

ЛАЗЕРНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ

Селективная ИК многофотонная диссоциация молекул в импульсном газодинамически охлажденном молекулярном потоке, взаимодействующем с твердой поверхностью, как альтернатива низкоэнергетическим методам молекулярного лазерного разделения изотопов

Г.Н.Макаров, А.Н.Петин

Приведены результаты исследований изотопно-селективной ИК многофотонной диссоциации (МФД) молекул SF_6 и SF_3I в импульсном газодинамически охлажденном молекулярном потоке, взаимодействующем с твердой поверхностью. Оценена производительность этого метода (на примере молекул SF_6) в условиях конкретного эксперимента. Выполнен анализ и приведены оценки производительности ряда низкоэнергетических методов молекулярного лазерного разделения изотопов, основанных на использовании ИК лазеров для селективного возбуждения молекул. Указанные методы сопоставляются с методом селективной диссоциации молекул в потоке, взаимодействующем с поверхностью. Показаны преимущества этого метода по сравнению как с низкоэнергетическими методами молекулярного лазерного разделения изотопов, так и с методом ИК МФД молекул в невозмущенных струях и потоках. Сделан вывод, что этот метод может быть перспективной альтернативой низкоэнергетическим методам молекулярного лазерного разделения изотопов.

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

1. Введение

В последнее время активно проводятся исследования, направленные на разработку индуцированных ИК лазерным излучением низкоэнергетических (энергия активации не превышает 1 эВ) методов молекулярного лазерного разделения изотопов (НЭМ МЛРИ), в том числе тяжелых элементов (см., например, обзоры [1, 2] и приведенные в них ссылки). Это связано, в первую очередь, с тем, что в настоящее время в США активно внедряется в производство для обогащения урана лазерная технология SILEX (Separation of Isotopes by Laser EXcitation), в основе которой, вероятно, лежат индуцированные ИК лазером низкоэнергетические процессы [2, 3]. Это связано также с тем, что развитие хорошо известного метода изотопно-селективной ИК многофотонной диссоциации (МФД) молекул применительно к тяжелым элементам, в том числе к урану, сдерживается высокой энергоемкостью этого процесса, отсутствием высокоэффективных и мощных лазерных систем и рядом других факторов. Данный метод был доведен до практической реализации. В России (г. Калининград) было открыто и работало производство по разделению изотопов углерода за счет ИК

МФД молекул CF_2HCl (фреон-22) [4–8]. Для диссоциации молекулы UF_6 необходимо поглощение 40–50 квантов ИК излучения с длиной волны 16 мкм, т. е. 3.5–4.5 эВ энергии. Отсутствие высокоэффективных и мощных перестраиваемых по частоте лазерных систем, генерирующих излучение с длинами волн вблизи 16 мкм, затрудняет работы по изотопно-селективной ИК МФД молекул UF_6 . В то же время исследования в этом направлении продолжаются (см., напр., [9]).

Отметим, что, начиная с 1970-х годов, в США были предприняты попытки проектирования эффективных лазерных систем для разделения изотопов урана, которые можно было бы запустить в серийное производство. Однако имевшиеся технические трудности преодолеть не удалось, и от работ в этом направлении в основном отказались. В ряде других стран (Англия, Германия, Франция, ЮАР, Япония, Австралия) также пытались создать более экономичные методы обогащения урана, по сравнению со старым газодиффузионным методом, который в настоящее время становится непривлекательным из-за высокого энергопотребления. Большинство этих проектов тоже было закрыто в конце 1990-х годов. В настоящее время в США началось строительство четырех новых заводов по обогащению урана, в трех из них будут использоваться перспективные технологии, основанные на центрифугировании, а в четвертом планируется использовать лазерное обогащение на основе технологии SILEX. Лазерная технология SILEX строго засекречена [2, 3].

В случае низкоэнергетических методов энергия активации процесса не должна превышать 1 эВ. Такая энергия характерна для физико-химических процессов адсорбции и десорбции молекул на поверхности, в том числе покрытой молекулами или кластерами, а также на поверхности

Г.Н.Макаров Институт спектроскопии РАН, Россия, 142190 Москва, Троицк, ул. Физическая, 5; e-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru
Петин А.Н. Институт спектроскопии РАН, Россия, 142190 Москва, Троицк, ул. Физическая, 5; АО «ГНЦ РФ – Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований», Россия, 142190 Москва, Троицк, ул. Пушкиных, вл. 12

Поступила в редакцию 18 июня 2015 г., после доработки – 1 декабря 2015 г.

больших кластеров, и для процессов диссоциации и фрагментации слабосвязанных ван-дер-ваальсовых молекул.

К настоящему времени предложено довольно много подходов к разработке НЭМ МЛРИ с применением ИК лазеров [2]. К ним относятся использование индуцированных непрерывным излучением CO_2 - или CO -лазеров селективных гетерогенных процессов на поверхности [10–12], а также процессов селективной ИК колебательной преддиссоциации ван-дер-ваальсовых молекул [13–17] и селективного управления с помощью лазерного ИК излучения кластеризацией молекул в газодинамически охлажденных струях и потоках [15–18]. Рассматривались возможности применения для этой цели селективного диссоциативного захвата молекулами низкоэнергетических электронов [19], а также селекции молекул, внедренных в наноклапты (кластеры) сверхтекучего гелия [20–22]. В контексте применения для разделения изотопов исследовались процессы взаимодействия колебательно-высоковозбужденных и невозбужденных молекул с конденсированными на холодной поверхности молекулами (кластерами) [23, 24]. С этой же целью исследовались процессы селективного захвата молекул кластерами [25] и дезинтеграции слабосвязанных ван-дер-ваальсовых кластеров при столкновении с колебательно-возбужденными молекулами [26, 27].

Метод разделения изотопов на основе захвата молекулами низкоэнергетических электронов [19] и недавно предложенные методы селекции молекул с участием кластеров и наночастиц [25–27] еще мало изучены, недостаточно эффективны и сложны для реализации на практике [2]. Метод селекции молекул, внедренных в наноклапты гелия [20–22], также недостаточно эффективен и сложен для практической реализации. Однако некоторые подходы могут стать основой для разработки НЭМ МЛРИ. К ним можно отнести использование гетерогенных процессов на поверхности с применением для возбуждения молекул непрерывных и импульсных ИК лазеров [12, 23, 24], а также процессов подавления кластеризации молекул и диссоциации кластеров в газодинамически охлажденных струях и потоках и их комбинации [15–18]. Вероятно, именно последние процессы лежат в основе технологии SILEX [1–3].

В настоящей работе выполнен анализ и проведено сравнение указанных выше методов с методом селективной ИК МФД молекул в импульсном газодинамически охлажденном молекулярном потоке, взаимодействующем с твердой поверхностью, в том числе в неравновесных условиях скачка уплотнения [28–33]. Приведены результаты анализа полученных нами ранее данных по изотопно-селективной диссоциации молекул SF_6 в скачке уплотнения.

Сделаны оценки производительности метода. Показано, что она существенно больше производительности низкоэнергетических методов молекулярного лазерного разделения изотопов, а также производительности метода ИК МФД молекул в невозмущенных струях и потоках. На основе анализа рассмотренных методов и оценок их эффективности для разделения изотопов в условиях конкретных экспериментов, а также их сопоставления между собой делается вывод о том, что метод селективной ИК МФД молекул в неравновесных условиях скачка уплотнения можно рассматривать как перспективную альтернативу низкоэнергетическим методам молекулярного лазерного разделения изотопов.

2. ИК МФД молекул в импульсном газодинамически охлажденном молекулярном потоке, взаимодействующем с твердой поверхностью

Изотопно-селективная ИК МФД молекул в импульсном газодинамически охлажденном молекулярном потоке, взаимодействующем с твердой поверхностью, детально исследовалась в работах [28–33] на примере молекул SF_6 и CF_3I . Показано, что при возбуждении молекул в неравновесных условиях формирующегося перед поверхностью скачка уплотнения достигаются высокие выходы продуктов и большие селективности при сравнительно низкой плотности энергии возбуждения (менее $1.5\text{--}2$ Дж/см²). Такие плотности энергии значительно (в 3–5 раз) меньше необходимых для диссоциации молекул в невозмущенных струях и потоках. Поэтому, хотя в основе развитого в работах [28–33] подхода лежит процесс диссоциации молекул, из-за умеренной плотности энергии, необходимой для диссоциации, его можно рассматривать в одном ряду с низкоэнергетическими методами молекулярного лазерного разделения изотопов. Рассмотрим основы этого подхода и некоторые результаты.

2.1. Неравновесные условия в скачке уплотнения

В газодинамических струях и потоках в процессе быстрого охлаждения газа при расширении термодинамическое равновесие между различными степенями свободы нарушается из-за различий во временах поступательной, вращательной и колебательной релаксаций: $\tau_r \leq \tau_{\text{rot}} \leq \tau_{\text{vib}}$. Степень отклонения от локального равновесия зависит от числа столкновений z_{col} , необходимых для релаксации данной степени свободы. Для многоатомных молекул обычно выполняется соотношение $z_{\text{tr}} \leq z_{\text{rot}} \leq z_{\text{vib}}$, поэтому для соответствующих эффективных температур реализуется [34] условие

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

В скачке уплотнения [35, 36], который формируется при взаимодействии импульсного газодинамически охлажденного молекулярного потока с твердой поверхностью, из-за различий в скоростях поступательной, вращательной и колебательной релаксаций молекул [37] могут реализоваться обратные соотношению (1) неравновесные условия, а именно:

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

При этом из-за большого времени колебательно-поступательной релаксации (например, для SF_6 константа скорости $p\tau_{\text{V-T}} \approx 150$ мкс·мм рт. ст. [38], для CF_3I $p\tau_{\text{V-T}} \approx 350 \pm 100$ мкс·мм рт. ст. [39]), колебательная температура молекул в скачке уплотнения при использовании импульсного потока разреженного газа может практически не отличаться от колебательной температуры молекул в падающем потоке ($T_{2\text{vib}} \approx T_{1\text{vib}}$), тогда как поступательная и вращательная температуры молекул в скачке уплотнения значительно выше, чем в падающем потоке: $T_{2\text{tr}} > T_{1\text{tr}}$ и $T_{2\text{rot}} > T_{1\text{rot}}$. Таким образом, в скачке уплотнения создаются новые неравновесные условия, которые характеризуются тем, что колебательная температура молекул

существенно меньше поступательной и вращательной температур. Именно в таких условиях исследовалась селективная диссоциация молекул SF_6 и CF_3I в работах [28–33].

2.2. Экспериментальная установка

Схема установки показана на рис.1. Для получения молекулярного потока использовалось импульсное сопло типа «токовая петля» [40] с диаметром отверстия 0.75 мм и длительностью импульса открывания около 100 мкс (по полувысоте). Давление газа над соплом изменялось в диапазоне 0.1–3.5 атм. Выпускное отверстие сопла имело форму конуса с углом раствора 60°. Высота конуса составляла 15 мм. Число молекул N_p , истекающих из сопла за один импульс, зависело от давления газа над соплом и в рассматриваемых экспериментах изменялось от 5×10^{15} до 1.5×10^{17} молекул/имп. [30, 32]. Сопло могло работать как в режиме одиночных импульсов, так и при частоте их следования до 1 Гц. Вакуумная камера, в которой формировался молекулярный поток, откачивалась до давления $(1-2) \times 10^{-6}$ мм рт.ст. Молекулярный поток формировался с помощью двух тонких металлических полосок, которые были прикреплены к выходному конусу сопла таким образом, что образовывали двугранный угол с ребром, параллельным оси u . В плоскости xz они имели переменный радиус кривизны.

На расстоянии $x = 50-150$ мм от сопла перпендикулярно направлению потока располагалась твердая поверхность (пластинки из кристаллов KBr , CaF_2 , LiF , которые пропускали люминесценцию молекул HF^*). В результате взаимодействия сверхзвукового молекулярного потока с поверхностью перед ней формировался скачок уплотнения (ударная волна) [35, 36] с существенно неоднородными, нестационарными и неравновесными характеристиками. Протяженность фронта скачка уплотнения, который по порядку величины равен длине свободного пробега молекул [35], в условиях рассматриваемых экспериментов составляла 0.2 – 5 мм [30–32].

Возбуждение молекул производилось перестраиваемым по частоте импульсным излучением CO_2 -лазера с энергией в импульсе около 3 Дж. Диссоциация молекул

исследовалась нами в случае их возбуждения как в невозмущенном потоке (в отсутствие поверхности на пути потока), так и в потоке, падающем на поверхность; причем и до их взаимодействия с поверхностью и формирования скачка уплотнения, и непосредственно в самом скачке уплотнения. В падающем на поверхность потоке молекулы возбуждались на расстоянии $\Delta x \approx 50-70$ мм от поверхности, а в скачке уплотнения – на расстоянии от нее $\Delta x = 1.5-8$ мм. Излучение лазера фокусировалось цилиндрической линзой с фокусным расстоянием 12 см, ось которой была параллельна поверхности. Поперечное сечение лазерного пучка в фокусе линзы представляло собой прямоугольник 0.18×12.5 мм (рис.1).

2.3. Метод исследования

Диссоциация молекул SF_6 исследовалась с помощью детектирования люминесценции HF^* ($\lambda \approx 2.5$ мкм). Колебательно-возбужденные молекулы HF^* образуются в реакции атомов фтора (первичного продукта диссоциации SF_6) с водородом или метаном [41]. Интенсивность люминесценции HF^* хорошо коррелирует с выходом диссоциации SF_6 [42]. Люминесценция детектировалась с помощью ИК приемника на основе PbS с приемной площадкой 1×1 см (полоса пропускания ~ 16 кГц). В случае возбуждения молекул в падающем на поверхность потоке HF^* -люминесценция наблюдалась как из зоны возбуждения молекул, так и из формирующегося перед поверхностью скачка уплотнения, где колебательно-возбужденные молекулы диссоциировали при столкновениях друг с другом. При небольших расстояниях от зоны возбуждения молекул поверхности ($\Delta x \leq 20$ мм) импульсы люминесценции из этих двух зон не разрешались во времени ИК приемником. В этом случае измерялся интегральный сигнал люминесценции HF^* .

В экспериментах измерялись также выход продукта SF_4 и коэффициент обогащения его изотопом ^{34}S . Процедура сбора и ИК анализа продукта и оставшегося после облучения исходного газа при диссоциации молекул в газодинамическом потоке подробно описана в [43]. Коэффициент обогащения в SF_4

$$K_{34}^{prod} = \frac{[^{34}SF_4]}{[^{32}SF_4]} \frac{1}{\zeta}, \quad (3)$$

где $[^{34}SF_4]/[^{32}SF_4]$ – отношение концентраций указанных молекул в продукте SF_4 ; $\zeta = ^{34}S/^{32}S \approx 0.044$ – отношение процентных составов изотопов серы в исходном газе SF_6 . Отношение концентраций $^{34}SF_4$ и $^{32}SF_4$ в продукте измерялось по спектрам ИК поглощения (колебание ν_6 молекулы SF_4 ; $\nu_6 \approx 728$ cm^{-1} для $^{32}SF_4$ [44]), в котором сдвиг полос поглощения для изотопов $^{34}SF_4$ и $^{32}SF_4$ составляет ~ 12.3 cm^{-1} [45].

В экспериментах с молекулой CF_3I измерялись выход продукта C_2F_6 и коэффициент обогащения его изотопом ^{13}C . Эти измерения проводились на основе анализа ИК спектров и масс-спектров продуктов, а также оставшегося после облучения исходного газа. Изотопный состав C_2F_6 определялся по ионному осколку $C_2F_5^+$. Коэффициент обогащения в C_2F_6

$$K_{13}^{prod} = \frac{2I_{121} + I_{120}}{(I_{120} + 2I_{119})\zeta}, \quad (4)$$

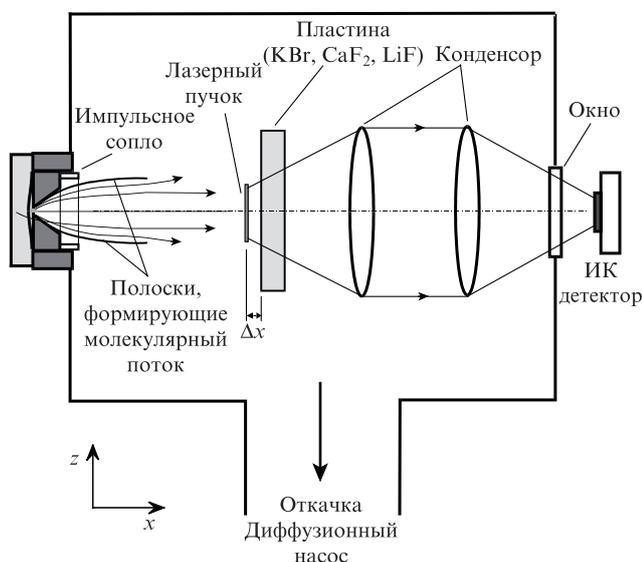


Рис.1. Схема экспериментальной установки. Лазерный пучок направлен вдоль оси u [28].

где I_{119} , I_{120} и I_{121} – интенсивности масс-пиков иона $C_2F_5^+$; $\zeta = {}^{13}C/{}^{12}C \approx 0.011$ – отношение процентных составов изотопов углерода в исходном газе CF_3I .

2.4. Некоторые результаты и их анализ

На рис.2,*a* показаны зависимости интенсивности люминесценции HF^* от давления газа над соплом при возбуждении молекул SF_6 в невозмущенном потоке (кривая 1) и в потоке, падающем на поверхность (кривая 2). На рис.2,*б* приведена зависимость от давления отношения R экспериментальных значений интенсивности, представленных кривыми 2 и 1. Видно, что при всех исследуемых давлениях газа над соплом интенсивность люминесценции HF^* в случае возбуждения молекул в потоке, падающем на поверхность, значительно (в 5 – 9 раз) больше таковой в случае возбуждения молекул в невозмущенном потоке. Особенно большое различие наблюдается при давлениях газа над соплом в диапазоне от примерно 0.25 до 1.25 атм. Это, вероятно, связано с тем, что в указанном диапазоне давлений реализовывались оптимальные условия для диссоциации колебательно-возбужденных молекул,

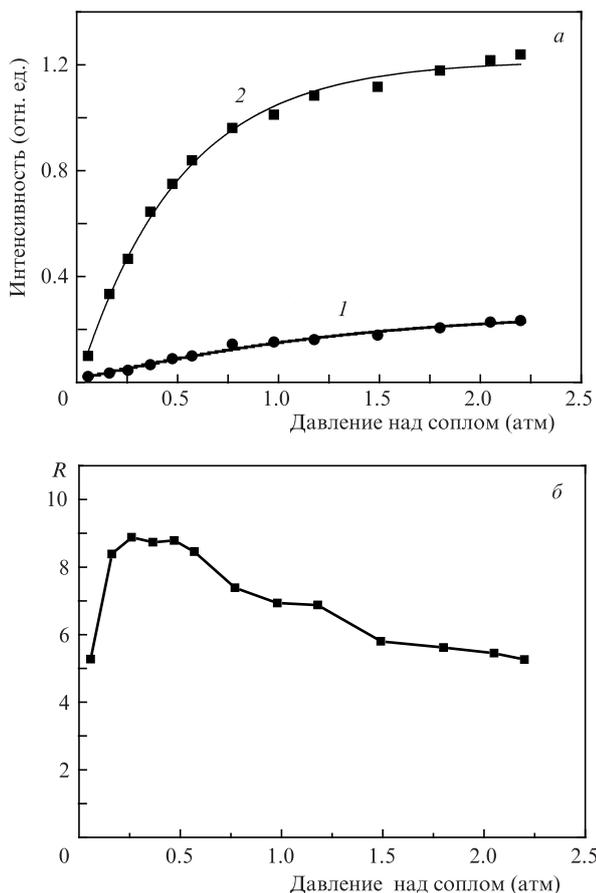


Рис.2. (а) Зависимости интенсивности люминесценции HF^* от суммарного давления газа над соплом (при возбуждении SF_6 в смеси с CH_4 ($p(SF_6)/p(CH_4) = 1$) в невозмущенном потоке (1) и в потоке, падающем на поверхность (2). Полное давление газа над соплом 2.4 атм, расстояние от сопла до поверхности (для кривой 2) $x = 51$ мм, $\Delta x = 2.5$ мм. Молекулы возбуждались на частоте 945.98 см^{-1} (линия 10P(18) CO_2 -лазера) при усредненной по объему облучения плотности энергии $\Phi = 7.3\text{ Дж/см}^2$ [30, 32]. (б) Зависимость отношения R интенсивностей люминесценции HF^* в потоке, падающем на поверхность, и в невозмущенном потоке от суммарного давления газа над соплом. Получено на основе данных работы [30].

попадающих в скачок уплотнения, за счет столкновений. При меньших давлениях газа над соплом еще не формируется интенсивный скачок уплотнения перед поверхностью, и поэтому роль диссоциации молекул в результате столкновений мала [30]. При более высоких давлениях газа над соплом с процессом диссоциации молекул за счет столкновений в скачке уплотнения, возможно, начинает конкурировать процесс их колебательно-поступательной релаксации.

Установлено также [29, 30, 32], что в широком диапазоне плотностей энергии интенсивность люминесценции HF^* в случае возбуждения молекул SF_6 в скачке уплотнения, а также в потоке, падающем на поверхность, существенно больше, чем в при их возбуждении в невозмущенном потоке (рис.3,*a*). Интенсивность люминесценции HF^* в потоке, падающем на поверхность, примерно в 3–7 раз, а в скачке уплотнения – более чем в 30 раз превышает интенсивность в невозмущенном потоке. Это различие еще значительней при плотностях энергии возбуждения

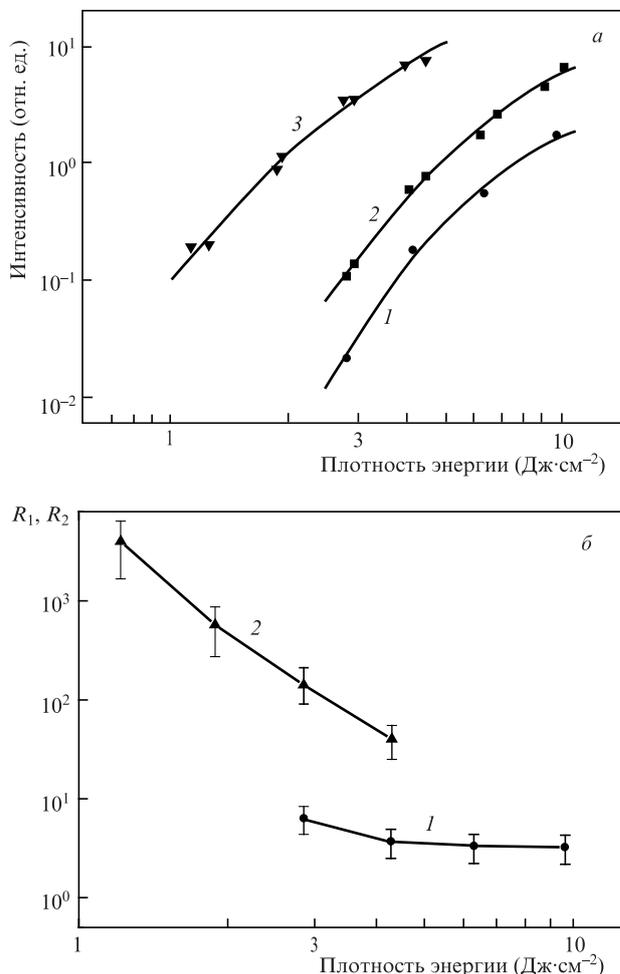


Рис.3. (а) Зависимости интенсивности люминесценции HF^* от плотности энергии при возбуждении SF_6 в смеси с CH_4 ($p(SF_6)/p(CH_4) = 1$) в невозмущенном потоке (1), в потоке, падающем на поверхность (2), и в скачке уплотнения (3). Полное давление газа над соплом 2.4 атм, расстояние от сопла до поверхности (для кривых 2 и 3) $x = 51$ мм, $\Delta x = 2.5$ мм. Молекулы возбуждались на частоте 945.98 см^{-1} (линия 10P(18) CO_2 -лазера) [30, 32]. (б) Зависимости отношений соответственно R_1 и R_2 интенсивностей люминесценции HF^* в потоке, падающем на поверхность (1), и в скачке уплотнения (2) к интенсивности люминесценции HF^* в невозмущенном потоке от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения. Получено на основе данных работы [30].

Табл.1. Выход продуктов SF₄ и C₂F₆ и коэффициенты обогащения их изотопами ³⁴S и ¹³C в случае возбуждения молекул SF₆ и CF₃I в невозмущенном потоке, в потоке, падающем на поверхность, и в скачке уплотнения [30, 31].

Состав и давление газа над соплом (атм)	Линия CO ₂ -лазера	Плотность энергии (Дж/см ²)	Выход продуктов SF ₄ , C ₂ F ₆ (отн. ед.)			Коэффициенты обогащения (K_{34}^{prod} , K_{13}^{prod})		
			Невозмущенный поток	Поток, падающий на поверхность	Скачок уплотнения	Невозмущенный поток	Поток, падающий на поверхность	Скачок уплотнения
SF ₆	1.25	10P(16)	12	1 ± 0.2	2.5 ± 0.5	12 ± 3		
	1.25	10P(36)	10				17 ± 5	15 ± 3
CF ₃ I	1.5	9R(12)	1.3	1 ± 0.2	2.5 ± 0.5	14 ± 3		
	1.5	9P(20)	1.5				21 ± 3	19 ± 3

не более 3 Дж/см² (рис.3,б), что указывает на весьма существенный вклад диссоциации молекул за счет столкновений в скачке уплотнения в суммарный выход диссоциации при малых плотностях энергии. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что при возбуждении молекул в скачке уплотнения, а также в потоке, падающем на поверхность, имеет место значительное увеличение выхода продуктов по сравнению со случаем возбуждения молекул в невозмущенном потоке.

Прямые измерения выхода конечных продуктов (SF₄ и C₂F₆) и селективности процесса (коэффициента обогащения в продуктах) в случае возбуждения молекул SF₆ и CF₃I в потоке, взаимодействующем с поверхностью, и в невозмущенном потоке, были выполнены в работах [29, 30, 32] и [31] соответственно. Некоторые результаты приведены в табл.1. Показано, что при возбуждении молекул SF₆ в потоке, падающем на поверхность, выход SF₄ в 2.5 раза, а в скачке уплотнения примерно в 12 раз больше, чем в невозмущенном потоке. При возбуждении CF₃I в потоке, падающем на поверхность, выход C₂F₆ в 2.5 раза, а в скачке уплотнения примерно в 14 раз больше, чем в невозмущенном потоке. Установлено, что при возбуждении SF₆ при плотности энергии 10 Дж/см² в невозмущенном потоке коэффициент обогащения $K_{34}^{prod} = 17 \pm 5$, в потоке, падающем на поверхность, $K_{34}^{prod} = 15 \pm 3$, а при возбуждении в скачке уплотнения $K_{34}^{prod} = 14 \pm 3$. При возбуждении CF₃I при плотности энергии 1.5 Дж/см² в невозмущенном потоке коэффициент обогащения $K_{13}^{prod} = 21 \pm 3$, в потоке, падающем на поверхность, $K_{13}^{prod} = 19 \pm 3$, а при возбуждении в скачке уплотнения $K_{13}^{prod} = 15 \pm 3$. Таким образом, селективность диссоциации молекул в потоке, падающем на поверхность, и в скачке уплотнения лишь незначительно (менее чем на 25%–30%) меньше селективности диссоциации молекул в невозмущенном потоке, тогда как выход продуктов существенно (более чем на порядок) больше.

Увеличение выхода продуктов при возбуждении молекул в потоке, падающем на поверхность, связано с тем, что довольно большая часть колебательно-возбужденных ниже границы диссоциации молекул диссоциирует в результате взаимных столкновений, попадая в скачок уплотнения. Интегральная селективность диссоциации в этом случае довольно высока, поскольку молекулы возбуждаются в падающем газодинамически охлажденном потоке. При возбуждении молекул непосредственно в скачке уплотнения увеличение выхода продуктов происходит за счет роста температуры, плотности газа и выхода диссоциации молекул. В свою очередь, увеличение выхода диссоциации молекул обусловлено, во-первых, их более эффективным возбуждением в скачке уплотнения, а во-вторых, большим вкладом столкновительной диссо-

циации молекул, которые возбуждены ИК импульсом ниже границы диссоциации и в невозмущенном потоке не диссоциируют из-за малой частоты столкновений [30, 32]. Сравнительно высокая селективность в скачке уплотнения является следствием того, что колебательная температура молекул в нем остается довольно низкой. Показано [33], что при формировании селективности процесса доминирующим фактором является колебательная, а не вращательная температура молекул.

3. Оценка эффективности метода и ее сравнение с эффективностями других методов

Сравнение эффективностей всех указанных выше методов молекулярного лазерного разделения изотопов на основе объективных критериев представляется на данном этапе исследований довольно сложным. Это связано, главным образом, с недостатком необходимых экспериментальных данных об основных параметрах разделения, в частности о селективности и выходе продуктов, а также о геометрии облучения и параметрах лазерного излучения.

В работе [14] были выполнены оценки для случая получения обогащенного продукта ¹⁰BCl₃ методом селективной колебательной преддиссоциации кластеров Ag – ¹⁰BCl₃ в непрерывной струе. Эти оценки показывают, что хотя из молекулярного пучка с помощью непрерывно работающего CO₂-лазера можно удалить около 70% молекул Ag – ¹⁰BCl₃, это лишь небольшая доля полного числа молекул ¹⁰BCl₃ в пучке. Концентрация ван-дер-ваальсовых димеров в пучке составляет лишь несколько процентов от полной концентрации газа BCl₃ над соплом. Поэтому для используемой экспериментальной установки (сопло диаметром 50 мкм, суммарное давление газа над соплом ~7 атм) разделение 1 моля ¹⁰BCl₃ в естественной смеси изотопомеров потребует нескольких лет непрерывного облучения, рециркуляции газа и сбора продуктов. В то же время, по мнению авторов, 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 [14].

В работе [21] была оценена производительность метода селекции молекул, внедренных в наноклапты гелия. Оценки были сделаны для случая разделения изотопов серы на примере молекул SF₆. В оценках исходили [21] из интенсивностей реально получаемых кластерных пучков гелия и производительности используемых для этого диффузионных насосов. Показано, что выход обогащенного продукта ³⁴SF₆ составляет около 10¹³ молекул/с, или 3.6 × 10¹⁶ молекул/ч, что эквивалентно примерно 0.01 мг/ч.

Это очень низкая производительность, даже с учетом того, что приведенные оценки сделаны только для одной небольшой установки на основе одного диффузионного насоса.

Оценки выхода продуктов при использовании хорошо известного метода ИК МФД молекул в газодинамически охлажденных струях и потоках были выполнены в работе [21]. Отметим, что не очень большие выходы продуктов характерны и для этого метода. Так, например, при лазерном разделении изотопов урана методом ИК МФД молекул UF_6 с целью более эффективного охлаждения газа в газодинамических потоках используется довольно обедненная смесь молекул UF_6 в газе-носителе (отношение концентраций молекул UF_6 и газа-носителя составляет менее 0.01 [46, 47]). В то же время для эффективного возбуждения и диссоциации молекул требуются довольно большие плотности лазерной энергии (по крайней мере, свыше 1 Дж/см² для диссоциации предварительно возбужденных молекул), что приводит к уменьшению скважности облучения до величин, не превышающих 0.001 [21].

Большие ($s \approx 3-5$) селективности, вероятно, можно получить лишь при малых выходах диссоциации ($\beta \leq 0.01$). И хотя (в отличие от рассмотренных выше методов) в случае разделения изотопов методом ИК МФД молекул в газодинамических потоках допустимо примерно на два порядка более высокое давление в камере (около 10^{-2} мм рт. ст.) и при этом можно реализовать примерно на два порядка большие потоки газа ($\sim 10^{22}$ частиц/с), оценки показывают [21], что выход продуктов может составить примерно 10^{15} молекул/с, или 3.6×10^{18} молекул/ч. Это примерно на два порядка больше, чем в случае метода с использованием нанокпель гелия.

Оценить производительность метода разделения изотопов, основанного на индуцированном ИК лазером селективном подавлении кластеризации молекул в газодинамических струях и потоках [15–18], проблематично из-за отсутствия необходимых для этого данных. Учитывая то, что в этом методе для достижения приемлемой селективности должна использоваться сильно разбавленная смесь молекул и газа-носителя (концентрация молекул в смеси не более 0.5%–1% [15, 18]), а размеры зоны лазерного облучения потока должны быть небольшими (ограничены несколькими калибрами сопла) [2], можно пола-

гать, что его эффективность, по-видимому, тоже не очень высока.

Оценим теперь производительность описанного нами в настоящей работе метода диссоциации молекул в скачке уплотнения, используя результаты работ [30, 32]. Сделаем это на примере диссоциации молекул SF_6 и получения обогащенного продукта $^{34}SF_4$ в условиях конкретного эксперимента и при измеренных параметрах молекулярного потока [30]. Так, при давлении SF_6 над соплом 2 атм число выходящих из сопла за один импульс молекул $N_{г1} \approx 6 \times 10^{16}$ [30, 48]. Объем потока $V_{г1} \approx 30$ см³, средняя концентрация молекул в потоке $N_1 \approx 2 \times 10^{15}$ см⁻³. В скачке уплотнения средняя концентрация молекул SF_6 была $N_2 \approx 2.8 \times 10^{16}$ см⁻³ [30, 48]. Протяженность фронта скачка уплотнения в случае SF_6 составляла ~ 3 мм. Лазерным излучением при умеренной плотности энергии можно было облучать объем газа, определяемый геометрическим сечением сфокусированного лазерного пучка (например, ~ 1.5 мм \times 20 мм) и длиной облучаемой зоны вдоль поверхности (~ 10 см), т. е. объем газа $V_{exc} \approx 3$ см³.

Концентрация молекул $^{34}SF_6$ (4.2% в природной смеси изотопов) в облучаемом объеме составляла $\sim 1.2 \times 10^{15}$ см⁻³, а полное число молекул было равно $\sim 3.6 \times 10^{15}$. При плотности энергии лазерного излучения $\Phi \approx 1.5$ Дж/см² выход диссоциации молекул в скачке уплотнения составлял ~ 0.3 . Это следует из того, что при $\Phi \approx 1.5$ Дж/см² сигнал люминесценции HF^* в скачке уплотнения соответствовал таковому для невозмущенного молекулярного потока при $\Phi \approx 6.5 - 7$ Дж/см² (см. рис. 2, а), когда выход диссоциации молекул SF_6 превышал 0.3 [49]. Следовательно, число молекул $^{34}SF_6$, которые диссоциируют за один импульс, составляет $\sim 1.1 \times 10^{15}$. Без учета потерь в химических реакциях и при частоте следования импульсов, например, 100 Гц за один час облучения можно получить $\sim 4 \times 10^{20}$ молекул $^{34}SF_4$, или $\sim 10^{22}$ молекул за сутки, что составляет около 1.6×10^{-2} моль, или ~ 1.8 г $^{34}SF_4$. Это существенно (примерно на два порядка) больше оценочных значений, приведенных для случая получения обогащенного продукта $^{10}BCl_3$ методом селективной колебательной преддиссоциации кластеров $Ar-^{10}BCl_3$, примерно на четыре порядка больше, чем при обогащении молекул $^{34}SF_6$ с использованием нанокпель гелия, и примерно на полтора-два порядка больше, чем в случае ИК МФД молекул UF_6 . Результаты всех приведенных выше оценок

Табл. 2. Оценки производительности ряда методов молекулярного лазерного разделения изотопов в условиях конкретных экспериментов.

Метод	Молекулы, для которых выполнены оценки	Режим работы, частота следования лазерных импульсов	Оценочное значение производительности (мг/ч)	Литература
Селективная колебательная преддиссоциация ван-дер-ваальсовых молекул	$^{10}BCl_3$	Непрерывный CO_2 -лазер	1–1.5	[14]
Селекция молекул, внедренных в нанокпли гелия	$^{34}SF_6$	Импульсный CO_2 -лазер, 500 Гц	≤ 0.01	[21]
Селективная ИК МФД молекул в газодинамически охлажденном молекулярном потоке	$^{235}UF_6$	Импульсный CO_2 -лазер, 500 Гц	1–2	[21]
Селективная ИК МФД молекул в неравновесных условиях скачка уплотнения	$^{34}SF_6$	Импульсный CO_2 -лазер, 100 Гц	50–75	Настоящая работа
Селективная ИК МФД молекул в потоке, падающем на поверхность	$^{34}SF_6$	Импульсный CO_2 -лазер, 100 Гц	20–30	Настоящая работа

показаны в табл.2. Там же приведены оценки для случая возбуждения молекул в потоке, падающем на поверхность. Эффективность метода и в этом случае довольно высока. Обратим внимание на то, что при оценках параметров данного метода частота следования лазерных импульсов была принята равной 100 Гц.

Отметим, что для реализации процесса ИК МФД молекул в скачке уплотнения подходит CO₂-лазер с энергией в импульсе 0.5 – 1.0 Дж. При этом из-за сравнительно высокой селективности процесса диссоциации (в случае молекул SF₆ – около 14, см. табл.1) в описанных выше условиях будет поглощаться не более 1.5%–2.5% энергии лазера. Давление в вакуумной камере на уровне (0.5–1) × 10⁻³ мм рт. ст. является для этого метода удовлетворительным, в связи с чем процесс разделения изотопов можно масштабировать, например, за счет использования ряда круглых или щелевых импульсных сопел.

4. Заключение

Описан метод и приведены результаты исследований изотопно-селективной ИК МФД молекул в импульсном газодинамически охлажденном молекулярном потоке, взаимодействующем с твердой поверхностью, в том числе в неравновесных условиях скачка уплотнения. Выполнен анализ полученных результатов. Сделаны оценки производительности метода. Результаты оценок сопоставляются с таковыми для ряда низкоэнергетических методов молекулярного лазерного разделения изотопов. Показано, что производительность рассмотренного метода существенно превышает производительность низкоэнергетических методов, а также производительность метода ИК МФД молекул в невозмущенных струях и потоках.

Другим важным преимуществом этого метода по сравнению с рассмотренными низкоэнергетическими методами молекулярного лазерного разделения изотопов является легкость его реализации на практике. Высокая эффективность и простота данного метода продемонстрированы в экспериментах [28–33], где довольно легко были реализованы условия для получения больших выходов продуктов при сравнительно высокой селективности процесса. Измерения выхода продуктов и селективности в экспериментах проводились с реально наработанным и собранным в кювету обогащенным газом, а не методом масс-спектрометрического детектирования этих параметров в режиме on line, как во многих других рассмотренных методах. Важно также то, что для реализации этого метода на практике подходят CO₂-лазеры с умеренной энергией импульсов. Поэтому изотопно-селективную ИК многофотонную диссоциацию молекул в импульсном газодинамически охлажденном молекулярном потоке, взаимодействующем с твердой поверхностью, в том числе в неравновесных условиях скачка уплотнения, можно рассматривать как перспективную альтернативу низкоэнергетическим методам молекулярного лазерного разделения изотопов.

Работа частично поддержана РФФИ (гранты № 12-02-00401 и 15-02-04927).

1. Eerkens J.W., Kim J. *AIChE J.*, **56** (9), 2331 (2010).
2. Макаров Г.Н. *УФН*, **185** (7), 717 (2015).
3. <http://www.silex.com.au>
4. *Изотопы: свойства, получение, применение* (под ред. В.Ю.Баранова) (М.: ИздАТ, 2000).

5. Летохов В.С., Рябов Е.А. В кн. *Изотопы: свойства, получение, применение* (под ред. В.Ю.Баранова) (М.: ИздАТ, 2000, с. 329).
6. Баранов В.Ю., Дядькин А.П. В кн. *Изотопы: свойства, получение, применение* (под ред. В.Ю.Баранова) (М.: ИздАТ, 2000, с. 343).
7. Дядькин А.П., Зарин В.Б., Лаптев В.Б., Макаров Г.Н., Пигульский С.В., Подорящий А.С., Попов В.А., Рябов Е.А. *Сб. докл. VIII Всеросс. (Междунар.) науч. конф. «Физико-химические процессы при селективной диссоциации атомов и молекул»* (под ред. Ю.А. Колесникова) (М.: ЦНИИАтоминформ, 2003, с. 121).
8. Макаров Г.Н. *УФН*, **175**, 41 (2005).
9. Ronander E., Strydom H.J., Botha L.V. *Pramana – J. Phys.*, **82** (1), 49 (2014).
10. Басов Н.Г., Беленов Э.М., Исаков В.А., Маркин Е.П., Ораевский А.Н., Романенко В.И. *УФН*, **121**, 427 (1977).
11. Sibener S.J., Lee Y.T. *J. Chem. Phys.*, **101**, 1693 (1994).
12. Eerkens J.W. *Isotope Technologies Report* IT-88-004, pp. 3, 8, 24 (1988).
13. Lee Y.T. *Isotope Separation by Photodissociation of Van der Waals Molecules*. US Patent 4, 032, 306, 1977.
14. Casassa M.P., Bomse D.S., Janda K.C. *J. Phys. Chem.*, **85**, 2623 (1981).
15. Philippoz J.M., Zellweger J.M., Van den Bergh H., Monot R. *J. Phys. Chem.*, **88**, 3936 (1984).
16. Philippoz J.M., Zellweger J.M., Van den Bergh H., Monot R. *Surf. Sci.*, **156**, 701 (1985).
17. Van den Bergh H. *Laser and Optoelectronic*, No. 3, 263 (1985).
18. Zellweger J.M., Philippoz J.M., Melinon P., Monot R., Van den Bergh H. *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 522 (1984).
19. Chen C.L., Chantry P.J. *Isotope Dissociative Selective Electron Attachment and Separation*. U.S. Patent 4,176,025 Nov. 27, 1979.
20. Lohman V.N., Makarov G.N. *Chem. Phys. Lett.*, **398**, 453 (2004).
21. Лохман В.Н., Макаров Г.Н. *ЖЭТФ*, **127**, 570 (2005).
22. Макаров Г.Н. *УФН*, **176**, 1155 (2006).
23. Makarov G.N., Petin A.N. *Chem. Phys. Lett.*, **426**, 464 (2006).
24. Макаров Г.Н., Петин А.Н. *ЖЭТФ*, **130**, 804 (2006).
25. Макаров Г.Н., Петин А.Н. *Письма в ЖЭТФ*, **93**, 123 (2011).
26. Макаров Г.Н., Петин А.Н. *Письма в ЖЭТФ*, **97**, 82 (2013).
27. Макаров Г.Н., Петин А.Н. *ЖЭТФ*, **146**, 455 (2014).
28. Макаров Г.Н., Петин А.Н. *Письма в ЖЭТФ*, **71**, 583 (2000).
29. Makarov G.N., Petin A.N. *Chem. Phys. Lett.*, **323**, 345 (2000).
30. Макаров Г.Н., Петин А.Н. *ЖЭТФ*, **119**, 5 (2001).
31. Макаров Г.Н., Мочалов С.А., Петин А.Н. *Квантовая электроника*, **31**, 263 (2001).
32. Makarov G.N., Petin A.N. *Chem. Phys.*, **266**, 125 (2001).
33. Апатин В.М., Лохман В.Н., Макаров Г.Н., Огурок Д.Д., Петин А.Н. *Оптика и спектроскопия*, **91**, 910 (2001).
34. Anderson J.B. *Molecular Beams from Nozzle Sources*, in *Gasdynamics, Molecular Beams and Low Density Gasdynamics* (ed. by P.P. Wegener) (New York: Marcel Dekker, 1974).
35. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений* (М.: Наука, 1966).
36. Абрамович Г.Н. *Прикладная газовая динамика* (М.: Наука, 1991, ч. 1).
37. Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И. *Релаксационные процессы в ударных волнах* (М.: Наука, 1965).
38. Steinfeld J.I., Burak I., Sutton D.G., Novak A.V. *J. Chem. Phys.*, **52**, 5421 (1970).
39. Weulersse J.M., Genier R. *Appl. Phys.*, **24**, 363 (1981).
40. Gentry W.R., Giese C.F. *Rev. Sci. Instrum.*, **49**, 595 (1978).
41. Quick C.A. (Jr), Wittig C. *Chem. Phys. Lett.*, **48**, 420 (1977).
42. Алимпов С.С., Баронов Г.С., Караваев С.М. и др. *Квантовая электроника*, **10**, 376 (1983).
43. Макаров Г.Н., Лохман В.Н., Малиновский Д.Е., Огурок Д.Д. *Квантовая электроника*, **25**, 545 (1998).
44. Levin I.W., Berney C.V. *J. Chem. Phys.*, **44**, 2557 (1966).
45. Christie K.O., Curtis E.S., Shack C.J., Cyvin S.J., Brunvoll J., Savodny W. *Spectrochim. Acta, Pt. A*, **32**, 1141 (1976).
46. Okada Y., Kuga Y., Sunouchi K., et al. *Appl. Phys. B*, **59**, 475 (1994).
47. Takeuchi K., Tashiro H., Kato S., et al. *J. Nucl. Sci. Technol.*, **26**, 301 (1989).
48. Макаров Г.Н. *УФН*, **173**, 913 (2003).
49. Макаров Г.Н. *Докт. дисс.* (Троицк, ИСАН, 1989).