исследования. В последующих работах [5, 156–161] исследовались основные параметры изотопно-селективной лазерной ИК-многофотонной диссоциации молекул BCl_3 и их зависимости от параметров возбуждающего лазерного излучения [156–158] и параметров облучаемого газа [158–161], от давления собственного газа BCl_3 и давления и типа акцепторов радикалов [158–160]. Были выполнены эксперименты по изотопно-селективной диссоциации ван-дер-ваальсовых кластеров Ar-BCl_3 [162], по ИК МФД молекул BCl_3 в смеси с водородом с использованием катализаторов [163, 164], с применением для МФД молекул BCl_3 лазера на свободных электронах [165]. Проведены эксперименты по лазерному разделению изотопов бора методом ИК МФД молекул с использованием комплекса $\text{BCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{SH}$ [166]. Выполнены эксперименты по двухчастотной лазерной ИК МФД молекул BCl_3 [167, 168]. Были синтезированы молекулы 2-хлорэтилдихлорборана [110] и проведены эксперименты по изотопно-селективной ИК МФД молекул 2-хлорэтилдихлорборана [110, 169–172]. Предложены схемы и выполнены расчёты по обогащению изотопов бора с использованием низкоэнергетического метода подавления (замедления) конденсации молекул BCl_3 в смеси с газами-носителями [3, 4, 6–9, 96–99]. В недавних работах выполнено довольно подробное исследование изотопно-селективной лазерной ИК МФД молекул BCl_3 в смеси с оптически активным сенсibilизатором и акцептором радикалов SF_6 [1, 2], а также изотопно-селективной ИК МФД молекул 2-хлорэтилдихлорборана [10, 11]. Детальному рассмотрению полученных в указанных работах результатов исследований посвящены разделы 7.2–10.

7.2. Спектральные и энергетические характеристики изотопно-селективной ИК-многофотонной диссоциации молекул BCl_3

Фундаментальными параметрами процесса лазерного разделения изотопов являются выходы и селективности диссоциации исследуемых изотопологов. Поэтому первостепенное значение имеет измерение этих параметров в конкретных условиях эксперимента и изучение их зависимости от параметров возбуждающего лазерного излучения (частоты, плотности энергии, длительности и числа возбуждающих импульсов) и параметров облучаемого газа (давления, температуры, наличия акцепторов и/или буферных газов). Именно такие исследования, выполненные с молекулами BCl_3 , мы рассмотрим в данном разделе.

Подробные измерения зависимостей выходов и селективностей диссоциации молекул $^{10}\text{BCl}_3$ и $^{11}\text{BCl}_3$ от частоты и плотности энергии возбуждающего импульса были выполнены в работах [156, 157]. Выходы и селективности диссоциации молекул определялись с использованием соотношений (3) и (4). Эксперименты выполнялись со сфокусированными лазерными пучками. Поэтому измерялись интегральные по объёму кюветы выходы диссоциации молекул, и в большинстве случаев они приведены в относительных единицах. В работе [156] импульс излучения лазера фокусировался линзой с фокусным расстоянием $f = 20$ см в кювету, содержащую 0,25 Торр BCl_3 и 4 Торр осушенного воздуха. Диаметр пятна лазерного пучка в фокусе линзы составлял 0,8 мм. При длительности лазерного импульса 85 нс плотность

мощности в фокусе линзы была около 8×10^8 Вт см^{-2} . Длительность процесса облучения подбиралась так, чтобы количество выработанного газа не превышало 20 %.

Полученная в работе [156] зависимость выхода диссоциации β_{11} молекул $^{11}\text{BCl}_3$ от частоты возбуждающего излучения показана на рис. 7а. Там же изображён спектр линейного поглощения естественной смеси изотопологов $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$. Приведённый рисунок демонстрирует резонансный характер диссоциации молекул. Отчётливо видно, что спектральная зависимость выхода диссоциации $\beta_{11}(\nu)$ сдвинута относительно спектра линейного поглощения молекул $^{11}\text{BCl}_3$ в длинноволновую сторону, что объясняется ангармонизмом колебаний молекул [72]. Величина сдвига по положению максимумов этих кривых составляет около 17 см^{-1} . Измеренный сдвиг максимума кривой выхода диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ относительно максимума спектра линейного поглощения значительно превышает величину сдвига уровней моды ν_3 из-за ангармонизма колебаний ($\Delta\nu_{\text{anh}} = 3,3 \text{ см}^{-1}$ [131, 173]). Этот факт характеризует процесс бесстолкновительного возбуждения высоких колебательных состояний молекул (в результате чего имеет место "эффект накопления ангармонического сдвига уровней") и является общим свойством при возбуждении и диссоциации молекул в сильном ИК-лазерном поле [72].

На рисунке 7б представлена зависимость селективности диссоциации молекул BCl_3 от частоты возбуждающего излучения. Видно, что селективность отсутствует (равна примерно единице) в области частот около 956 см^{-1} . В области более низких частот преимущественно диссоциируют молекулы $^{11}\text{BCl}_3$, а в области более высоких частот — $^{10}\text{BCl}_3$. Более высокая селективность ($\beta_{10} \approx 4$) наблюдается при возбуждении молекул $^{10}\text{BCl}_3$. Это связано с тем, что за время возбуждающего импульса часть возбуждённых молекул успевает испытать столкновения с невозбуждёнными молекулами, которые приводят, за счёт процесса колебательно-колебательного ($V-V$) обмена энергией, к возбуждению и диссоциации первоначально не облучаемых лазером молекул. Вероятность такого процесса при возбуждении тяжёлого изотополога ($^{11}\text{BCl}_3$) больше из-за его большей концентрации, чем при возбуждении лёгкого изотополога ($^{10}\text{BCl}_3$).

В случае использования для диссоциации молекул сфокусированных лазерных пучков практически невозможно получить зависимости выходов и селективности диссоциации BCl_3 от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения. Такие данные представлены в разделе 8, в котором приведены результаты экспериментов по диссоциации молекул BCl_3 несфокусированным лазерным пучком с использованием сенсibilизатора и акцептора радикалов SF_6 . В рассматриваемой работе [156] с использованием несфокусированной геометрии лазерного пучка была измерена зависимость поглощённой молекулами BCl_3 энергии от давления собственного газа при интенсивности лазерного излучения 10^6 Вт см^{-2} (рис. 7в). Измерения проводились на частоте излучения $979,7 \text{ см}^{-1}$ (линия генерации 10R(26) лазера) с использованием кюветы длиной 50 см. Диаметр лазерного пучка составлял 13 мм. Давление BCl_3 менялось от 0,3 до 1,6 Торр. Полученная зависимость близка к линейной. Это означает, что число поглощённых фотонов в расчёте

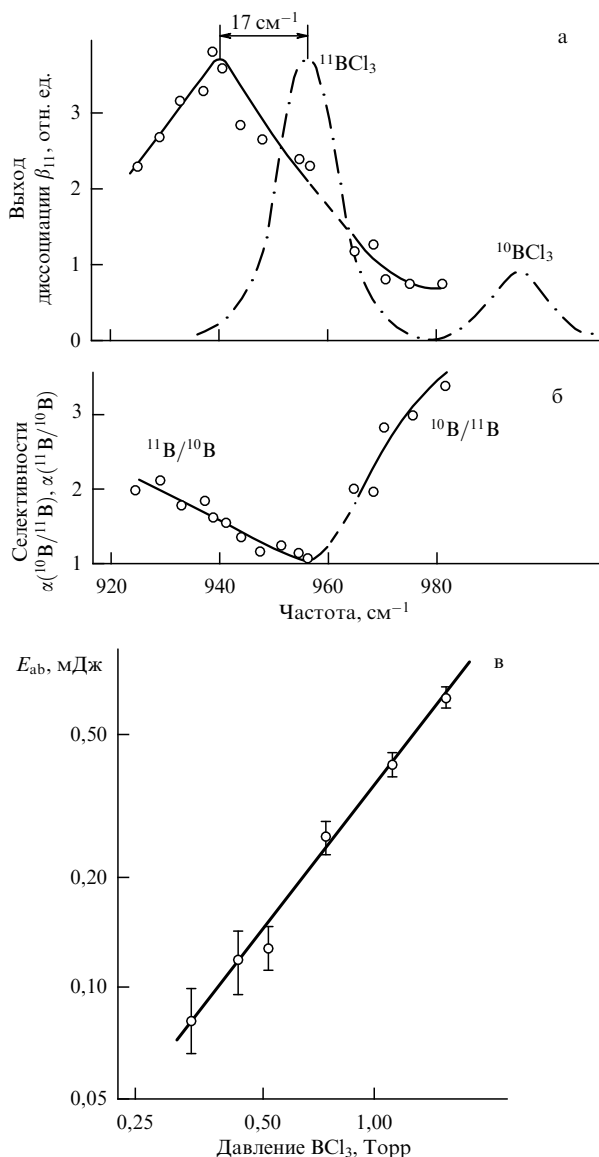


Рис. 7. Частотные зависимости выхода (а) и селективности (б) диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ при плотности мощности $8 \times 10^8\text{ Вт см}^{-2}$. Штриховой линией показан линейный спектр поглощения молекул BCl_3 . (в) Зависимость удельной энергии, поглощённой молекулами BCl_3 из несфокусированного пучка CO_2 -лазера, от давления газа. Плотность мощности лазерного излучения 10^6 Вт см^{-2} [156].

на одну молекулу практически не зависит в данном диапазоне от давления и составляет при указанной плотности мощности $\approx 0,45$ фотон мол^{-1} . Полученный результат подтверждает, что в условиях эксперимента молекулы приобретают энергию бесстолкновительным образом.

Более детальные исследования спектральных и энергетических характеристик выхода и селективности диссоциации молекул BCl_3 были выполнены в работе [157]. Частотные зависимости этих параметров были измерены в широком диапазоне при возбуждении как молекул $^{10}\text{BCl}_3$, так и молекул $^{11}\text{BCl}_3$ с использованием линий Р- и R-ветвей 10,6 мкм полосы генерации CO_2 -лазера. Импульс лазера состоял из пика длительностью на полувысоте около 85 нс и хвостовой части длительностью $\approx 2\text{ мкс}$, в которой содержалась примерно половина энергии импульса. В экспериментах использовалась

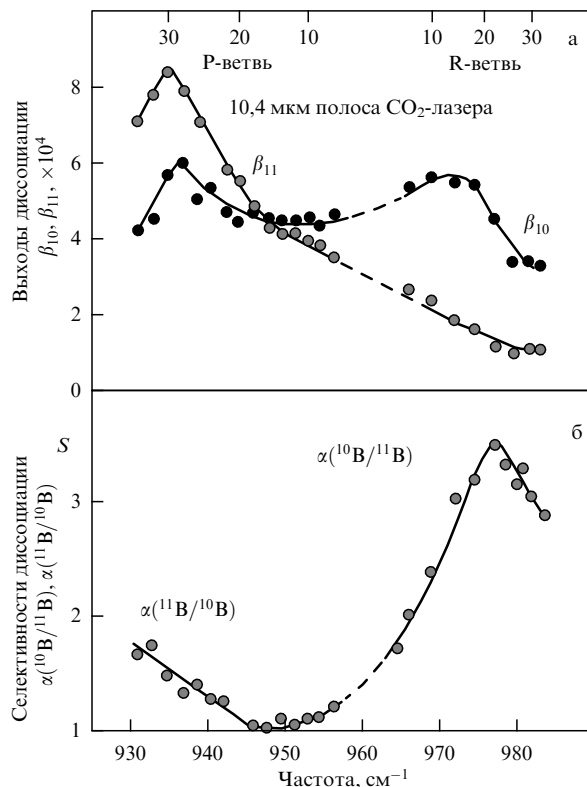


Рис. 8. Зависимости выходов (а) и селективностей (б) диссоциации молекул $^{10}\text{BCl}_3$ и $^{11}\text{BCl}_3$ от частоты возбуждающего лазерного излучения. Давление BCl_3 0,5 Торр, давление осушенного воздуха 5,5 Торр. Энергия возбуждающего импульса 1 Дж [157].

стеклянная кювета длиной 16 см и диаметром 1,6 см с окнами из KCl . Лазерный пучок фокусировался в кювету линзой из NaCl с фокусным расстоянием $f = 20\text{ см}$. Облучалась смесь молекул BCl_3 (8,3 %) и осушенного воздуха (91,7 %) при суммарном давлении 6 Торр.

На рисунке 8а, б приведены зависимости выходов и селективностей диссоциации молекул $^{10}\text{BCl}_3$ и $^{11}\text{BCl}_3$ от частоты возбуждающего лазерного излучения при энергии в импульсе 1 Дж. Отметим, что выходы диссоциации (величины, интегрированные по всему объёму кюветы) приведены в абсолютных единицах. Видно, что при использованной энергии возбуждения выходы диссоциации небольшие. Кривые выходов диссоциации β_{10} и β_{11} смещены относительно полос ИК-поглощения соответственно молекул $^{10}\text{BCl}_3$ и $^{11}\text{BCl}_3$ примерно на 23 и 20 см^{-1} . Максимумы кривых β_{10} и β_{11} наблюдаются на частотах примерно 972 и 935 см^{-1} . Селективность диссоциации равна единице в точке пересечения кривых выходов диссоциации β_{10} и β_{11} на частоте около 947 см^{-1} . Селективность $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$ более резко зависит от частоты, чем $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$, и имеет максимум в области 977,2 см^{-1} (линия генерации 10R(22) лазера). Максимальное значение полученной селективности $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B}) \approx 3,6$.

На рисунке 9а показаны найденные в работе [157] зависимости выходов диссоциации β_{10} и β_{11} , а также селективности диссоциации $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$ от энергии возбуждающего излучения в диапазоне от 0,2 до 1,4 Дж при облучении молекул на частоте 979,7 см^{-1} (линия генерации 10R(26) лазера). Видно, что в области энергий E примерно до 1 Дж выход диссоциации резонансно возбуждаемых молекул $^{10}\text{BCl}_3$ довольно хорошо описывается

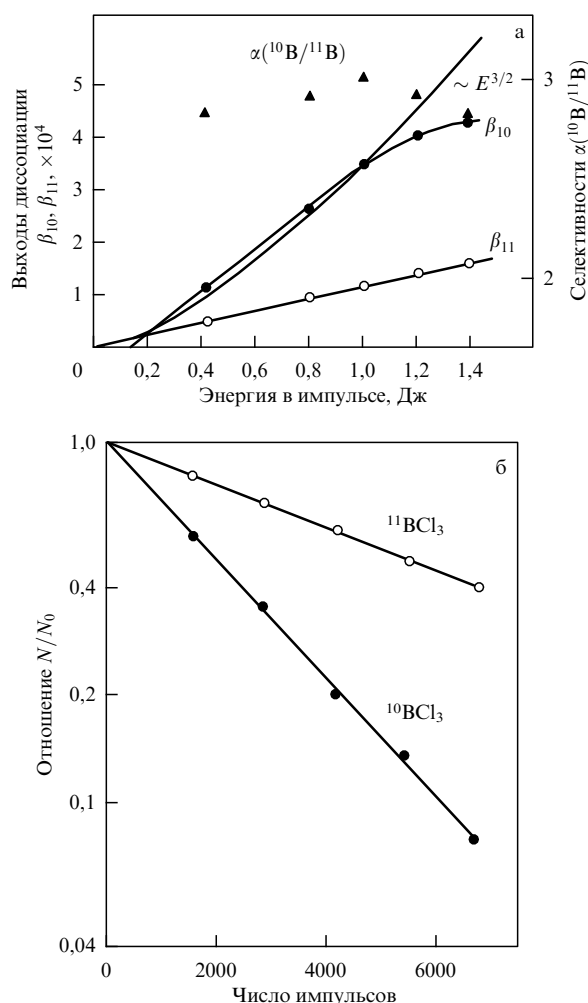


Рис. 9. (а) Зависимости выходов диссоциации β_{10} и β_{11} , а также селективности диссоциации $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$ от энергии возбуждающего излучения на частоте $979,7 \text{ см}^{-1}$ (линия генерации 10R(26) лазера). (б) Зависимости изменения концентраций молекул $^{10}\text{BCl}_3$ и $^{11}\text{BCl}_3$ от числа импульсов облучения на частоте $974,6 \text{ см}^{-1}$ (линия генерации 10R(18) лазера) при энергии в импульсе 1 Дж. Давление BCl_3 0,5 Торр, давление осушенного воздуха 5,5 Торр [157].

зависимостью $\beta_{10} \sim E^{3/2}$, что характерно при использовании фокусированного лазерного пучка [72]. При энергии возбуждения $E > 1$ Дж зависимость $\beta_{10}(E)$ показывает тенденцию к насыщению, в то время как выход диссоциации β_{11} продолжает возрастать линейно с энергией. Это приводит к уменьшению селективности диссоциации $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$ с увеличением энергии возбуждения в области $E > 1$ Дж. Следует отметить, что в случае использования для фокусировки лазерного пучка линзы с фокусным расстоянием $f = 20$ см плотность энергии в фокусе линзы примерно на два порядка превышает численное значение энергии в импульсе. Зависимость выхода диссоциации от энергии $\beta_{10}(E)$ пересекает ось абсцисс в области 0,15 Дж. Поэтому на основе этих данных можно полагать, что порог диссоциации молекул BCl_3 составляет около 15 Дж см^{-2} .

Важный результат, полученный в работе [157], — это зависимости изменения концентраций молекул $^{10}\text{BCl}_3$ и $^{11}\text{BCl}_3$ от числа импульсов облучения. На рисунке 9б приведены такие зависимости в случае облучения молекул на частоте $974,6 \text{ см}^{-1}$ (линия генерации лазера

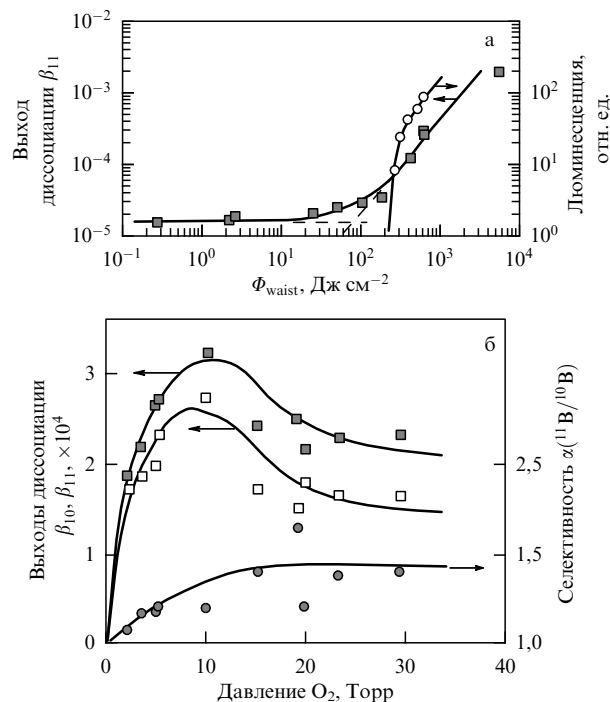


Рис. 10. (а) Зависимости выхода диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ (■) и интенсивности видимой люминесценции (○), возникающей при облучении молекул, от плотности энергии возбуждающего излучения в фокусе линзы. (б) Зависимости выходов β_{10} (□) и β_{11} (■) и селективности диссоциации $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ (●) молекул $^{10}\text{BCl}_3$ и $^{11}\text{BCl}_3$ от давления кислорода в случае облучения BCl_3 природного изотопического состава. В обоих случаях давление BCl_3 равно 1 Торр [158].

10R(18)) при энергии в импульсе 1 Дж. Значения наклонов полученных зависимостей представляют собой скорости диссоциации β_{10} и β_{11} молекул $^{10}\text{BCl}_3$ и $^{11}\text{BCl}_3$ на данной частоте. Таким образом, приведённые результаты показывают, что в процессе облучения BCl_3 выходы диссоциации практически не изменяются с изменением числа импульсов облучения. Селективность диссоциации (отношение наклонов двух зависимостей) также практически не зависит от числа импульсов облучения вплоть до значительной ($\geq 92\%$) выработки газа. Этот результат имеет большое значение в плане практической реализации лазерного метода разделения изотопов бора.

Подробные исследования параметров изотопно-селективной ИК-многофотонной диссоциации молекул BCl_3 были выполнены в работе [158]. В ней изучена селективная диссоциация отдельно изотопологов $^{10}\text{BCl}_3$ и $^{11}\text{BCl}_3$, а также BCl_3 природного изотопного состава в смеси с кислородом при взаимодействии с излучением импульсного CO_2 -лазера. Облучение молекул проводилось сфокусированным ($f = 7,5$ см либо $f = 128$ см) лазерным пучком на частоте $944,2 \text{ см}^{-1}$ (линия генерации лазера 10P(20)), резонансной с полосой поглощения молекул $^{11}\text{BCl}_3$. Энергия лазера составляла около 0,5 Дж в импульсе. Получены зависимости выхода диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и интенсивности видимой люминесценции, возникающей при облучении молекул, от плотности энергии возбуждающего излучения в фокусе линзы (рис. 10а). Измерены зависимости выходов β_{10} и β_{11} и селективности диссоциации $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ молекул $^{10}\text{BCl}_3$ и

$^{11}\text{BCl}_3$ от давления кислорода в случае облучения BCl_3 природного изотопического состава (рис. 10б). Приведённые на рис. 10а зависимости показывают, что видимая люминесценция начинает наблюдаться только тогда, когда начинается диссоциация молекул, т.е. когда кислород взаимодействует с продуктами диссоциации молекул. Выходы диссоциации молекул в смеси с природным содержанием изотопологов (рис. 10б) вначале растут с увеличением давления кислорода как акцептора радикалов в области примерно до 10–12 Торр и уменьшаются при дальнейшем увеличении давления кислорода, что связано с дезактивацией возбуждённых молекул в результате увеличения скорости колебательно-поступательной релаксации с молекулами кислорода.

Установлено [158], что отношение выходов диссоциации, полученных отдельно с молекулами $^{10}\text{BCl}_3$ (с содержанием 98 %) и молекулами $^{11}\text{BCl}_3$ (97 %) при одинаковых экспериментальных условиях, составляет $4,7 \pm 1,3$, в то время как то же самое отношение, полученное с молекулами BCl_3 природного изотопического состава, равно 1,3. По мнению авторов, причина столь резкого отличия указанного отношения в этих двух случаях связана с тем, что при облучении естественной смеси изотопологов имеет место эффективный колебательно-колебательный (V–V) обмен энергией между высоковозбуждёнными молекулами $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$, который приводит к существенному уменьшению селективности процесса диссоциации молекул.

Измерения выходов и селективности ИК МФД молекул BCl_3 были проведены также в работах [5, 159]. В [159] исследовалась изотопно-селективная диссоциация молекул $^{10}\text{BCl}_3$ и $^{11}\text{BCl}_3$ CO_2 -лазером при низкой температуре облучаемого газа. Наблюдались более высокие коэффициенты обогащения, чем в случае облучения молекул при комнатной температуре, однако конкретные значения параметров в работе не приведены. В работе [5] в процессе облучения молекул BCl_3 в смеси с акцептором кислородом на линии генерации 10P(20) CO_2 -лазера (на частоте $944,2 \text{ см}^{-1}$) наблюдалось обогащение остаточного после облучения газа изотопом ^{10}B . Коэффициент обогащения в остаточном газе BCl_3 составил $K_{\text{enr}}^{\text{res}} \approx 1,17$. Следует отметить, что основной причиной наблюждённых в работах [5, 159] небольших селективностей диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ является то, что в этих работах молекулы облучались на частотах, вблизи которых селективность диссоциации $^{11}\text{BCl}_3$ минимальна (рис. 7б и 8б).

7.3. Влияние акцепторов радикалов и буферных газов на селективность и выход диссоциации BCl_3 . Идентификация конечных продуктов

7.3.1. Влияние собственного давления на селективность и выход диссоциации BCl_3 . Зависимости коэффициентов обогащения в остаточном после облучения газе BCl_3 , а также в образующихся продуктах от давления собственного и акцепторного газов исследовались уже в первых работах по изотопно-селективной ИК МФД BCl_3 [108, 109] (рис. 11а, б).

В качестве акцептора радикалов в указанных работах использовался осушенный воздух. Подробное исследование зависимостей выходов и селективности диссоциации молекул $^{10}\text{BCl}_3$ и $^{11}\text{BCl}_3$ в естественной смеси изотопологов от собственного давления BCl_3 выполнено в

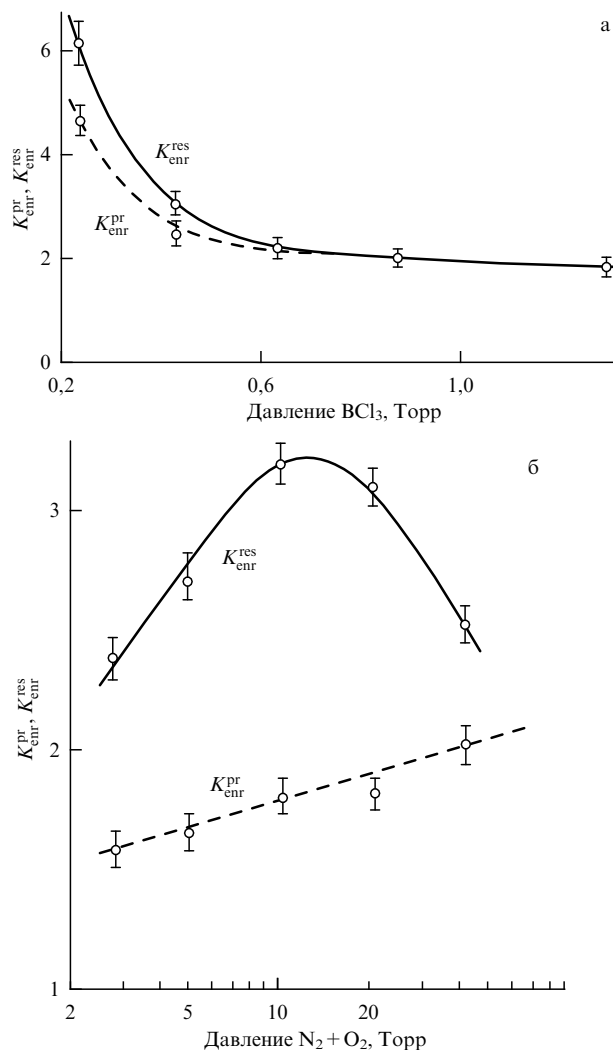


Рис. 11. (а) Зависимости коэффициентов обогащения в остаточном после облучения газе, а также в образующихся продуктах от давления BCl_3 . Давление акцептора (осушённого воздуха) 10 Торр. Время облучения 30 мин. (б) Зависимости коэффициентов обогащения в остаточном после облучения газе, а также в образующихся продуктах от давления осушенного воздуха. Давление BCl_3 составляет 1 Торр. Время облучения 1 ч [108].

работе [158] с использованием кислорода в качестве акцептора. Полученные результаты показаны соответственно на рис. 12а и б.

Давление акцептора O_2 в обоих случаях равно 5 Торр. На рисунке 12 видно, что с увеличением давления BCl_3 уменьшаются как выход диссоциации возбуждаемых лазером молекул $^{11}\text{BCl}_3$, так и селективность диссоциации. Уменьшение выхода диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ связано главным образом с колебательно-поступательной релаксацией возбуждённых молекул, а уменьшение селективности — с колебательно-колебательным V–V обменом энергией между изотопологами. Отметим, что выход диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ (рис. 12а) уменьшается при увеличении давления несколько медленнее, чем селективность диссоциации (рис. 12б). Постоянные времени для этих двух процессов (колебательно-поступательной и колебательно-колебательной релаксации энергии в BCl_3) составляют соответственно $\tau_{\text{V-T}} \approx 5,8 \text{ мкс Торр}$ [111] и $\tau_{\text{V-V}} \approx 0,5 \text{ мкс Торр}$ [111].

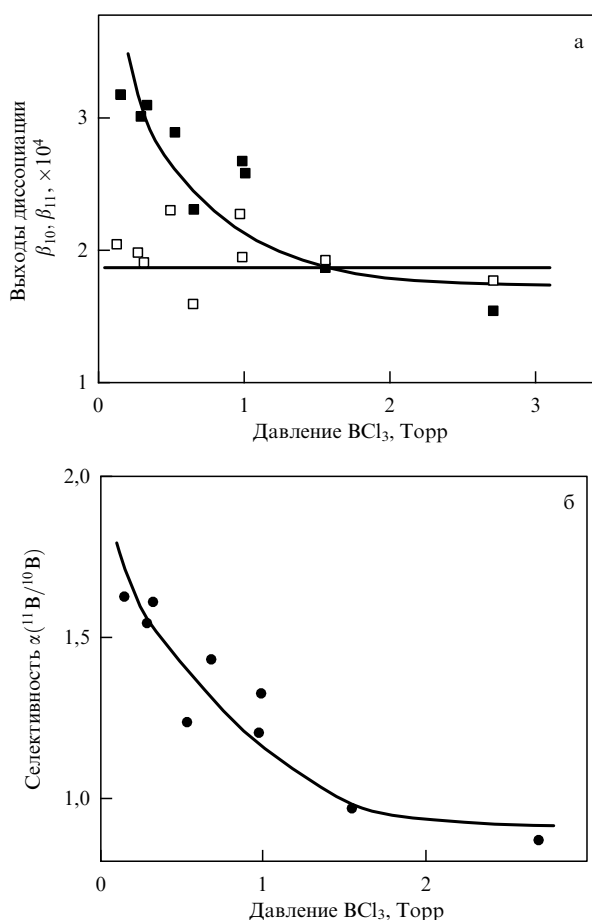


Рис. 12. Зависимости выходов диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ (■) и $^{10}\text{BCl}_3$ (□) (а) и селективности диссоциации $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ (●) (б) в естественной смеси изотопологов от собственного давления BCl_3 . Давление акцептора O_2 в обоих случаях равно 5 Торр [158].

7.3.2. Влияние акцепторных газов на селективность и выход диссоциации BCl_3 . Уже в первых работах по изотопно-селективной лазерной ИК МФД молекул BCl_3 было показано [108, 109], что имеет место ассоциация образующихся при диссоциации молекул радикалов с образованием исходного вещества. Поэтому для накопления эффекта диссоциации молекул и получения конечных продуктов необходимо использование акцепторов радикалов. В большинстве случаев желательно, чтобы конечные продукты, формирующиеся в результате диссоциации молекул и последующих химических реакций, были газообразными. Их легче детектировать, например, по спектрам ИК-поглощения, а также отделять от исходного вещества. Тип и давление используемого акцептора могут сильно влиять на эффективность процесса диссоциации молекул — на выходы и селективность диссоциации (см. табл. 2 и 3).

В первых работах [108, 109], а также в большом числе последующих работ [156–160] в качестве акцептора радикалов использовался кислород или содержащий кислород осушенный воздух. Конечными продуктами диссоциации молекул BCl_3 и последующих химических реакций при этом являются V_2O_3 и Cl_2 [108, 109]. Акцепторные газы выполняют также роль буферных газов, основное действие которых состоит в том, чтобы в экспериментах с небольшими давлениями BCl_3 , когда время вращательной релаксации молекул больше длительности

возбуждающего лазерного импульса, вовлечь в процесс взаимодействия с лазерным излучением больше молекул.

Влияние давления акцептора радикалов кислорода на селективность и выход диссоциации молекул BCl_3 с природным содержанием изотопологов исследовалось в работах [108, 109, 159]. Результаты приведены на рис. 106 и 116. Выходы диссоциации молекул BCl_3 вначале возрастают с увеличением давления кислорода как акцептора радикалов в области примерно до 10–15 Торр и уменьшаются при дальнейшем увеличении давления кислорода, что связано с дезактивацией возбуждённых молекул в результате увеличении их скорости колебательно-поступательной релаксации. Селективность диссоциации $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ молекул $^{11}\text{BCl}_3$ возрастает примерно от единицы до $\approx 1,4$ при давлениях кислорода до ≈ 15 Торр и выходит на плато, простирающееся до давления ≈ 30 Торр (рис. 106).

В плане изучения влияния акцепторов радикалов на эффективность лазерной ИК МФД молекул BCl_3 большой интерес представляет работа [160], в которой исследовалась кинетика реакции многофотонно возбуждённых молекул BCl_3 с молекулами H_2S . В указанной работе были выполнены два типа экспериментов: с использованием для возбуждения молекул параллельного лазерного пучка и сфокусированного пучка. В экспериментах первого типа было показано, что энергия активации реакции существенно меньше энергии связи в молекуле BCl_3 . В экспериментах второго типа обнаружено, что изотопическая селективность процесса диссоциации возрастает с увеличением энергии возбуждающего импульса. Эти результаты отличаются от типичных результатов по МФД молекул BCl_3 и демонстрируют свои собственные характеристики происходящих процессов. По мнению авторов, полученные результаты показывают, что в основе первичной реакции лежит механизм, который включает столкновения колебательно-возбуждённых молекул BCl_3 с акцептором H_2S и реакцию между ними.

7.3.3. Влияние катализаторов на селективность и выход диссоциации BCl_3 . В работах [163, 164] методом ИК МФД BCl_3 исследовалось фотохимическое разделение изотопов бора с использованием катализаторов. В [163] смесь молекул BCl_3 природного изотопического состава (при давлении 10 Торр) и молекул H_2 (при давлении 20 Торр) с добавкой катализатора — 1 г пыли Ti — облучалась излучением импульсного CO_2 -лазера на частоте $947,7 \text{ см}^{-1}$ (линия $10\text{P}(16)$ лазера), резонансной с полосой поглощения молекул $^{11}\text{BCl}_3$. В качестве реактора для облучения газа использовалась стеклянная кювета длиной 50 см и диаметром 2,5 см с окнами из КВг. Излучение лазера заводилось в кювету без фокусировки. Частота повторения импульсов лазера была 5 Гц, средняя мощность излучения составляла около 7 Вт. После 1,5 ч облучения было обнаружено 10 %-ное обогащение остаточного газа BCl_3 изотопом ^{10}B по отношению к изотопу ^{11}B , т.е. получен коэффициент обогащения $K_{\text{enr}}^{\text{res}}(^{10}\text{B}/^{11}\text{B}) \approx 1,1$. По мнению авторов, обнаруженный эффект можно объяснить двумя возможными механизмами: 1) металл действует как катализатор преимущественно на возбуждённые молекулы и 2) молекулы $^{11}\text{BCl}_3$ эффективнее диссоциируют селективно из-за более выраженного резонанса линии генерации лазера с их полосой

ИК-поглощения. Авторы сделали вывод, что эффективность изотопного обогащения зависит от типа металла, используемого в качестве катализатора.

В последующей работе [164] авторы облучали смесь природного изотопического состава молекул $\text{BCl}_3 + \text{H}_2$ (1 Торр + 2 Торр) с добавкой разных катализаторов — 1 г пудры Ti или 1 г пудры Pb. Основное отличие этих двух катализаторов состоит в том, что при взаимодействии молекул водорода с поверхностью титана имеет место химическая адсорбция, а при взаимодействии с поверхностью свинца — физическая адсорбция. Облучение молекул проводилось на той же линии генерации лазера — на 10P(16). Лазер работал с частотой повторения импульсов 3 Гц. Лазерное излучение фокусировалось в центр реактора линзой из GaAs с фокусным расстоянием $f = 5$ см. Обнаружено, что с использованием этих катализаторов образуются разные продукты. При использовании Ti продуктами реакций были $^{10}\text{B}^{11}\text{BH}_2\text{Cl}_4$, $^{11}\text{B}^{11}\text{BH}_2\text{Cl}_4$ и HCl, в то время как при использовании Pb продуктами были $^{10}\text{B}^{11}\text{BCl}_4$, $^{11}\text{B}^{11}\text{BCl}_4$ и HCl. Обнаружено также, что концентрация молекул $^{10}\text{BCl}_3$ в остаточном газе возросла с 20 % до 37 % после облучения 360 лазерными импульсами. Однако изотопное обогащение в образовавшихся продуктах не было наблюждено.

7.3.4. Селективная ИК многофотонная диссоциация комплекса $\text{BCl}_3 \bullet \text{CH}_3\text{SH}$. В работе [166] изучена изотопно-селективная ИК МФД молекулярного комплекса $\text{BCl}_3 \bullet \text{CH}_3\text{SH}$. Авторами было установлено, что смесь молекул BCl_3 и CH_3SH (метилмеркаптана) в газовой фазе имеет спектр ИК-поглощения с тремя пиками в области 1000 см^{-1} . Это поглощение предварительно было соотнесено с комплексом $\text{BCl}_3 \bullet \text{CH}_3\text{SH}$. Были выполнены эксперименты по диссоциации комплекса импульсным CO_2 -лазером на нескольких частотах излучения, совпадающих с полосами поглощения комплекса. Облучались смеси, приготовленные с использованием моноизотопологов $^{10}\text{BCl}_3$ и $^{11}\text{BCl}_3$, а также BCl_3 с естественным содержанием изотопологов. Установлено, что пороговая плотность энергии для диссоциации этого комплекса составляет около $0,5\text{ Дж см}^{-2}$, что существенно меньше пороговой плотности энергии для диссоциации молекул BCl_3 . На частоте облучения $944,2\text{ см}^{-1}$ (линия генерации 10P(20) лазера) выход диссоциации комплекса $^{10}\text{BCl}_3 \bullet \text{CH}_3\text{SH}$ был примерно в 10 раз больше выхода диссоциации комплекса $^{11}\text{BCl}_3 \bullet \text{CH}_3\text{SH}$. На основе полученной зависимости выхода диссоциации комплекса от поглощённой энергии авторы сделали вывод о том, что в результате облучения комплекса реализуются два канала реакции с разными энергиями диссоциации — канал с отрывом атома Cl от колебательно-возбуждённого комплекса и канал с отрывом молекулы HCl.

Полученная зависимость выхода диссоциации комплекса $^{10}\text{BCl}_3 \bullet \text{CH}_3\text{SH}$ от поглощённой энергии совпадает с аналогичной зависимостью, установленной авторами ранее в экспериментах по облучению смеси $\text{BCl}_3 + \text{H}_2\text{S}$ [160]. На основании этого факта авторы предположили, что колебательно-возбуждённые молекулы BCl_3 приводят к формированию преходящего комплекса $\text{BCl}_3 \bullet \text{H}_2\text{S}$, который претерпевает диссоциацию по таким же каналам, как и комплекс $\text{BCl}_3 \bullet \text{CH}_3\text{SH}$.

Хотя этот комплекс имеет низкий порог диссоциации и с ним получены довольно большие выходы диссоциа-

ции (примерно на порядок более высокие, чем с BCl_3), измеренная селективность диссоциации сопоставима с таковой, найденной при облучении молекул BCl_3 с использованием в качестве акцепторов радикалов O_2 или H_2S . Причина небольшой селективности процесса, по мнению авторов, состоит в том, что из-за низкой энергии диссоциации индуцированные лазером реакции приводят к неселективному распаду комплекса.

7.3.5. Продукты лазерной ИК-многофотонной диссоциации BCl_3 . Состав и количество конечных продуктов, образующихся в результате лазерной ИК МФД молекул BCl_3 и последующих химических реакций, зависит от типа используемого акцептора радикалов и степени выработки облучаемого газа (числа импульсов облучения). Образующиеся продукты обычно идентифицируются по их спектрам ИК-поглощения, а также с помощью хроматографа или масс-спектрометра. Как отмечено в разделе 7.1, в случае облучения BCl_3 с кислородом конечными продуктами являются B_2O_3 и Cl_2 [108, 109]. В случае облучения BCl_3 с водородом или дейтерием конечными продуктами являются соответственно дихлорбораны HBCl_2 или DBC_2 и HCl или DCl [155].

При использовании в качестве акцептора радикалов более сложных молекул, а также при более глубокой степени выработки BCl_3 конечных продуктов может быть больше (см. далее раздел 8). Так, например, при облучении BCl_3 с водородом или метаном в конечных продуктах могут наблюдаться, кроме HBCl_2 и HCl, также двух- или трёхзамещённые водородом бораны — H_2BCl и BH_3 . В случае облучения BCl_3 с метаном образуется также хлорметан (CH_3Cl) и дихлорметан (CH_2Cl_2) в результате замещения водорода в метане хлором. В случае облучения BCl_3 с H_2S или D_2S конечными продуктами являются соответственно HBSCl_2 или DBS_2 и HCl или DCl [153, 154, 165]. При облучении молекул BCl_3 с SF_6 образуются одно- или двухзамещённые фтором хлориды бора (BFC_2 или BF_2Cl) и SF_5Cl [1, 2] (табл. 4, см. также раздел 8).

7.4. Двухчастотная изотопно-селективная ИК-многофотонная диссоциация BCl_3

Как показано в разделах 7.1. – 7.3, изотопно-селективная лазерная ИК МФД молекул BCl_3 одночастотным лазерным излучением характеризуется довольно высокой пороговой плотностью энергии для диссоциации ($\approx 20\text{ Дж см}^{-2}$) и сравнительно низкими значениями выхода ($\beta \leq 5 \times 10^{-4}$) и селективности ($\alpha \leq 2-4$). Это

Таблица 4. Продукты, образующиеся при облучении молекул BCl_3 с разными акцепторами

Облучаемые молекулы	Акцепторы	Образующиеся продукты	Литература
BCl_3	O_2	B_2O_3 , Cl_2	[64, 108]
BCl_3	H_2	HBCl_2 , HCl	[155, 161]
BCl_3	D_2	DBC_2 , DCl	[155]
BCl_3	CH_4	HBCl_2 , HCl, CH_3Cl	[10]
BCl_3	H_2S	HBSCl_2 , HCl	[153, 154, 160]
BCl_3	D_2S	DBS_2 , DCl	[153, 154]
BCl_3	SF_6	BFC_2 , BF_2Cl , SF_5Cl	[1, 2]

приводит к низкой эффективности процесса лазерной ИК МФД BCl_3 и является проблемой в плане практического применения метода для разделения изотопов бора. Существенно увеличить эффективность лазерной ИК МФД молекул BCl_3 (увеличить выход и селективность диссоциации, уменьшить пороговые плотности энергии диссоциации) можно в случае применения метода двухчастотной лазерной ИК многофотонной диссоциации молекул [66, 67] (см. также раздел 3.1). В работах [167, 168] была изучена ИК МФД молекул BCl_3 двухчастотным лазерным ИК-излучением. Рассмотрим основные результаты этих работ.

В работе [167] измерены спектральные зависимости выхода и селективности ИК МФД молекул BCl_3 . В экспериментах смесь 0,1–1,0 Торр BCl_3 с естественным содержанием изотопологов и 4,5 Торр O_2 облучалась в кювете из нержавеющей стали длиной 11,2 см и диаметром 1,2 см. Кислород добавлялся для связывания продуктов диссоциации. Плотность энергии первого, возбуждающего, лазерного излучения была $3,7 \text{ Дж см}^{-2}$, а второго, диссоциирующего, — $3,0 \text{ Дж см}^{-2}$. Задержка между импульсами составляла $\Delta\tau = 100 \pm 50 \text{ нс}$. Основные результаты приведены на рис. 13а, б, где изображены зависимости выхода диссоциации β_{10} молекул $^{10}\text{BCl}_3$ и селективности диссоциации $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$ от частоты излучения ν_2 диссоциирующего лазера (а) и частоты излучения ν_1 возбуждающего лазера (б). Давление BCl_3 составляло 0,1 Торр.

На рисунке 13а видно, что по мере смещения частоты диссоциирующего лазера в красную сторону от фиксированной на $980,9 \text{ см}^{-1}$ (линия 10R(28) CO_2 -лазера) частоты возбуждающего лазера выходы диссоциации обоих изотопологов увеличиваются. Это увеличение достигает ≈ 15 раз для $^{10}\text{BCl}_3$ и ≈ 8 раз для $^{11}\text{BCl}_3$ при уменьшении частоты диссоциирующего лазера до $\nu_2 = 924,97 \text{ см}^{-1}$ (линия 10P(40) CO_2 -лазера). Селективность диссоциации $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$ при этом увеличивается примерно с 1,5 до 3,0.

При изменении частоты ν_1 возбуждающего лазера и фиксированной частоте ($\nu_2 = 931 \text{ см}^{-1}$, линия 10P(34) диссоциирующего лазера для зависимостей β_{10} и $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$) наблюдается максимум на частоте $\nu_1 = 985,5 \text{ см}^{-1}$ (линия 10R(36) CO_2 -лазера). Выход диссоциации молекул $^{10}\text{BCl}_3$ и селективность достигают при этом значений $\beta_{10} \approx 0,14$ и $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B}) \approx 4,2$. Таким образом, в рассматриваемой работе [167] получен сравнительно высокий выход диссоциации молекул $^{10}\text{BCl}_3$ ($\approx 15\%$ при селективности $\approx 4,2$) при значительном снижении суммарной плотности энергии лазерного излучения по сравнению с одночастотным вариантом.

В плане разделения изотопов применение метода двухчастотной многофотонной диссоциации BCl_3 позволило значительно снизить суммарную плотность энергии лазерного излучения и перейти от жёсткой фокусировки к квазипараллельным пучкам, а следовательно, и к большим облучаемым объёмам. Для увеличения производительности процесса возможно увеличение давления BCl_3 от 0,1 до 1,0 Торр. Как показано в работе [167], при этом выход диссоциации молекул снижается незначительно (примерно в 1,5 раза), а селективность сохраняется. Есть основания рассчитывать, что оптимизацией условий возбуждения (подбором частоты и длительности импульсов лазерного излучения, температуры, типа и давления акцептора) удастся ещё более повысить селективность процесса.

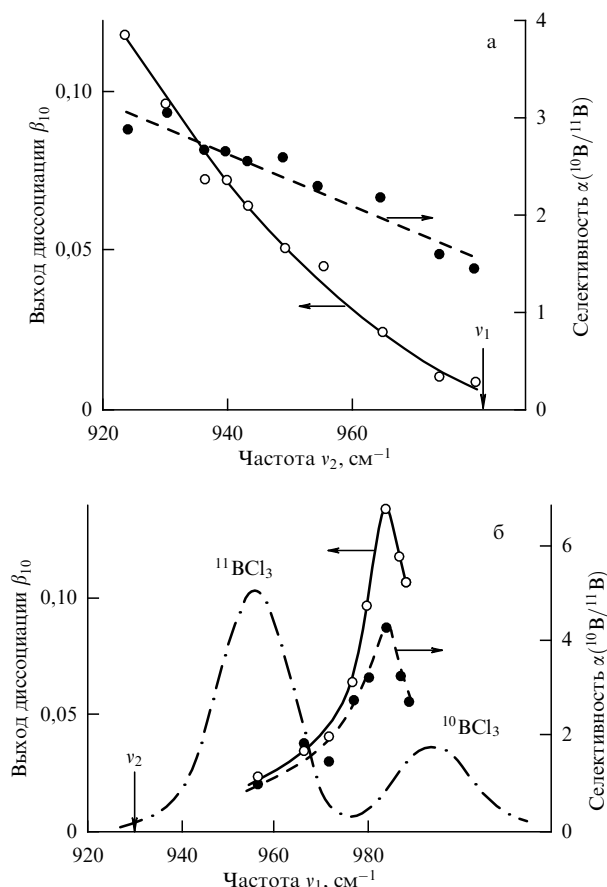


Рис. 13. (а) Зависимости селективности $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$ (тёмные кружки) и выхода диссоциации β_{10} молекул $^{10}\text{BCl}_3$ (светлые кружки) от частоты ν_2 диссоциирующего лазерного излучения. Частота возбуждающего излучения $\nu_1 = 980,9 \text{ см}^{-1}$ (линия 10R(28) CO_2 -лазера). (б) Зависимости селективности $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$ (тёмные кружки) и выхода диссоциации β_{10} молекул $^{10}\text{BCl}_3$ (светлые кружки) от частоты ν_1 возбуждающего лазерного излучения. Частота диссоциирующего излучения $\nu_2 = 931,0 \text{ см}^{-1}$ (линия 10P(34) CO_2 -лазера). Давление BCl_3 равно 0,1 Торр в обоих случаях. Штрихпунктир на рис. б — линейный спектр ИК-поглощения молекул BCl_3 [167].

Работа [168] была посвящена выяснению процессов, влияющих на величину селективности, и, в конечном счёте, получению максимально возможной селективности диссоциации. Были также измерены коэффициенты многофотонного поглощения в BCl_3 , что позволило определить такой важный параметр, как затраты лазерной энергии на проведение разделительного процесса. Экспериментальные условия были аналогичны таковым, описанным в [167]. В работе [168] были изучены зависимости селективности и выхода диссоциации молекул BCl_3 от плотностей энергии возбуждающего и диссоциирующего лазеров, а также от давления собственного и буферного газа.

На рисунке 14а приведены зависимости выхода β_{10} и селективности $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$ диссоциации $^{10}\text{BCl}_3$ от плотностей энергии Φ_1 возбуждающего и Φ_2 диссоциирующего лазерных излучений. Акцептором радикалов в этих экспериментах являлся кислород.

Зависимости выходов имеют степенной характер, однако степени для разных изотопных компонент различаются: для $\beta_{10}(\Phi_1)$ и $\beta_{10}(\Phi_2)$ это примерно квадратичная зависимость, в то время как для $\beta_{11}(\Phi_1)$ и $\beta_{11}(\Phi_2)$ —

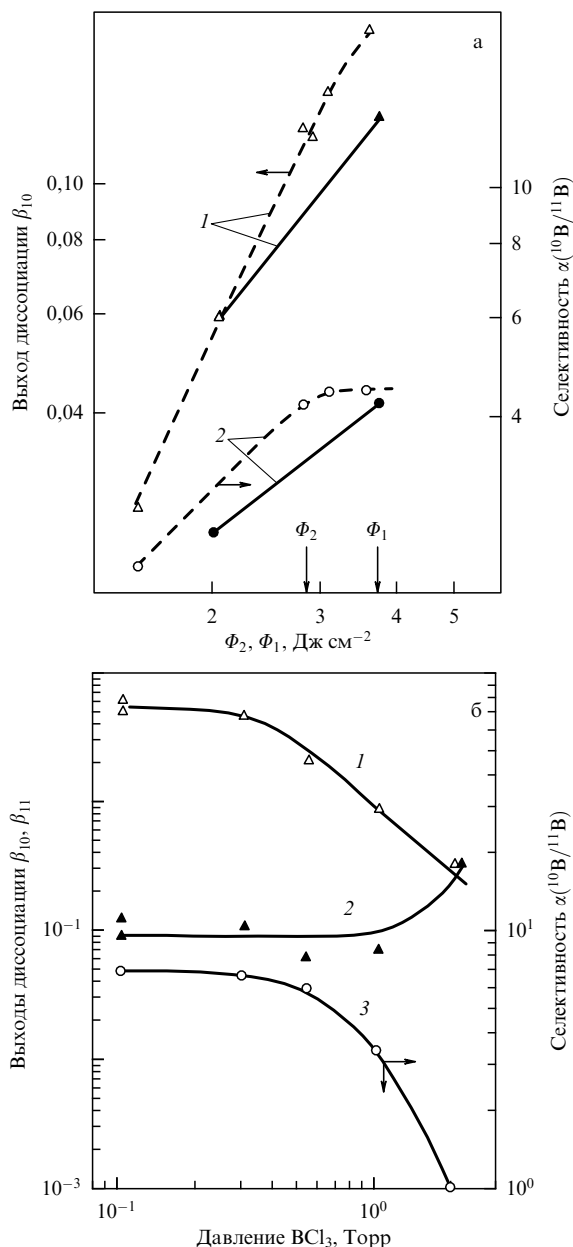


Рис. 14. (а) Зависимости выхода β_{10} (1) и селективности диссоциации (2) молекул BCl_3 от плотности энергии первого Φ_1 (сплошная линия) и второго Φ_2 (штриховая линия) лазерных полей. Фиксированные значения соответственно второго и первого поля указаны стрелками. Давление BCl_3 — 0,1 Торр, давление O_2 — 4,5 Торр, задержка между импульсами $\Delta\tau = 150$ нс. (б) Зависимости выходов β_{10} (1) и β_{11} (2) и селективности $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$ диссоциации (3) от давления BCl_3 . Давление NO равно 4,5 Торр, $\Delta\tau = 150$ нс [168].

близкая к линейной. Такое различие приводит к довольно необычному поведению селективности диссоциации, которая в отличие от большинства полученных ранее результатов (см., например, раздел 7.2 и работу [72]) возрастает с увеличением как Φ_1 , так и Φ_2 примерно линейно и в интервале от 3 до 4 Дж см⁻² выходит на насыщение. Этим фактом, в частности, авторы объясняют выбор оптимальных значений плотностей энергии Φ_1 и Φ_2 для диссоциации молекул (соответственно 3,7 и 3,0 Дж см⁻²).

Одним из возможных каналов потери селективности многофотонной диссоциации могут быть вторичные хи-

Таблица 5. Выход диссоциации β_{10} целевой изотопной компоненты $^{10}\text{BCl}_3$ и селективность $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$ в зависимости от типа акцептора при плотностях энергии возбуждения $\Phi_1 = 3,7$ Дж см⁻², $\Phi_2 = 3,0$ Дж см⁻². Давление BCl_3 0,2 Торр, акцептора — 4,5 Торр. Временная задержка между импульсами $\Delta\tau = 150$ нс [168]

Акцептор	NO	O ₂	CO
β_{10}	0,08	0,15	0,13
$\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$	7,0	4,5	3,4

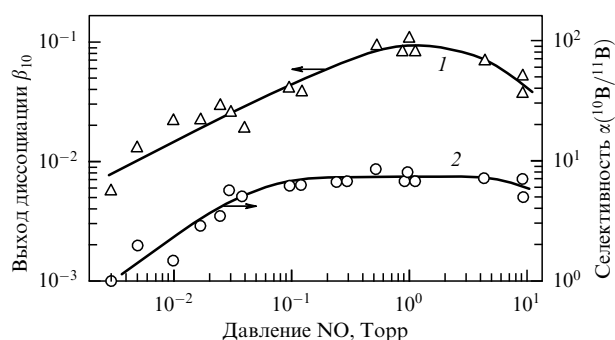


Рис. 15. Зависимости выхода диссоциации β_{10} (1) и селективности диссоциации $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$ (2) от давления NO . Давление BCl_3 равно 0,3 Торр, время задержки между импульсами $\Delta\tau = 150$ нс [168].

мические реакции, следующие за первичным актом диссоциации молекул BCl_3 . В работе [168] были проведены эксперименты и с другими акцепторами радикалов: NO , CO . Значения выхода диссоциации β_{10} целевой изотопной компоненты $^{10}\text{BCl}_3$ и селективности $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$ в зависимости от типа акцептора (А) в условиях $\Phi_1 = 3,7$ Дж см⁻² и $\Phi_2 = 3,0$ Дж см⁻², давление BCl_3 — 0,2 Торр, давление акцептора — 4,5 Торр, задержка между импульсами — 150 нс приведены в табл. 5.

Видно, что параметры многофотонной диссоциации молекул $^{10}\text{BCl}_3$ существенно зависят от типа акцептора. Максимальный выход диссоциации $\beta_{10} = 0,15$ наблюдался с акцептором O_2 , а максимальная селективность $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B}) = 7,0$ — с акцептором NO .

На рисунке 14б приведены зависимости выходов и селективности диссоциации от давления BCl_3 . При увеличении давления BCl_3 от 0,1 до $\approx 0,3$ Торр выход β_{10} целевого изотопа $^{10}\text{BCl}_3$ почти не меняется, но при дальнейшем повышении давления (до 2 Торр) быстро уменьшается с 0,08 до $1,8 \times 10^{-2}$. Зависимость β_{11} от давления BCl_3 ведёт себя иначе: выход изотопа $^{11}\text{BCl}_3$ почти не меняется вплоть до давления ≈ 1 Торр и затем возрастает при повышении давления BCl_3 до 2 Торр. Зависимость селективности $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$ от давления BCl_3 похожа на зависимость β_{10} от давления BCl_3 : она вначале постоянна при изменении давления от 0,1 до 0,3 Торр и резко уменьшается до единицы при давлении BCl_3 , равном 2 Торр. Основной причиной быстрого уменьшения селективности с увеличением давления BCl_3 является быстрое время колебательно-колебательного ($V-V$) обмена энергией между изотопами $^{10}\text{BCl}_3$ и $^{11}\text{BCl}_3$ ($\tau_{V-V} \approx 0,5$ мкс Торр [111]).

На рисунке 15 приведены зависимости выхода β_{10} и селективности $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$ диссоциации $^{10}\text{BCl}_3$ от давления буферного газа NO . При добавлении NO выход диссоциации увеличивается и достигает максимума при давлении ≈ 1 Торр. Дальнейшее увеличение давления буфер-

ного газа приводит к спаду выхода диссоциации. Селективность диссоциации также зависит от давления NO, но имеет практически постоянное значение в диапазоне примерно от 0,1 до 10 Торр. При давлениях $\text{NO} \geq 10$ Торр и $\leq 0,1$ Торр селективность уменьшается вплоть до единицы [168]. Достигнутая в экспериментах селективность оказалась сравнительно невысокой ($\alpha(^{10}\text{V}/^{11}\text{V}) = 7$).

Авторы [168] рассмотрели основные причины, приводящие к ограничению селективности процесса: спектральные особенности многофотонного возбуждения, вторичные химические реакции и быстрое время колебательно-колебательного ($\text{V}-\text{V}$) межизотопного обмена энергией между возбуждёнными и невозбуждёнными молекулами. Установлено, что на селективность ИК МФД BCl_3 значительное влияние оказывают вторичные химические реакции продуктов диссоциации (радикалов BCl_2 или BCl) с самими молекулами BCl_3 , а также с акцепторами радикалов. В то же время авторы не исключили и другие механизмы, ограничивающие селективность диссоциации молекул. Определены условия, при которых вторичные химические процессы не влияют на параметры изотопно-селективной диссоциации молекул. Эти условия включают: давление BCl_3 — $\leq 0,3$ Торр, давление NO — от 0,3 до 5 Торр, временная задержка между импульсами $\Delta\tau = 150$ нс. Авторы [168] оценили также затраты энергии на получение одного атома ^{10}V методом двухчастотной диссоциации молекул. Эта величина оказалась довольно высокой: $\geq 1,5$ кэВ на атом ^{10}V при давлении BCl_3 , равном 0,3 Торр.

Полученные в работах [167, 168] результаты авторы проанализировали в контексте возможности реализации технологического процесса для разделения изотопов бора на основе двухчастотной диссоциации BCl_3 . Затраты энергии оказались высокими ($\geq 1,5$ кэВ на атом ^{10}V). Селективность диссоциации $\alpha(^{10}\text{V}/^{11}\text{V}) \approx 7$ соответствует обогащению в продуктах по ^{10}V до 62 %. Следовательно, при условии проведения двухступенчатого процесса разделения возможно достижение обогащения на уровне 92 %. Эти параметры оказываются хуже параметров, получаемых при одночастотной изотопно-селективной диссоциации молекул $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$ [11, 169] (см. раздел 9.2). Вместе с тем для сравнения конкурентоспособности этих двух подходов необходимо, по мнению авторов, учитывать экономику процесса разделения в целом.

7.5. Селективная диссоциация молекул BCl_3 лазером на свободных электронах

В работе [165] исследовалась изотопно-селективная ИК МФД молекул BCl_3 излучением лазера на свободных электронах (ЛСЭ, FEL — Free Electron Laser). Для того чтобы сравнить полученные результаты с данными по диссоциации молекул CO_2 -лазером, авторами были выполнены также эксперименты по облучению молекул излучением импульсного CO_2 -лазера. Рассмотрим результаты этих исследований.

Были получены зависимости выходов и селективности диссоциации молекул BCl_3 от интенсивности, частоты и числа импульсов облучения, а также от режима облучения лазером на свободных электронах — микро- или макроимпульсами. ЛСЭ генерировал в частотном диапазоне 5,5–12,5 мкм. Ширина линии генерации составляла $\Delta\nu/\nu = 0,6\%$, средняя мощность излучения лазера — 50 мВт. Лазерный импульс состоял из макроим-

Таблица 6. Характеристики импульсов генерации лазера на свободных электронах [165]

Параметры	Микроимпульс	Макроимпульс
Энергия	18 мкДж	5 мДж
Длительность импульса	10 пс	12 мкс
Частота повторения импульсов	22,3 МГц	10 Гц

пульса и микроимпульсов. Параметры импульсов приведены в табл. 6. Макроимпульс содержал 268 микроимпульсов.

Молекулы BCl_3 (при давлении 2 Торр) облучались в смеси с молекулами H_2S (при давлении 10 Торр) в кювете из нержавеющей стали длиной 6 см и объёмом 38 см^3 с окнами из KCl. Излучение лазера фокусировалось в кювету с помощью линзы из ZnSe с фокусным расстоянием $f = 30$ мм. Использование в качестве акцептора H_2S приводило к образованию конечного продукта HSBCl_2 в жидкой фазе. В фокальной области диаметр пятна ЛСЭ составлял 400 мкм. При этом максимальная интенсивность излучения была $\approx 1,5\text{ ГВт см}^{-2}$. Ширина линии излучения лазера была около 6 см^{-1} , что значительно меньше изотопического сдвига ($\approx 39,5\text{ см}^{-1}$ [116]) между полосами поглощения колебания ν_3 молекул $^{10}\text{BCl}_3$ и $^{11}\text{BCl}_3$. Это давало возможность исследовать селективность процесса диссоциации молекул. Доля продиссоциировавших молекул определялась по интенсивности полос ИК-поглощения молекул, измеренной с помощью фурье-спектрометра до и после облучения. Энергия CO_2 -лазера изменялась в диапазоне от 50 до 600 мДж, при этом мощность излучения лазера составляла от $5,5 \times 10^8$ до $6,5 \times 10^9\text{ Вт см}^{-2}$.

Обнаружено, что выход диссоциации молекул в случае возбуждения ЛСЭ достигал почти единицы в облучаемой области, где интенсивность излучения превышала порог диссоциации. На рисунке 16а показано уменьшение концентраций молекул $^{10}\text{BCl}_3$ и $^{11}\text{BCl}_3$ при их облучении ЛСЭ на частоте 944 см^{-1} . Текущая концентрация N молекул нормирована к начальной их концентрации N_0 . Сплошные линии получены с использованием соотношения

$$N = N_0 \exp(-\beta_i S), \quad (7)$$

где S — число лазерных импульсов, а β_i — выход диссоциации i -го изотополога BCl_3 ($i = 10, 11$), усреднённый по всему объёму кюветы. В описываемых экспериментах выходы диссоциации на один макроимпульс составляли соответственно $5,7 \times 10^{-7}$ и $8,3 \times 10^{-7}$ для $^{10}\text{BCl}_3$ и $^{11}\text{BCl}_3$. Изотопическая селективность при этом составляла $\alpha(^{11}\text{V}/^{10}\text{V}) \approx 1,45$, что сопоставимо с величинами, полученными ранее в работах [156, 157]. Небольшие значения селективности объясняются быстрым процессом колебательно-колебательного ($\text{V}-\text{V}$) обмена между молекулами $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$ ($\rho\tau_{\text{V-V}} \approx 0,5\text{ мкс Торр}$ [111]) и сравнительно большой длительностью ($\approx 12\text{ мкс}$) возбуждающего макроимпульса ЛСЭ. В условиях проведённого эксперимента длительность возбуждающего импульса примерно на два порядка превышала время $\text{V}-\text{V}$ -обмена между молекулами. Длительность импульса CO_2 -лазера была сопоставима с временем колебательно-колебательного обмена энергией между молекулами.

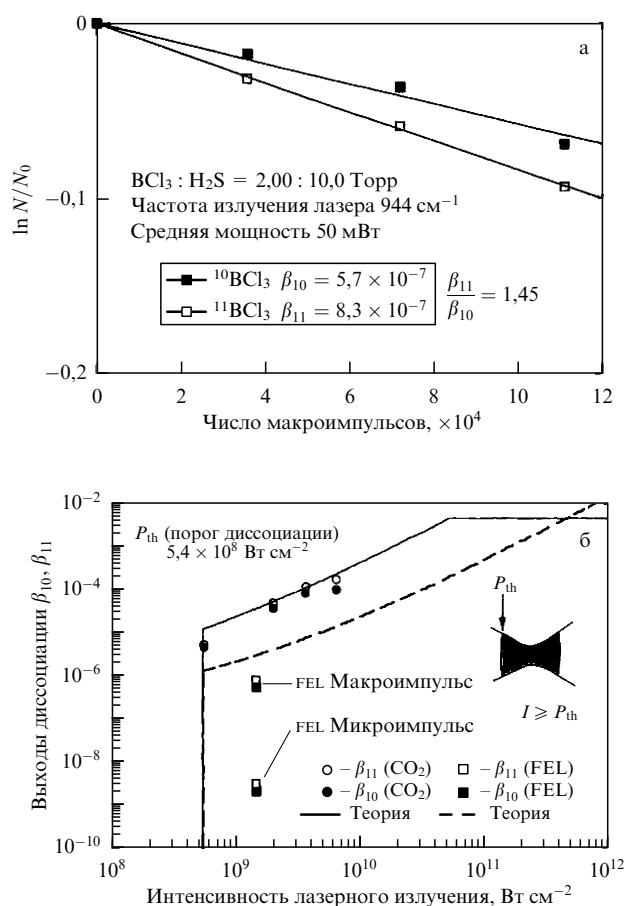


Рис. 16. (а) Многофотонная диссоциация BCl_3 лазером на свободных электронах. (б) Выходы диссоциации молекул BCl_3 в зависимости от интенсивности излучения при облучении лазером на свободных электронах и CO_2 -лазером на частоте 944 cm^{-1} . Сплошная и штриховая кривые — расчётные выходы диссоциации соответственно для CO_2 -лазера и лазера на свободных электронах в предположении, что в области, где интенсивность излучения превышает порог диссоциации ($I \geq P_{\text{th}}$) все молекулы BCl_3 диссоциируют за один лазерный импульс или за один макроимпульс ЛСЭ. В расчётах принято, что $P_{\text{th}} = 540 \text{ МВт см}^{-2}$ [165].

Интерес представляет сравнение выходов диссоциации молекул BCl_3 при их облучении ЛСЭ и CO_2 -лазером. На рисунке 16б приведены зависимости выходов диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$ от мощности возбуждающего излучения при их облучении ЛСЭ (светлые и тёмные квадраты) и CO_2 -лазером (светлые и тёмные кружки). Молекулы облучались на частоте 944 cm^{-1} (линия генерации 10Р(20) в случае CO_2 -лазера). По оси абсцисс на рис. 16б отложена интенсивность лазерного излучения в фокальной области линзы. Сплошная и штриховая кривые — рассчитанные выходы диссоциации в случае облучения молекул соответственно CO_2 -лазером и ЛСЭ. В расчётах предполагалось, что в области, где интенсивность лазера превышала порог диссоциации ($I \geq P_{\text{th}}$), все молекулы BCl_3 диссоциировали за один импульс CO_2 -лазера или за один макроимпульс ЛСЭ. В расчётах использовалось значение $P_{\text{th}} = 540 \text{ МВт см}^{-2}$. В ряде работ [156–158] сообщалось, что порог диссоциации для молекул BCl_3 , вызванной излучением импульсного CO_2 -лазера, находится в области $10^8 - 10^9 \text{ Вт см}^{-2}$.

Приведённые на рис. 16б результаты показывают, что довольно хорошее совпадение экспериментальных и рас-

чётных данных имеет место для случая возбуждения молекул BCl_3 импульсным излучением CO_2 -лазера. В случае возбуждения молекул BCl_3 макроимпульсом ЛСЭ экспериментальные значения выходов диссоциации примерно в 4–5 раз меньше расчётных значений. Авторы полагают, что диссоциация молекул происходит главным образом в течение каждого возбуждающего микроимпульса. Показанный на рис. 16б экспериментальный результат для случая возбуждения молекул микроимпульсом ЛСЭ представляет собой нижний предел, поскольку невозможно было измерить выход диссоциации для одного микроимпульса.

В итоге, в рассмотренной работе [165] показано, что селективность диссоциации молекул BCl_3 ЛСЭ сопоставима с селективностью диссоциации импульсным излучением CO_2 -лазера, в то время как выходы диссоциации при облучении молекул ЛСЭ примерно в 30–50 раз меньше выходов диссоциации при облучении CO_2 -лазером. По мнению авторов работы [165], ЛСЭ можно использовать в двухчастотной схеме диссоциации BCl_3 на первой ступени для селективного возбуждения молекул, а для диссоциации возбуждённых частиц использовать CO_2 -лазер, что позволит увеличить эффективность изотопно-селективной диссоциации молекул.

7.6. Изотопно-селективное подавление ИК-лазером конденсации молекул BCl_3

7.6.1. Ранние эксперименты. Конденсация молекул BCl_3 на холодной поверхности.

Применительно к изотопам бора низкоэнергетические методы ЛРИ экспериментально исследовались лишь в небольшом числе работ, в отличие от молекул SF_6 , с которыми выполнено довольно много исследований [80–93] (см. также обзоры [78, 79] и приведённые в них ссылки). Вместе с тем уже на раннем этапе использования ИК-лазеров для разделения изотопов были предложены методы селекции молекул за счёт гетерогенных процессов, происходящих при взаимодействии молекул с холодной поверхностью. Эти методы основаны на различии вероятности физической адсорбции (или десорбции) возбуждённых и невозбуждённых молекул, падающих на холодную поверхность, покрытую слоем, находящимся в конденсированной фазе. В случае физической адсорбции энергии адсорбции E_{ad} и десорбции E_{des} одинаковы, $E_{\text{ad}} = E_{\text{des}}$ [174]. Энергии адсорбции молекул на поверхности, покрытой молекулами (или кластерами), сопоставимы с энергиями взаимодействия ван-дер-Ваальса ($0,1 - 0,5 \text{ эВ}$ [175]), т.е. существенно меньше энергии диссоциации молекул ($\approx 3 - 5 \text{ эВ}$ [49, 50]). Поэтому гетерогенные селективные процессы адсорбции и десорбции представляют большой интерес в плане разработки низкоэнергетических методов молекулярного лазерного разделения изотопов.

В теоретических [176–179] и экспериментальных [179–181] исследованиях рассматривались разные механизмы, приводящие к различию коэффициентов прилипания (адсорбции) к поверхности для колебательно-возбуждённых и невозбуждённых молекул. Так, в работе [176] предполагалось, что коэффициент прилипания S многоатомной молекулы к поверхности можно выразить соотношением

$$S = 1 - \exp\left(-\frac{E_{\text{ad}}}{E_{\text{tot}}}\right), \quad (8)$$

где E_{tot} — полная энергия падающей молекулы (сумма поступательной, колебательной и вращательной энергии),

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{trans}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}. \quad (9)$$

Из соотношения (8) следует, что за счёт разницы в коэффициентах прилипания (а следовательно, и отражения) для селективно возбуждённых и невозбуждённых молекул можно проводить селекцию молекул по изотопному и/или компонентному составу. Однако эта модель очень упрощённо описывает сложные процессы передачи энергии при взаимодействии молекул с поверхностью. В работах [177–179] рассматривались другие механизмы и факторы, влияющие на отражение (прилипание) молекул к холодной поверхности (см. обзор [78] и приведённые там ссылки).

Приведённые в работах [176–179] модели действительно предсказывают, что возбуждение внутренних степеней свободы молекул должно сдерживать процесс конденсации. Что касается экспериментальных результатов, то они содержат много противоречий относительно влияния внутренней энергии молекул на процессы физической адсорбции. Так, например, выполненные в работах [179, 180] (см. также [181]) эксперименты с молекулами CO и CO₂, возбуждёнными в электрическом разряде [179], и с молекулами BCl₃, возбуждёнными лазером [180], показали довольно сильную зависимость скорости конденсации молекул от их колебательной температуры. Однако впоследствии в работе [182] не удалось воспроизвести результаты работы [180] и обнаружить сколько-нибудь заметное влияние внутренней энергии возбуждённых лазером молекул BCl₃ на процесс конденсации. В то же время, по мнению авторов работы [182], не следует исключать из рассмотрения зависимость скорости конденсации от колебательной энергии молекул.

Влияние колебательной и поступательной энергий молекул на вероятность конденсации (адсорбции) при их столкновении с конденсированной фазой на холодной поверхности детально исследовано в работе [183] на примере молекул CF₄ и SF₆ с использованием эффузионного молекулярного пучка (см. также работу [184] и обзор [78]). Отметим, что замедление конденсации молекул при их колебательном возбуждении наблюдалось для ²³⁵UF₆ [185] и CHCl₃ [186] (см. также обзор [78]).

В упомянутых работах [176–186] исследование селективных гетерогенных процессов проводилось с использованием для возбуждения молекул непрерывных CO₂-лазеров, когда возбуждение высоких колебательных состояний молекул маловероятно. Молекулы преимущественно возбуждались на первый колебательный уровень с энергией около 0,12 эВ. Похожие исследования с использованием для возбуждения молекул мощных импульсных CO₂-лазеров, когда возбуждаются высокие колебательные состояния молекул, были проведены в работах [187–190]. В указанных работах исследовалось прохождение колебательно высоковозбуждённых и невозбуждённых молекул SF₆ [187–189] и CF₃I [73, 190] в газодинамически охлаждённом молекулярном пучке через охлаждённые многоканальные пластинки и сходящиеся конусы, а также отражения от холодной поверхности, покрытой молекулярными (кластерными) слоями.

Показано [187–190], что молекулы, возбуждённые в пучке интенсивным лазерным ИК-излучением в высокие колебательные состояния с энергией в диапазоне $0,3 \leq$

$\leq E_{\text{vib}} \leq 2,0$ эВ, проходят через охлаждённые до $T_s \approx 80\text{--}85$ К многоканальные пластинки и конусы, а также отражаются от поверхности значительно (в 3–5 раз) более эффективно, чем невозбуждённые молекулы.

Установлено, что вероятности прохождения молекул через пластинку и конус и отражения от поверхности существенно зависят от плотности энергии, а также от частоты возбуждающего лазерного излучения. Это указывает на возможность использования таких процессов для лазерной селекции молекул в пучке по изотопному и/или компонентному составу. Однако в экспериментах [187–190] не была установлена селективность процессов. В связи с этим необходимы дальнейшие исследования, направленные на выяснение селективности и эффективности рассмотренных процессов.

7.6.2. Изотопно-селективное подавление ИК-лазером кластеризации молекул BCl₃ при газодинамическом расширении на выходе из сопла. Процесс изотопно-селективного подавления (замедления) кластеризации молекул BCl₃ между собой или с атомами (молекулами) газа-носителя при газодинамическом расширении на выходе из сопла в контексте лазерного разделения изотопов бора экспериментально, насколько нам известно, до настоящего времени не исследовался. В то же время имеется довольно много теоретических работ [3, 4, 6–9, 96–99], в которых детально обсуждается целый ряд задач и проблем, связанных с процессом разделения изотопов бора с использованием именно этого метода. В этих работах обсуждались различные варианты для реализации рассмотренной Джеффом Эркеном (Jeff W. Eerkens) на примере молекул SF₆ и UF₆ [191, 192] метода ЛРИ с применением процесса замедления конденсации молекул BCl₃ при газодинамическом расширении на выходе из сопла.

В частности, в работах [96, 97] разработана статистическая модель двухшаговой итерационной схемы для разделения изотопов бора методом замедления конденсации (методом SILARC). Проведён анализ комбинированного действия при разделении изотопов бора всех важных параметров установки и облучаемого газа, а также связи между ними. Эти параметры включают: газ-носитель, степень разбавления молекул BCl₃ в газе-носителе, интенсивность лазерного импульса, длительность газового импульса, давление и температуру газа в камере облучения, оптимальные размеры скиммера и камеры облучения, пропускную способность сопла. Предложен метод поиска оптимальных значений этих параметров на основе нахождения глобального минимума некой предложенной авторами целевой функции. Показано, что минимум этой функции непосредственно связан с минимумом полной потребляемой энергии и общим объёмом установки.

Сравниваются два типа установок промышленного масштаба для ЛРИ бора. Первый тип имеет камеру для облучения газа с одним большим щелевым соплом высокой пропускной способности, а второй — камеру с многими небольшими соплами, расположенными параллельно с целью лучшего перекрытия с лазерным пучком (рис. 17). Показано, что более предпочтительным является второй тип. Утверждается, что NO₂ является лучшим газом-носителем для разделения изотопов бора с точки зрения эффективности процесса, а Ar — с точки зрения компактности установки.

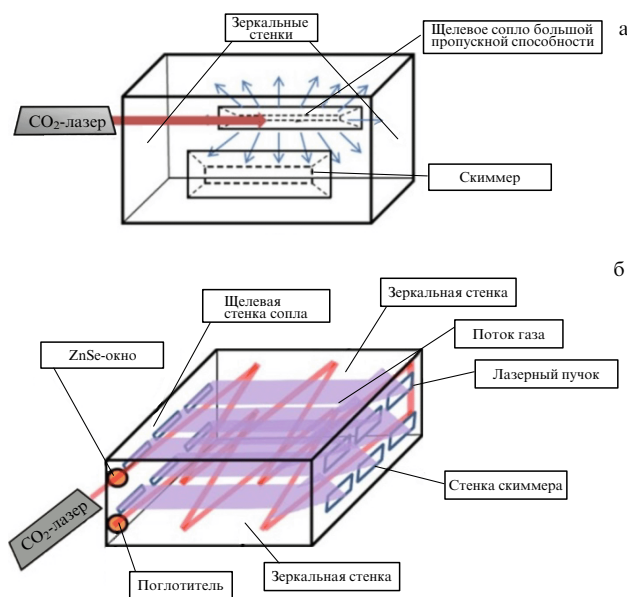


Рис. 17. (а) Схема промышленной установки для разделения изотопов бора с одним соплом. (б) Схема промышленной установки для разделения изотопов бора с многими соплами [96].

В работе [98] предложена новая конструкция установки для разделения изотопов лазерным методом. Определены параметры установки исходя из критерия оптимизации процесса разделения на основе транспортной модели динамики потока разреженного газа. Рассмотрены ограничения, налагаемые динамикой конденсации. Сделан вывод о том, что поскольку выходы и селективности диссоциации молекул небольшие, обогащенные изотопы в этой установке следует получать итеративно. Эти итерации необходимо повторять до тех пор, пока не будет получен желаемый уровень обогащения потока отборочного газа. Утверждается, что предлагаемый авторами метод расчёта оптимальных параметров экспериментальной установки можно применить также для случая разделения изотопов других элементов. Оптимальная организация работы экспериментальной установки проиллюстрирована на примере разделения изотопов серы.

В работе [99] предложена новая экспериментальная установка для реализации разделения изотопов методом замедления конденсации. Принципиальным отличием от других установок, предназначенных для разделения изотопов этим методом, является специально разработанный резонатор CO₂-лазера, в который помещается ячейка с облучаемым газом. Это позволяет более эффективно использовать дорогостоящие лазерные фотоны [193]. Рассмотрен случай непрерывного облучения стационарного потока газа. Показано, что процесс непрерывного облучения газа при внутрирезонаторном размещении ячейки облучения позволяет значительно (в 4,2–4,6 раз) уменьшить потребляемую энергию.

Вопросы, связанные с созданием большой установки промышленного масштаба для разделения изотопов бора методом замедления конденсации, рассмотрены в работе [6]. Предложена схема промышленной установки, имеющей модульную структуру. Каждый модуль содержит камеру для облучения газа с соплом и со скиммером, которые установлены на противоположных сторонах. Рассмотрен случай использования в качестве целевого

газа BCl₃ в смеси с газом-носителем Ar. Показано, что облучение потока газа непрерывным излучением CO₂-лазера предпочтительнее импульсного облучения. Затраты энергии при непрерывном облучении газа примерно в три раза меньше по сравнению со случаем разделения изотопов бора методом ИК-многофотонной диссоциации молекул BCl₃.

В работах [7, 8] приводится и описывается схема промышленной установки для разделения изотопов бора методом замедления конденсации молекул BCl₃ (рис. 18). Рассматривается вариант многочастотного облучения молекул BCl₃ импульсным излучением CO₂-лазера. Анализируется процесс резонансного возбуждения одним импульсным лазером всех четырёх изотопологов (относительно изотопов хлора) ¹¹BCl₃. В импульсном режиме можно получить генерацию CO₂-лазера на четырёх разных линиях, поэтому возможно, в принципе, возбуждение всех четырёх изотопологов ¹¹B³⁵Cl_n³⁷Cl_{3-n} ($n = 1, 2, 3$). Выведена формула для скорости многолинейного возбуждения молекул ¹¹BCl₃. Сравнивается общее число поглощённых фотонов целевым газом при многолинейном импульсном облучении и облучении непрерывным лазером. Установлено, что эффективность импульсного режима примерно в 20,6 раза меньше эффективности непрерывного режима. Это объясняется в основном увеличением длительности лазерных импульсов разной частоты при многолинейной генерации и разбросом временной задержки (рассогласованием фаз) между ними. Выполненные авторами расчёты показали [8], что более эффективным является трёхлинейное (трёхчастотное) возбуждение молекул. В работе [9] рассматриваются основные физические ограничения на интенсивность лазера и его спектральные свойства. Обсуждается влияние частот генерации лазера и спектральных свойств BCl₃ при различных температурах и давлениях на эффективность метода SILARC. Выяснена также связь между свойствами потока газа, конструкцией сопла и скоростью откачки камеры облучения.

Таким образом, в рассмотренных теоретических работах [6–9, 96–99] развито несколько моделей для описания процесса ЛРИ бора методом замедления конденсации, а также предложено и проанализировано несколько схем для экспериментальной реализации этого метода на практике, в том числе на крупномасштабной промышленной установке. В то же время следует отметить, что результаты в этих работах не привязаны к каким-либо экспериментальным данным, полученным этим методом (для молекул BCl₃ таковых нет). В работах [85–91] (см. также обзоры [78, 79] и приведённые в них ссылки) показано на примере молекул SF₆, что процесс замедления конденсации за счёт колебательного возбуждения молекул ИК-лазером реализуется лишь в небольшой пространственной области, локализованной вблизи сопла, где только и происходит формирование димеров и небольших ван-дер-ваальсовых молекул. Вне этой зоны в струе в основном содержатся уже сформировавшиеся димеры и кластеры большего размера, и их спектры ИК-поглощения существенно отличаются от спектров ИК-поглощения мономеров. Поэтому для изотопно-селективной диссоциации димеров и кластеров большего размера требуется лазерное излучение другой длины волны.

В работах [3, 4] анализируется лазерное возбуждение молекул BCl₃ в смеси с газами носителями (He, N₂, Ar,

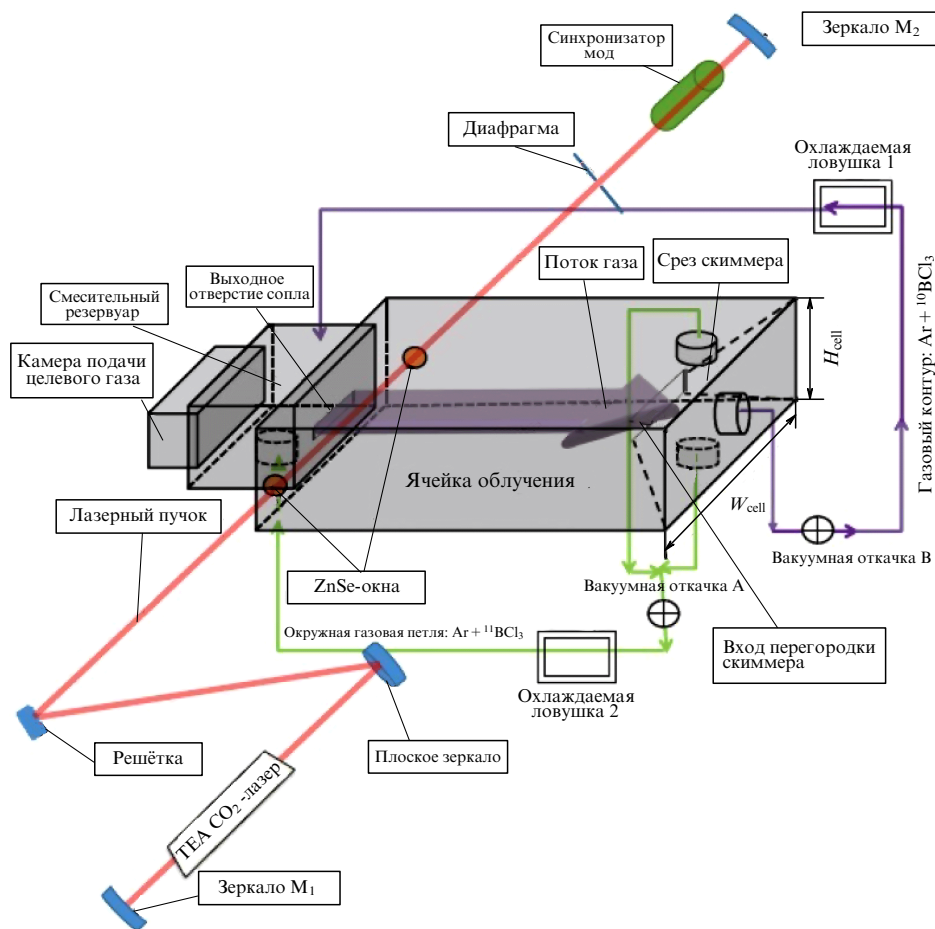


Рис. 18. Принципиальная схема установки для обогащения изотопов бора (углы, линии и детали, которые не видимы с фронтальной стороны, показаны пунктирными линиями). Лазерный пучок проходит через полупрозрачное окно и пересекает молекулярный поток в перпендикулярном направлении. Для увеличения эффективности возбуждения лазерный пучок многократно пересекает молекулярный поток, распространяясь внутри многопроходного резонатора между зеркальными стенками, чтобы облучить весь молекулярный поток. При селективном лазерном возбуждении молекул $^{11}\text{BCl}_3$ центральная часть (ядро) потока газа обогащается изотопом $^{10}\text{BCl}_3$. Газ циркулирует из смешивательного бака и в обратном направлении, чтобы компенсировать падение давления и получить более высокую степень обогащения целевым изотопом. Радиус кривизны зеркал M_1 и M_2 предполагается равным 2500 мм [8].

Хе) и последующие процессы взаимодействия возбужденных молекул с частицами газа-носителя с использованием в расчетах параметров Леннарда-Джонса как для молекул, так и для газов-носителей. Рассматриваются процессы передачи энергии между частицами за счет колебательно-колебательной ($V-V$) и колебательно-поступательной ($V-T$) релаксации, а также процессы образования и диссоциации димеров. Показано, что наибольшие коэффициенты обогащения в продуктах при возбуждении охлажденных молекул BCl_3 с носителем в струе можно получить с использованием в качестве носителя атомов Хе ($K_{\text{енг}}^{\text{пр}}(^{10}\text{B}/^{11}\text{B}) \approx 2$) или молекул N_2 ($K_{\text{енг}}^{\text{пр}}(^{10}\text{B}/^{11}\text{B}) \approx 1,7$), а наименьший — с атомами Не ($K_{\text{енг}}^{\text{пр}}(^{10}\text{B}/^{11}\text{B}) \leq 1,2$). Полученные в работе [3] результаты важны для понимания механизма транспорта возбужденных молекул BCl_3 в смеси с газами-носителями и оценки коэффициентов обогащения (селективности) и выхода обогащенных продуктов. В работе [4] аналитические уравнения и методы теоретических расчетов, предложенные в работах [191, 192], используются для изучения транспорта возбужденных молекул BCl_3 с учетом таких параметров, как давление газа в источнике, радиус горловины сопла и минимальная температура струи. Показано, что чем выше температура струи, тем больше

выход продукта; чем больше давление, тем меньше выход продукта и больше коэффициент обогащения. Поэтому для оптимизации процесса разделения изотопов необходимо выбирать соответствующие значения.

7.7. Селективная лазерная ИК-диссоциация ван-дер-ваальсовых молекул Ag-BCl_3

В работе [162] исследовалась изотопно-селективная ИК-диссоциация ван-дер-ваальсовых молекул Ag-BCl_3 в молекулярном пучке (рис. 19а) с использованием перестраиваемого по частоте излучения непрерывного CO_2 -лазера. Для детектирования и определения состава молекулярного пучка использовался квадрупольный масс-спектрометр. Кластеры Ag-BCl_3 формировались при сверхзвуковом расширении смеси газов Ag и BCl_3 в присутствии большого количества Хе через непрерывное сопло диаметром 50 мкм [162]. Для того чтобы избежать формирования димеров $(\text{BCl}_3)_2$ или кластеров большего размера, концентрация молекул BCl_3 в газе над соплом составляла не более 1 %.

Однородное облучение пучка обеспечивалось тем, что излучение CO_2 -лазера (при плотности мощности до 10 Вт см^{-2}) без фокусировки направлялось через ионизатор масс-спектрометра навстречу молекулярному пучку.

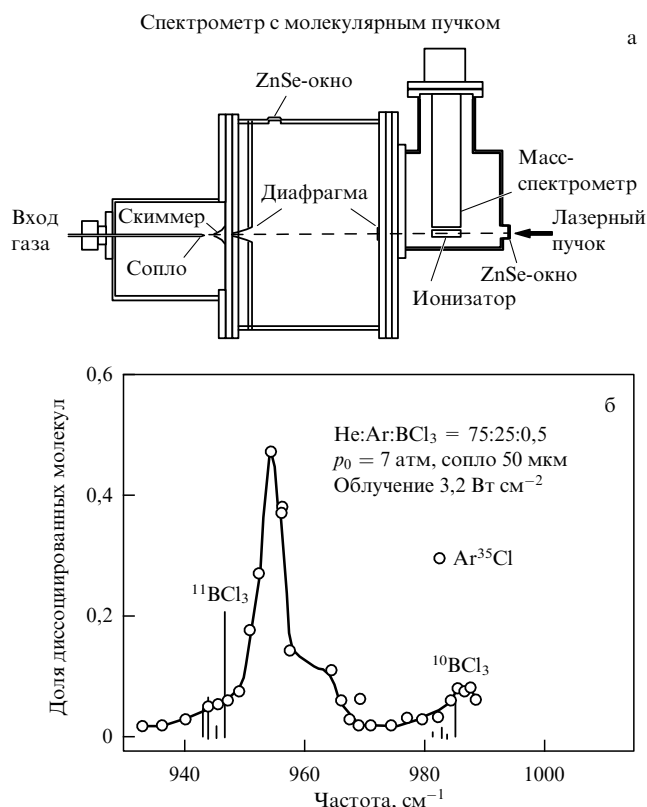


Рис. 19. (а) Схема спектрометра с молекулярным пучком. (б) Спектр ИК-фотодиссоциации Ar-BCl_3 . Димеры Ar-BCl_3 детектировались как ионы $\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$. Линейчатый спектр представляет собой поглощение молекул BCl_3 , растворённых в твёрдом аргоне, при температуре 75,8 К. Ширина линий поглощения BCl_3 в матрице составляет менее $0,1 \text{ см}^{-1}$ [162].

Лазерный пучок модулировался прерывателем, и в экспериментах измерялась интенсивность выбранного ионного пика в масс-спектре молекулярного пучка, как при лазерном облучении, так и при его отсутствии.

Были измерены изменения интенсивностей ионных пиков, вызванные диссоциацией ван-дер-ваальсовых молекул Ar-BCl_3 , в зависимости от мощности и длины волны лазера. Полученные спектры фотодиссоциации молекул Ar-BCl_3 приведены на рис. 19б. Показано, что в спектрах доминирует однородное уширение, а время преддиссоциации лежит в диапазоне 1–3 пс. В терминах эффективности и селективности процесса обсуждены возможности применения рассматриваемого метода для разделения изотопов на практике (см. также раздел 10.1).

На рисунке 19б видно, что полуширина спектра фотодиссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ (а также молекул $^{10}\text{BCl}_3$) составляет $\leq 5 \text{ см}^{-1}$, что значительно меньше изотопического сдвига в возбуждаемом лазером колебании ν_3 молекул $^{10}\text{BCl}_3$ и $^{11}\text{BCl}_3$ ($\Delta\nu_{\text{is}} \approx 39,5 \text{ см}^{-1}$ [116]).

Следовательно, процесс изотопно-селективной ИК колебательной преддиссоциации ван-дер-ваальсовых молекул Ar-BCl_3 можно, в принципе, применить для лазерного разделения изотопов бора.

В контексте применения этого метода на практике для разделения изотопов следует отметить его сравнительно низкую эффективность, которая обусловлена присущими рассматриваемому методу внутренними свойствами, в частности, небольшой производительностью. Так, выполненные в работе [162] оценки показывают, что хотя из

молекулярного пучка можно удалить около 70 % молекул $\text{Ar-}^{10}\text{BCl}_3$, это лишь небольшая доля полного числа молекул $^{10}\text{BCl}_3$ в пучке. Концентрация ван-дер-ваальсовых димеров в пучке составляет лишь несколько процентов от полной концентрации газа BCl_3 над соплом. Поэтому в условиях описанной выше экспериментальной установки (сопло диаметром 50 мкм, суммарное давление газа над соплом около 7 атм) для разделения 1 моля $^{10}\text{BCl}_3$ от естественной смеси изотопологов потребуются несколько лет непрерывного облучения, рециркуляции газа и сбора продуктов. В то же время производительность такой установки несложно увеличить, например, в 100 раз, если использовать большие вакуумные насосы и сопла с отверстиями большого диаметра. Это позволит уменьшить требуемое время до нескольких дней [162].

8. Эффективная изотопно-селективная ИК-многофотонная диссоциация молекул BCl_3 в смеси с сенсибилизатором и акцептором радикалов SF_6

В разделах 7.1–7.5 показано, что для эффективной ИК МФД молекул BCl_3 требуются довольно высокие плотности энергии возбуждающего лазерного излучения ($\Phi \geq 20 \text{ Дж см}^{-2}$) [157, 158], что связано, главным образом, с большой энергией связи молекулы ($\approx 110 \text{ ккал моль}^{-1}$ [49, 50]). Поэтому ИК-диссоциация молекул возможна только сфокусированными лазерными пучками. Вместе с тем использование сфокусированных лазерных пучков приводит, как правило, к уменьшению изотопической селективности процесса диссоциации молекул и облучаемого объёма газа [72–77]. Лучшие параметры реализуются при изотопно-селективной диссоциации молекул BCl_3 в двухчастотном ИК-лазерном поле [167, 168].

Недавно в работах [1, 2] обнаружено, что в случае использования при изотопно-селективной лазерной ИК-многофотонной диссоциации BCl_3 в качестве акцептора радикалов молекул SF_6 , которые одновременно являются для молекул BCl_3 эффективными сенсибилизаторами, происходит существенное увеличение селективности и выхода диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$, а также значительное уменьшение пороговой плотности энергии диссоциации одночастотным ИК-излучением. В результате открывается возможность проводить одночастотную изотопно-селективную диссоциацию молекул $^{11}\text{BCl}_3$ в несфокусированных лазерных пучках при умеренной ($\approx 3\text{--}5 \text{ Дж см}^{-2}$) плотности энергии возбуждения, что весьма важно при реализации технологического процесса лазерного разделения изотопов бора на практике. Рассмотрим полученные результаты этих исследований.

8.1. Экспериментальная установка и метод исследования

Экспериментальная установка (рис. 20) включала в себя перестраиваемый по частоте импульсный CO_2 -лазер, формирующую оптику, газовую кювету из нержавеющей стали (для облучения исследуемых молекул) длиной 112 мм, объёмом $24,2 \text{ см}^3$, с окнами из KBr, приёмники излучения для измерения падающей и прошедшей через кювету энергии. Импульс излучения CO_2 -лазера состоял из переднего пика длительностью около 80 нс по полувысоте и хвостовой части длительностью $\approx 750 \text{ нс}$, в которой содержалась примерно третья часть энергии

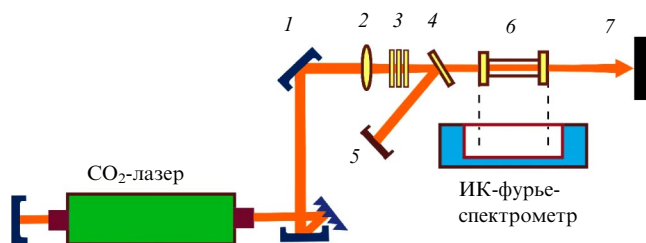


Рис. 20. Схема экспериментальной установки. 1 — зеркало, 2 — длиннофокусная линза, 3 — ослабители лазерного излучения, 4 — делительная пластинка, 5 — приёмник излучения, 6 — кювета с облучаемым газом, 7 — поглотитель излучения [1, 2].

лазерного импульса. Коллимация лазерного пучка в облучаемую кювету производилась длиннофокусной ($f = 100$ см) линзой. Из-за небольшой длины кюветы размер лазерного пятна, а также плотность энергии лазерного излучения были примерно одинаковыми по всей её длине. Энергия излучения лазера в импульсе составляла от 0,7 до 3,0 Дж, в зависимости от частоты генерации и парциального состава лазерной смеси. Частота излучения лазера перестраивалась в диапазоне $\approx 929,0 - 985,5$ см^{-1} . Для привязки частоты линий излучения CO_2 -лазера использовался оптико-акустический приёмник с реперным газом NH_3 . Поперечное распределение плотности энергии и площадь сечения лазерного пучка определялись с помощью микрозонда путём его сканирования поперёк лазерного пучка во взаимно перпендикулярных направлениях на входе и на выходе из кюветы.

Основная часть экспериментов по изотопно-селективной диссоциации молекул BCl_3 в смеси с SF_6 была проведена [1, 2] при настройке частоты излучения CO_2 -лазера на линию 10P(32) (частота $932,96$ см^{-1}), которая совпадает с длинноволновым крылом полосы поглощения колебания ν_3 молекул $^{11}\text{BCl}_3$ ($\approx 954,2$ см^{-1} [116]). Полоса поглощения колебания ν_3 молекул SF_6 (≈ 948 см^{-1} [194]) примерно на $6,2$ см^{-1} смещена в низкочастотную сторону от центра полосы поглощения молекул $^{11}\text{BCl}_3$ (рис. 21а–в).

При лазерном ИК-многофотонном возбуждении молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и SF_6 их полосы ИК-поглощения смещаются из-за ангармонизма колебаний в красную сторону (в сторону частоты излучения лазера) и приходят в оптимальный резонанс с лазерным полем [195–199]. Происходит эффективное ИК-многофотонное возбуждение обоих типов молекул, в том числе молекул SF_6 , поглощённая энергия от которых передаётся молекулам $^{11}\text{BCl}_3$. Поскольку полосы поглощения молекул SF_6 и $^{11}\text{BCl}_3$ практически совпадают, процесс колебательно-колебательного ($V-V$) обмена энергией между ними имеет резонансный характер и происходит очень эффективно [199–201]. Это и приводит к увеличению выхода диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$. Более подробно механизмы и вероятность передачи колебательной энергии при одновременном лазерном ИК-многофотонном возбуждении молекул в двухкомпонентной молекулярной среде рассмотрены (на примере смеси молекул $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br}$) в недавних работах [197, 198]. Следует отметить, что поскольку энергия диссоциации молекул SF_6 (≈ 92 ккал моль $^{-1}$ [202]) меньше энергии диссоциации молекул BCl_3 , при высоких плотностях энергии возбуждения происходит также диссоциация и молекул SF_6 .

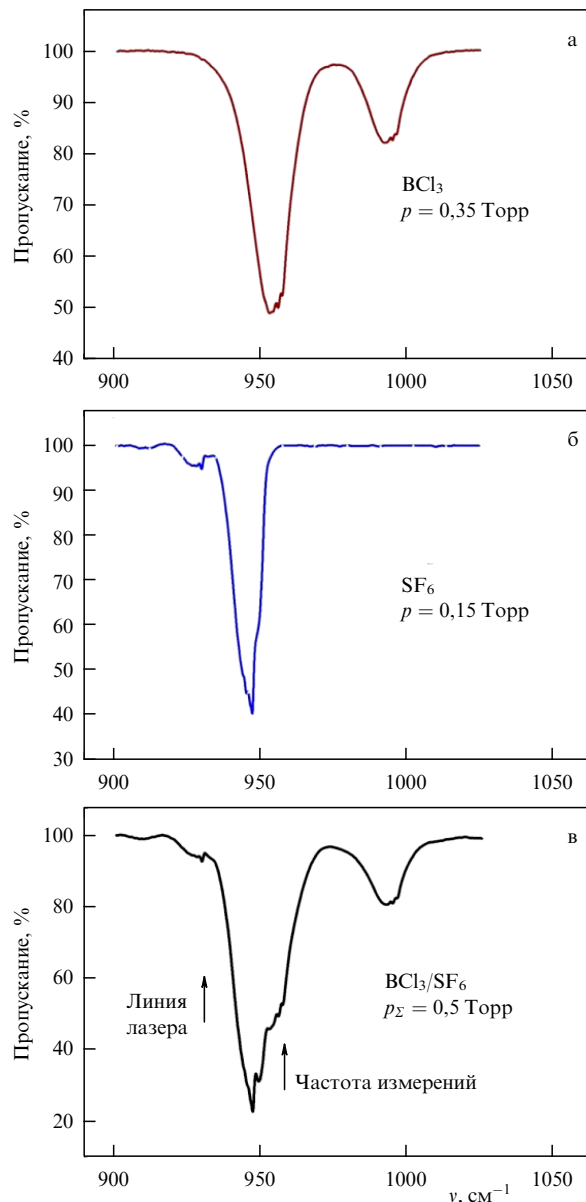


Рис. 21. (а) Полосы ИК-поглощения колебаний ν_3 молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$. Давление BCl_3 в кювете 0,35 Торр, длина кюветы 11,2 см. (б) Полоса ИК-поглощения колебания ν_3 молекул SF_6 . Давление SF_6 в кювете 0,15 Торр. (в) Полосы ИК-поглощения колебаний ν_3 молекул $^{11}\text{BCl}_3$, $^{10}\text{BCl}_3$ и SF_6 . Давление BCl_3 в кювете 0,35 Торр, SF_6 — 0,15 Торр [1, 2].

Выходы диссоциации β_{11} и β_{10} определялись по изменениям интенсивности полос в ИК-спектрах поглощения для каждой из изотопных компонент BCl_3 с использованием соотношения (3), где $\Gamma \approx 0,083$ — отношение облучаемого объёма ($V_{\text{irr}} \approx 2,0$ см^3) к объёму кюветы ($V_{\text{cell}} = 24,2$ см^3), N — число импульсов облучения. Спектры поглощения измерялись с помощью ИК-фурье-спектрометра ФТ-801. Поскольку полосы ИК-поглощения молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и SF_6 перекрываются (рис. 21в), измерение расхода газа $^{11}\text{BCl}_3$ по спектру ИК-поглощения требовало особого внимания. Измерения интенсивности полосы поглощения молекул $^{11}\text{BCl}_3$ до и после облучения проводились на частоте $\approx 954,2$ см^{-1} (примерно в максимуме полосы поглощения $^{11}\text{BCl}_3$), на которой практически никакого вклада от поглощения молекул SF_6 при

используемых в эксперименте давлениях не было (рис. 21б, в). Селективность $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ определялась как отношение выходов диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$ с использованием соотношения (4).

В экспериментах [1, 2] измерялись основные параметры изотопно-селективной лазерной ИК МФД молекул BCl_3 — выходы диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ (β_{11}) и $^{10}\text{BCl}_3$ (β_{10}), а также селективность диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ по отношению к молекулам $^{10}\text{BCl}_3$ ($\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$). Получены зависимости этих параметров от давлений облучаемых газов BCl_3 и SF_6 , а также от плотности энергии и частоты возбуждающего лазерного излучения. Идентифицированы основные образующиеся продукты.

8.2. Результаты исследований параметров изотопно-селективной диссоциации BCl_3

8.2.1. Зависимости выходов и селективности диссоциации BCl_3 от давления SF_6 . На рисунке 22 приведены результаты, отражающие методику измерений. Показаны полосы ИК-поглощения колебаний ν_3 молекул $^{11}\text{BCl}_3$, $^{10}\text{BCl}_3$ и молекул SF_6 до облучения (1) и после облучения лазером (2). Показаны также полосы ИК-поглощения колебаний ν_1 ($\approx 851,4 \text{ см}^{-1}$) и ν_8 ($\approx 909,1 \text{ см}^{-1}$) образующегося продукта SF_5Cl . Исходное давление BCl_3 в кювете — 0,35 Торр, SF_6 — 0,15 Торр. Плотность энергии возбуждающего лазерного излучения $1,91 \text{ Дж см}^{-2}$. Число импульсов облучения $N = 1800$ [1, 2].

Зависимости выходов диссоциации β_{11} и β_{10} соответственно молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$, а также селективности диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ по отношению к молекулам $^{10}\text{BCl}_3$ $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ от давления SF_6 в диапазоне 0,05–2,0 Торр при фиксированном давлении BCl_3 , равном 0,35 Торр, и плотности энергии возбуждающего излучения $\Phi \approx 2,1 \text{ Дж см}^{-2}$ показаны на рис. 23а, б. Видно, что в исследуемом диапазоне давлений SF_6 выходы диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$ возрастают соответственно от значений $\beta_{11} \approx 4,5 \times 10^{-4}$ и $\beta_{10} \approx 3,4 \times 10^{-4}$ при облучении молекул BCl_3 без SF_6 до значений $\beta_{11} \approx 8,5 \times 10^{-2}$ и $\beta_{10} \approx 7,2 \times 10^{-2}$ в случае облучения молекул BCl_3 с SF_6 при давлении 2,0 Торр.

Из приведённых на рис. 23а результатов следует, что при облучении молекул BCl_3 в смеси с SF_6 наблюдается увеличение выходов диссоциации молекул BCl_3 более чем на два порядка. Отметим резкое увеличение (более чем на порядок) выхода диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ при добавлении к 0,35 Торр BCl_3 всего лишь 0,1 Торр SF_6 . Это означает также, что за счёт использования SF_6 значительно уменьшается пороговая плотность энергии диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$. Возрастание выходов диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$ с увеличением давления SF_6 в области $\approx 0,5$ –0,2 Торр носит монотонный характер и отражает процесс увеличения количества переданной молекулам BCl_3 энергии от возбуждённых лазером молекул SF_6 .

Селективность диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ по отношению к молекулам $^{10}\text{BCl}_3$ (рис. 23б) резко увеличивается от значения $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B}) \approx 1,3$ в случае облучения молекул без SF_6 до величины $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B}) \approx 7$ –8 в случае облучения молекул с SF_6 при давлении $\approx 0,15$ –0,2 Торр. При дальнейшем увеличении давления SF_6 до $\approx 0,4$ Торр селектив-

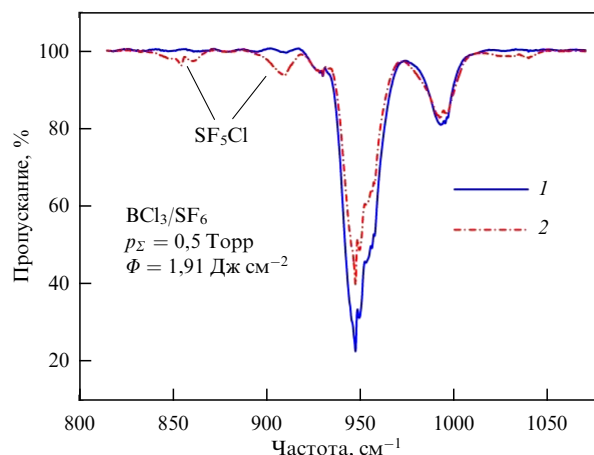


Рис. 22. Полосы ИК-поглощения колебаний ν_3 молекул $^{11}\text{BCl}_3$, $^{10}\text{BCl}_3$ и молекул SF_6 до облучения (1) и после облучения лазером (2). Показаны также полосы ИК-поглощения образующегося продукта SF_5Cl с центрами полос на частотах $851,4 \text{ см}^{-1}$ (колебание ν_1) и $909,1 \text{ см}^{-1}$ (колебание ν_8). Исходное давление BCl_3 в кювете — 0,35 Торр, SF_6 — 0,15 Торр. Плотность энергии возбуждающего лазерного излучения $1,91 \text{ Дж см}^{-2}$. Число импульсов облучения $N = 1800$ [1, 2].

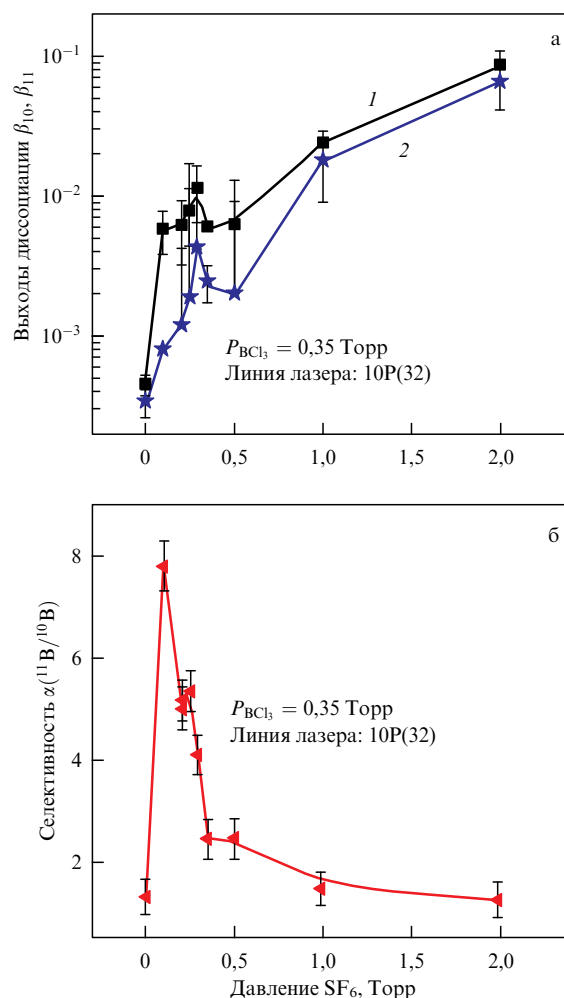


Рис. 23. (а) Зависимости выходов диссоциации β_{11} (кривая 1) и β_{10} (кривая 2), а также (б) селективности диссоциации $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ от давления SF_6 при фиксированном давлении BCl_3 , равном 0,35 Торр, и плотности энергии возбуждающего излучения $2,1 \text{ Дж см}^{-2}$ [2].

ность быстро уменьшается до значения $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B}) \approx 3,0$ и далее медленно снижается до величины $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B}) \approx 1,0$ при давлении $\text{SF}_6 \geq 1,5$ Торр. Быстрое падение селективности $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ в области $\approx 0,15-0,4$ Торр, вероятно, связано с резким уменьшением количества переданной молекулам $^{11}\text{BCl}_3$ энергии от молекул SF_6 . Основной причиной этого может быть "уход" энергии из возбуждаемой лазером моды $\nu_3 \text{ SF}_6$ (резонансной с колебанием молекул $^{11}\text{BCl}_3$) в другие моды молекулы в результате процесса внутримолекулярной межмодовой колебательно-колебательной (V-V) релаксации энергии.

Уменьшение селективности диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ с ростом давления SF_6 при высоких давлениях связано с ускорением процессов колебательно-колебательного обмена энергией между облучаемыми молекулами. Таким образом, в случае облучения BCl_3 при давлении 0,35 Торр в смеси с SF_6 максимальные значения селективности диссоциации $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ достигаются при давлении SF_6 в диапазоне 0,15–0,25 Торр. При этом селективность $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ в случае облучения с SF_6 более чем в 3–5 раз больше, чем при облучении молекул BCl_3 без SF_6 .

8.2.2. Зависимости выходов и селективности диссоциации BCl_3 от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения. Следует отметить, что представляющие большой интерес в плане практических приложений зависимости выходов и селективности диссоциации молекул BCl_3 от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения с использованием несфокусированной геометрии облучения при одночастотном возбуждении ранее не исследовались. Это связано с тем, что высокие плотности энергии, необходимые для эффективной диссоциации молекул, без фокусировки излучения трудно реализовать, поскольку они приводят к разрушению окон кюветы, в которой облучаются молекулы. Такие зависимости с использованием несфокусированной геометрии облучения BCl_3 в работах [1, 2] были получены именно благодаря значительному увеличению эффективности диссоциации молекул BCl_3 за счёт использования сенсбилизатора и акцептора радикалов — молекул SF_6 . На рисунке 24а,б приведены зависимости выходов диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$, а также селективности диссоциации $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения в диапазоне от $\approx 1,8$ до $3,4$ Дж см^{-2} . Облучалась смесь молекул 0,35 Торр $^{11}\text{BCl}_3$ + 0,1 Торр SF_6 . Видно, что выходы диссоциации молекул BCl_3 быстро возрастают с увеличением плотности энергии возбуждения. Столь быстрый рост выходов диссоциации объясняется тем [72, 76, 77], что из-за большой энергии связи молекул при указанных плотностях энергии лазерного излучения процесс диссоциации носит надпороговый характер и сравнительно далёк от насыщения.

Селективность диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$, наоборот, резко снижается с увеличением плотности энергии возбуждения. Вместе с тем при всех исследуемых плотностях энергии возбуждения селективность диссоциации с использованием SF_6 значительно (в 2–5 раз) больше, чем без SF_6 . Наблюдаемое поведение зависимостей выходов диссоциации и селективности от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения (резкое увеличение выхода диссоциации и уменьшение селективности с увеличением плотности энергии возбуждения) характерно для процесса изотопно-селективной ИК МФД большого числа молекул [72, 76, 77].

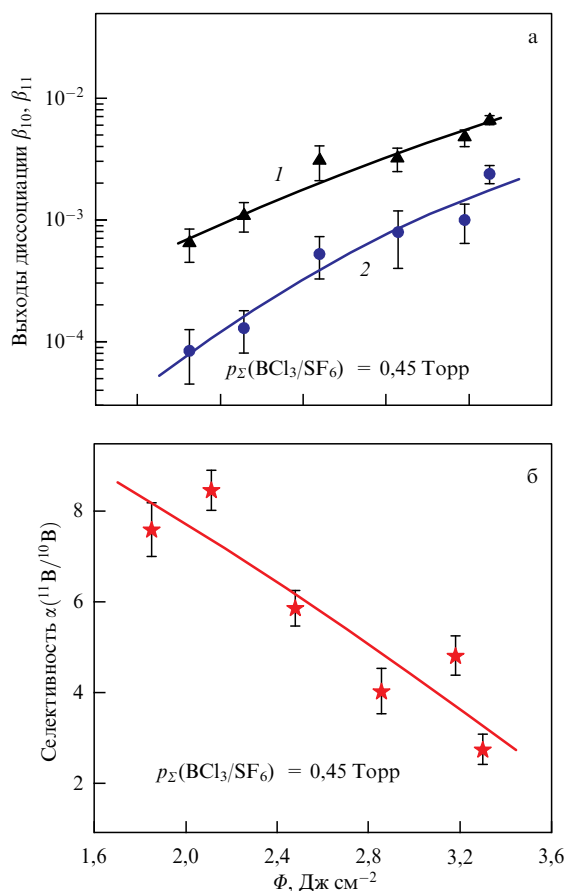


Рис. 24. (а) Зависимости выходов диссоциации β_{11} (кривая 1) и β_{10} (кривая 2), а также (б) селективности диссоциации $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения. Давление газа в кювете: 0,35 Торр BCl_3 + 0,1 Торр SF_6 [2].

8.2.3. Зависимости выходов и селективности диссоциации BCl_3 от частоты возбуждающего лазерного излучения. На рисунке 25а,б приведены зависимости выходов диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$, а также селективности диссоциации $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ от частоты возбуждающего лазерного излучения в области Р-ветви 10,6 мкм полосы генерации CO_2 -лазера (в диапазоне от 932,96 до 949,5 см^{-1}).

Приведены также результаты отдельных измерений в области R-ветви излучения CO_2 -лазера (на частоте $\approx 971,9 \text{ см}^{-1}$, линия 9R(14) лазера). Облучалась смесь молекул 0,35 Торр BCl_3 + 0,15 Торр SF_6 при плотности энергии возбуждающего излучения 2,5 Дж см^{-2} . Видно, что максимальные выходы диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$ наблюдаются в области частот $\approx 935-948 \text{ см}^{-1}$, а максимальная селективность — в области $\approx 932,96 \text{ см}^{-1}$ (на линии 10P(32) генерации лазера).

Полученные в [1, 2] зависимости выходов диссоциации молекул BCl_3 от частоты возбуждающего лазерного излучения довольно хорошо коррелируют с аналогичными данными работ [156, 157], где использовалась геометрия облучения молекул сфокусированным лазерным излучением. Существенное отличие их от данных работ [156, 157] состоит в том, что как выходы диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$, так и селективность диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$, опубликованные в [1, 2], значительно

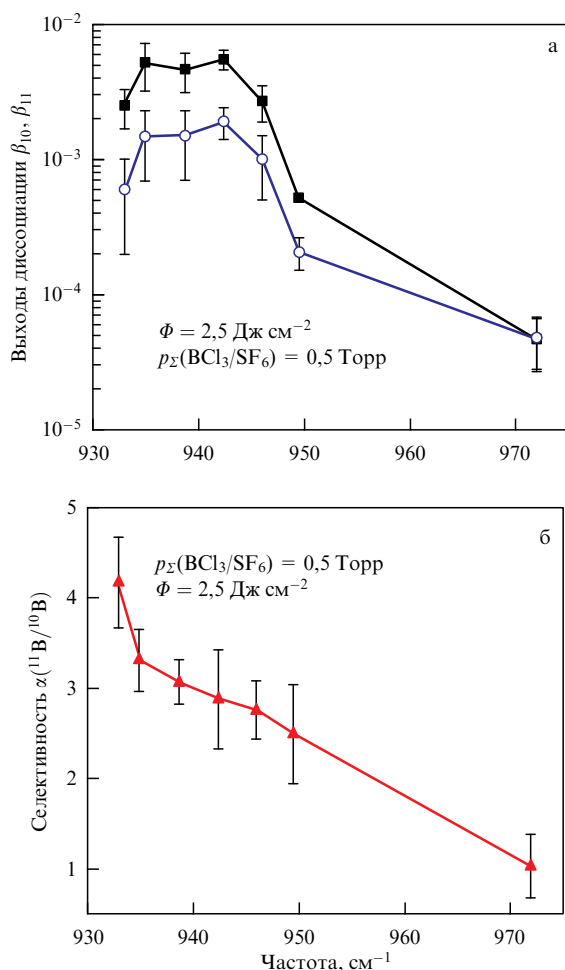


Рис. 25. (а) Зависимости выходов диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$, а также (б) селективности диссоциации $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ от частоты возбуждающего лазерного излучения. Облучалась смесь молекул 0,35 Торр BCl_3 + 0,15 Торр SF_6 при плотности энергии возбуждающего излучения 2,5 Дж см^{-2} [2].

больше аналогичных величин, наблюдаемых в работах [156, 157].

В случае облучения молекул BCl_3 в смеси с SF_6 весьма большой вклад в увеличение выхода и селективности диссоциации $^{11}\text{BCl}_3$ вносят процессы резонансного колебательно-колебательного (V–V) обмена энергией между молекулами BCl_3 и SF_6 , которые происходят в условиях сравнительно высокой плотности облучаемого газа (суммарное давление $\approx 0,5$ –1,5 Торр). Роль колебательно-колебательного обмена энергией между молекулами, в том числе молекулами разного типа, особенно велика в условиях наличия почти резонансных колебательных уровней молекул [201] (см. также работу [203]), что и реализовывалось в наших экспериментах.

Частотные зависимости выходов диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$, а также селективности диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ показывают, что именно за счёт резонансной передачи энергии от молекул SF_6 (полоса ИК-поглощения которых хорошо совпадает с полосой ИК-поглощения молекул $^{11}\text{BCl}_3$) к молекулам $^{11}\text{BCl}_3$ происходит сильное увеличение эффективности изотопно-селективной диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$. Это проявляется в значительном росте выхода и селективности диссоциации молекул и уменьшении пороговой плотности энергии их диссоциации.

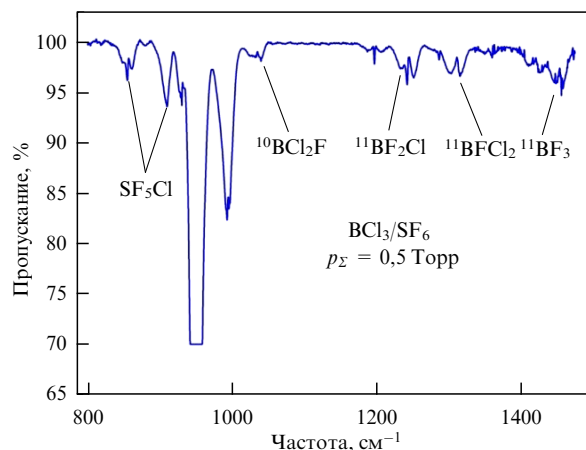


Рис. 26. Полосы ИК-поглощения продуктов, образовавшихся в результате лазерной ИК-многофотонной диссоциации молекул BCl_3 в смеси с SF_6 и последующих химических реакций. Облучалась смесь молекул 0,35 Торр BCl_3 + 0,15 Торр SF_6 [2].

8.2.4. Идентификация образовавшихся продуктов. Газообразные продукты, которые образовывались в результате лазерной ИК МФД молекул BCl_3 в смеси с SF_6 и последующих химических реакций, идентифицировались по их спектрам ИК-поглощения в спектральной области примерно от 750 до 3600 см^{-1} . В большинстве проведённых экспериментов парциальные давления облучаемых газов BCl_3 и SF_6 в кювете были в диапазоне 0,1–1,0 Торр, а отношение давлений BCl_3/SF_6 составляло примерно от 5/1 до 1/10. Установлено [1, 2], что состав и количество образовавшихся продуктов зависит от соотношения парциальных давлений исходных газов BCl_3 и SF_6 , а также от степени их выработки в ходе облучения.

При небольших выработках $^{11}\text{BCl}_3$ (≤ 15 –20 %) основными конечными продуктами были SF_5Cl и $^{11}\text{BCl}_2\text{F}$ (рис. 26). При расходах $^{11}\text{BCl}_3$ более 20–30 %, а также при парциальных давлениях SF_6 , значительно превышающих парциальное давление BCl_3 , состав образовавшихся продуктов был гораздо шире — SF_5Cl , $^{11}\text{BCl}_2\text{F}$ и $^{10}\text{BCl}_2\text{F}$, $^{11}\text{BClF}_2$ и $^{10}\text{BClF}_2$. При ещё больших расходах BCl_3 (≥ 35 –40 %) основными конечными продуктами были SF_5Cl , $^{11}\text{BF}_3$ и $^{10}\text{BF}_3$, в то время как содержание молекул BCl_2F и BClF_2 в продуктах было незначительным. Преимущественное образование продукта BF_3 , вероятно, объясняется тем [1, 2], что в условиях высокой температуры смеси в моменты облучения лазерным импульсом и наличия в реакционном объёме атомов фтора (в составе акцептора SF_6) происходит эффективный процесс замещения ими атомов хлора в молекулах BCl_2F и BClF_2 .

8.2.5. Выводы. В ходе проведённых в работах [1, 2] исследований установлено, что сильное увеличение эффективности изотопно-селективной диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ в смеси с резонансно поглощающим излучением лазера газом (оптически активным сенсibilизатором) и акцептором радикалов SF_6 происходит за счёт резонансной передачи энергии от молекул SF_6 к молекулам $^{11}\text{BCl}_3$. Идентифицированы основные продукты, которые образуются в результате лазерной ИК-диссоциации молекул BCl_3 в смеси с SF_6 и последующих химических реакций.

Показано, что при облучении BCl_3 в смеси с SF_6 сильно увеличиваются выход диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ (на 1–2 порядка) и селективность диссоциации (в 2–5 раз), а также значительно (примерно на порядок) уменьшается пороговая плотность энергии диссоциации по сравнению со случаем облучения BCl_3 без SF_6 . Это открывает возможность реализации одночастотной изотопно-селективной лазерной ИК-диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ в несфокусированных лазерных пучках при умеренной ($\leq 4\text{--}5 \text{ Дж см}^{-2}$) плотности энергии возбуждения.

Полученные результаты важны и актуальны в плане применения описанного метода для разработки лазерной технологии разделения изотопов бора, поскольку становится возможным получать высокообогащенный изотопом ^{10}B молекулярный газ BCl_3 за счёт диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ в природной смеси с $^{10}\text{BCl}_3$.

9. Результаты исследований по лазерному разделению изотопов бора с использованием молекул $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$

Как было отмечено в разделе 6, благодаря хорошему совпадению полос ИК-поглощения молекул BCl_3 с 10,6-мкм полосой генерации CO_2 -лазера, сильному поглощению молекул и коммерческой доступности указанного продукта, на первоначальном этапе развития работ по ЛРИ бора практически все экспериментальные исследования выполнялись с использованием молекул BCl_3 . Спустя около 10 лет в опубликованной в 1980 г. работе Дженсена и др. [110] было сообщено о получении вещества 2-хлорэтилдихлорборана ($\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$) и проведении с ним экспериментов по изотопно-селективной ИК МФД молекул и разделению изотопов бора. Несколько позднее исследования по изотопно-селективной диссоциации этой молекулы были выполнены в работах [169–172] и совсем недавно — в работах [10, 11]. Отметим, что в случае молекул 2-хлорэтилдихлорборана, как и в случае BCl_3 , имеет место очень хорошее совпадение его интенсивных полос ИК-поглощения с 10,6-мкм полосой генерации CO_2 -лазера (см. раздел 4.2). Физические и химические свойства этого соединения описаны в работах [118–122]. Рассмотрим в нижеследующих разделах 9.1 и 9.2 результаты работ по изотопно-селективной диссоциации молекул $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$.

9.1. Первые эксперименты: демонстрация изотопной селективности процесса

В работе [110] эксперименты по изотопно-селективной диссоциации молекул $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$ CO_2 -лазером проводились с использованием реакционной ячейки, изготовленной из латунного цилиндра с внутренним диаметром 2,5 см, длиной 7,5 см, с окнами из NaCl . Энергия лазера составляла менее 1 Дж в импульсе. Поперечное сечение лазерного пучка внутри кюветы составляло $1,0 \times 1,5 \text{ см}$. В ходе исследований установлено, что при облучении 2-хлорэтилдихлорборана (при давлениях 1–10 Торр) CO_2 -лазером, настроенным на полосы поглощения молекул в области спектра $950\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$, образуются BCl_3 и C_2H_2 , т.е. те же соединения, из которых он был синтезирован. Образующийся газ BCl_3 поглощает излучение лазера практически на тех же частотах, что и частоты асимметричного растягивающего колебания связи $\text{B}-\text{Cl}$ молекул $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$. Поглощение молекул BCl_3 на указанных частотах на-

много более сильное, чем у молекул $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$. Следовательно, в процессе облучения молекул поглощение на частотах в области 960 и 990 см^{-1} будет возрастать по мере того, как будут увеличиваться концентрации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$. Относительные изменения интенсивностей этих полос будут отражать обогащение в продуктах диссоциации. Наоборот, поглощение в области растягивающего колебания связи $\text{B}-\text{C}$ молекул $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$ будет уменьшаться, поскольку концентрация этих молекул уменьшается в результате их диссоциации. Относительные изменения этих пиков можно использовать для определения изотопного обогащения в исходном продукте. Эти ожидаемые изменения интенсивностей пиков ИК-поглощения в процессе облучения молекул просуммированы в последней колонке табл. 1.

На рисунке 27 приведены спектры ИК-поглощения, полученные (с помощью спектрофотометра Beckman IR-7) до и после облучения молекул $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$ шестнадцатью импульсами CO_2 -лазера с энергией в импульсе $0,9 \text{ Дж}$ на частоте генерации $934,9 \text{ см}^{-1}$ (линия $10\text{P}(30)$ лазера). Спектр (1) получен с пустой кюветой, спектр (2) — с газом $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$ в кювете при давлении 2,9 Торр до облучения, а спектр (3) — после облучения газа. Поглощение на частоте около 1060 см^{-1} является атмосферным. В описываемых экспериментах авторы наблюдали преимущественную диссоциацию молекул $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$, содержащих изотоп ^{11}B . Относительные доли подвергшихся диссоциации молекул $\text{HCIC}=\text{CH}^{10}\text{BCl}_2$ и $\text{HCIC}=\text{CH}^{11}\text{BCl}_2$ равны соответственно $0,56 \pm 0,04$ и $0,68 \pm 0,02$. Селективность процесса диссоциации в этих экспериментах составила $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B}) = 1,21$.

В случае облучения молекул 2-хлорэтилдихлорборана на частоте $986,6 \text{ см}^{-1}$ (линия генерации $10\text{R}(38)$ CO_2 -лазера), резонансной с полосой поглощения молекул, со-

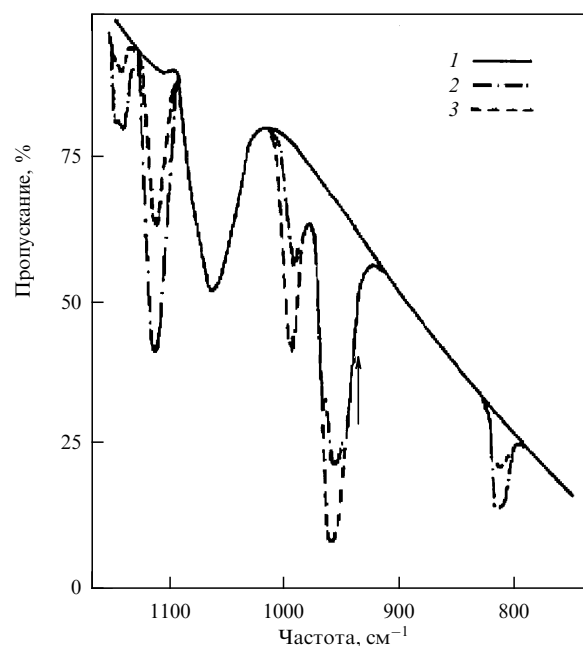


Рис. 27. Спектры ИК-поглощения молекул $\text{C}_2\text{H}_2\text{BCl}_3$: (1) — спектр поглощения откачанной кюветы, (2) — спектр поглощения 2,9 Торр $\text{C}_2\text{H}_2\text{BCl}_3$ до облучения, (3) — спектр поглощения образца после облучения 16 импульсами CO_2 -лазера с энергией $0,9 \text{ Дж}$. Стрелкой показана частота генерации лазера [110].

державших изотоп ^{10}B , имела место преимущественная диссоциация $\text{HCIC}=\text{CH}^{10}\text{BCl}_2$. При этом селективность диссоциации составила $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B}) = 1,58$.

Небольшие величины полученных селективностей диссоциации, по мнению авторов, связаны со следующими причинами. Во-первых, возможно, имело место неселективное термическое разложение части молекул из-за высокой температуры при облучении. Во-вторых, не были выбраны оптимальные частоты для облучения газа, и, в-третьих, в процессе диссоциации молекул могли образовываться очень реакционные фрагменты (например, атомы водорода), которые неселективным образом могли взаимодействовать с исходными молекулами. Следует добавить, что к уменьшению селективности приводило также использование в первых экспериментах [110] сравнительно высокого давления (3 Торр) облучаемого газа.

В итоге, в рассматриваемой работе [110] авторами был синтезирован газообразный борсодержащий продукт, подходящий для проведения экспериментов по разделению изотопов бора с использованием мощных CO_2 -лазеров, и продемонстрирована изотопическая селективность процесса его диссоциации. Показано, что селективная диссоциация этой молекулы происходит при существенно меньших плотностях энергии возбуждающего лазерного излучения, чем диссоциация молекул BCl_3 . В результате для диссоциации молекул можно использовать нефокусированные лазерные пучки, что особенно важно в плане практических применений метода для разделения изотопов бора.

9.2. Спектральные и энергетические характеристики изотопно-селективной лазерной ИК-многофотонной диссоциации молекул $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$

Более детальное исследование основных характеристик изотопно-селективной лазерной ИК МФД молекул 2-хлорэтилдихлорборана выполнено в работах [11, 169–171]. В них селективная диссоциация молекул проводилась при различных давлениях газа и на разных частотах генерации лазера. В результате в указанных работах были найдены условия, при которых основные параметры изотопно-селективной диссоциации молекул (выходы и селективности диссоциации) были существенно выше полученных в работе [110]. Рассмотрим результаты этих работ.

9.2.1. Зависимости выходов и селективности диссоциации молекул $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$ от давления собственного газа.

Такие зависимости исследовались в работах [11, 169] при изменении давления облучаемого газа в диапазоне примерно от 0,5 до 5,0 Торр. Более подробно эти исследования были выполнены в недавней работе [11]. Эксперименты были выполнены на установке, схема которой показана на рис. 20. Молекулы облучались на частоте $985,5\text{ см}^{-1}$ (линия 10R(36) лазера), которая совпадает с низкочастотным крылом полосы линейного поглощения молекул $\text{HCIC}=\text{CH}^{10}\text{BCl}_2$, содержащих изотоп ^{10}B (рис. 46).

На рисунке 28 приведены спектры ИК-поглощения молекул 2-хлорэтилдихлорборана при давлении в кювете 1 Торр до облучения молекул (линия синего цвета) и после их облучения (линия красного цвета) 420 импульсами CO_2 -лазера. На рисунке видно, что в результате облучения происходит существенно более заметное уменьшение пика поглощения молекул $\text{HCIC}=\text{CH}^{10}\text{BCl}_2$ (на

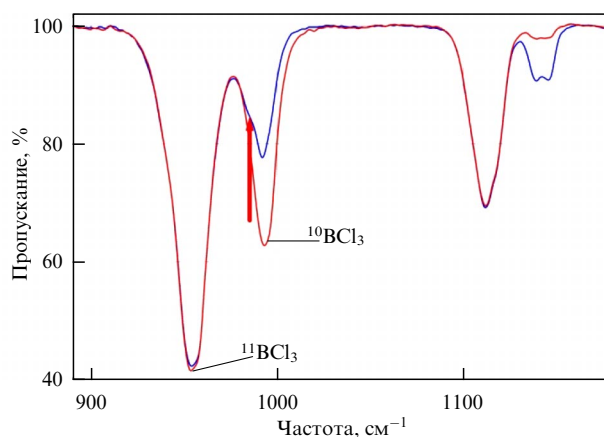


Рис. 28. Спектры ИК-поглощения молекул 2-хлорэтилдихлорборана до и после облучения. Синяя линия — спектр до облучения, красная — после. Давление $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$ составляет 1 Торр, длина кюветы 11,2 см. Плотность энергии лазерного излучения $\Phi = 2,5\text{ Дж см}^{-2}$; частота излучения $985,5\text{ см}^{-1}$ (линия 10R(36) CO_2 -лазера) показана на спектре красной стрелкой; число импульсов облучения $N = 420$ [11].

частоте 1143 см^{-1}) по сравнению с пиком поглощения молекул $\text{HCIC}=\text{CH}^{11}\text{BCl}_2$ (на частоте 1112 см^{-1}). Это указывает на высокую изотопную селективность процесса диссоциации молекул, что дополнительно подтверждается изменением интенсивности пиков на частотах 953 и 992 см^{-1} . Как упоминалось в разделе 4.2, на полосы поглощения 2-хлорэтилдихлорборана накладываются две полосы от продукта диссоциации (трихлорида бора) с частотами $993,7\text{ см}^{-1}$ ($^{10}\text{BCl}_3$) и $954,2\text{ см}^{-1}$ ($^{11}\text{BCl}_3$) [116]. Поэтому происходит значительное увеличение интенсивности полосы поглощения на 992 см^{-1} , связанное с обогащением продукта диссоциации BCl_3 бором-10, а интенсивность пика на частоте 953 см^{-1} увеличивается незначительно из-за малой концентрации образовавшихся молекул $^{11}\text{BCl}_3$.

Зависимости выходов диссоциации молекул $\text{HCIC}=\text{CH}^{10}\text{BCl}_2$ (1) и $\text{HCIC}=\text{CH}^{11}\text{BCl}_2$ (2) от собственного давления газа в диапазоне от 0,5 до $\approx 2,5$ Торр показаны на рис. 29а. Отметим довольно большой (около 6–9 %) выход диссоциации β_{10} селективно возбужденных молекул $\text{HCIC}=\text{CH}^{10}\text{BCl}_2$ при давлениях менее 1 Торр. С увеличением давления до $\approx 2,5$ Торр выход β_{10} уменьшается примерно до $\approx 1,5\%$. В исследуемом диапазоне давлений 2-хлорэтилдихлорборана наблюдается постоянный спад выхода диссоциации β_{10} . Выход диссоциации β_{11} молекул $\text{HCIC}=\text{CH}^{11}\text{BCl}_2$ при давлениях меньше 1,5 Торр имеет практически постоянное значение около 0,1–0,05 % со слабой тенденцией к спаду. При повышении собственного давления газа в области более 1,5 Торр выход диссоциации β_{11} увеличивается до значения $\approx 0,6\%$. Это приводит к быстрому падению (примерно на порядок) селективности диссоциации $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$ (рис. 29б). Подобное поведение выходов диссоциации наблюдалось ранее для ряда молекул и объясняется действием колебательно-колебательного (V–V) обмена между высоковозбужденными молекулами $\text{HCIC}=\text{CH}^{10}\text{BCl}_2$ и "резервуаром" невозбужденных и слабо возбужденных молекул $\text{HCIC}=\text{CH}^{11}\text{BCl}_2$ (см., например, работы [18, 72, 204]). Вместе с тем отметим, что в диапазоне давлений 0,5–2,5 Торр значения селективности ещё довольно

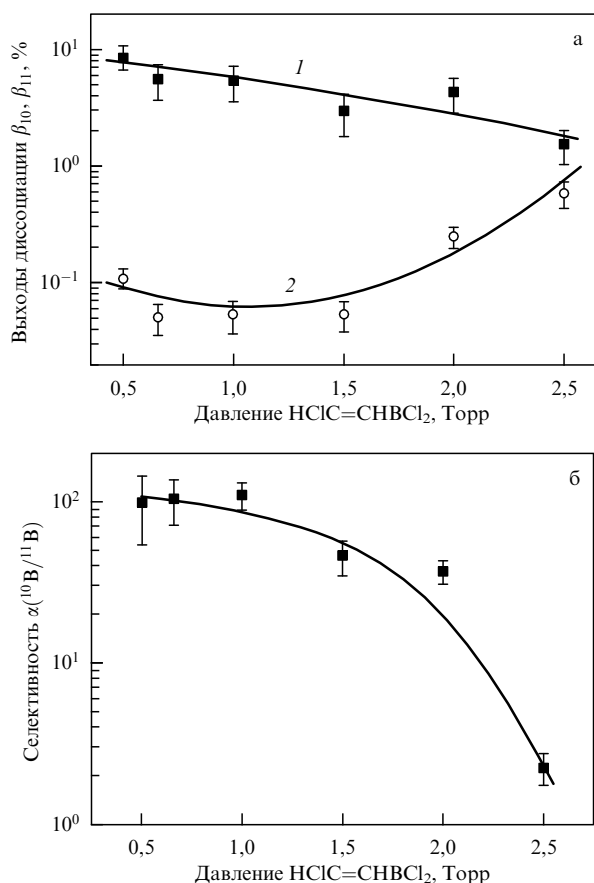


Рис. 29. (а) Зависимости выходов диссоциации молекул $\text{HClC=CH}^{10}\text{BCl}_2$ β_{10} (1) и $\text{HClC=CH}^{11}\text{BCl}_2$ β_{11} (2) от собственного давления 2-хлорэтилдихлорборана. (б) Зависимость селективности диссоциации молекул $\text{HClC=CH}^{10}\text{BCl}_2$ $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$ от собственного давления 2-хлорэтилдихлорборана. В обоих случаях плотность энергии лазерного излучения $\Phi = 2,5 \text{ Дж см}^{-2}$; частота излучения $985,5 \text{ см}^{-1}$ (линия 10R(36) CO_2 -лазера) [11].

высоки: $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B}) = 40\text{--}100$, что позволяет достигать концентрации ^{10}B в продукте диссоциации BCl_3 около 88–95 % при половинном исчерпывании компоненты $\text{HClC=CH}^{10}\text{BCl}_2$ [11].

9.2.2. Зависимости выходов и селективности диссоциации HClC=CHBCl_2 от плотности энергии возбуждающего излучения. Зависимости выходов диссоциации β_{10} и β_{11} молекул $\text{HClC=CH}^{10}\text{BCl}_2$ и $\text{HClC=CH}^{11}\text{BCl}_2$ от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения исследовались в работах [11, 170] при давлениях 0,5 Торр [11] и 1 Торр [170]. В основных чертах они похожи. Такие зависимости, полученные в работе [11], в диапазоне плотностей энергии от 0,9 до $3,2 \text{ Дж см}^{-2}$ приведены на рис. 30а. Отметим, что при сравнительно небольших плотностях энергии излучения CO_2 -лазера ($\Phi \geq 2 \text{ Дж см}^{-2}$) выход диссоциации молекул $\text{HClC=CH}^{10}\text{BCl}_2$ уже довольно высок — $\beta_{10} \geq 5\%$, а селективность диссоциации остаётся достаточно большой ($\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B}) \geq 20\text{--}25$) и при более высокой плотности энергии $\Phi = 3,2 \text{ Дж см}^{-2}$. В исследованном диапазоне выходы диссоциации β_{10} и β_{11} имеют сильную степенную зависимость от плотности энергии: $\beta_{10} \sim \Phi^5$ и $\beta_{11} \sim \Phi^6$. Поскольку степень роста выхода β_{10} меньше, чем у β_{11} , то это приводит к уменьшению селективности

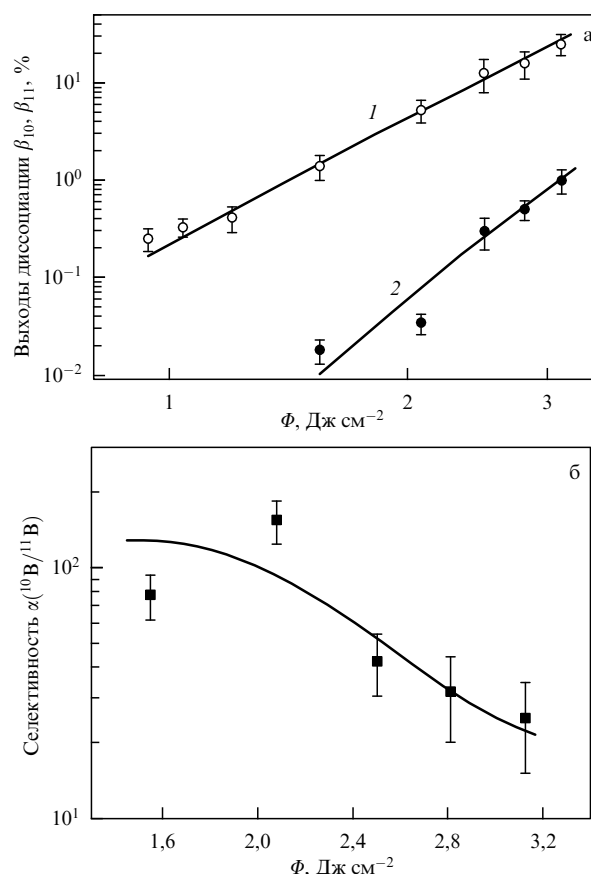


Рис. 30. (а) Зависимости выходов диссоциации молекул $\text{HClC=CH}^{10}\text{BCl}_2$ β_{10} (1) и $\text{HClC=CH}^{11}\text{BCl}_2$ β_{11} (2) от плотности энергии лазерного излучения. Частота излучения $985,5 \text{ см}^{-1}$ (линия 10R(36) CO_2 -лазера); собственное давление газа 0,5 Торр. (б) Зависимость селективности диссоциации молекул $\text{HClC=CH}^{10}\text{BCl}_2$ $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$ от плотности энергии лазерного излучения. В обоих случаях частота возбуждающего излучения $985,5 \text{ см}^{-1}$ (линия 10R(36) CO_2 -лазера); собственное давление газа 0,5 Торр [11].

диссоциации молекул HClC=CHBCl_2 $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$ с ≈ 100 до 20–25 при возрастании плотности энергии лазерного излучения от 1,6 до $3,2 \text{ Дж см}^{-2}$ (рис. 30б). Снижение изотопической селективности МФД молекул с ростом плотности/интенсивности лазерного излучения наблюдалось в экспериментах многократно, и объясняется оно в основном полевым уширением спектра колебательных переходов в молекулах [18, 72].

9.2.3. Зависимости выходов и селективности диссоциации HClC=CHBCl_2 от давления буферного газа. Такие зависимости исследовались в работе [11]. На рисунке 31а показаны зависимости выходов диссоциации β_{10} и β_{11} молекул $\text{HClC=CH}^{10}\text{BCl}_2$ и $\text{HClC=CH}^{11}\text{BCl}_2$ от давления буферного газа азота в диапазоне от 0 до ≈ 9 Торр. Добавление буферного газа вызывает экспоненциальное падение выхода диссоциации β_{10} (кривая 1). При давлении азота около 9 Торр выход диссоциации уменьшается почти в 20 раз с ≈ 3 до 0,14 %. При этом выход диссоциации β_{11} молекул $\text{HClC=CH}^{11}\text{BCl}_2$ (кривая 2) в пределах разброса экспериментальных значений остаётся практически постоянным. Увеличение давления азота вызывает экспоненциальное снижение изотопической селективности $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$ диссоциации молекул $\text{HClC=CH}^{10}\text{BCl}_2$, что обусловлено в основном спадом выхода

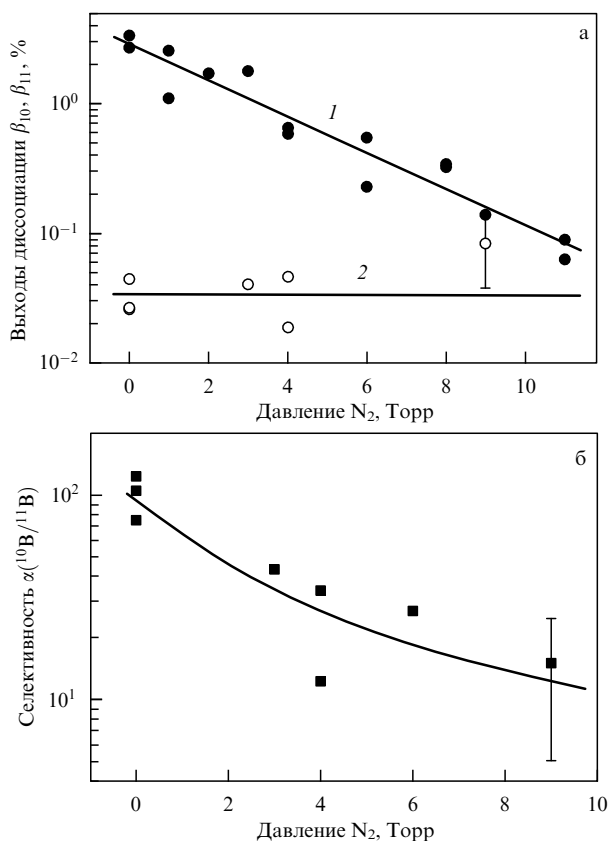


Рис. 31. (а) Зависимости выходов диссоциации молекул $HCIC = CH^{10}BCl_2$ β_{10} (1) и $HCIC = CH^{11}BCl_2$ β_{11} (2) от давления буферного газа азота. (б) Зависимость селективности диссоциации молекул $HCIC = CH^{10}BCl_2$ $\alpha(^{10}B/^{11}B)$ от давления буферного газа азота. В обоих случаях плотность энергии лазерного излучения $\Phi = 2,1$ Дж $см^{-2}$; частота излучения 985,5 $см^{-1}$ (линия 10R(36) CO_2 -лазера); собственное давление газа 1,0 Торр [11].

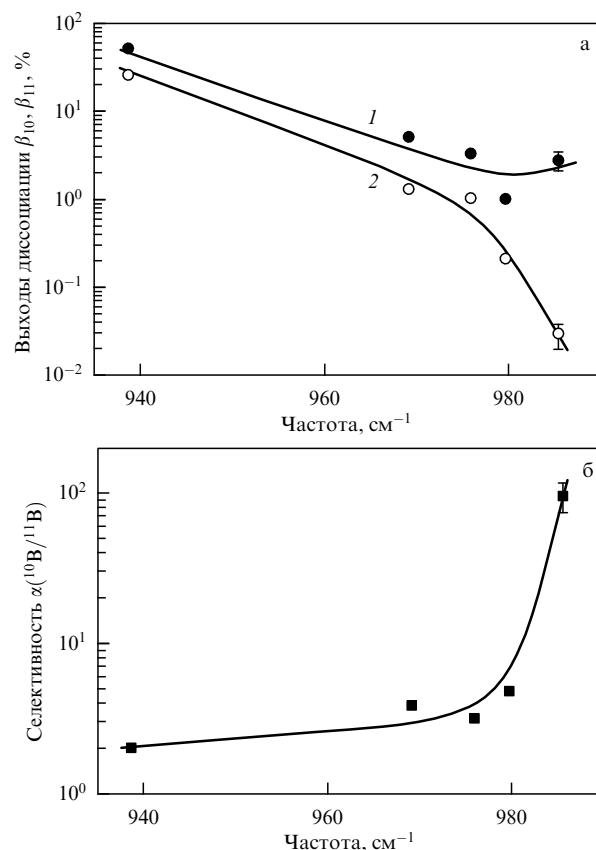


Рис. 32. (а) Зависимости выходов диссоциации молекул $HCIC = CH^{10}BCl_2$ β_{10} (1) и $HCIC = CH^{11}BCl_2$ β_{11} (2) от частоты лазерного излучения. (б) Зависимость селективности диссоциации молекул $HCIC = CH^{10}BCl_2$ $\alpha(^{10}B/^{11}B)$ от частоты лазерного излучения. В обоих случаях плотность энергии лазерного излучения $\Phi = 2,1$ Дж $см^{-2}$; собственное давление газа 1,0 Торр [11].

диссоциации β_{10} и практически постоянством выхода β_{11} (рис. 31б).

Снижение выхода диссоциации β_{10} при добавлении буферного газа объясняется дезактивацией возбуждённых молекул $HCIC = CH^{10}BCl_2$ в результате столкновений с молекулами азота за счёт колебательно-поступательной (V – T) релаксации [205].

9.2.4. Зависимости выходов и селективности диссоциации $HCIC = CHBCl_2$ от частоты возбуждающего излучения. Такие зависимости исследовались в работах [11, 170] при разных давлениях газа и разных плотностях энергии возбуждающего лазерного излучения — при давлении 0,1 Торр и плотности энергии 2,5 Дж $см^{-2}$ в работе [170] и при давлении 1 Торр и плотности энергии 2,1 Дж $см^{-2}$ в работе [11]. Эти зависимости более подробно изучены в работе [170]. В то же время результаты, полученные недавно в работе [11], существенно дополняют данные работы [170]. На рисунке 32а показаны зависимости выходов диссоциации β_{10} и β_{11} молекул $HCIC = CH^{10}BCl_2$ и $HCIC = CH^{11}BCl_2$ от частоты возбуждающего излучения CO_2 -лазера, полученные в работе [11].

Отметим, что при увеличении частоты возбуждающего излучения до ≈ 975 $см^{-1}$ выходы диссоциации обеих изотопных компонент 2-хлорэтилдихлорборана практически экспоненциально спадают, но скорость падения выхода диссоциации β_{10} молекул $HCIC = CH^{10}BCl_2$ не-

много меньше скорости падения выхода диссоциации β_{11} . При дальнейшем увеличении частоты излучения (от ≈ 975 до 985,5 $см^{-1}$) спад выходов диссоциации β_{11} значительно усиливается, в то время как выход диссоциации β_{10} почти стабилизируется на уровне нескольких процентов. Разное поведение зависимостей выходов диссоциации β_{10} и β_{11} от частоты лазерного излучения определяет вид частотной зависимости селективности диссоциации $\alpha(^{10}B/^{11}B)$ молекул $HCIC = CHBCl_2$, приведённой на рис. 32б. В диапазоне частот от 938,7 до ≈ 975 $см^{-1}$ селективность диссоциации слабо возрастает от 2 до 4 (см. также работу [170]). При дальнейшем увеличении частоты рост $\alpha(^{10}B/^{11}B)$ резко усиливается, и селективность возрастает от 4 до ≈ 100 на частоте 985,5 $см^{-1}$ (линия 10R(36) CO_2 -лазера). Поведение частотных зависимостей выходов и селективности диссоциации $HCIC = CHBCl_2$ связано с резонансными свойствами эффекта МФД. При сдвиге частоты лазерного излучения в "красную" сторону резонансность воздействия для молекул $HCIC = CH^{10}BCl_2$ уменьшается, а частота излучения входит в резонанс с молекулами $HCIC = CH^{11}BCl_2$, что выражается в возрастании выхода диссоциации этих молекул.

9.2.5. Выводы. Кратко перечислим основные результаты работ [11, 169, 170]. Получены зависимости выходов диссоциации молекул $HCIC = CH^{10}BCl_2$ и $HCIC = CH^{11}BCl_2$

от собственного давления газа в диапазоне от 0,5 до 5 Торр. Следует отметить достаточно большой (около 6–9 %) выход диссоциации β_{10} селективно возбуждённых молекул $\text{HCIC}=\text{CH}^{10}\text{BCl}_2$ при давлениях менее 1 Торр. В диапазоне давлений 0,5–2,0 Торр селективности достаточно высокие: $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B}) = 40\text{--}100$, что позволяет получать концентрации ^{10}B 88–95 % в продукте диссоциации BCl_3 при половинном исчерпывании компоненты $\text{HCIC}=\text{CH}^{10}\text{BCl}_2$.

Измерены зависимости выходов и селективности диссоциации молекул от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения в диапазоне от $\Phi = 0,9$ до $\Phi = 3,2$ Дж см $^{-2}$. Отметим, что довольно высокий выход диссоциации молекул $\text{HCIC}=\text{CH}^{10}\text{BCl}_2$ ($\beta_{10} \geq 5\%$) наблюдается уже при сравнительно небольших плотностях энергии возбуждающего лазерного излучения $\Phi \geq 2$ Дж см $^{-2}$, а селективность диссоциации остаётся достаточно большой ($\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B}) \geq 20\text{--}25$) и при более высокой плотности энергии $\Phi \approx 3,2$ Дж см $^{-2}$.

Показано, что добавление буферного газа азота к 2-хлорэтилдихлорборану вызывает значительное (примерно на порядок) уменьшение как выхода, так и селективности диссоциации молекул $\text{HCIC}=\text{C}^{10}\text{BCl}_2$ β_{10} , по сравнению с облучением чистого газа. Такое поведение зависимостей β_{10} и $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$ от давления буферного газа связано с дезактивацией возбуждённых молекул $\text{HCIC}=\text{CH}^{10}\text{BCl}_2$ в результате столкновений с молекулами азота за счёт колебательно-поступательной ($V\text{--}T$) релаксации.

Измерены зависимости выходов (β_{10} и β_{11}) и селективности ($\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$) диссоциации молекул $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$ от частоты возбуждающего излучения CO_2 -лазера в диапазоне 938,7–985,5 см $^{-1}$. На частоте 985,5 см $^{-1}$ достигается максимальное значение селективности диссоциации ($\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B}) \approx 100$) при приемлемой ($\beta_{10} \approx 3\%$) величине выхода диссоциации компоненты $\text{HCIC}=\text{C}^{10}\text{BCl}_2$.

Таким образом, проведённые с 2-хлорэтилдихлорбораном эксперименты показали возможность достижения высоких параметров селективной ИК МФД этих молекул — выходов диссоциации β_{10} до 6–9 %, селективности от 30 до 100, которые реализуются при довольно высоком собственном давлении $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$ (от 0,5 до 2,0 Торр) и невысокой плотности энергии лазерного излучения (2–3 Дж см $^{-2}$). Полученные результаты показывают, что 2-хлорэтилдихлорборан на сегодняшний день является наиболее перспективным соединением для его использования в качестве рабочего вещества в эффективном лазерном процессе разделения изотопов бора.

В заключение этого раздела отметим, что в работах [171, 172] исследовались продукты, которые, наряду с BCl_3 и C_2H_2 , образуются при лазерной ИК-диссоциации молекул 2-хлорэтилдихлорборана в сильном ИК-поле. Установлено [171], что при облучении больших количеств газа $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$ в потоке, проходящем через кювету, при сравнительно высокой плотности энергии возбуждения $\approx 2,5$ Дж см $^{-2}$ часть молекул распадается до элементарного бора, обогащённого изотопом ^{10}B до 80 %. Показано [172], что образующийся элементарный бор выпадает в осадок в реакторе в виде порошка и осаждается в виде плёнки на окнах кюветы. Предложена теоретическая модель для описания многоступенчатого распада молекулы и образования свободного элемента

бора. По мнению авторов, наиболее вероятным каналом формирования элементарного бора является реакция между сильно возбуждёнными лазерным излучением образующимися молекулами и фрагментами, а именно реакция $\text{BCl}_2^* + \text{C}_2\text{H}_2^* \rightarrow \text{HCIC}=\text{CHCl} + \text{B}$.

10. Варианты технологической реализации лазерного разделения изотопов бора

10.1. Общие замечания

Отметим, что, несмотря на имеющиеся хорошо разработанные и развитые подходы к лазерному разделению изотопов урана (см., например, обзоры [34, 78] и приведённые в них ссылки), к настоящему времени нет чётко определённых и хорошо разработанных схем для технологического применения на практике лазерных методов разделения изотопов бора. Вместе с тем некоторые существующие предложения и полученные результаты исследований (в том числе и с другими молекулами, не борсодержащими) позволяют выделить несколько наиболее оптимальных и сравнительно простых схем для технологической реализации ЛРИ бора с использованием в качестве исходного вещества трихлорида бора или 2-хлорэтилдихлорборана.

Исходя из рассмотренных и проанализированных в данном обзоре результатов, можно сделать вывод, что некоторые из методов разделения изотопов бора являются либо неэффективными, либо малоизученными и/или довольно сложными для технологической реализации на практике. Так, низкоэнергетические методы ЛРИ бора (изотопно-селективные процессы подавления кластеризации молекул и диссоциации кластеров в газодинамических струях) являются малоэффективными и недостаточно хорошо изученными на примере молекул BCl_3 , а также довольно сложными для технической реализации. Эти методы исследовались и развивались главным образом с целью применения их для лазерного разделения изотопов в молекулах, характеризующихся небольшими изотопическими сдвигами в спектрах ИК-поглощения, преимущественно для разделения изотопов урана [34, 35, 78]. Индуцированные ИК-лазером изотопно-селективные процессы замедления конденсации молекул на охлаждённых стенках кюветы также ещё недостаточно хорошо изучены, и они характеризуются малой производительностью и небольшой селективностью ($\alpha \leq 1,03\text{--}1,2$) [78, 79, 185, 186].

В работах [34, 78, 206] были выполнены оценки производительности ряда методов молекулярного лазерного разделения изотопов. На примере молекул $^{10}\text{BCl}_3$, $^{34}\text{SF}_6$, $^{235}\text{UF}_6$ показано, что сравнительно высокой производительностью обладает метод изотопно-селективной ИК МФД молекул в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения. Отметим, что в скачке уплотнения, который формируется перед твёрдой поверхностью при падении на неё интенсивного импульсного газодинамически охлаждённого молекулярного потока, создаются такие условия, что колебательная температура молекул в нём сопоставима с низкой колебательной температурой молекул в падающем на поверхность газодинамически охлаждённом молекулярном потоке [73, 78]. При этом в скачке уплотнения реализуется высокая селективность диссоциации молекул. Указанный метод детально изучен в работах [207–214] на при-

мере разделения изотопов серы и углерода с использованием молекул SF_6 [207–213] и CF_3I [73, 214]. Установлено, что при возбуждении молекул в скачке уплотнения, а также в потоке, падающем на поверхность, происходит значительное увеличение (в падающем потоке в 2–3 раза, а в скачке уплотнения более чем на порядок) выхода продуктов по сравнению с выходом продуктов при возбуждении молекул в невозмущённом потоке. В то же время селективность диссоциации лишь незначительно (не более чем на 25–30 %) меньше селективности диссоциации в невозмущённом потоке.

Аналогичные результаты были получены недавно в экспериментах по исследованию изотопно-селективной лазерной ИК-диссоциации молекул CF_3Br и CF_2HCl [195–197, 215]. Указанные молекулы характеризуются небольшими изотопическими сдвигами в спектрах ИК-поглощения по отношению к изотопам брома и хлора ($\approx 0,25 \text{ см}^{-1}$ [216] по отношению к изотопам брома и $\approx 0,05 \text{ см}^{-1}$ [217] по отношению к изотопам хлора) в возбуждаемых лазером колебаниях молекул. Эти эксперименты также были направлены главным образом на разработку лазерных методов разделения изотопов урана (см., например, недавнюю работу [218]). Методы с использованием молекулярных струй и потоков довольно сложны для технической реализации. Кроме того, в случае разделения изотопов бора с использованием молекул BCl_3 , которые имеют большой изотопический сдвиг в спектрах ИК-поглощения ($\approx 39,5 \text{ см}^{-1}$ [116]), нет необходимости глубоко охлаждать газ в струях или потоках. Экспериментальные исследования по разделению изотопов бора этим методом до настоящего времени не проводились.

На основе полученных результатов экспериментальных исследований можно предложить, по крайней мере, три варианта для технологической реализации лазерного разделения изотопов бора, которые представляются сегодня наиболее изученными, эффективными и/или наиболее простыми. Во всех трёх вариантах предполагается использовать процесс изотопно-селективной лазерной ИК МФД молекул излучением импульсно-периодического CO_2 -лазера [219] с размещением разделительного реактора внутри резонатора лазера по аналогии с реализованным ранее методом лазерного разделения изотопов углерода [36–38, 193]. Эти варианты включают:

- 1) диссоциацию молекул $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$ одночастотным излучением;
- 2) диссоциацию молекул BCl_3 двухчастотным излучением;
- 3) диссоциацию молекул BCl_3 в смеси с сенсibilизатором и акцептором радикалов SF_6 одночастотным излучением.

Рассмотрим эти подходы более подробно.

10.2. Изотопно-селективная ИК-многофотонная диссоциация молекул $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$

Представленные в данном обзоре результаты (см. раздел 9) дают основание полагать, что наиболее эффективным и простым для реализации на практике методом лазерного разделения изотопов бора в настоящее время является метод ИК-многофотонной диссоциации молекул 2-хлорэтилдихлорборана. Довольно высокие параметры элементарного акта разделения — выходы и селективности диссоциации молекул, а также очень простая ИК-фотохимия — образование в результате

лазерной ИК-диссоциации молекул простых продуктов (BCl_3 и C_2H_2) являются весьма привлекательными факторами при технологической реализации этого метода.

В проведённых с молекулами $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$ экспериментах продемонстрирована возможность получения довольно высоких параметров селективной многофотонной диссоциации — выходов β_{10} до 6–9 % и селективности диссоциации $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$ от 30 до 100 при довольно высоком собственном давлении $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$ (0,5–2,0 Торр) и невысокой плотности энергии лазерного излучения ($\approx 2\text{--}3 \text{ Дж см}^{-2}$). Полученные результаты дают основание полагать, что 2-хлорэтилдихлорборан является на сегодняшний день наиболее перспективным соединением для его использования в качестве рабочего вещества в технологическом процессе ЛРИ бора. Большие значения параметров элементарного акта разделения гарантируют высокую эффективность метода, особенно по сравнению с использованием трихлорида бора [11].

Положительным фактором при технологической реализации лазерного разделения изотопов бора методом ИК МФД молекул $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$ является также то, что при селективном возбуждении любого из изотопологов образующийся продукт BCl_3 (при небольших давлениях $\approx 0,3\text{--}0,4$ Торр) будет играть роль оптически активного сенсibilизатора и способствовать увеличению селективности диссоциации $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$ [11, 170]. Например, при изотопно-селективной диссоциации молекул $\text{HCIC}=\text{CH}^{10}\text{BCl}_2$ образуются молекулы $^{10}\text{BCl}_3$, полоса ИК-поглощения которых практически совпадает с полосой поглощения молекул $\text{HCIC}=\text{CH}^{10}\text{BCl}_2$, и молекулы $^{10}\text{BCl}_3$ будут выступать в качестве оптически активного сенсibilизатора. Поскольку для диссоциации молекул $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$ используются нефокусированные лазерные пучки и сравнительно низкие плотности энергии возбуждающего излучения, молекулы BCl_3 при этом не будут подвергаться диссоциации.

Важным сдерживающим фактором для технологической реализации процесса ЛРИ бора, основанного на использовании в качестве исходного вещества 2-хлорэтилдихлорборана, является отсутствие промышленной технологии его получения. Вместе с тем есть основания полагать, что его производство не представляет собой сложную технологическую проблему, и оно может быть реализовано. Если промышленный выпуск 2-хлорэтилдихлорборана будет налажен, то наиболее оптимальным подходом для лазерного обогащения изотопов брома станет именно метод ИК МФД молекул $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$.

Технологическая реализация метода лазерной ИК МФД молекул была хорошо изучена, разработана и опробована на примере разделения изотопов углерода с использованием молекул CF_2HCl (фреона-22) [36–38], и она показала свою эффективность. В технологическом процессе разделительный реактор с газом CF_2HCl помещался внутри резонатора лазера. В случае использования молекул $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$ разделительный реактор также предполагается разместить внутри резонатора лазера. При внутриврезонаторном размещении разделительного реактора можно получить более высокие, чем вне резонатора, параметры элементарного акта разделения изотопов, реализовать высокую плотность энергии лазерного излучения в больших объёмах и более эффективно использовать лазерное излучение. Упрощённая

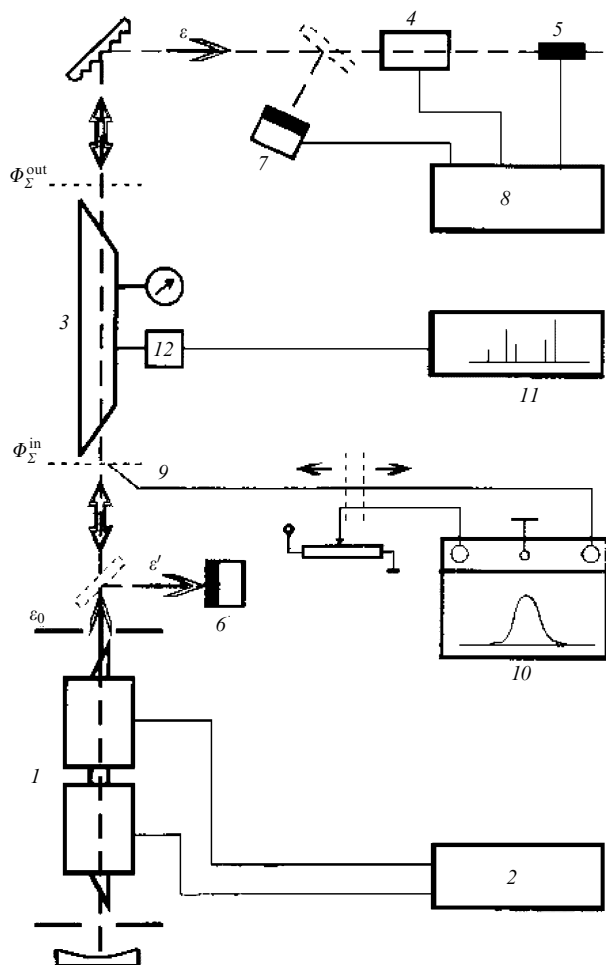


Рис. 33. Схема экспериментальной установки: 1 — лазерные кюветы; 2 — блоки питания лазеров; 3 — лазерный разделительный реактор; 4 — оптоакустический приёмник; 5 — быстродействующий ИК-фотоприёмник (GeAu); 6, 7 — калориметры; 8 — система регистрации; 9 — микрофон; 10 — самописец; 11 — масс-спектрометр; 12 — масс-спектрометрический датчик. Символами ε_0 , ε и $\Phi_{\Sigma}^{\text{in}}$, $\Phi_{\Sigma}^{\text{out}}$ обозначены места для измерений входной (в разделительный реактор) и выходной энергий и плотностей энергии лазера соответственно [193].

схема лазерной части предполагаемой установки показана на рис. 33 [193]. Поскольку молекулы $\text{HCIC} = \text{CHVCl}_2$ имеют более сильные полосы ИК-поглощения по сравнению с полосами ИК-поглощения молекул CF_2HCl , процесс облучения $\text{HCIC} = \text{CHVCl}_2$ должен проводиться при более низких давлениях газа в реакторе. В качестве носителя, как и в случае с молекулами CF_2HCl , в технологическом процессе можно использовать азот.

10.3. Изотопно-селективная диссоциация молекул VCl_3 в двухчастотном ИК-поле

Другим подходом для реализации технологического процесса ЛРИ бора на практике может стать метод изотопно-селективной диссоциации молекул VCl_3 в двухчастотном ИК-лазерном поле. Как показано в работах [167, 168], при диссоциации молекул двухчастотным излучением, в отличие от случая диссоциации молекул одночастотным ИК-полем, достигаются довольно высокие параметры элементарного акта разделения — выходов и селективности диссоциации молекул. Причём эти параметры достигаются при значительно меньшей, чем в

одночастотном случае, суммарной плотности энергии для диссоциации молекул.

Так, в работе [167] при возбуждении молекул VCl_3 на частоте $\nu_1 = 985,5 \text{ см}^{-1}$ (линия 10R(36) CO_2 -лазера) и диссоциации возбуждённых молекул на частоте $\nu_2 = 931 \text{ см}^{-1}$ (линия 10P(34) лазера) выход и селективность диссоциации молекул $^{10}\text{VCl}_3$ достигали значений соответственно $\beta_{10} \approx 0,14$ и $\alpha(^{10}\text{V}/^{11}\text{V}) \approx 4,2$. Таким образом, в указанной работе получен сравнительно большой выход диссоциации молекул $^{10}\text{VCl}_3$ ($\approx 15\%$ при селективности $\approx 4,2$) при значительном снижении суммарной плотности энергии лазерного излучения ($\leq 8,0 \text{ Дж см}^{-2}$) по сравнению с одночастотным вариантом, когда для диссоциации молекул необходимо реализовать довольно высокие плотности энергии ($\leq 20 \text{ Дж см}^{-2}$) [158, 167].

Применение метода двухчастотной многофотонной диссоциации VCl_3 позволяет значительно снизить суммарную плотность энергии лазерного излучения и перейти от жёсткой фокусировки к квазипараллельным лазерным пучкам, а следовательно, и к большим облучаемым объёмам. Для увеличения производительности процесса возможно увеличение давления VCl_3 от 0,1 до 1,0 Торр. Как показано в работе [168], при этом выход диссоциации молекул снижается незначительно (примерно в 1,5 раза), а селективность сохраняется. Поэтому есть основания полагать, что оптимизацией условий возбуждения (частоты и длительности импульсов лазерного излучения, температуры, типа и давления акцептора) удастся ещё более повысить селективность процесса. Например, в экспериментах с использованием в качестве акцептора NO показано [168], что при добавлении к молекулам VCl_3 акцептора NO выход диссоциации молекул $^{10}\text{VCl}_3$ увеличивается и достигает максимума при давлении ≈ 1 Торр. Достигнутая в этих экспериментах селективность оказалась более высокой ($\alpha(^{10}\text{V}/^{11}\text{V}) = 7$). Двухчастотную диссоциацию молекул VCl_3 можно реализовать с использованием одного импульсно-периодического CO_2 -лазера, генерирующего на двух частотах [220].

Полученные в работах [167, 168] результаты были проанализированы авторами в плане возможности их использования для разработки технологического процесса ЛРИ бора на основе двухчастотной МФД VCl_3 . Установлено, что затраты энергии для диссоциации молекул VCl_3 в двухчастотном лазерном поле оказываются сравнительно высокими ($\geq 1,5 \text{ кэВ}$ на атом ^{10}V). Селективность диссоциации ($\alpha(^{10}\text{V}/^{11}\text{V}) \approx 7$) соответствует обогащению в продуктах до 62%. Следовательно, в случае проведения двухстадийного процесса разделения, можно получить обогащение по отношению к изотопу ^{10}V до 92%. Эти параметры хуже параметров, достигаемых при одночастотной изотопно-селективной диссоциации молекул $\text{HCIC} = \text{CHVCl}_2$ (см. раздел 9 и работы [11, 169]). Вместе с тем при сравнении конкурентоспособности этих двух подходов необходимо учитывать экономику всего процесса разделения в целом.

10.4. Изотопно-селективная диссоциация молекул VCl_3 в смеси с сенсibilизатором и акцептором радикалов SF_6

Представленные в разделе 8 результаты исследований изотопно-селективной лазерной ИК МФД молекул $^{11}\text{VCl}_3$ в естественной смеси с $^{10}\text{VCl}_3$ в случае их облучения с резонансно поглощающим излучением лазера сенсibilизатором и акцептором радикалов SF_6 , полученные в

работах [1, 2], также могут составить основу при применении этого метода на практике для обогащения изотопов бора. В указанных работах обнаружено сильное увеличение эффективности диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ в естественной смеси изотопологов BCl_3 при их облучении с SF_6 по сравнению со случаем облучения без SF_6 . Полученные зависимости основных параметров диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ (выходов и селективности диссоциации) от давления SF_6 , а также от плотности энергии и частоты возбуждающего лазерного излучения подтверждают высокую эффективность процесса изотопно-селективной диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$.

Показано, что при облучении BCl_3 в смеси с SF_6 на 1–2 порядка увеличивается выход диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и в 2–5 раз увеличивается селективность диссоциации, а также значительно (примерно на порядок) уменьшается пороговая плотность энергии диссоциации по сравнению со случаем облучения BCl_3 без SF_6 . Установлено, что сильное увеличение эффективности изотопно-селективной диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ происходит за счёт резонансной передачи энергии от молекул SF_6 к молекулам $^{11}\text{BCl}_3$.

Идентифицированы основные продукты, образующиеся в результате лазерной ИК-диссоциации молекул BCl_3 в смеси с SF_6 и последующих химических реакций. Сильное увеличение эффективности диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и значительное уменьшение пороговой плотности энергии для диссоциации молекул открывают возможность реализации одночастотной изотопно-селективной лазерной ИК-диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ в несфокусированных лазерных пучках при умеренной ($\leq 3–4$ Дж см $^{-2}$) плотности энергии возбуждения и, как следствие, процесса облучения больших объёмов газа. В результате становится возможным получать высокообогащённый изотопом ^{10}B молекулярный газ BCl_3 за счёт диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ в природной смеси с $^{10}\text{BCl}_3$.

Кроме того, есть основания полагать, что изученный процесс с использованием оптически активного сенсibilизатора применим также по отношению к молекулам $^{10}\text{BCl}_3$. В случае изотопно-селективной ИК МФД молекул $^{10}\text{BCl}_3$ в качестве одновременно сенсibilизатора и акцептора радикалов, вероятно, можно использовать молекулы CH_3F , C_2H_4 , SiH_4 или SiH_3F , имеющие сильные полосы ИК-поглощения вблизи полосы поглощения молекул $^{10}\text{BCl}_3$ [221].

В конце этого раздела отметим, что для успешной технологической реализации любого из предложенных вариантов лазерного разделения изотопов бора на практике необходимы предварительные исследования этого процесса на полупромышленной лабораторной установке с целью выявления и устранения возникающих проблем и оптимизации всего процесса в целом.

11. Заключение

В рассмотренных работах проведены детальные экспериментальные исследования по лазерному разделению изотопов бора методом ИК-многофотонной диссоциации молекул BCl_3 , $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$, а также комплекса $\text{BCl}_3 \bullet \text{CH}_3\text{SH}$. Предложены схемы и выполнены модельные расчёты по разделению изотопов бора с применением низкоэнергетического метода изотопно-селективного подавления конденсации молекул BCl_3 в газодинамически охлаждённом молекулярном потоке с газом-

носителем. Проведены эксперименты по исследованию изотопно-селективной диссоциации ван-дер-ваальсовых кластеров Ag-BCl_3 . Изучена изотопно-селективная диссоциация молекул BCl_3 в двухчастотном ИК-лазерном поле и в случае возбуждения молекул лазером на свободных электронах. Исследовалась селективная диссоциация BCl_3 с разными акцепторами радикалов, а также в присутствии катализаторов. Выполнены эксперименты по изотопно-селективной ИК-многофотонной диссоциации молекул BCl_3 в смеси с оптически активным сенсibilизатором и акцептором радикалов SF_6 .

Подробно исследованы спектральные и энергетические характеристики изотопно-селективной лазерной ИК-многофотонной диссоциации молекул BCl_3 и $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$. Получены зависимости выходов и селективности диссоциации молекул от параметров возбуждающего лазерного излучения (частоты и плотности энергии), а также от параметров облучаемого газа (давления собственного, акцепторного и буферного газа). Показано, что наилучшие параметры изотопно-селективной лазерной ИК-многофотонной диссоциации молекул (выходы и селективность диссоциации) достигаются в случае использования для лазерного разделения изотопов бора в качестве исходного вещества 2-хлорэтилдихлорборана. Установлено, что в случае изотопно-селективной диссоциации молекул BCl_3 в двухчастотном ИК-лазерном поле достигаются значительно более высокие параметры элементарного акта разделения изотопов бора (выхода и селективности диссоциации), чем при одночастотной диссоциации. При двухчастотной диссоциации можно реализовать также облучение больших объёмов газа.

Показано, что эффективность изотопно-селективной лазерной ИК-многофотонной диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ можно существенно увеличить за счёт использования в качестве сенсibilизатора и акцептора радикалов SF_6 . При этом сильно возрастают выход диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ (на 1–2 порядка) и селективность диссоциации (в 2–5 раз), а также значительно (примерно на порядок) уменьшается пороговая плотность энергии диссоциации по сравнению со случаем облучения BCl_3 без SF_6 . Это открывает возможность реализации одночастотной изотопно-селективной лазерной ИК-диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ в несфокусированных лазерных пучках при умеренной ($\leq 4–5$ Дж см $^{-2}$) плотности энергии возбуждения. Полученные результаты важны и актуальны в плане применения описанного метода для разработки лазерной технологии разделения изотопов бора, поскольку становится возможным получать высокообогащённый изотопом ^{10}B молекулярный газ BCl_3 за счёт диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ в природной смеси с $^{10}\text{BCl}_3$.

Предложены и обоснованы варианты для технологического применения лазерных методов разделения изотопов бора на практике. К ним относятся: 1) изотопно-селективная диссоциация молекул $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$, 2) изотопно-селективная диссоциация молекул BCl_3 в двухчастотном ИК-лазерном поле и 3) изотопно-селективная диссоциация молекул BCl_3 в смеси с сенсibilизатором и акцептором радикалов SF_6 одночастотным ИК-излучением. Во всех предложенных методах предполагается использовать несфокусированные (либо слабофокусированные) лазерные пучки. На основе полученных экспериментальных результатов можно утверждать,

что наиболее оптимальным на сегодня является первый из предложенных методов.

В заключение следует подчеркнуть, что разработка эффективной технологии разделения изотопов бора является актуальной задачей. Наличие мощных и эффективных импульсно-периодических CO_2 -лазеров и точное совпадение их частот генерации с интенсивными полосами ИК-поглощения молекул BCl_3 и $\text{HCIC}=\text{CHBCl}_2$ обеспечивают надёжную основу для разработки лазерной технологии разделения (обогащения) изотопов бора.

Автор признателен В.Б. Лаптеву, А.Н. Петину и Е.А. Рябову за совместную работу и плодотворное обсуждение результатов, представленных в обзоре. А.Н. Петину автор выражает глубокую благодарность также за большую работу, выполненную при подготовке рисунков. Автор признателен рецензенту за ценные замечания и пожелания.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № FFUU-2022-0004.

Список литературы

- Макаров Г Н, Петин А Н *Письма в ЖЭТФ* **117** 734 (2023); Makarov G N, Petin A N *JETP Lett.* **117** 736 (2023)
- Макаров Г Н, Петин А Н *ЖЭТФ* **165** 14 (2024)
- Guo J et al. *Chem. Phys. Lett.* **773** 138572 (2021)
- Li Y-J et al. *Chem. Phys. Lett.* **781** 138948 (2021)
- Aljubouri A A, Hamza F H, Mohammed H H *Eng. Technol. J.* **34** (B5) 157 (2016)
- Lyakhov K A, Lee H J, Pechen A N *Separat. Purificat. Technol.* **176** 402 (2017)
- Lyakhov K A, Pechen A N, Lee H-J *AIP Advances* **8** 095325 (2018)
- Lyakhov K A, Pechen A N *Appl. Phys. B* **126** 141 (2020)
- Lyakhov K A, in *Boron, Boron Compounds and Boron-Based Materials and Structures* (Ed. M Aydin) (London: IntechOpen Ltd., 2024) Ch. 5, <https://doi.org/10.5772/intechopen.111948>
- Лаптев В Б и др., в сб. *Техническая программа XVIII Международной научной конф. "Физико-химические процессы в атомных системах"*, Москва, МИФИ, 6–7 декабря 2022 года (М.: МИФИ, 2022) с. 90
- Laptev V B et al. *Russ. J. Phys. Chem. A* **98** 2897 (2024)
- Потапов С П *Атомная энергия* **10** 244 (1961); Potapov S P *Sov. J. Atom. Energy* **10** 234 (1962)
- Полевой А С *Разделение и использование стабильных изотопов бора* (Итоги науки и техники. Сер. Радиохимия. Ядерная технология, Т. 2) (М.: ВИНТИ, 1990)
- Громов В В *Материалы бланкета энергетического термоядерного реактора* (Итоги науки и техники. Сер. Радиохимия. Ядерная технология, Т. 1) (М.: ВИНТИ, 1990)
- Чабак А Ф, Полевой А С "Изотопы в реакторостроении", в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение* Т. 2 (Под ред. В.Ю. Баранова) (М.: Физматлит, 2005) с. 192
- Рисованный В Д и др. *Бор в ядерной технике* 2-е изд., перераб. и доп. (Димитровград: ГНЦ РФ НИИАР, 2011)
- Palko A A, Drury J S, in *Isotope Effects in Chemical Processes* (Advances in Chemistry, Vol. 89, Ed. W Spindel) (Washington, DC: American Chemical Society, 1969) p. 40, <https://doi.org/10.1021/ba-1969-0089.ch003>
- Баранова В Ю (Ред.) *Изотопы: свойства, получение, применение* Т. 1, 2, 2-е изд. (М.: Физматлит, 2005)
- Dahal R et al. *Appl. Phys. Lett.* **100** 243507 (2012)
- Adams D M et al. *Anticancer Res.* **20** (5B) 3395 (2000)
- Kiger W S (III) et al. *Radiation Res.* **155** 611 (2001)
- Barth R F *Appl. Radiat. Isotopes* **67** (7–8 Suppl.) S3-S6 (2009) <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.03.102>
- Naghii M R, Samman S *Prog. Food Nutr. Sci.* **17** 331 (1993)
- Metz W D *Science* **185** 602 (1974)
- 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) pp. 1–55
- Camarcet N et al. *Proc. SPIE* **1859** 14 (1993) <https://doi.org/10.1117/12.145494>
- Bokhan P A et al. *Laser Isotope Separation in Atomic Vapor* (Berlin: Wiley-VCH, 2006) <https://doi.org/10.1002/352760894X>
- Radziemski L J, Solarz R W, Paisner J A (Eds) *Laser Spectroscopy and Its Applications* (New York: M. Dekker, 1987) Ch. 3, <https://doi.org/10.1201/9780203749104>
- Григорьев И С, Лабозин В П, Песня А В "Лазерное разделение изотопов в атомном паре элементов", в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение* Т. 1 (Под ред. В.Ю. Баранова) (М.: Физматлит, 2005) с. 374
- Jensen R J et al. *Laser Focus* **12** (5) 51 (1976)
- Jensen R J, Sullivan J A, Finch F T *Separat. Sci. Technol.* **15** 509 (1980)
- Jensen R J, Judd O P, Sullivan J A *Los Alamos Sci.* (4) 2 (1982)
- Greenland P T *Contemp. Phys.* **31** 405 (1990)
- Макаров Г Н *УФН* **192** 569 (2022); Makarov G N *Phys. Usp.* **65** 531 (2022)
- Макаров Г Н *УФН* **194** 48 (2024); Makarov G N *Phys. Usp.* **67** 44 (2024)
- 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., г. Звенигород* (Под ред. В.Ю. Баранова, Ю.А. Колесникова) (М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 1997) с. 21
- Летохов В С, Рябов Е А, в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение* Т. 1 (Под ред. В.Ю. Баранова) (М.: Физматлит, 2005) с. 445
- Баранов В Ю и др., в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение* Т. 1 (Под ред. В.Ю. Баранова) (М.: Физматлит, 2005) с. 460
- Silex Systems Ltd, <http://www.silex.com.au>
- Silex: History, <http://www.silex.com.au/about/history#sthash.ayd9oZyC.dpuf>
- SILEX Process, http://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Silex_Process.html
- SILEX Uranium Enrichment, SILEX Annual Report 2019, <https://clients3.weblink.com.au/pdf/SLX/02140214.pdf>
- SILEX Uranium Enrichment, SILEX Annual Report 2020, <http://www.silex.com.au/>
- Ye D Y, Zhou Y S *Fine Chemistry* **1** 37 (1998)
- Huang Y et al. *Procedia Eng.* **18** 151 (2011)
- Летохов В С *Лазерная фото-ионизационная спектроскопия* (М.: Наука, 1987)
- Летохов В С *Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах* (М.: Наука, 1983)
- Mathi P et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. India A* (2015) <https://doi.org/10.1007/s40010-015-0249-6>
- Гуревич Л В и др. *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону* (Отв. ред. В.Н. Кондратьев) (М.: Наука, 1974)
- Lide D R (Ed.) *Handbook of Chemistry and Physics* 74th ed. (Boca Raton, FL: CRC Press, 1993–1994)
- Hildenbrand D J *Chem. Phys.* **66** 4788 (1977)
- Letokhov V S *Nature* **277** 605 (1979)
- Yeung E S, Moore S B *Appl. Phys. Lett.* **21** 109 (1972)
- Letokhov V S *Chem. Phys. Lett.* **15** 221 (1972)
- Летохов В С, Мур С Б *Квантовая электроника* **3** 248 (1976); Letokhov V S, Moore S B *Sov. J. Quantum Electron.* **6** 129 (1976); Летохов В С, Мур С Б *Квантовая электроника* **3** 485 (1976); Letokhov V S, Moore S B *Sov. J. Quantum Electron.* **6** 259 (1976)
- Амбарцумян Р В и др. *Письма в ЖЭТФ* **15** 709 (1972); Ambartsunyan R V et al. *JETP Lett.* **15** 501 (1972)
- Ambartsumian R V et al. *Chem. Phys. Lett.* **16** 252 (1972)
- Амбарцумян Р В и др. *Письма в ЖЭТФ* **17** 91 (1973); Ambartsumyan R V *JETP Lett.* **17** 63 (1973)
- Амбарцумян Р В и др. *ДАН СССР* **211** 365 (1973)
- Амбарцумян Р В и др. *Письма в ЖЭТФ* **22** 96 (1975); Ambartsumyan R V *JETP Lett.* **22** 43 (1975)
- Knyazev I N et al. *Appl. Phys.* **17** 427 (1978)
- Isenor N R et al. *Can. J. Phys.* **51** 1281 (1973)
- Ambartsumian R V et al. *Chem. Phys. Lett.* **25** 515 (1974)
- Амбарцумян Р В и др. *Письма в ЖЭТФ* **20** 597 (1974); Ambartsumyan R V *JETP Lett.* **20** 273 (1974)
- Амбарцумян Р В и др. *Письма в ЖЭТФ* **21** 375 (1975); Ambartsumyan R V *JETP Lett.* **21** 171 (1975)
- Амбарцумян Р В и др. *Письма в ЖЭТФ* **23** 217 (1976); Ambartsumyan R V *JETP Lett.* **23** 194 (1976)
- Ambartsumian R V et al. *Opt. Commun.* **18** 517 (1976)
- Амбарцумян Р В и др. *Квантовая электроника* **4** 1590 (1977); Ambartsumyan R V et al. *Sov. J. Quantum Electron.* **7** 904 (1977)
- Ambartsumian R V et al. *Opt. Lett.* **1** 22 (1977)
- Bagratashvili V N et al. *Opt. Commun.* **18** 525 (1976)
- Акулин В М и др. *Письма в ЖЭТФ* **25** 428 (1977); Akulin V M et al. *JETP Lett.* **25** 400 (1977)
- Bagratashvili V N et al. *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry* (Chur: Harwood Acad. Publ., 1985)
- Макаров Г Н *УФН* **173** 913 (2003); Makarov G N *Phys. Usp.* **46** 889 (2003)
- Макаров Г Н *УФН* **175** 41 (2005); Makarov G N *Phys. Usp.* **48** 37 (2005)

75. Молин Ю Н, Панфилов В Н, Петров А К *Инфракрасная фотохимия* (Новосибирск: Наука, 1985)
76. Cantrell C D (Ed.) *Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules* (Topics in Current Physics, Vol. 35) (Berlin: Springer-Verlag, 1986)
77. 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
78. Макаров Г Н *УФН* **185** 717 (2015); Makarov G N *Phys. Usp.* **58** 670 (2015)
79. Макаров Г Н *УФН* **190** 264 (2020); Makarov G N *Phys. Usp.* **63** 245 (2020)
80. Zellweger J-M et al. *Phys. Rev. Lett.* **52** 522 (1984)
81. Philippoz J-M et al. *J. Phys. Chem.* **88** 3936 (1984)
82. Philippoz J-M et al. *Surf. Sci.* **156** 701 (1985)
83. Philippoz J M et al. *Berichte Bunsengesellschaft phys. Chemie* **89** (3) 291 (1985)
84. Van den Bergh H *Laser Optoelektron.* (3) 263 (1985)
85. Апатин В М и др. *ЖЭТФ* **152** 627 (2017); Apatin V M et al. *J. Exp. Theor. Phys.* **125** 531 (2017)
86. Апатин В М и др. *Квантовая электроника* **48** 157 (2018); Apatin V M et al. *Quantum Electron.* **48** 157 (2018)
87. Апатин В М и др. *ЖЭТФ* **154** 287 (2018); Apatin V M et al. *J. Exp. Theor. Phys.* **127** 244 (2018)
88. 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)
89. Lokhman V N et al. *Laser Phys.* **28** 105703 (2018)
90. Лохман В Н и др. *ЖЭТФ* **155** 216 (2019); Lokhman V N et al. *J. Exp. Theor. Phys.* **128** 188 (2019)
91. Петин А Н, Макаров Г Н *Квантовая электроника* **49** 593 (2019); Petin A N, Makarov G N *Quantum Electron.* **49** 593 (2019)
92. Апатин В М и др. *Оптика и спектроскопия* **127** 66 (2019); Apatin V M et al. *Opt. Spectrosc.* **127** 61 (2019)
93. Макаров Г Н *УФН* **187** 241 (2017); Makarov G N *Phys. Usp.* **60** 227 (2017)
94. Kim J et al. "Current status of the MLIS uranium enrichment process", in *Proc. of the Korean Nuclear Society Spring Meeting, Korea, May 22, 2009* (2009)
95. Eerkens J W, Kim J *AIChE J.* **56** 2331 (2010)
96. Lyakhov K A, Lee H J *Ann. Nucl. Energy* **54** 274 (2013)
97. Lyakhov K A, Lee H J *Appl. Phys. B* **111** 261 (2013)
98. Lyakhov K A, Lee H J *J. Laser Appl.* **27** 022008 (2015)
99. Lyakhov K, Lee H-J, Pechen A *IEEE J. Quantum Electron.* **52** 1400208 (2016)
100. Kappes M, Leutwyler S, in *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (Ed. G Scoles) (New York: Oxford Univ. Press, 1988) p. 380
101. Janda K C *Adv. Chem. Phys.* **60** 201 (1985)
102. Celii F G, Janda K C *Chem. Rev.* **86** 507 (1986)
103. Miller R E *Science* **240** 447 (1988)
104. Buck U, in *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics* Vol. 35 (Eds B Bederson, H Walther) (New York: Academic Press, 1995) p. 121
105. Макаров Г Н *УФН* **188** 689 (2018); Makarov G N *Phys. Usp.* **61** 617 (2018)
106. Lee Y T "Isotope separation by photodissociation of Van der Waals molecules", US Patent 4,032,306 (1977)
107. Fuss W "Laser isotope separation and proliferation risks", Report MPQ-346 (Garching: Max-Planck-Institute für Quantenoptik, 2015); <https://www.mpg.de/5178012/MPQ346.pdf>
108. Амбарцумян Р В и др. *Квантовая электроника* **2** 1197 (1975); Ambartsumyan R V et al. *Sov. J. Quantum Electron.* **5** 1196 (1975)
109. Амбарцумян и др. *Квантовая электроника* **3** 802 (1976); Ambartsumyan R V et al. *Sov. J. Quantum Electron.* **6** 437 (1976)
110. Jensen J et al. *IEEE J. Quantum Electron.* **16** 1352 (1980)
111. Houston P L, Nowak A V, Steinfeld J I *J. Chem. Phys.* **58** 3373 (1973)
112. Трихлорид бора. Wikipedia, https://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=Трихлорид_бора&oldid=135913955
113. Cassie A B D *Proc. R. Soc. Lond. A* **148** 87 (1935) <https://doi.org/10.1098/rspa.1935.0007>
114. Scruby R E, Lacher J R, Park J D *J. Chem. Phys.* **19** 386 (1951)
115. Brieux de Mandirola O *Spectrochim. Acta A* **23** 767 (1967)
116. Wolfe D F, Humphrey G L *J. Mol. Struct.* **3** 293 (1969)
117. Arnold H R "New organoboron compounds", U.S. Patent 2,402,589 (1946)
118. Nadeau H G, Oaks D M, Buxton R D *Anal. Chem.* **33** 341 (1961)
119. Gipstein E et al. *J. Org. Chem.* **26** 2947 (1961)
120. Arnold H R *Chem. Abstr.* **40** 5769 (1946)
121. Minkin V I, Osipov O A, Zhdanov Yu A *Dipole Moments in Organic Chemistry* (New York: Plenum Press, 1970)
122. Borisov A E *Chem. Abstr.* **46** 2995 (1952)
123. Карлов Н В и др. *ЖЭТФ* **7** 174 (1968); Karlov N V et al. *JETP Lett.* **7** 134 (1968)
124. Карлов Н В, Петров Ю Н, Стельмах О М *Письма в ЖЭТФ* **8** 363 (1968); Karlov N V, Petrov Yu N, Stel'makh O M *JETP Lett.* **8** 224 (1968)
125. Карлов Н В и др. *Письма в ЖЭТФ* **8** 22 (1968); Karlov N V et al. *JETP Lett.* **8** 12 (1968)
126. Аракелян В С, Карлов Н В, Прохоров А М *Письма в ЖЭТФ* **10** 279 (1969); Arakelyan V S, Karlov N V, Prokhorov A M *JETP Lett.* **10** 178 (1969)
127. Карлов Н В, Карпов Н А, Петров Ю Н *Квантовая электроника* **2** 1563 (1975); Karlov N V, Karpov N A, Petrov Yu N *Sov. J. Quantum Electron.* **5** 846 (1975)
128. Lavigne P, Lachambre J L *Appl. Phys. Lett.* **19** 176 (1971)
129. Мейсель Е, Штерт В *Квантовая электроника* **3** 1352 (1976); Meisel E, Stert V *Sov. J. Quantum Electron.* **6** 736 (1976)
130. Bordé C, Henry A, Henry L C. R. *Acad. Sci. B* **262** 1389 (1966)
131. Карлов Н В и др. *Письма в ЖЭТФ* **11** 220 (1970); Karlov N V et al. *JETP Lett.* **11** 135 (1970)
132. Басов Н Г и др. *Письма в ЖЭТФ* **14** 251 (1971); Basov N G et al. *JETP Lett.* **14** 165 (1971)
133. Карлов Н В и др. *Письма в ЖЭТФ* **14** 214 (1971); Karlov N V et al. *JETP Lett.* **14** 140 (1971)
134. Артамонова Н Д, Платоненко В Т, Хохлов Р В *ЖЭТФ* **58** 2195 (1970); Artamonova N D, Platonenko V T, Khokhlov R V *Sov. Phys. JETP* **31** 1185 (1970)
135. Амбарцумян Р В и др. *ЖЭТФ* **64** 771 (1973); Ambartsumyan R V et al. *Sov. Phys. JETP* **37** 392 (1973)
136. Basov N G, Oraevsky A N, Pankratov A B, in *Chemical and Biochemical Applications of Lasers* Vol. 1 (Ed. C B Moore) (New York: Academic Press, 1974) p. 203
137. Панфилов В Н, Молин Ю Н *Успехи химии* **47** 967 (1978); Panfilov V N, Molin Yu N *Russ. Chem. Rev.* **47** 503 (1978)
138. Karlov N *IEEE J. Quantum Electron.* **9** 677 (1973)
139. Robieux J, Auclair J-M "Isotopic separation process", Patent 3,443,087, Paris, France, Filed Sept. 16, 1964, Ser. 396860
140. Летохов В С, Авт. свид. 784680; *Бюлл. изобрет.* (8) 308 (1982)
141. Rockwood S, Rabideau S *IEEE J. Quantum Electron.* **10** 789 (1974)
142. Isenor N R, Richardson M C *Appl. Phys. Lett.* **18** 224 (1971)
143. Letokhov V S, Ryabov E A, Tumanov O A *Opt. Commun.* **5** 168 (1972)
144. Летохов В С, Рябов Е А, Туманов О А *ЖЭТФ* **63** 2025 (1972); Letokhov V S, Ryabov E A, Tumanov O A *Sov. Phys. JETP* **36** 1069 (1973)
145. Lyman J L, Jensen R J *Chem. Phys. Lett.* **13** 421 (1972)
146. Hallsworth R S, Isenor N R *Chem. Phys. Lett.* **22** 283 (1973)
147. 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)
148. Lyman J L et al. *Appl. Phys. Lett.* **27** 87 (1975)
149. Lyman J L, Rockwood S D *Appl. Phys.* **47** 595 (1976)
150. Jenkins F A, McKellar A *Phys. Rev.* **42** 464 (1932)
151. Амбарцумян Р В и др. *ЖЭТФ* **69** 72 (1975); Ambartsumyan R V et al. *Sov. Phys. JETP* **42** 36 (1975)
152. Bourimov V N, Letokhov V S, Ryabov E A *J. Photochem.* **5** 49 (1976)
153. Rockwood S D *Chem. Phys.* **10** 453 (1975)
154. Freud S M, Ritter J J *Chem. Phys. Lett.* **32** 255 (1975)
155. Rockwood S D, Hudson J W *Chem. Phys. Lett.* **34** 542 (1975)
156. Коломийский Ю Р, Рябов Е А *Квантовая электроника* **5** 651 (1978); Kolomiiskii Yu R, Ryabov E A *Sov. J. Quantum Electron.* **8** 375 (1978)
157. Peiran Z, Wensen Z, Yuying Z *Chinese J. Lasers* **8** 20 (1981)
158. Ishikawa Y et al. *Chem. Phys. Lett.* **52** 143 (1980)
159. Fuhai T, Yansheng Y, Xiliang L *Chinese J. Lasers* **11** 416 (1984)
160. Takeuchi K, Kurihara O, Nakane R *Chem. Phys.* **54** 383 (1981)
161. Lee K-H et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58** 1772 (1985)
162. Casassa M P, Bomse D S, Janda K C *J. Phys. Chem.* **85** 2623 (1981)
163. Lin C T, Atvars T D Z, Pessine F B T *J. Appl. Phys.* **48** 1720 (1977)
164. Lin C T, Atvars T D Z *J. Chem. Phys.* **68** 4233 (1978)
165. Hashida M, Izawa Y, Nagaya Y *Proc. SPIE* **3886** 713 (2000)
166. Ishikawa Y et al. *J. Phys. Chem.* **85** 3817 (1981)
167. Лаптев В Б, Рябов Е А *Квантовая электроника* **13** 2366 (1986); Laptev V B, Ryabov E A *Sov. J. Quantum Electron.* **16** 1568 (1986)
168. Лаптев В Б, Рябов Е А *Химическая физика* **7** 165 (1988)
169. Абзианидзе Е Г и др. *Письма в ЖЭТФ* **8** 1234 (1982)
170. Абдушелишвили Г И и др. *Атомная энергия* **57** 203 (1984); Abdushelishvili G I et al. *Atom. Energy* **57** 656 (1984)
171. Абдушелишвили Г И и др. *Квантовая электроника* **13** 443 (1986); Abdushelishvili G I et al. *Sov. J. Quantum Electron.* **16** 294 (1986)
172. Abdushelishvili G I et al. *Laser Chem.* **10** 073481 (1989)
173. Карлов Н В, Петров Р П, Прохоров А М *Письма в ЖЭТФ* **24** 289 (1976); Karlov N V, Petrov R P, Prokhorov A M *JETP Lett.* **24** 258 (1976)

174. Rettner C T et al. *J. Phys. Chem.* **100** 13021 (1996)
175. Miller R E *J. Phys. Chem.* **90** 3301 (1986)
176. Гочелашвили К С и др. *Письма в ЖЭТФ* **21** 640 (1975); Gochelashvili K S et al. *JETP Lett.* **21** 302 (1975)
177. Карлов Н В, Шайтан К В *ЖЭТФ* **71** 464 (1976); Karlov N V, Shaitan K V *Sov. Phys. JETP* **44** 244 (1976)
178. Doll J D *J. Chem. Phys.* **66** 5709 (1977)
179. Басов Н Г и др. *Письма в ЖЭТФ* **22** 221 (1975); Basov N G et al. *JETP Lett.* **22** 102 (1975)
180. Гочелашвили К С и др. *ЖЭТФ* **70** 531 (1976); Gochelashvili K S et al. *Sov. Phys. JETP* **43** 274 (1976)
181. Басов Н Г и др. *УФН* **121** 427 (1977); Basov N G et al. *Sov. Phys. Usp.* **20** 209 (1977)
182. Anderson G K, Lee J T *Opt. Lett.* **3** 10 (1978)
183. Sibener S J, Lee Y T *J. Chem. Phys.* **101** 1693 (1994)
184. Sibener S J, Hislop P, LBL Report (Berkeley, CA: Lawrence Berkeley National Laboratory, 1978) p. 470, Pt. VII. Advanced Isotope Separation Technology
185. Eerkens J W, Isotope Technologies Report IT-88-004 (1988) pp. 3, 8, 24
186. Kim J, Eerkens J W, Miller W H *Nucl. Sci. Eng.* **156** 219 (2007)
187. Макаров Г Н, Петин А Н *Письма в ЖЭТФ* **83** 115 (2006); Makarov G N, Petin A N *JETP Lett.* **83** 87 (2006)
188. Makarov G N, Petin A N *Chem. Phys. Lett.* **426** 464 (2006)
189. Макаров Г Н, Петин А Н *ЖЭТФ* **130** 804 (2006); Makarov G N, Petin A N *J. Exp. Theor. Phys.* **103** 697 (2006)
190. Макаров Г Н, Петин А Н *Квантовая электроника* **36** 889 (2006); Makarov G N, Petin A N *Quantum Electron.* **36** 889 (2006)
191. Eerkens J W *Nucl. Sci. Eng.* **150** 1 (2005)
192. Eerkens J W *Laser Part. Beams* **23** 225 (2005)
193. Лохман В Н и др. *Квантовая электроника* **23** 81 (1996); Lokhman V N et al. *Quantum Electron.* **26** 79 (1996)
194. McDowell R S et al. *Spectrochim. Acta A* **42** 351 (1986)
195. Макаров Г Н, Петин А Н *Письма в ЖЭТФ* **112** 226 (2020); Makarov G N, Petin A N *JETP Lett.* **112** 213 (2020)
196. Макаров Г Н, Петин А Н *Квантовая электроника* **50** 1036 (2020); Makarov G N, Petin A N *Quantum Electron.* **50** 1036 (2020)
197. Макаров Г Н, Петин А Н *ЖЭТФ* **159** 281 (2021); Makarov G N, Petin A N *J. Exp. Theor. Phys.* **132** 233 (2021)
198. Макаров Г Н, Петин А Н *Письма в ЖЭТФ* **115** 292 (2022); Makarov G N, Petin A N *JETP Lett.* **115** 256 (2022)
199. Лаптев В Б и др. *ЖЭТФ* **162** 60 (2022); Laptev V B et al. *J. Exp. Theor. Phys.* **135** 48 (2022)
200. Karve R S et al. *Appl. Phys. B* **53** 108 (1991)
201. Mahan B H *J. Chem. Phys.* **46** 98 (1967)
202. Benson S W *Chem. Rev.* **78** 23 (1978)
203. Yardley J T *Introduction in Molecular Energy Transfer* (New York: Academic Press, 1980) p. 130
204. Лаптев В Б, Фурзиков Н П *Квантовая электроника* **14** 2467 (1987); Laptev V B, Furzikov N P *Sov. J. Quantum Electron.* **17** 1570 (1987)
205. Должиков В С и др. *Квантовая электроника* **11** 1260 (1984); Dolzhikov V S et al. *Sov. J. Quantum Electron.* **11** 850 (1984)
206. Макаров Г Н, Петин А Н *Квантовая электроника* **46** 248 (2016); Makarov G N, Petin A N *Quantum Electron.* **46** 248 (2016)
207. Макаров Г Н, Петин А Н *Письма в ЖЭТФ* **71** 583 (2000); Makarov G N, Petin A N *JETP Lett.* **71** 399 (2000)
208. Makarov G N, Petin A N *Chem. Phys. Lett.* **323** 345 (2000)
209. Макаров Г Н, Петин А Н *Квантовая электроника* **30** 738 (2000); Makarov G N, Petin A N *Quantum Electron.* **30** 738 (2000)
210. Макаров Г Н, Петин А Н *ЖЭТФ* **119** 5 (2001); Makarov G N, Petin A N *J. Exp. Theor. Phys.* **92** 1 (2001)
211. Makarov G N, Petin A N *Chem. Phys.* **266** 125 (2001)
212. Апатин В М и др. *Оптика и спектроскопия* **91** 910 (2001); Apatin V M et al. *Opt. Spectrosc.* **91** 852 (2001)
213. Макаров Г Н, Петин А Н *Химия высоких энергий* **36** 472 (2002); Makarov G N, Petin A N *High Energy Chem.* **36** 431 (2002)
214. 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)
215. Макаров Г Н, Петин А Н *Письма в ЖЭТФ* **111** 361 (2020); Makarov G N, Petin A N *JETP Lett.* **111** 325 (2020)
216. Pietropoli Charmet A et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** 2491 (2006)
217. Snels M, D'Amico G *J. Mol. Spectrosc.* **209** 1 (2001)
218. Макаров Г Н *Письма в ЖЭТФ* **115** 703 (2022); Makarov G N *JETP Lett.* **115** 660 (2022)
219. Велихов Е П и др. *Импульсные СО₂-лазеры и их применение для разделения изотопов* (М.: Наука, 1983)
220. Макаров Г Н, Огурок Н-Д Д, Петин А Н *Квантовая электроника* **24** 643 (1997); Makarov G N, Ogurok N-D D, Petin A N *Quantum Electron.* **27** 626 (1997)
221. Краснов К С и др. *Молекулярные постоянные неорганических соединений* (Под ред. К С Краснова) (Л.: Химия, 1979) Справочник

Laser separation of boron isotopes: research results and options for technological implementation

G.N. Makarov

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

Due to the widespread use of boron isotopes (^{10}B and ^{11}B) in some major industries and medicine, production of these isotopes is now an urgent issue, driving significant interest in the development of effective methods for their separation (enrichment). Research aimed at developing methods for laser isotope separation (LIS) of boron has recently intensified. Results of studies on boron LIS are reviewed. The main concepts of LIS and the necessary conditions for the implementation of laser techniques are briefly discussed. The infrared (IR) absorption spectra underlying laser isotope separation of boron-containing molecules, which are used in experiments on boron LIS, are presented and analyzed. High-energy and low-energy methods of molecular laser separation of boron isotopes, along with the physicochemical processes on which they are based, are considered. The results of early studies of isotope-selective laser IR dissociation of boron trichloride (BCl_3) molecules using various excitation techniques and 2-chloroethenyldichloroborane ($\text{HCIC} = \text{CHBCl}_2$), which are of greatest interest for laser separation of boron isotopes, and the results of new studies are reported and discussed. The results of studies of selective IR multiphoton dissociation (MPD) of $^{11}\text{BCl}_3$ molecules in a natural mixture with $^{10}\text{BCl}_3$ molecules upon their irradiation with a sensitizer (SF_6 molecules, which simultaneously perform as acceptors of radicals—Cl atoms formed during dissociation of BCl_3 molecules) are considered. The use of a sensitizer is shown to significantly enhance the efficiency of dissociation of $^{11}\text{BCl}_3$ molecules. The results obtained for boron LIS are systematized. Based on the analysis of research results, the optimal methods for the technological implementation of boron LIS in practice are proposed. A brief historical overview of research in laser separation of boron isotopes is given.

Keywords: atoms, molecules, clusters, boron, molecular and cluster beams, laser spectroscopy, laser-induced selective processes in molecules and clusters, laser isotope separation, 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 — 221 references

Received 15 May 2024, revised 3 September 2024

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **195** (5) 478–518 (2025)

Physics – Uspekhi **68** (5) (2025)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.11.039808>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2024.11.039808>