

ЛАЗЕРНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ

Изотопно-селективная лазерная ИК диссоциация смешанных ван-дер-ваальсовых кластеров $(CF_3Br)_mAr_n$

А.Н.Петин, Г.Н.Макаров

Представлены результаты исследований селективной относительно изотопов брома лазерной ИК диссоциации больших смешанных ван-дер-ваальсовых кластеров $(CF_3Br)_mAr_n$ ($m = 1, 2$ и $1 \leq n \leq 5$ – числа молекул и атомов в кластерах соответственно). В экспериментах использовались импульсный CO_2 -лазер для возбуждения кластеров и квадрупольный масс-спектрометр для детектирования молекулярно-кластерного пучка. Метод исследования основан на селективном колебательном возбуждении кластеров лазерным ИК излучением, приводящем к их преддиссоциации. Рассмотрены возможности реализации селективной по изотопам брома диссоциации кластеров. Кратко описаны экспериментальная установка и метод исследования. Приведены результаты определения эффективности и селективности диссоциации кластеров в зависимости от энергии и частоты лазерного излучения. Показано, что при резонансном колебательном возбуждении кластеров можно реализовать их изотопно-селективную диссоциацию. Так, при использовании смеси CF_3Br/Ar с отношением давлений 1/200 найдены коэффициенты обогащения изотопом ^{79}Br $K_{enr}(^{79}Br) = 1.15 \pm 0.04$ и 0.95 ± 0.03 в условиях облучения кластеров соответственно на линиях $9R(30)$ ($\nu = 1084.635 \text{ см}^{-1}$) и $9R(24)$ ($\nu = 1081.087 \text{ см}^{-1}$). Достигнутые при этом селективности диссоциации кластеров составляют соответственно 1.16 ± 0.05 и 0.95 ± 0.04 . Полученные результаты дают основание полагать, что указанный метод можно применять для разделения изотопов в молекулах, содержащих изотопы тяжелых элементов, которые имеют небольшой изотопический сдвиг в спектрах ИК поглощения.

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

1. Введение

В настоящее время проводятся активные исследования, направленные на разработку низкоэнергетических методов молекулярного лазерного разделения изотопов (МЛРИ) (методов MLIS – molecular laser isotope separation) [1–11]. Основной целью этих исследований является поиск эффективных и экономичных методов разделения изотопов урана, а также других элементов. Один из путей дальнейшего развития методов МЛРИ – использование низкоэнергетических физико-химических процессов, энергия активации которых не превышает 0.3–0.5 эВ [1–11]. Такие энергии активации характерны для физико-химических процессов адсорбции и десорбции молекул на поверхности, в том числе на поверхности больших кластеров, а также для процессов диссоциации и фрагментации слабосвязанных ван-дер-ваальсовых молекул (кластеров) [1]. Сейчас в США разрабатывается технология разделения изотопов урана SILEX (separation of isotopes by laser excitation) [12–16]. Принципы этой технологии не раскрываются, однако с большой вероятностью можно полагать, что в основе ее лежат низкоэнергетические процессы [17]. Технология SILEX, по утверждениям разработчиков, применима также для разделения изотопов других элементов (например, кремния, бора, серы, углерода, кислорода) [1, 12, 14].

На сегодняшний день выполнено много работ, посвященных исследованию низкоэнергетических методов МЛРИ (см., напр., обзор [1] и ссылки в нем). Исследуются также альтернативные им методы [1, 18, 19]. Наиболее перспективными подходами к реализации низкоэнергетических методов МЛРИ являются метод изотопно-селективного подавления с помощью ИК лазеров кластеризации молекул при газодинамическом расширении на выходе из сопла и метод изотопно-селективной ИК диссоциации слабосвязанных ван-дер-ваальсовых кластеров [1]. Эти методы довольно детально рассмотрены в работах [20–24] на примере молекул SF_6 . В них показана возможность разделения изотопов серы с использованием методов селективного подавления кластеризации молекул SF_6 и диссоциации кластеров этих молекул в газодинамических струях излучением непрерывного CO_2 -лазера.

Ван-дер-ваальсовы молекулы характеризуются тем, что в них одна из внутримолекулярных связей значительно слабее других. Различия энергий связи столь велики, что энергия колебательных квантов, соответствующих химическим связям молекул-мономеров, содержащихся в ван-дер-ваальсовых молекулах, больше энергии диссоциации по слабой ван-дер-ваальсовой связи. В результате такая молекула становится метастабильной при колебательном возбуждении какого-либо мономера и испытывает колебательную преддиссоциацию.

Указанное свойство ван-дер-ваальсовых молекул представляет большой интерес в контексте разработки низкоэнергетических методов МЛРИ [1]. Например, энергия связи (диссоциации) E_b ван-дер-ваальсовых молекул, состоящих из многоатомных молекул, находится в диапазоне 0.1–0.5 эВ, а энергия диссоциации ван-дер-ваальсовых

А.Н.Петин, Г.Н.Макаров. Институт спектроскопии РАН, Россия, 108840 Москва, Троицк, ул. Физическая, 5; e-mail: petin@isan.troitsk.ru, gmakarov@isan.troitsk.ru

молекул, состоящих из многоатомной молекулы и атома благородного газа, не превышает 0.1 эВ [25–28]. Поглощение молекулой одного или нескольких квантов ИК излучения с длиной волны около 10 мкм, например излучения CO₂-лазера, приводит к ее диссоциации по слабой связи.

В ряде случаев спектры поглощения димеров и небольших кластеров (однородных или смешанных) могут быть значительно уже спектров поглощения некластеризованных молекул и представлять собой довольно узкие полосы, локализованные вблизи колебательных частот молекул-мономеров, входящих в состав кластеров [25–28]. Это дает возможность селективно возбуждать и диссоциировать кластеры (чаще всего – димеры), содержащие выбранные изотопы, и тем самым проводить разделение изотопов [1].

Еще на раннем этапе разработки лазерных методов разделения изотопов метод изотопно-селективной диссоциации кластеров был запатентован лауреатом Нобелевской премии Юанем Ли как новый способ разделения изотопов различных элементов [29]. В [30] исследовалась изотопно-селективная ИК диссоциация ван-дер-ваальсовых молекул Ag-BCl₃ в пучке с использованием CO₂-лазера непрерывного действия. Обсуждены возможности практического применения метода для разделения изотопов.

В работе [31] исследована диссоциация ИК излучением кластеров UF₆. Эксперименты проводились применительно к «очистке» молекулярного пучка от кластеров при реализации метода МЛРИ на основе ИК многофотонной диссоциации молекул в газодинамически охлажденном молекулярном потоке. Применение метода ИК колебательной преддиссоциации ван-дер-ваальсовых кластеров для разделения изотопов урана было рассмотрено в работе [32].

Указанные процессы детально исследовались в недавних работах [33–39] на примере молекул CF₃I, SF₆ и CF₃Br. В [33] (см. также обзор [34]) изучено управление процессом кластеризации молекул CF₃I в результате резонансного колебательного возбуждения молекул и кластеров ИК излучением непрерывного CO₂-лазера при газодинамическом расширении смеси молекулярного газа CF₃I с газами-носителями аргоном и ксеноном. При газодинамическом расширении в смеси с аргоном исследовалось изотопно-селективное подавление кластеризации молекул CF₃Br [35, 36] и SF₆ [37]. В [38] изучено селективное по отношению к изотопам брома подавление кластеризации молекул CF₃Br с атомами газа-носителя аргона. В [39] исследовалась изотопно-селективная ИК диссоциация однородных и смешанных ван-дер-ваальсовых кластеров (SF₆)_mAg_n. Полученные в работах [33–39] результаты дают основание полагать, что рассматриваемые процессы могут быть положены в основу разработки низкоэнергетических методов МЛРИ.

Настоящая работа посвящена исследованию процесса селективной относительно изотопов брома ИК диссоциации небольших молекулярных ван-дер-ваальсовых кластеров (CF₃Br)_mAg_n в пучке, формирующемся при газодинамическом расширении смеси CF₃Br/Ag, излучением импульсного CO₂-лазера. Выбор молекулы CF₃Br для исследования подробно обоснован в работах [35, 36] и связан главным образом с тем, что она характеризуется очень малым изотопическим сдвигом (~0.248 см⁻¹ [40]) для изотопомеров CF₃⁷⁹Br и CF₃⁸¹Br в спектре возбуждаемого лазерным излучением колебания ν₁ (~1085 см⁻¹ [40]).

Поэтому полученные результаты представляют особый интерес в плане выяснения возможности применения рассматриваемого метода для разделения изотопов в молекулах, имеющих небольшой изотопический сдвиг в спектрах возбуждаемых колебаний, что характерно для молекул, содержащих изотопы тяжелых элементов. Например, для изотопомеров ²³⁵UF₆ и ²³⁸UF₆ изотопический сдвиг в спектре колебания ν₃ (~627 см⁻¹ [41]) также мал и составляет около 0.6 см⁻¹ [41].

В работе проведены измерения зависимостей коэффициентов обогащения, эффективности и селективности диссоциации кластеров от параметров газа над соплом и параметров лазерного излучения, а также найдены условия, при которых реализуются максимальные значения селективности диссоциации кластеров.

2. Эксперимент и метод исследования

2.1. Экспериментальная установка

Схема установки показана на рис.1. Она включает в себя высоковакуумную камеру с импульсным источником молекулярно-кластерного пучка, квадрупольный масс-спектрометр КМС-01/250 для детектирования частиц пучка и перестраиваемый по частоте импульсный CO₂-лазер с энергией импульса до 3 Дж для возбуждения кластеров. Установка содержит также персональный компьютер для управления масс-спектрометром, систему синхронизации лазерного импульса с импульсом молекулярно-кластерного пучка и систему сбора и обработки данных. Верхний предел диапазона регистрируемых массовых чисел масс-спектрометра $m/z = 300$ а.е.м. В качестве регистратора ионов в масс-спектрометре использовался вторичный электронный умножитель ВЭУ-6. Камеры источника молекулярного пучка и квадрупольного масс-спектрометра откачивались турбомолекулярными насосами до давления не более 10⁻⁵ Тор и ~10⁻⁷ Тор соответственно.

Кластеры (CF₃Br)_mAg_n генерировались в камере при газодинамическом охлаждении смеси газа исследуемых молекул CF₃Br с газом-носителем аргоном в результате ее сверхзвукового расширения через импульсное сопло General Valve с диаметром выходного отверстия 0.8 мм. Частота следования импульсов открывания сопла была равна 1 Гц. Длительность импульса открывания сопла в зависимости от давления и состава газа над соплом составляла 400 – 450 мкс (на полувысоте). Давление газа над соплом изменялось в диапазоне 1.5–3 атм. С использованием конусообразной диафрагмы (диаметр отверстия 3 мм), расположенной на расстоянии 50 мм от сопла, из центральной части сверхзвукового потока вырезался кластерный пучок, который попадал в ионизационную камеру масс-спектрометра. Расстояние от среза сопла до этой камеры было равно 250 мм. ИК излучение лазера с помощью медных зеркал и фокусирующей цилиндрической линзы с фокусным расстоянием ~940 мм вводилось в камеру, в которой находился молекулярно-кластерный пучок, через окно из NaCl.

Лазерное излучение пересекало молекулярно-кластерный пучок под углом примерно 90°. Чтобы увеличить облучаемую область пучка, прошедшее через камеру излучение плоским медным зеркалом отражалось назад под небольшим углом. Размер пятна ИК излучения в центре пучка, определяемый двумя проходами излучения, со-

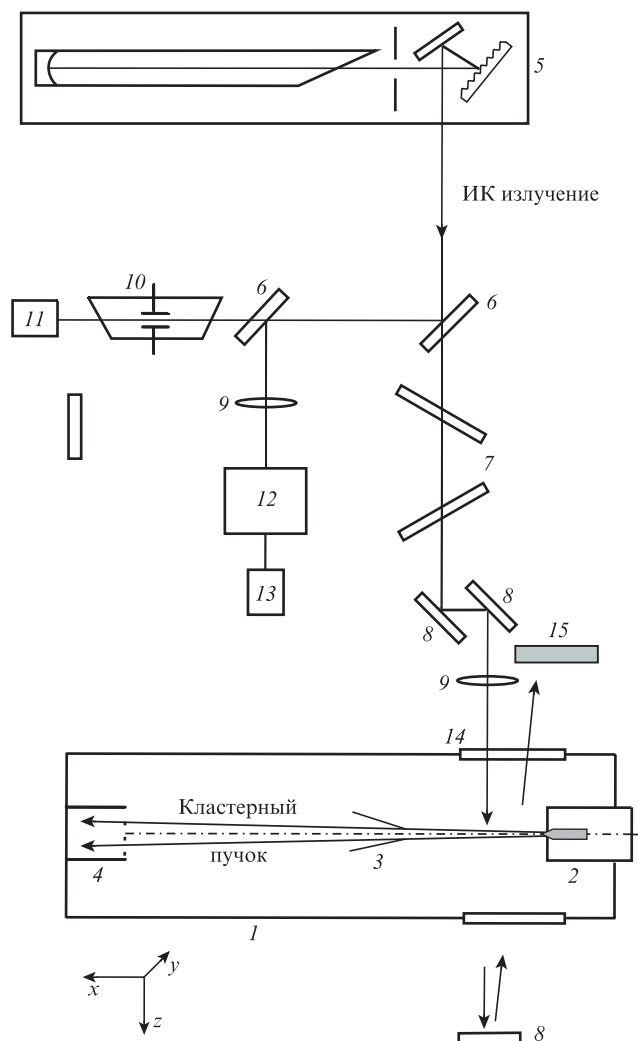


Рис.1. Схема экспериментальной установки:

1 – вакуумная камера; 2 – импульсное сопло; 3 – конусообразная диафрагма; 4 – квадрупольный масс-спектрометр; 5 – импульсный CO_2 -лазер; 6 – делительная пластина; 7 – ослабители; 8 – плоские зеркала; 9 – линзы; 10 – оптико-акустический приемник; 11, 13 – фотоприемники; 12 – монохроматор; 14 – окна из NaCl; 15 – поглотитель лазерного излучения.

ставлял 7.8×32 мм. Расстояние от сопла до середины зоны облучения равнялось 1.7 см. За время пролета частиц до этой зоны процесс формирования кластеров полностью заканчивался [33–39]. Для ослабления энергии лазерного импульса использовались плоскопараллельные пластинки из CaF_2 . Настройка частоты генерации CO_2 -лазера осуществлялась по линиям поглощения аммиака с помощью оптико-акустического приемника. Благодаря сравнительно большой апертуре лазерного пучка облучению подвергалась примерно 1/3 часть (вдоль оси x) импульсного кластерного пучка (рис.2).

2.2. Метод разделения изотопов

В основе рассматриваемого метода лазерного разделения изотопов лежит процесс изотопно-селективного колебательного возбуждения кластеров $(CF_3Br)_mAr_n$ лазерным ИК излучением, приводящий к их нагреву и диссоциации.

Однородные и смешанные кластеры $(CF_3Br)_mAr_n$ имеют очень небольшие изотопические сдвиги в спектрах

ИК поглощения и диссоциации (~ 0.245 cm^{-1}) [26, 40]. Кроме того, эти спектры сильно уширены из-за процесса преддиссоциации. Спектры ИК диссоциации однородных кластеров $(CF_3Br)_m$ с шириной на полувысоте около 15 cm^{-1} [26, 42, 43] представляют собой практически бесструктурные полосы. В результате спектры диссоциации кластеров, содержащих разные изотопомеры молекул CF_3Br , сильно перекрываются. Поэтому осуществить изотопно-селективную ИК диссоциацию однородных кластеров $(CF_3Br)_m$ лазерным излучением практически невозможно.

Другая ситуация реализуется в случае смешанных кластеров $(CF_3Br)_mAr_n$ небольшого размера. Их спектры ИК диссоциации – это неоднородно уширенные полосы, имеющие сравнительно малую ширину (около 3.5 cm^{-1} на полувысоте [26]). Спектры расположены в области генерации CO_2 -лазера в полосе на $\lambda \approx 9.6$ μm (см. ниже рис.4). В результате с использованием ряда линий излучения лазера, для которых наблюдается максимальное различие интенсивностей спектров ИК диссоциации кластеров, содержащих разные изотопомеры молекул CF_3Br , можно, в принципе, осуществить их изотопно-селективную диссоциацию, что и явилось основной целью нашей работы.

Чтобы выбрать линии излучения лазера, с использованием которых можно ожидать реализации селективной диссоциации кластеров, нами был выполнен анализ приведенного в [26] спектра ИК диссоциации кластеров $(CF_3Br)_mAr_n$. В указанной работе смешанные кластеры были получены с помощью сильно разбавленной смеси молекул CF_3Br с газами-носителями аргоном и гелием (при соотношении давлений $CF_3Br : Ar : He = 1 : 1000 : 4050$). Суммарное давление газа над соплом было равно ~ 7.8 атм. В этих условиях генерировались в основном смешанные кластеры, содержащие одну-две молекулы CF_3Br и несколько атомов аргона [44]. Спектр ИК диссоциации кластеров был измерен в [26] по выходу ионного продукта $ArBr^+$.

На основе представленного в работе [26] спектра нами были сделаны оценки величины ожидаемой селективности ИК диссоциации кластеров при их облучении на ряде линий CO_2 -лазера. С этой целью измерялись отношения выходов ионов $ArBr^+$ при ИК диссоциации кластеров излучением на выбранных линиях для двух спектров ИК диссоциации – приведенного в [26] и такого же спектра, смещенного в низкочастотную область на величину изотопического сдвига изотопомеров CF_3Br (~ 0.25 cm^{-1}). Интенсивности этих спектров нормировались с учетом природного содержания изотопомеров CF_3Br (50.56% для $CF_3^{79}Br$ и 49.44% для $CF_3^{81}Br$). Полученные оценочные значения селективности для ряда линий генерации лазера приведены в табл.1 вместе с нашими экспериментальными данными (см. разд.3). Максимальные различия в выходах ионов $ArBr^+$ наблюдаются для линий 9R(24) ($\nu = 1081.087$ cm^{-1}) и 9R(30) ($\nu = 1084.625$ cm^{-1}). При этом разности интенсивностей ионных сигналов для этих двух линий имеют противоположные знаки в соответствии со спектрами ИК диссоциации кластеров, содержащих разные изотопомеры CF_3Br . При облучении именно на этих линиях генерации CO_2 -лазера следовало ожидать реализации изотопической селективности при диссоциации кластеров. Максимальная величина селективности определяется (и ограничена сверху) отношением интенсивностей ионных сигналов $Ar^{79}Br^+$ и $Ar^{81}Br^+$ в спектральных зависимостях выхода диссоциации кластеров. Из табл.1

Табл.1. Результаты исследований изотопно-селективной диссоциации смешанных ван-дер-ваальсовых кластеров $(CF_3Br)_mAr_n$ излучением на ряде линий генерации CO_2 -лазера при газодинамическом расширении смеси CF_3Br/Ar с отношением давлений 1/200 и суммарным давлением газа над соплом 3 атм. Измеренные селективности получены при плотности энергии возбуждающего излучения 0.04 Дж/см².

Линия генерации лазера	Частота линии (см ⁻¹)	Ожидаемая селективность	Измеренная селективность
9R(24)	1081.087	0.89 ± 0.06	0.95 ± 0.04
9R(26)	1082.296	1.05 ± 0.05	1.04 ± 0.05
9R(28)	1083.478	1.18 ± 0.06	1.14 ± 0.06
9R(30)	1084.635	1.19 ± 0.07	1.16 ± 0.04

следует, что максимальные ожидаемые величины селективностей процесса диссоциации кластеров для указанных выше лазерных линий составляют соответственно 0.89 ± 0.06 и 1.19 ± 0.07 .

Методика определения селективности диссоциации кластеров и коэффициента обогащения (обеднения) пучка изотопами брома при облучении резонансным лазерным ИК излучением заключалась в следующем. Изменялись ионные сигналы $Ar^{79}Br^+$ и $Ar^{81}Br^+$ от смешанных кластеров $(CF_3Br)_mAr_n$ в отсутствие облучения пучка и при его облучении. Измеренные ионные массовые пики фрагментов $Ar^{79}Br^+$ и $Ar^{81}Br^+$ аппроксимировались гауссовыми функциями. Изотопическая селективность диссоциации кластеров, содержащих изотоп ^{79}Br , относительно кластеров, содержащих изотоп ^{81}Br , определялась по формуле

$$\alpha(^{79}Br/^{81}Br) = \beta_{79}/\beta_{81}, \quad (1)$$

где β_{79} и β_{81} – соответственно выходы диссоциации кластеров $CF_3^{79}Br-Ar$ и $CF_3^{81}Br-Ar$ в облучаемом объеме струи, которые вычислялись из соотношений

$$S_{1L} = S_{10}(1 - \beta_{79}G), \quad (2)$$

$$S_{2L} = S_{20}(1 - \beta_{81}G), \quad (3)$$

где S_{1L} и S_{2L} – соответственно площади под гауссовыми кривыми для ионных сигналов $Ar^{79}Br^+$ и $Ar^{81}Br^+$ при облучении пучка лазерным излучением, а S_{10} и S_{20} – те же площади в отсутствие облучения; G – отношение облучаемого объема ко всему объему кластерного пучка. Отметим, что в экспериментах мы анализировали с помощью масс-спектрометра состав только облучаемой части кластерного пучка. Поэтому в нашем случае реализовывалось условие $G = 1$.

Из соотношений (1)–(3) можно получить окончательное выражение для расчета изотопической селективности процесса диссоциации кластеров:

$$\alpha(^{79}Br/^{81}Br) = \frac{1 - S_{1L}/S_{10}}{1 - S_{2L}/S_{20}}. \quad (4)$$

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

$$K_{\text{енр}}(^{79}Br) = \frac{S_{1L}/S_{2L}}{S_{10}/S_{20}}. \quad (5)$$

Синхронизация импульса лазерного излучения с импульсом молекулярного пучка контролировалась по временному положению максимума амплитуды «выжигания» провала в ионном сигнале $^{79}BrAr^+$ (рис.2).

3. Результаты исследований и их обсуждение

Перед проведением измерений были подобраны условия для получения смешанных кластеров. Следует отметить, что в отличие от условий для образования однородных кластеров $(CF_3Br)_m$ [33, 34] для получения смешанных кластеров $(CF_3Br)_mAr_n$ необходимо реализовать значительно более сильное охлаждение частиц расширяющейся струи [44, 45]. Это связано с тем, что энергия связи молекул CF_3Br между собой в однородном кластере $(CF_3Br)_m$ (0.25–0.3 эВ [46]) значительно больше энергии связи молекул CF_3Br с атомами аргона в смешанном кластере $(CF_3Br)_mAr_n$, не превышающей 0.1 эВ [1, 47]. Вследствие этого температура струи, необходимая для образования смешанных кластеров $(CF_3Br)_mAr_n$, должна быть существенно ниже температуры, необходимой для образования однородных кластеров $(CF_3Br)_m$ [47]. С учетом предыдущего в настоящей работе использовалась сильно разбавленная смесь молекулярного газа CF_3Br с аргоном. Исследования проводились со смесью CF_3Br/Ar при отношении давлений 1/200 и суммарном давлении газа над соплом 1.5 или 3 атм.

В этих условиях происходило эффективное образование смешанных кластеров, содержащих небольшое число ($m = 1, 2$) молекул CF_3Br и несколько ($n = 1-5$) атомов аргона [44]. В то же время вероятность формирования однородных кластеров $(CF_3Br)_m$ большого размера была мала [44]. Использование небольшого суммарного давления газа над соплом и довольно сильно разбавленной смеси позволяло получать смешанные кластеры малого размера, а также способствовало достижению более высоких значений параметров разделения (коэффициентов обогащения и селективностей) для процесса диссоциации кластеров [39].

На рис.2 показаны временные зависимости (временноразрешенные спектры) кластерного ионного сигнала $Ar^{79}Br^+$

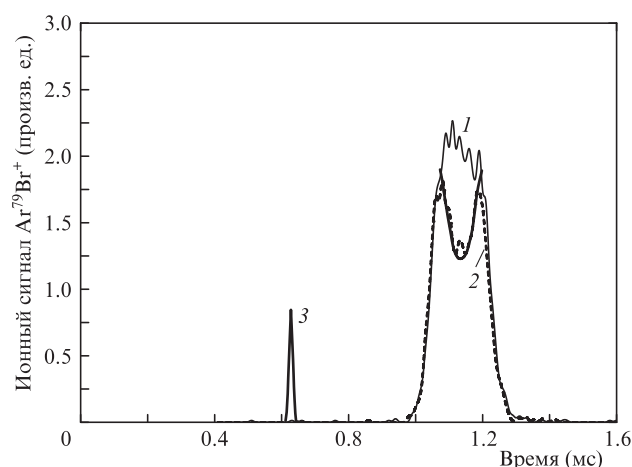


Рис.2. Зависимости ионных сигналов $Ar^{79}Br^+$ от времени в отсутствие облучения струи (1) и в случае ее облучения (2) на линии 9R(28) ($\nu = 1083.48 \text{ см}^{-1}$) при плотности энергии 0.06 Дж/см². Давление смеси CF_3Br/Ar над соплом 1.5 атм. Пик 3 – электрическая наводка от лазерного импульса; сплошная жирная линия – интерполяция.

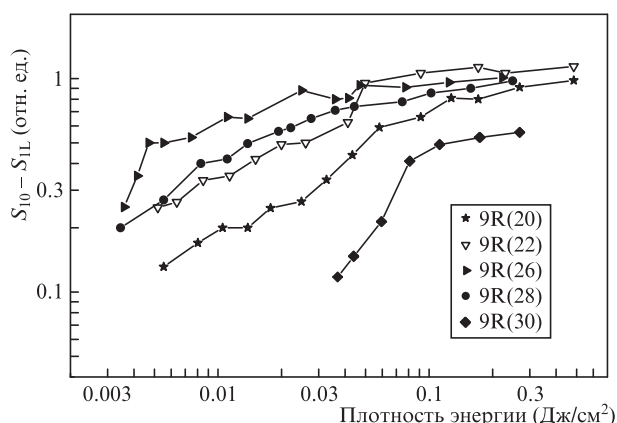


Рис.3. Зависимости разности ионных сигналов $Ag^{79}Br^+$ от плотности энергии лазерного излучения для ряда линий генерации лазера. Давление смеси CF_3Br/Ag над соплом 1.5 атм.

в отсутствие облучения кластерного пучка и в случае его облучения на линии 9R(28) ($\nu = 1083.48 \text{ см}^{-1}$) при плотности энергии возбуждающего излучения 0.06 Дж/см^2 . Суммарное давление газа над соплом равно 1.5 атм. Видно, что при облучении пучка в зависимости «выжигается» провал. Глубина провала определяется выходом диссоциации кластеров, зависящим от плотности энергии возбуждающего излучения, на основе соотношения (2). По положению и ширине провала можно определить размеры облучаемой лазером части кластерного пучка.

На рис.3 показаны измеренные нами зависимости разности ионных сигналов $S_{10} - S_{1L}$ от плотности энергии Φ возбуждающего излучения для ряда линий генерации лазера, частоты которых попадают в полосу ИК диссоциации смешанных кластеров. Такие зависимости были получены для всех линий генерации лазера в диапазоне 9R(18) – 9R(30). Видно, что для нескольких линий излучения, близких к максимуму спектра ИК диссоциации кластеров (рис.4), измеренные зависимости при плотности энергии $\Phi \geq 0.2 \text{ Дж/см}^2$ стремятся к насыщению.

На основе зависимостей, представленных на рис.3, нами были получены спектральные зависимости разности сигналов $S_{10} - S_{1L}$ при различных плотностях энергии возбуждающего излучения. На рис.4 приведена такая зависимость при плотности энергии $\Phi = 0.008 \text{ Дж/см}^2$ и для сравнения показана спектральная зависимость ионного

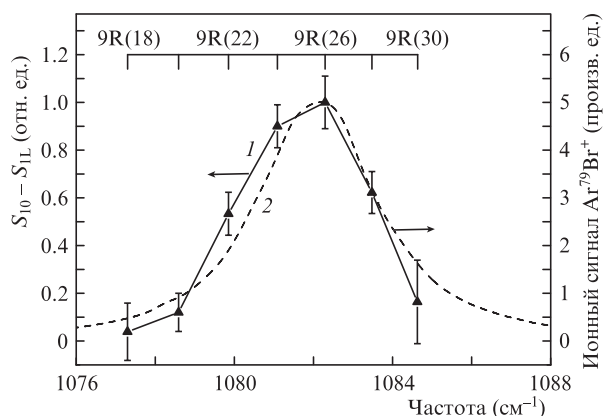


Рис.4. Зависимости от частоты разности ионных сигналов $Ag^{79}Br^+$ при плотности энергии 0.008 Дж/см^2 и давлении смеси CF_3Br/Ag над соплом 1.5 атм (1), а также ионного сигнала $Ag^{79}Br^+$ из работы [26] (2).

сигнала $Ag^{79}Br^+$ из работы [26]. Видно, что обе зависимости довольно хорошо совпадают. Следует, однако, отметить, что в [26] спектр был измерен в линейном (по мощности или плотности энергии возбуждающего излучения) режиме ИК диссоциации кластеров, в то время как в нашем случае проявлялись эффекты насыщения (см. рис.3). Вероятно, именно поэтому мы получили несколько более широкую и немного смещенную в красную область спектральную зависимость разности сигналов $S_{10} - S_{1L}$. Указанные нелинейные эффекты, естественно, могли приводить также к уменьшению селективности диссоциации кластеров.

На рис.5 представлены масс-спектры кластерных фрагментов $Ag^{79}Br^+$, Ar_3^+ и $Ag^{81}Br^+$ ($m/z = 119, 120$ и 121 а.е.м. соответственно) в отсутствие облучения струи и в случае ее облучения CO_2 -лазером на линии 9R(28) ($\nu = 1083.48 \text{ см}^{-1}$) при плотности энергии 0.054 Дж/см^2 . Суммарное давление газа над соплом составляло 3 атм. Приведенные спектры представляют собой результаты усреднения по десяти сканированиям масс-спектров в диапазоне массовых чисел $m/z = 119 - 121$ а.е.м. с разрешением

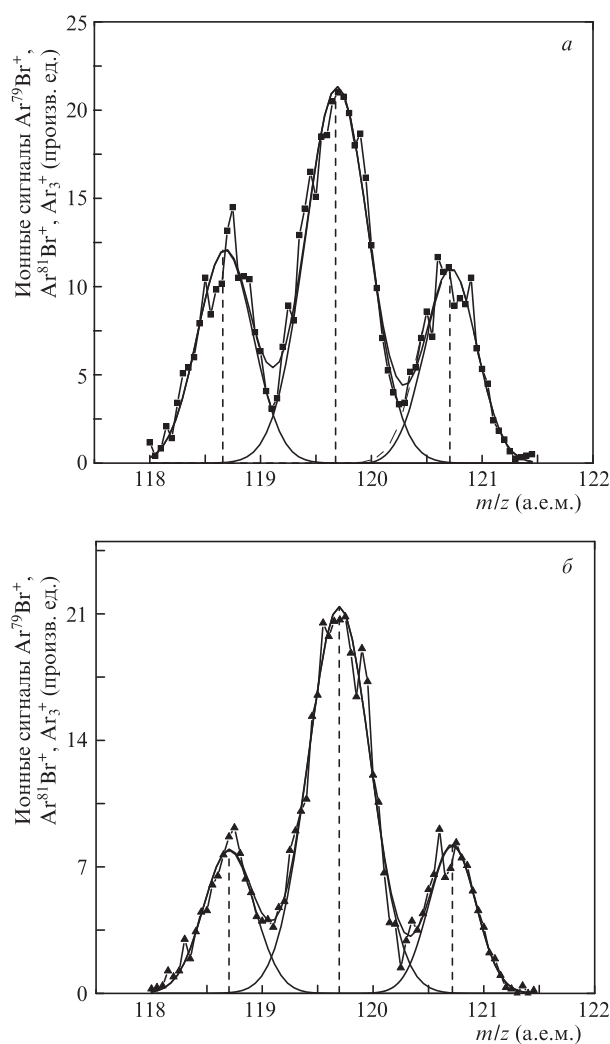


Рис.5. Масс-спектры кластерных фрагментов $Ag^{79}Br^+$, Ar_3^+ и $Ag^{81}Br^+$ ($m/z = 119, 120$ и 121 а.е.м.) в отсутствие возбуждения струи (а) и в случае ее возбуждения излучением CO_2 -лазера на линии 9R(28) ($\nu = 1083.479 \text{ см}^{-1}$) при плотности энергии 0.054 Дж/см^2 (б). Использовалась смесь CF_3Br/Ag при отношении давлений 1/200 и суммарном давлении газа над соплом 3 атм. Экспериментальные спектры аппроксимированы гауссовыми кривыми.

0.05 а.е.м. Излучение лазера на линии 9R(28) сильнее поглощается кластерами $\text{CF}_3^{79}\text{Br}-\text{Ar}$, чем кластерами $\text{CF}_3^{81}\text{Br}-\text{Ar}$. Из рис.5 видно, что при облучении пучка кластерный ионный сигнал $\text{Ar}^{79}\text{Br}^+$ ($m/z = 119$ а.е.м.) уменьшается сильнее, чем ионный сигнал $\text{Ar}^{81}\text{Br}^+$ ($m/z = 121$ а.е.м.). Это подтверждает процесс изотопно-селективной диссоциации кластеров $\text{CF}_3^{79}\text{Br}-\text{Ar}$ по отношению к кластерам $\text{CF}_3^{81}\text{Br}-\text{Ar}$. В приведенном на рис.5,б случае получен коэффициент обогащения в кластерном пучке $K_{\text{енр}}(^{79}\text{Br}) = 0.88$. При этом селективность процесса диссоциации кластеров $\alpha(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) = 1.15$.

На рис.6 представлены зависимости селективности $\alpha(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br})$ процесса диссоциации кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m\text{Ar}_n$ от частоты при плотностях энергии возбуждающего излучения 0.04 и 0.08 Дж/см². Видно, что более высокие значения селективности наблюдаются при меньших плотностях энергии, что, вероятно, связано с переходом в линейный режим возбуждения кластеров. При возбуждении кластерного пучка излучением на линии 9R(26), вблизи которой локализован максимум спектра ИК диссоциации кластеров и для которой минимально различие интенсивностей спектров для кластеров, содержащих разные изотопмеры CF_3Br (см. также табл.1), селективность близка к единице. Селективность максимальна на крыльях спектра ИК диссоциации кластеров, где велик градиент спектральной зависимости выхода ионов ArBr^+ . На частоте линии 9R(24) селективность диссоциации $\alpha(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br})$ меньше единицы, а на частоте линии 9R(30) она больше единицы, что соответствует частотному положению максимумов спектров ИК диссоциации кластеров. Таким образом, в данных экспериментах показана возможность обогащения (или обеднения) кластерного пучка любым из изотопов брома.

Отметим, что основной целью настоящей работы являлось исследование возможности реализации с помощью CO_2 -лазера селективной по изотопам брома диссоциации смешанных кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m\text{Ar}_n$. Полученные результаты, на наш взгляд, четко демонстрируют такую возможность. Вместе с тем существует большое число неизвестных параметров рассматриваемого метода. К ним, в частности, относятся следующие: концентрация и температура кластеров в области взаимодействия с лазерным излучением, распределение кластеров по размерам, ширина спектров ИК поглощения и диссоциации кластеров

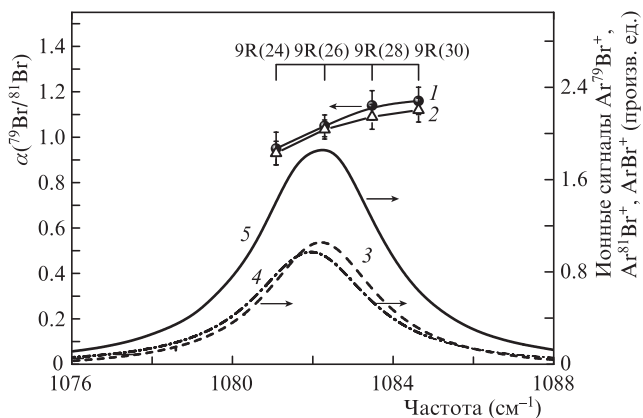


Рис.6. Зависимости от частоты возбуждающего лазерного излучения селективности диссоциации кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m\text{Ar}_n$ при плотности энергии 0.04 (1) и 0.08 Дж/см² (2) (давление смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ над соплом 3 атм), а также ионных сигналов $\text{Ar}^{79}\text{Br}^+$ (3), $\text{Ar}^{81}\text{Br}^+$ (4) и суммарного ионного сигнала ArBr^+ из работы [26] (5).

определенного размера. Для достижения больших значений коэффициентов обогащения и селективностей процесса ИК диссоциации кластеров необходимы оптимизация и учет всех указанных факторов.

4. Заключение

Изучена селективная по изотопам брома ИК диссоциация смешанных ван-дер-ваальсовых кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m\text{Ar}_n$ в пучке излучением импульсного CO_2 -лазера. Получены зависимости эффективности и селективности диссоциации кластеров от частоты и плотности энергии лазерного излучения. Для ряда линий излучения измерены параметры селективной ИК диссоциации кластеров – коэффициенты обогащения и селективности.

Показано, что за счет резонансного колебательного возбуждения кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_m\text{Ar}_n$ излучением CO_2 -лазера можно реализовать их изотопно-селективную по изотопам брома диссоциацию. Так, при использовании смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ с отношением давлений 1/200 получены коэффициенты обогащения изотопом ^{79}Br $K_{\text{енр}}(^{79}\text{Br}) = 1.15 \pm 0.04$ и 0.95 ± 0.03 в условиях облучения кластеров соответственно на линиях 9R(30) ($\nu = 1084.635$ см⁻¹) и 9R(24) ($\nu = 1081.087$ см⁻¹). Достигнутые при этом селективности диссоциации кластеров составляют соответственно 1.16 ± 0.05 и 0.95 ± 0.04 .

Полученные результаты дают основание полагать, что указанный метод можно применять для разделения изотопов в молекулах, содержащих изотопы тяжелых элементов, которые имеют небольшой изотопический сдвиг в спектрах ИК поглощения.

Изотопно-селективная диссоциация кластеров, в принципе, может быть использована для построения схемы процесса разделения изотопов. Один из возможных вариантов ее реализации заключается в следующем. На первом этапе осуществляется селективная ИК диссоциация кластеров, содержащих выбранные изотопмеры молекул, что приводит к их распространению в пучке внутри большего телесного угла, чем телесный угол, внутри которого распространяются более тяжелые кластеры с нецелевыми молекулами. На втором этапе происходит последующее пространственное отделение целевых молекул от кластерного пучка. При реализации такой схемы разделительного процесса для достижения максимального коэффициента разделения необходимо обеспечить не только высокую оптическую селективность ИК диссоциации кластеров, но и достаточно высокую селективность при пространственном отделении целевых молекул от кластерного пучка.

Авторы выражают глубокую благодарность Д.Г.Пойдашеву и Е.А.Рябову за содействие и полезные обсуждения.

Работа частично поддержана РФФИ (грант № 18-02-00242).

1. Макаров Г.Н. *УФН*, **185**, 717 (2015) [*Phys. Usp.*, **58**, 670 (2015)].
2. Lokhman V.N., Makarov G.N. *Chem. Phys. Lett.*, **398**, 453 (2004).
3. Лохман В.Н., Макаров Г.Н. *ЖЭТФ*, **127**, 570 (2005) [*JETP*, **100**, 505 (2005)].
4. Eerkens J.W. *Nucl. Sci. Eng.*, **150**, 1 (2005).
5. Eerkens J.W. *Laser Part. Beams*, **23** (2), 225 (2005).
6. Макаров Г.Н. *УФН*, **176**, 1155 (2006) [*Phys. Usp.*, **49**, 1131 (2006)].
7. Kim J., Eerkens J.W., Miller W.H. *Nucl. Sci. Eng.*, **156**, 219 (2007).
8. Eerkens J.W., Kim J. *AIChE J.*, **56** (9), 2331 (2010).
9. Lyakhov K.A., Lee H.J. *J. Laser Appl.*, **27** (2), 022008 (2015).

10. Lyakhov K.A., Lee H.J., Pechen A.N. *Sep. Purif. Technol.*, **176**, 402 (2017).
11. Lyakhov K.A., Pechen A.N., Lee H.J. *AIP Advances*, **8** (9), 095325 (2018).
12. <http://www.silex.com.au>.
13. *SILEX Process*; www.chemeuropa.com/en/encyclopedia/Silex_Process.html.
14. *SILEX Uranium Enrichment, SILEX Annual Report 2014*; <http://www.silex.com.au>.
15. *SILEX Uranium Enrichment, SILEX Annual Report 2017*; <http://www.silex.com.au>.
16. *SILEX Uranium Enrichment, SILEX Annual Report 2018*; <http://www.silex.com.au>.
17. Lyman J.L. *Enrichment Separative Capacity for SILEX. Report LA-UR-05-3786* (Los Alamos National Laboratory, 2005).
18. Макаров Г.Н. *УФН*, **173**, 913 (2003) [*Phys. Usp.*, **46**, 889 (2003)].
19. Макаров Г.Н., Петин А.Н. *Квантовая электроника*, **46**, 248 (2016) [*Quantum Electron.*, **46**, 248 (2016)].
20. Zellweger J.-M., Philippoz J.-M., Melinon P., Monot R., van den Bergh H. *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 522 (1984).
21. Philippoz J.-M., Zellweger J.-M., van den Bergh H., Monot R. *J. Phys. Chem.*, **88**, 3936 (1984).
22. Philippoz J.-M., Zellweger J.-M., van den Bergh H., Monot R. *Surf. Sci.*, **156**, 701 (1985).
23. Philippoz J.-M., Calpini B., Monot R., van den Bergh H. *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.*, **89** (3), 291 (1985).
24. Van den Bergh H. *Laser Optoelektronik*, No 3, 263 (1985).
25. Janda K.C. *Adv. Chem. Phys.*, **60**, 201 (1985).
26. Celii F.G., Janda K.C. *Chem. Rev.*, **86**, 507 (1986).
27. Miller R.E. *J. Phys. Chem.*, **90**, 3301 (1986).
28. Buck U. *Adv. At. Mol. Opt. Phys. D*, **35**, 121 (1995).
29. Lee Y.T. *Isotope Separation by Photodissociation of Van der Waals Molecules*. US Patent 4, 032, 306 (1977).
30. Casassa M.P., Bomse D.S., Janda K.C. *J. Phys. Chem.*, **85**, 2623 (1981).
31. Okada Y., Tanimura S., Okamura H., Suda A., Tashiro H., Takeuchi K. *J. Mol. Struct.*, **410-411**, 299 (1997).
32. Kim J., Eerkens J.W., Yang M.-H., Rhee Ch.-K., Kim W.W. *Proc. Transactions of the Korean Nuclear Society Spring Meeting* (Jeju, Korea, 2009).
33. Апатин В.М., Лохман В.Н., Макаров Г.Н., Огурок Н.-Д.Д., Рябов Е.А. *ЖЭТФ*, **152**, 627 (2017) [*JETP*, **125**, 531 (2017)].
34. Макаров Г.Н. *УФН*, **188**, 689 (2018) [*Phys. Usp.*, **61**, 617 (2018)].
35. Апатин В.М., Лохман В.Н., Макаров Г.Н., Огурок Н.-Д.Д., Рябов Е.А. *Квантовая электроника*, **48**, 157 (2018) [*Quantum Electron.*, **48**, 157 (2018)].
36. Апатин В.М., Макаров Г.Н., Огурок Н.-Д.Д., Петин А.Н., Рябов Е.А. *ЖЭТФ*, **154**, 287 (2018) [*JETP*, **127**, 244 (2018)].
37. Lokhman V.N., Makarov G.N., Malinovskii A.L., Petin A.N., Roymashev D.G., Ryabov E.A. *Laser Phys.*, **28**, 105703 (2018).
38. Макаров Г.Н., Огурок Н.-Д.Д., Петин А.Н. *Квантовая электроника*, **48**, 667 (2018) [*Quantum Electron.*, **48**, 667 (2018)].
39. Лохман В.Н., Макаров Г.Н., Петин А.Н., Пойдашев Д.Г., Рябов Е.А. *ЖЭТФ*, **155**, 216 (2019) [*JETP*, **128**, 188 (2019)].
40. Pietropolli Charmet A., Stoppa P., Toninello P., Baldacci A., Giorgiani S. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 2491 (2006).
41. Баранов В.Ю., Козлова Е.И., Колесников Ю.А., Котов А.А. В кн.: *Изотопы: свойства, получение, применение* (М.: Физматлит, 2005, т. 1, с. 474).
42. Geraedts J., Satiadi S., Stolte S., Reuss J. *Chem. Phys. Lett.*, **106**, 377 (1984).
43. Liedenaum C., Heijmen B., Stolte S., Reuss J. *Z. Phys. D*, **11**, 175 (1989).
44. Апатин В.М., Лохман В.Н., Макаров Г.Н., Малиновский А.Л., Петин А.Н., Пойдашев Д.Г., Рябов Е.А. *Письма в ЖЭТФ*, **104**, 440 (2016) [*JETP Lett.*, **104**, 425 (2016)].
45. Макаров Г.Н. *УФН*, **178**, 337 (2008) [*Phys. Usp.*, **51**, 319 (2008)].
46. Lokhman V.N., Ogurok D.D., Ryabov E.A. *Eur. Phys. J. D*, **67**, 66 (2013).
47. Макаров Г.Н. *УФН*, **180**, 185 (2010) [*Phys. Usp.*, **53**, 179 (2010)].