

Селективное по изотопам брома управление кластеризацией молекул CF_3Br лазерным ИК излучением при газодинамическом расширении смеси $CF_3Br - Ar$

В.М.Апатин, В.Н.Лохман, Г.Н.Макаров, Н.-Д.Д.Огурок, Е.А.Рябов

Представлены результаты экспериментальных исследований процесса управления кластеризацией молекул CF_3Br при газодинамическом расширении смеси $CF_3Br - Ar$ на выходе из сопла с помощью ИК лазерного излучения. Использовался непрерывный CO_2 -лазер для возбуждения молекул и кластеров в пучке и времяпролетный масс-спектрометр с лазерной УФ ионизацией частиц для их детектирования. Определены параметры газа над соплом (составы и давления), при которых происходит интенсивная кластеризация молекул. Установлено, что в случае использования газа CF_3Br без носителя при давлениях P_0 над соплом, не превышающих 4 атм, молекулярные кластеры в пучке практически не формируются. При использовании смеси газа CF_3Br с аргоном с соотношением давлений $1 : N$, где $N \geq 3$, и суммарном давлении газа P_0 над соплом $P_0 \geq 2$ атм происходит кластеризация молекул. Изучены зависимости эффективности подавления кластеризации молекул от параметров возбуждающего лазерного излучения, параметров газа над соплом, а также от расстояния зоны облучения молекул от «среза» сопла. Показано, что при условии резонансного колебательного возбуждения газодинамически охлажденных молекул CF_3Br на выходе из сопла можно реализовать изотопно-селективное по отношению к изотопам брома подавление кластеризации молекул. При использовании смесей $CF_3Br - Ar$ с соотношениями давлений $1 : 3$ и $1 : 15$ получены коэффициенты обогащения изотопами брома $k_{enr} \approx 1.05 \pm 0.005$ и $k_{enr} \approx 1.06 \pm 0.007$ соответственно при облучении струи лазерным излучением на линии $9R(30)$ (1084.635 см^{-1}). Полученные результаты дают основание полагать, что указанным методом можно управлять кластеризацией молекул, 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

Известно, что изотопы химических элементов широко используются в научных исследованиях и различных приложениях – в медицине, ядерной энергетике, производстве полупроводников и других отраслях [1]. Поэтому с появлением лазеров сразу возник интерес к их применению для разделения изотопов. Так, использование первых лазеров на рубине и лазеров на неодимовом стекле уже в начале 1970-х гг. позволило провести одни из первых экспериментов по лазерному разделению изотопов [2–4]. Создание лазеров ИК диапазона, в частности импульсных CO_2 -лазеров, открыло возможность воздействовать лазерным излучением на колебательную подсистему молекул, что позволило выполнить первые эксперименты по лазерному разделению изотопов методом селективной двухступенчатой ИК–УФ фотодиссоциации молекул [5].

Разработка и создание мощных CO_2 -лазеров с большой частотой следования импульсов (см. монографию [6] и ссылки в ней), открытие многофотонной диссоциации (МФД) молекул ИК лазерным излучением [7, 8] и демонстрация изотопной селективности процесса ИК МФД [9, 10] усилили интерес к исследованиям по лазерному разделению

изотопов [11–16]. Из большого числа предложенных на сегодня лазерных методов разделения изотопов наилучшие результаты получены с применением метода МФД молекул ИК излучением мощных импульсных CO_2 -лазеров. На основе этого метода в России (в г. Калининграде) в недавнем прошлом было открыто и успешно функционировало производство по разделению изотопов углерода [17–19].

Следует отметить, что интерес к лазерному разделению изотопов был связан главным образом с исследованием возможности разработки эффективных и конкурентоспособных лазерных методов разделения изотопов урана для атомной энергетики. Начиная с 1970-х гг. в США, а также в ряде других стран (Англии, Германии, Франции, ЮАР, Японии, Австралии) были предприняты серьезные усилия по разработке технологии лазерного разделения изотопов урана с использованием либо атомного пара (AVLIS – Atomic Vapor Laser Isotope Separation), либо молекул UF_6 (MLIS – Molecular Laser Isotope Separation). Обзор полученных результатов можно найти в работах [20, 21] соответственно, а также в работе [22]. Однако по целому ряду причин в конце 1990-х гг. большинство проектов по лазерному разделению изотопов в рамках этих подходов было закрыто.

Одним из факторов, определяющих эффективность метода лазерной ИК многофотонной диссоциации молекул [15–19] для разделения изотопов тяжелых элементов, в том числе урана, является относительно высокая энергоемкость процесса. Так, для диссоциации молекулы UF_6 необходимо поглощение примерно 40 квантов ИК излучения с длиной волны 16 мкм, т.е. поглощение энергии

В.М.Апатин, В.Н.Лохман, Г.Н.Макаров, Н.-Д.Д.Огурок, Е.А.Рябов.
Институт спектроскопии РАН, Россия, 108840 Москва, Троицк,
ул. Физическая, 5; e-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

Поступила в редакцию 31 октября 2017 г., после доработки – 23 ноября 2017 г.

~3.1 эВ в расчете на одну молекулу. Поэтому одним из путей дальнейшего развития метода MLIS является использование низкоэнергетических физико-химических процессов, энергия активации которых не превышает 0.3–0.5 эВ [23–28]. Во многом это связано с тем, что в настоящее время в США разрабатывается технология разделения изотопов урана на основе метода SILEX (Separation of Isotopes by Laser Excitation) [29–32]. Хотя принципы этого метода не раскрываются, однако с большой вероятностью можно полагать, что в его основе лежит один из таких низкоэнергетических подходов.

В связи с вышесказанным актуальны и востребованы исследования, направленные на разработку низкоэнергетических методов лазерного разделения изотопов (НЭМЛРИ) [23–26], в том числе тяжелых элементов. В случае НЭМЛРИ энергия активации не должна превышать 0.5–1 эВ. Такие энергии 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 [23]. Технология SILEX, вероятно, базируется на низкоэнергетических методах, в основе которых предположительно лежат изотопно-селективные процессы подавления кластеризации молекул и/или диссоциации небольших кластеров при газодинамическом расширении газа (UF_6 с носителем) на выходе из сопла [33]. Энергии активации указанных процессов составляют не более 0.3–0.5 эВ. Технология SILEX, по утверждениям разработчиков, применима также для разделения изотопов других элементов (кремния, бора, серы, углерода, кислорода и др.) [23, 29, 31].

В работах [34–39] 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 (см. также обзор [23] и ссылки в нем). В работе [39] сообщено также, что аналогичные эксперименты проводились и с молекулой CF_3Br , но никакие экспериментальные результаты не приведены. В работах [40–43] применительно к разработке низкоэнергетических методов лазерного разделения изотопов исследовались процессы взаимодействия молекул и кластеров в пересекающихся пучках, а также рассматривалась возможность реализации индуцированных излучением ИК-лазера селективных процессов захвата колебательно-возбужденных и невозбужденных молекул SF_6 большими кластерами ксенона [40, 41] и дезинтеграции небольших слабосвязанных ван-дер-ваальсовых кластеров (аргона, криптона, азота) при столкновении с колебательно-возбужденными молекулами SF_6 [42, 43] для разделения изотопов. В работе [44] исследовалось управление процессом кластеризации молекул CF_3I в результате резонансного колебательного возбуждения молекул и кластеров ИК излучением непрерывного CO_2 -лазера при газодинамическом расширении смесей газа CF_3I с газами-носителями аргоном и ксеноном на выходе из сопла. Полученные результаты показывают, что использованный метод управления процессом образования кластеров в молекулярных пучках можно применить для разделения изотопов.

В настоящей работе представлены результаты исследований по управлению процессами подавления кластеризации молекул CF_3Br и диссоциации небольших кла-

стеров. Выбор этой молекулы для исследования обусловлен главным образом тем, что она характеризуется очень малым изотопическим сдвигом (примерно 0.248 см^{-1}) для изотопомеров $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ и $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$ в спектре возбуждаемого лазерным излучением колебания ν_1 ($\sim 1085 \text{ см}^{-1}$) [45]. В связи с этим полученные при исследовании молекулы CF_3Br результаты представляют особый интерес в контексте выяснения возможности применения рассматриваемого метода для разделения изотопов в молекулах, имеющих небольшой изотопический сдвиг в возбуждаемом колебании, что характерно для молекул, содержащих изотопы тяжелых элементов. Например, для изотопомеров $^{235}\text{UF}_6$ и $^{238}\text{UF}_6$ изотопический сдвиг для колебания ν_3 ($\sim 627 \text{ см}^{-1}$) также мал и составляет около 0.6 см^{-1} [21].

Выбор молекулы CF_3Br обусловлен также тем, что по многим физическим и химическим свойствам и типу симметрии она схожа с молекулой CF_3I . Молекула CF_3I и ее кластеры $(\text{CF}_3\text{I})_n$ (n – число молекул в кластере) хорошо изучены в случае ИК многофотонного возбуждения молекул [46, 47] и фрагментации кластеров ИК и УФ лазерным излучением [48–53]. Кластеры $(\text{CF}_3\text{I})_n$ относительно легко детектируются благодаря наличию в их масс-спектре молекулярных и атомарных ионов I_2^+ и I^+ , которые формируются в процессе многофотонного возбуждения кластеров УФ лазерным излучением [48–50]. Молекулы CF_3Br также хорошо возбуждаются излучением CO_2 -лазера [54, 55] и, как показано ниже, легко формируют кластеры $(\text{CF}_3\text{Br})_n$, которые можно детектировать по молекулярным ионам Br_2^+ и продуктам распада молекулярных ионов – атомарным ионам Br^+ , формирующимся при многофотонном возбуждении кластеров УФ излучением (см. разд. 3.1).

Отметим также, что еще одним основанием для выбора молекул CF_3Br в качестве объекта исследования является то, что благодаря соотношению содержаний изотопомеров CF_3Br в природе значительно упрощаются экспериментальные измерения. Процентные содержания молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ и $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$ в природе сопоставимы и составляют соответственно 50.56% и 49.44%, что значительно облегчает масс-спектрометрическое детектирование изотопного соотношения для атомов брома, являющихся продуктами диссоциации молекул и кластеров CF_3Br , поскольку в масс-спектре оба изотопомера имеют ионные сигналы Br^+ примерно одинаковой величины.

Основная цель настоящей работы – определение условий, при которых резонансное колебательное возбуждение молекул CF_3Br ИК лазерным излучением существенно влияет на процесс зарождения кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_n$ и/или их рост при газодинамическом расширении смеси CF_3Br с аргоном, а также нахождение оптимальных условий, при которых имеет место изотопно-селективное подавление кластеризации молекул.

2. Экспериментальная установка и метод исследования

Экспериментальная установка и метод исследования подробно описаны в недавней работе [44]. Здесь мы кратко отметим основные моменты, важные для экспериментов с молекулой CF_3Br . Установка (рис. 1) включает высоковакуумную камеру с импульсным источником молекулярно-кластерного пучка, фотоионизационный времяпролетный масс-спектрометр и перестраиваемый по частоте непрерывный CO_2 -лазер. Камеры источника молекуляр-

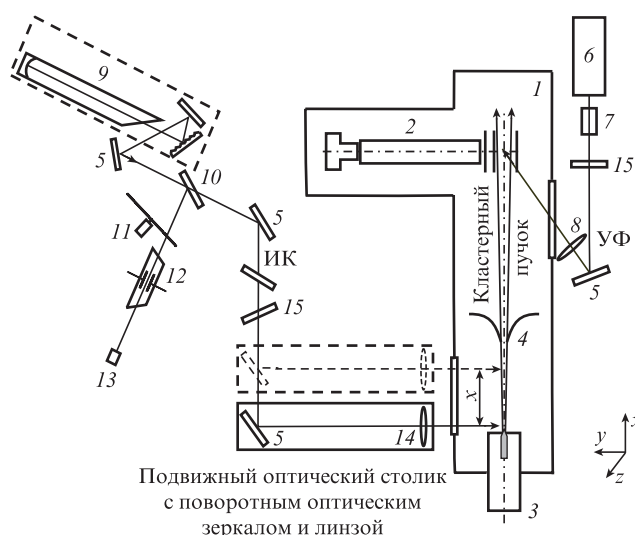


Рис.1. Схема экспериментальной установки: 1 – вакуумная камера; 2 – масс-спектрометр; 3 – импульсное сопло; 4 – скиммер; 5 – плоское зеркало; 6 – лазер на красителе с накачкой излучением ХеСl-лазера; 7 – кристалл ВВО; 8 – линза; 9 – непрерывный СО₂-лазер; 10 – делительная пластина; 11 – механический модулятор; 12 – оптико-акустический приемник с аммиаком; 13 – приемник излучения; 14 – линза; 15 – ослабители излучения.

ного пучка и времяпролетного масс-спектрометра откачивались соответственно до давления 10⁻⁵ и 10⁻⁷ мм рт. ст. турбомолекулярными насосами. В состав установки входят также импульсные УФ и ИК лазеры, система синхронизации импульсов и система сбора и обработки данных.

Используемый для управления кластеризацией молекул непрерывный СО₂-лазер имел полуконфокальный резонатор. Мощность лазера составляла 10 – 12 Вт. ИК излучение лазера с помощью медных зеркал и фокусирующей сферической линзы из NaCl с фокусным расстоянием $f = 200$ мм вводилось в камеру молекулярно-кластерного пучка через окно из ВаF₂ (см. рис.1). Диаметр пятна ИК излучения в фокусе линзы был равен примерно 0.5 мм. Лазерный пучок пересекал молекулярно-кластерный пучок под углом 90°. Для изменения мощности лазера использовались ослабители излучения. Максимальная мощность вводимого в камеру лазерного излучения составляла 6 Вт. СО₂-лазер излучал на линиях 9R-ветви в окрестности $\lambda = 9.2$ мкм.

Молекулярно-кластерный пучок CF₃Br генерировался в камере источника путем газодинамического охлаждения смеси газа исследуемых молекул с газом-носителем аргоном в результате сверхзвукового расширения через модифицированное (см. [44]) импульсное сопло типа General Valve с диаметром выходного отверстия 0.22 мм. Частота следования импульсов сопла была 0.5 Гц. Длительность импульса открывания сопла составляла около 400 мкс (на полувысоте). Давление газа над соплом P_0 изменялось в диапазоне 1.5–5 атм. С помощью скиммера (типа Veam Dynamics, Model 1, диаметр отверстия 0.66 мм), расположенного на расстоянии 38.5 мм от сопла, из центральной части сверхзвукового потока, создаваемого этим соплом, вырезался молекулярный (кластерный) пучок. Сформированный таким способом пучок попадал в камеру времяпролетного масс-спектрометра. На расстоянии 96.5 мм от входного отверстия скиммера этот пучок пересекался с взаимно перпендикулярными осями

масс-спектрометра и пучка ионизирующего молекулы УФ лазера.

Для ионизации молекул и кластеров пучка использовалась вторая гармоника излучения импульсного лазера на красителе, накачиваемого эксимерным ХеСl-лазером. Полученное таким образом УФ излучение фокусировалось в камеру сферической линзой с фокусным расстоянием $f = 120$ мм. Диаметр перетяжки УФ излучения в фокусе линзы был примерно 0.12 мм, а спектральная ширина линии излучения составляла 1.0 – 1.5 см⁻¹. Область перестройки длины волны УФ излучения $\lambda_{UV} \approx 225 - 237$ нм. Такое совместное использование УФ многофотонной ионизации и масс-спектрометрического детектирования молекул и кластеров в пучке обеспечивает возможность диагностики кластерных пучков, а также исследование лазерной ИК и УФ фрагментации кластеров [44, 48 – 53].

Реализованный в настоящей работе подход к лазерному управлению кластеризацией молекул состоит в предварительном (до начала процесса кластеризации) колебательном возбуждении молекул, в том числе заданного сорта, при газодинамическом расширении на выходе из сопла. В результате при последующей конденсации запасенная колебательная энергия предотвращает (подавляет) кластеризацию возбужденных молекул. Кроме того, соответствующий выбор места облучения частиц на оси струи в пространстве перед скиммером (см. рис.1) позволяет осуществить диссоциацию малых кластеров – димеров, что также может быть использовано для управления процессом кластеризации молекул. В этом случае требуется обеспечить (например, выбором подходящих условий расширения газа) преимущественное образование димеров и отсутствие кластеров большего размера.

В процессе кластеризации газа при газодинамическом расширении на выходе из сопла можно выделить несколько стадий (рис.2), протекающих преимущественно в разных областях струи [44].

Область I вблизи среза сопла характеризуется наиболее быстрым охлаждением поступательных и внутренних степеней свободы молекул с переходом энергии в кинетическую энергию направленного движения потока, а среды в пересыщенное состояние, что приводит к образованию зародышевых кластеров.

Столкновительная область II расширяющейся струи характеризуется продолжающимся газодинамическим охлаждением с одной стороны и ростом кластеров в струе с неким нагревом системы за счет энергии конденсации с другой стороны.

В области III после границы «замораживания» происходит переход к бесстолкновительному движению частиц и стабилизации кластерной системы.

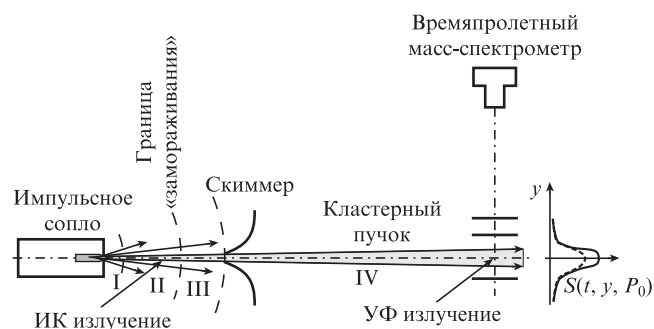


Рис.2. Формирование кластерного пучка в условиях импульсной струи.

В пространстве IV между скиммером и областью регистрации во времяпролетном масс-спектрометре имеет место свободный пролет кластерного пучка, сформированного скиммером из центральной части струи. Свойства пучка в области регистрации определяются его геометрической расходимостью, составом и скоростным распределением частиц на момент прохождения скиммера.

Для исследования влияния резонансного ИК возбуждения молекул струи на формирование кластерного пучка на различных этапах кластеризации необходимо облучать частицы в соответствующих областях струи на траектории потока, формирующего кластерный пучок, и регистрировать изменения параметров пучка в зоне детектирования. Уменьшение сигнала кластерной составляющей может происходить по нескольким причинам [44].

Если в области I за счет ИК возбуждения молекул обеспечить локальное увеличение температуры, препятствующее образованию зародышей, то это в идеале предотвратит дальнейшую кластеризацию молекул. В случае сильного разбавления молекул инертным газом, когда вероятность столкновений молекул мала, возможно селективное подавление кластеризации возбуждаемых («целевых») молекул.

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

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

3. Результаты исследований и их обсуждение

3.1. Исследование кластеризации CF_3Br , детектирование молекул и кластеров

Для нахождения оптимальных условий исследования лазерного управления кластеризацией CF_3Br , был изучен процесс кластеризации молекул CF_3Br в конкретных условиях данного эксперимента. С этой целью детектировались и анализировались масс-спектры молекулярных (кластерных) пучков, полученных при использовании газа CF_3Br как без носителя, так и с газом-носителем аргоном. Исследования проводились при разных суммарных давлениях газов над соплом, а также при различных соотношениях давлений газов в смеси $\text{CF}_3\text{Br}-\text{Ar}$, равных $1:N$, где $N = 3, 10, 15, 79$.

Типичные масс-спектры молекулярных (кластерных) пучков приведены на рис.3. Установлено, что при использовании газа CF_3Br без носителя и $P_0 \leq 4$ атм кластеры в пучке практически не формируются. Действительно, приведенные на рисунке результаты показывают, что в этом случае в масс-спектре нет характерных для кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_n$ ионных пиков Br_2^+ , в то время как при использовании CF_3Br с газом-носителем пики молекуляр-

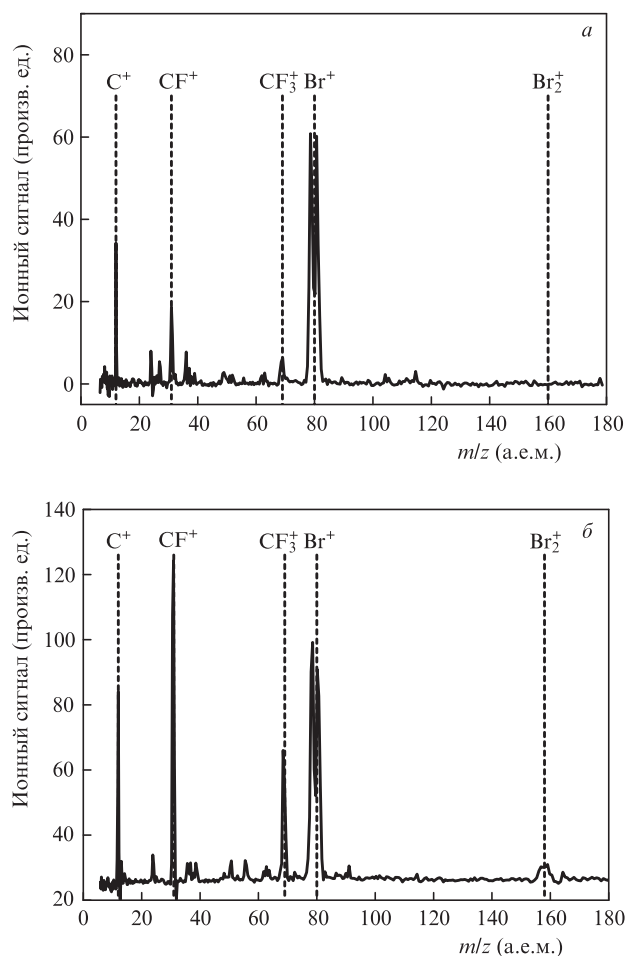


Рис.3. Ионные масс-спектры молекулярного (кластерного) пучка CF_3Br при $P_0 = 4$ атм, $E_{\text{UV}} = 400$ мкДж, $\lambda_{\text{UV}} = 232.5$ нм (а), а также смеси $\text{CF}_3\text{Br}:\text{Ar} = 1:15$ при $P_0 = 2$ атм, $E_{\text{UV}} = 430$ мкДж, $\lambda_{\text{UV}} = 232.5$ нм (б).

ного иона Br_2^+ наблюдаются. Поэтому, как и в случае УФ многофотонной ионизации кластеров $(\text{CF}_3\text{I})_n$, наличие молекулярного иона Br_2^+ при использовании смеси $\text{CF}_3\text{Br}-\text{Ar}$ подтверждает тот факт, что в пучке генерируются кластеры $(\text{CF}_3\text{Br})_n$. Использование смесей $\text{CF}_3\text{Br}-\text{Ar}$ с другим соотношением давлений, а также изменение энергии импульса УФ излучения на $\lambda_{\text{UV}} = 232.5$ нм не приводили к существенному увеличению ионного сигнала Br_2^+ , хотя величины других ионных пиков (CF^+ , CF_3^+ и Br^+) при этом изменялись.

Отметим также, что при использовании над соплом газа CF_3Br без носителя, когда вероятность образования кластеров в пучке мала, ионные сигналы фрагментов CF_3^+ , CF^+ и C^+ в масс-спектре значительно меньше ионных сигналов Br^+ (рис.3,а). В то же время при использовании смеси газа CF_3Br с аргоном (когда вероятность кластеризации молекул из-за более сильного охлаждения газа велика) амплитуды ионных пиков фрагментов CF_3^+ , CF^+ и C^+ и пиков атомарного брома Br^+ сопоставимы (рис.3,б). Это является еще одним доказательством того, что при расширении смеси газов CF_3Br и аргона имеет место кластеризация молекул.

Поскольку при исследовании влияния ИК излучения на кластеризацию молекул обращалось внимание главным образом на изменение соотношения между содержаниями изотопов брома ^{79}Br и ^{81}Br в пучке, на рис.4 мы приводим зависимости ионных сигналов $^{79}\text{Br}^+$ от длины

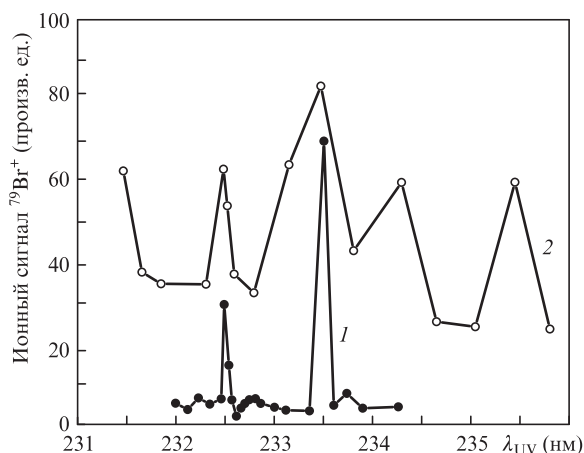


Рис.4. Зависимость ионного сигнала $^{79}\text{Br}^+$ от длины волны УФ излучения для молекулярного пучка CF_3Br при $P_0 = 4$ атм и $E_{\text{UV}} = 430$ мкДж (1) и аналогичная зависимость для кластерного пучка $(\text{CF}_3\text{Br})_n$ при использовании смеси $\text{CF}_3\text{Br} : \text{Ar} = 1 : 15$ при $P_0 = 2$ атм и $E_{\text{UV}} = 405$ мкДж (2).

волны УФ излучения в двух рассмотренных выше случаях. Видно, что эти зависимости имеют совершенно разный характер. Так, в молекулярном пучке CF_3Br (рис.4, кривая 1) наблюдаются интенсивные ионные пики $^{79}\text{Br}^+$ на резонансных длинах волн $\lambda_{\text{UV, res}} \approx 232.5$ и 233.5 нм [56, 57], в то время как на других длинах волн амплитуда пика $^{79}\text{Br}^+$ в 5–10 раз меньше. На нерезонансных длинах волн существенно меньше также амплитуды ионных пиков других фрагментов — CF_3^+ , CF^+ , C^+ .

В случае кластерного пучка $(\text{CF}_3\text{Br})_n$ (рис.4, кривая 2) ионный пик $^{79}\text{Br}^+$ наблюдается на всех длинах волн исследуемого диапазона 231.5–236 нм, и амплитуда пика больше по сравнению со случаем молекулярного пучка. При этом зависимость амплитуды пика $^{79}\text{Br}^+$ от длины волны УФ излучения слабее, чем в случае молекулярного пучка, хотя и имеет весьма заметную структуру (с контрастом около двух). Это еще один важный аргумент в пользу того, что в данном случае мы имеем кластерный пучок $(\text{CF}_3\text{Br})_n$. Таким образом, приведенные на рис.4 результаты подтверждают, что при использовании над соплом смеси газа CF_3Br и газа-носителя аргона происходит генерация кластерного пучка. Следовательно, можно утверждать, что если в масс-спектре пучка есть ионные пики Br_2^+ и амплитуды ионных пиков $^{79}\text{Br}^+$ и $^{81}\text{Br}^+$ слабо зависят от длины волны УФ излучения, то пучок состоит в основном из кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_n$. Слабая спектральная зависимость амплитуды ионных пиков связана, по-видимому, с уширением линий из-за межмолекулярного взаимодействия в кластерах.

В случае как молекулярного пучка CF_3Br , так и кластерного пучка $(\text{CF}_3\text{Br})_n$ ионные пики Br^+ имеют максимальные амплитуды на длине волны $\lambda_{\text{UV}} = 233.495$ нм. Вероятно, на этой длине волны УФ излучения наблюдается резонансный двухквантовый переход молекул CF_3Br из основного электронного состояния в распадное состояние с последующим поглощением молекулами еще одного кванта данного излучения и дальнейшим переходом их в автоионизационное состояние, где и происходит окончательный распад молекул [56, 57]. Трехквантовое поглощение УФ излучения на этой длине волны хорошо согласуется с полученной нами почти кубической зависимостью амплитуды ионного сигнала $^{79}\text{Br}^+$ от энергии импульса УФ излучения (рис.5).

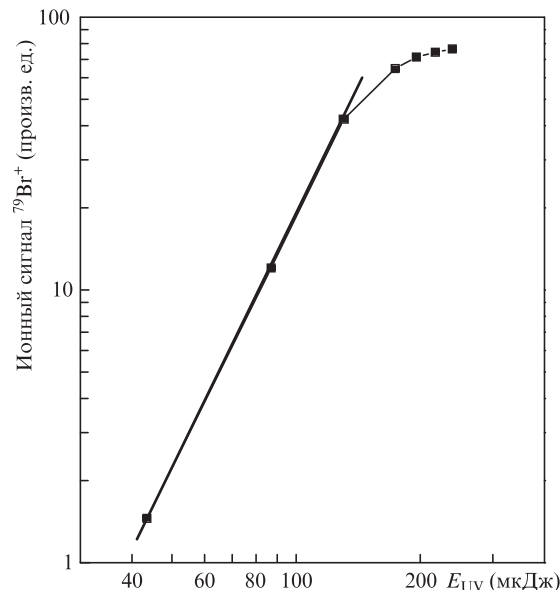


Рис.5. Зависимость ионного сигнала $^{79}\text{Br}^+$ от энергии импульса УФ излучения в случае ионизации кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_n$ в пучке. Кластеры генерировались при использовании над соплом смеси $\text{CF}_3\text{Br} : \text{Ar} = 1 : 8$ при $P_0 = 4$ атм; $\lambda_{\text{UV}} = 233.494$ нм.

3.2. Исследование процесса управления кластеризацией молекул CF_3Br

Прежде чем приступить к изложению полученных нами результатов, отметим, что в работах [34–39] по исследованию процесса селективного управления кластеризацией молекул излучением непрерывного CO_2 -лазера использовались смеси $\text{SF}_6 - \text{Ar}$ в соотношениях 1:100 или 1:200. Это обосновывалось тем, что в сильно разбавленных смесях уменьшается вероятность передачи колебательной энергии от возбуждаемого лазером изотомера SF_6 к невозбуждаемому изотопмеру. Тем самым можно повысить селективность воздействия излучения на молекулы и коэффициент обогащения, однако при этом существенно падает эффективность процесса (выход «целевого» продукта) [23, 58]. Кроме того, в условиях такого разбавления исследуемого молекулярного газа газом-носителем сильно уменьшается (почти стягиваясь в точку) линейный размер области кластеризации молекул (вдоль оси x распространения молекулярной струи) вблизи выхода из сопла. В этой области лазерным пучком, имеющим конечные поперечные размеры «пятна» излучения, в принципе можно селективно управлять кластеризацией молекул [23, 44, 58]. Так, в работах [34–39] длина этой области составляла всего около 0.2 мм.

В наших экспериментах по управлению кластеризацией молекул CF_3Br использовались не сильно разбавленные смеси, а именно смеси $\text{CF}_3\text{Br} - \text{Ar}$ при соотношении давлений 1:3 и 1:15. Учитывая, что при фотоионизации на резонансных для молекул CF_3Br длинах волн УФ излучения в ионные сигналы Br^+ вносят вклад не только кластеры, но и некластеризованные молекулы, эксперименты проводились в условиях фотоионизации частиц на нерезонансной длине волны УФ излучения ($\lambda_{\text{UV}} = 233$ нм). В этом случае вклад некластеризованных молекул пучка в ионные сигналы Br^+ минимален (см. рис.4, кривые 1 и 2). Используя излучение на $\lambda_{\text{UV}} = 233$ нм, мы исследовали смеси $\text{CF}_3\text{Br} : \text{Ar} = 1 : 3$. Для сравнения проводились измерения также со смесью $\text{CF}_3\text{Br} : \text{Ar} = 1 : 15$ в условиях фото-

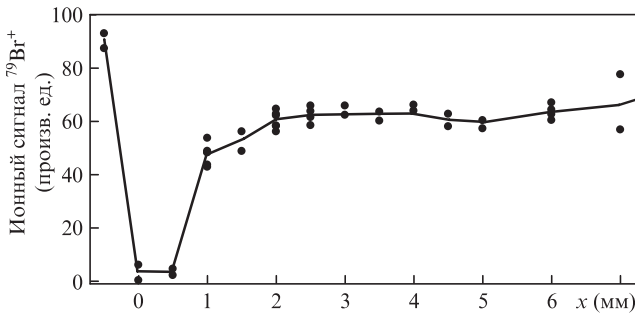


Рис.6. Зависимость ионного сигнала $^{79}\text{Br}^+$ от расстояния зоны облучения частиц ИК лазером до среза сопла при газодинамическом расширении смеси $\text{CF}_3\text{Br} : \text{Ar} = 1 : 3$. Частицы в струе облучались на частоте 1084.635 см^{-1} (линия $9\text{R}(30)$) при мощности лазера $I_{\text{IR}} = 4.5 \text{ Вт}$; $P_0 = 3 \text{ атм}$, $E_{\text{UV}} = 264 \text{ мкДж}$, $\lambda_{\text{UV}} = 233.018 \text{ нм}$.

ионизации частиц пучка на резонансной длине волны УФ излучения ($\lambda_{\text{UV, res}} = 233.49 \text{ нм}$).

Влияние воздействия ИК излучения на молекулярный кластерный пучок показано на рис.6. Выходящие из сопла частицы струи облучались на частоте 1084.635 см^{-1} (линия $9\text{R}(30)$) сфокусированным излучением непрерывного CO_2 -лазера на различных расстояниях x от среза сопла. Указанная частота генерации лазера близка к частотам колебаний ν_1 молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ (1084.77 см^{-1}) и молекул $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$ (1084.52 см^{-1}) [45]. Она находится между Q-ветвями спектров ИК поглощения указанных молекул и отстроена от частоты Q-ветви молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ в красную сторону всего примерно на 0.134 см^{-1} [45]. Ионизация частиц осуществлялась УФ излучением на нерезонансной длине волны $\lambda_{\text{UV}} = 233 \text{ нм}$. Для каждого конкретного значения координаты x точки, в которой облучались частицы струи, прописывались времяпролетные спектры ионных сигналов $^{79}\text{Br}^+$ и $^{81}\text{Br}^+$. При этом измерялись энергия E_{UV} и мощность излучения CO_2 -лазера, вводимого в вакуумную камеру.

При облучении струи сразу на выходе из сопла в точке $x = 0$ (при этом лазерный пучок касается сопла), где молекулы еще не охладились и их концентрация велика, а следовательно, имеет место большое число столкновений, излучение CO_2 -лазера хотя и возбуждает в основном молекулы $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$, но из-за указанных выше причин энергия возбуждения передается также молекулам $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$. В результате все молекулы CF_3Br , а также атомы газаносителя сильно нагреваются. Имеет место «развал» пучка; при этом кластеры не образуются. Ионные пики $^{79}\text{Br}^+$ и $^{81}\text{Br}^+$ в масс-спектре пучка отсутствуют.

По мере удаления области облучения струи от сопла на расстояния $0.5 \leq x \leq 3 \text{ мм}$, где происходит охлаждение молекул и формирование кластеров, возможно селективное подавление кластеризации, поскольку концентрация молекул в этом случае мала. Избирательность ИК излучения на линии $9\text{R}(30)$ к изотопомерам CF_3Br , которые содержатся в образовавшихся кластерах, практически отсутствует из-за наложения спектров ИК поглощения изотопомеров CF_3Br , находящихся в кластерной «упаковке», и большой ширины спектра ИК поглощения кластеров [59]. Таким образом, в этой зоне происходит подавление кластеризации молекул (в том числе селективное) и диссоциация небольших (зародышевых) кластеров [23, 44]. При облучении струи лазером на расстояниях $x \geq 3 \text{ мм}$ происходит неселективная диссоциация образовавшихся кластеров [44]. Из-за небольшой мощности лазера веро-

ятность диссоциации (фрагментации) кластеров невелика. В результате амплитуды ионных пиков $^{79}\text{Br}^+$ ($^{81}\text{Br}^+$) при облучении струи уменьшаются (по сравнению с амплитудами в необлученной струе) не слишком сильно – примерно на 35%–40% (см. рис.6).

Следовательно, селективное влияние ИК излучения на кластеризацию одного из выбранных изотопомеров CF_3Br можно наблюдать только в узком диапазоне расстояний зоны облучения от сопла, где происходит охлаждение молекул и где только начинают появляться кластеры. На рис.6 этот диапазон расстояний оценивается как $x = 1.5\text{--}2.5 \text{ мм}$.

Именно в этой области мы надеялись обнаружить селективное влияние ИК излучения на линии $9\text{R}(30)$ лазера на образование кластеров и, как результат, уменьшение амплитуды ионного пика $^{79}\text{Br}^+$ по отношению к ионному пику $^{81}\text{Br}^+$.

Коэффициент обогащения k_{enr} нами определялся как отношение начальных концентраций изотопов брома в смеси $\text{CF}_3\text{Br} - \text{Ar}$, измеренных в масс-спектре пучка до облучения (I), к отношению концентраций изотопов брома, измеренных после облучения (II) молекулярной струи излучением CO_2 -лазера. Концентрации атомов брома до и после облучения струи считались пропорциональными соответствующим ионным сигналам в масс-спектре. Таким образом,

$$k_{\text{enr}} = \frac{^{79}\text{Br}^+ : ^{81}\text{Br}^+ (\text{I})}{^{79}\text{Br}^+ : ^{81}\text{Br}^+ (\text{II})}. \quad (1)$$

При выполнении этих измерений мы столкнулись с двумя проблемами. Первая заключалась в следующем. Используемая нами система обработки результатов измерений позволяла рассчитать площадь под каждым ионным пиком масс-спектра, но только в том случае, когда эти пики четко разделены в спектре и можно выделить границы интегрирования под данным ионным пиком. В нашем случае основания ионных пиков $^{79}\text{Br}^+$ и $^{81}\text{Br}^+$ перекрывались, и мы не могли четко выделить границы интегрирования. Поэтому при вычислении коэффициента обогащения было принято, что концентрации изотопов Br пропорциональны соответствующим амплитудам ионных пиков атомов брома, полученным в ионных масс-спектрах.

Вторая проблема состояла в том, что при многократных повторениях измерений амплитуд ионных сигналов атомов брома без облучения струи амплитуды ионных пиков изотопов Br заметно изменялись. Иногда ионный сигнал $^{81}\text{Br}^+$ был больше сигнала $^{79}\text{Br}^+$, хотя содержание изотопомера $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ в исходной смеси превышало содержание изотопомера $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$ (в природной смеси отношение их содержаний составляет примерно 1.023). Указанная проблема, вероятно, связана с близким к единице соотношением содержаний изотопов ^{79}Br и ^{81}Br , а также с недостаточной высокой стабильностью параметров (частоты и энергии) УФ лазерного импульса и различием спектров УФ поглощения изотопомеров CF_3Br [56, 57].

Учитывая сказанное, для оценки коэффициента обогащения k_{enr} нам пришлось в измерениях набирать статистику. Так, для определения отношения начальных концентраций ^{79}Br и ^{81}Br было проведено 2400 измерений в разные дни. Для определения влияния излучения CO_2 -лазера на линии $9\text{R}(30)$ (1084.635 см^{-1}) на образование кластеров, содержащих молекулы с изотопом ^{79}Br , для

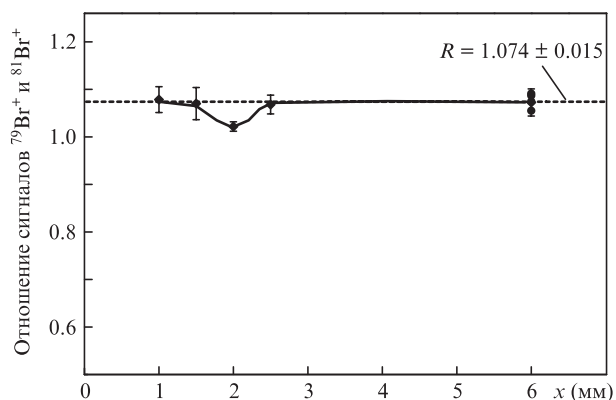


Рис.7. Зависимость отношения ионных сигналов ⁷⁹Br⁺ и ⁸¹Br⁺ от расстояния зоны облучения частиц ИК лазером до среза сопла при газодинамическом расширении смеси CF₃Br:Ar = 1:3. Частицы в струе облучались на частоте 1084.635 см⁻¹ (линия 9R(30)) при мощности лазера W_{IR} = 4.5 Вт; P₀ = 3.1 ± 0.1 атм, E_{UV} = 264 мкДж, λ_{UV} = 233.018 нм. Измеренное по масс-спектрам отношение содержаний изотопов брома в исходной (необлученной) смеси CF₃Br (R) составляет 1.074 ± 0.015.

каждой точки, в которой облучались частицы, выполнялось по 800 измерений амплитуд ионных сигналов. Результат по определению коэффициента обогащения k_{енг} в случае использования смеси CF₃Br:Ar = 1:3 приведен на рис.7. В точке x = 2 мм достигается k_{енг} ≈ 1.05 ± 0.005. Для смеси CF₃Br:Ar = 1:15 оценочное значение коэффициента обогащения составляет 1.06 ± 0.007, и оно достигается в точке x = 0.25 мм, а уже в точке x = 0.5 мм селективное влияние ИК излучения на кластеризацию молекул почти не проявляется. Для смеси CF₃Br:Ar = 1:3 область управления кластеризацией молекул ИК излучением значительно шире (Δx ≈ 1 мм).

Нами получены также зависимости амплитуды ионного сигнала ⁷⁹Br⁺ от частоты линий 9R-ветви излучения CO₂-лазера при облучении струи на различных расстояниях от сопла (рис.8). Такие зависимости дают информацию о том, на каких частотах имеет место максимальное ИК поглощение охлажденных молекул CF₃Br в струе. Из рисунка видно, что наибольшее поглощение излучения наблюдается на линии 9R(30), которая находится в хорошем резонансе с Q-ветвью молекул CF₃⁷⁹Br [45].

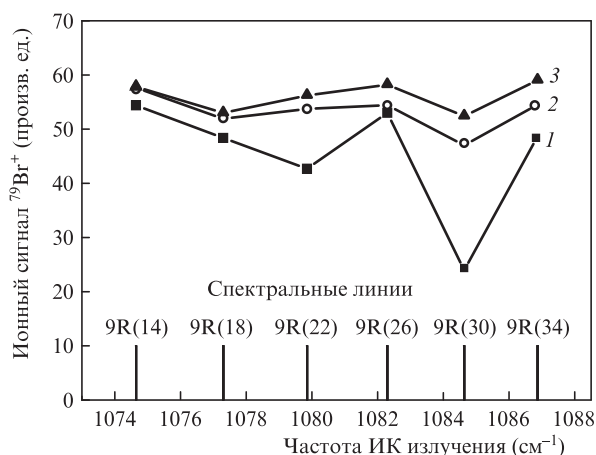


Рис.8. Зависимости ионного сигнала ⁷⁹Br⁺ от частоты линий 9R-ветви излучения CO₂-лазера при облучении молекулярной струи на расстоянии от сопла 0.5 (1), 1 (2) и 3 мм (3). Использовалась смесь газов CF₃Br:Ar = 1:3 при P₀ = 3.1 ± 0.1 атм; E_{UV} = 264 мкДж, λ_{UV} = 233.018 нм.

Таким образом, представленные выше результаты, по нашему мнению, убедительно свидетельствуют о возможности изотопно-селективного лазерного управления процессом кластеризации молекул, а следовательно, и реализации разделения изотопов этим методом даже при весьма малых значениях изотопического сдвига (~0.25 см⁻¹) в возбуждаемом колебании молекулы. Этот вывод подтверждается наблюдением изотопической селективности только при настройке излучения CO₂-лазера на «резонансный» изотопмер, «правильного знака» коэффициента обогащения и четкой локализации эффекта в ожидаемом месте на оси пучка. Изотопическая селективность наблюдается и при большем разбавлении CF₃Br аргоном (1:15), причем область локализации эффекта, как и следовало ожидать, перемещается в сторону сопла. Этот факт является еще одним подтверждением возможности изотопно-селективного управления кластеризацией молекул CF₃Br.

Реализованные значения коэффициента обогащения относительно невелики: k_{енг} ≈ 1.05 и 1.06. Отметим, что в аналогичных экспериментах по селективной конденсации молекул ³²SF₆ и ³⁴SF₆, где изотопический сдвиг частот в возбуждаемом колебании ν₃ составляет около 17 см⁻¹, достигнут k_{енг} ≈ 2 [34]. Сравнительно малое значение k_{енг} в наших экспериментах, по-видимому, определяется несколькими факторами. В частности, это не самый оптимальный выбор условий облучения – степени разбавления газа и его давления над соплом, степени перекрытия ИК лазерного пучка и области максимальной локализации эффекта, скорости обмена колебательной энергией между изотопомерами. Кроме того, возможно, имело место значительное влияние нестабильности частоты излучения CO₂-лазера и ширины линии ионизирующего УФ излучения. Мы полагаем, что тщательная оптимизация экспериментальных параметров – условий истечения газа, места и области облучения, а также параметров лазерного излучения – позволит заметно увеличить коэффициент обогащения.

4. Заключение

Исследована кластеризация молекул CF₃Br при газодинамическом расширении смеси CF₃Br–Ar на выходе из сопла. Описан метод детектирования молекул и кластеров в пучке с помощью времяпролетного масс-спектрометра с ионизацией частиц УФ лазерным импульсом. Определены параметры газа над соплом (составы и давления), при которых происходит интенсивная кластеризация молекул. Показано, что в случае использования газа CF₃Br без носителя при P₀ ≤ 4 атм молекулярные кластеры в пучке практически не формируются. При использовании смеси газа CF₃Br с аргоном при отношении давлений 1:N (N ≥ 3) и P₀ ≥ 2 атм происходит интенсивная кластеризация молекул CF₃Br.

Изучен процесс управления кластеризацией молекул CF₃Br при газодинамическом расширении смеси CF₃Br–Ar на выходе из сопла с помощью ИК лазерного излучения. Получены зависимости эффективности подавления кластеризации молекул от параметров возбуждающего лазерного излучения, параметров газа над соплом, а также от расстояния зоны облучения молекул от среза сопла. Найдены условия, при которых возможно селективное управление процессом кластеризации молекул. Установлено, в частности, что селективное управление про-

цессом кластеризации молекул CF_3Br возможно при облучении струи излучением CO_2 -лазера на линии $9\text{R}(30)$ (1084.635 см^{-1}).

Показано, что за счет резонансного колебательного возбуждения газодинамически охлажденных молекул CF_3Br на выходе из сопла ИК лазерным излучением можно реализовать изотопно-селективное (по отношению к изотопам брома) подавление кластеризации молекул. В условиях облучения струи на линии $9\text{R}(30)$ (1084.635 см^{-1}) в случае использования смеси $\text{CF}_3\text{Br}:\text{Ar} = 1:3$ при $P_0 = 3.1$ атм получен коэффициент обогащения изотопом ^{81}Br $k_{\text{енг}} = 1.05 \pm 0.005$, а для смеси $\text{CF}_3\text{Br}:\text{Ar} = 1:15$ (при таком же суммарном давлении) $k_{\text{енг}} = 1.06 \pm 0.007$.

Учитывая, что изотопомеры $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ и $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$ характеризуются небольшим изотопическим сдвигом частот в спектре ИК поглощения возбуждаемого лазером колебания ν_1 , полученные результаты дают основание полагать, что указанным методом можно селективно управлять кластеризацией молекул, содержащих изотопы тяжелых элементов (OsO_4 , WF_6 , UF_6).

Авторы выражают благодарность Д.Г.Пойдашеву за квалифицированную помощь и полезные обсуждения при проведении экспериментов. Работа частично поддержана РФФИ (гранты № 15-02-04927, 18-02-00242).

1. *Изотопы: свойства, получение, применение*. Под ред. В.Ю.Баранова (М.: Физматлит, 2005, т. I, II).
2. Амбарцумян Р.В., Апатин В.М., Летохов В.С. *Письма в ЖЭТФ*, **15**, 336 (1972).
3. Yeung S., Moore C.V. *Appl. Phys. Lett.*, **21**, 109 (1972).
4. Амбарцумян Р.В., Апатин В.М., Летохов В.С., Мишин В.И. *Квантовая электроника*, **2**, 337 (1975). [*Quantum Electron.*, **5**, 191 (1975)].
5. Амбарцумян Р.В., Летохов В.С., Макаров Г.Н. Пурецкий А.А. *Письма в ЖЭТФ*, **17**, 91 (1973).
6. Велихов Е.П., Баранов В.Ю., Летохов В.С., Рябов Е.А., Старостин А.Н. *Импульсные CO_2 -лазеры и их применение для разделения изотопов* (М.: Наука, 1983, с. 304).
7. Isenor N.R., Merchant V., Hallsworth R.S., Richardson M.C. *Canad. J. Phys.*, **51**, 1281 (1973).
8. Ambartzumian R.V., Chekalin N.V., Doljikov V.S., Letokhov V.S., Ryabov E.A. *Chem. Phys. Lett.*, **4**, 515 (1974).
9. Амбарцумян Р.В., Летохов В.С., Рябов Е.А., Чекалин Н.В. *Письма в ЖЭТФ*, **20**, 597 (1974).
10. Амбарцумян Р.В., Горохов Ю.А., Летохов В.С., Макаров Г.Н. *Письма в ЖЭТФ*, **21**, 375 (1975).
11. Летохов В.С., Мур С.Б. *Квантовая электроника*, **3**, 248; 485 (1976) [*Quantum Electron.*, **6**, 129; 259 (1976)].
12. Амбарцумян Р.В., Летохов В.С. *УФН*, **117**, 568 (1976).
13. Карлов Н.В., Прохоров А.М. *УФН*, **118**, 583 (1976).
14. Lyman J.L., Quigley G.P., Judd O.P. *Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules* (Berlin: Springer, 1986, p. 34).
15. Баграташвили В.Н., Летохов В.С., Макаров А.А., Рябов Е.А. *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry* (New York, Harwood: Academic, 1985).
16. Макаров Г.Н. *УФН*, **175**, 41 (2005) [*Phys. Usp.*, **48**, 37 (2005)].
17. Летохов В.С., Рябов Е.А. В кн. *Изотопы: свойства, получение, применение* (М.: Физматлит, 2005, т. I, с. 445).
18. Баранов В.Ю., Дядькин А.П., Летохов В.С., Рябов Е.А. В кн. *Изотопы: свойства, получение, применение* (М.: Физматлит, 2005, т. I, с. 460).
19. Varanov V.Yu., Dyadkin A.P., Malynka D.D., Kuzmenko V.A., Pigulsky S.V., Letokhov V.S., Laptev V.B., Ryabov E.A., Yarovoii I.V., Zarin V.B., Podorashy A.S. *Proc. SPIE*, **4165**, 314 (2000).
20. Григорьев И.С., Лабозин В.П., Песня А.В. В кн. *Изотопы: свойства, получение, применение* (М.: Физматлит, 2005, т. I, с. 374).
21. Баранов В.Ю., Козлова Е.И., Колесников Ю.А., Котов А.А. В кн. *Изотопы: свойства, получение, применение* (М.: Физматлит, 2005, т. I, с. 474).
22. Letokhov V., Ryabov E., in *The Optics Encyclopedia* (Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2004, Vol. 2, p. 1015).
23. Макаров Г.Н. *УФН*, **185**, 717 (2015) [*Phys. Usp.*, **58**, 670 (2015)].
24. Eerkens J.W. *Laser and Particle Beams*, **16** (2), 295 (1998).
25. Kim J., Eerkens J.W., Miller W.H. *Nucl. Sci. Eng.* **156**, 219 (2007).
26. Eerkens J.W., Kim J. *AIChE J.*, **56** (9), 2331 (2010).
27. Lyakhov K.A., Lee H.J. *Appl. Phys. B*, **111**, 261 (2013).
28. Lyakhov K.A., Lee H.J., Pechen N. *Separation and Purification Technology*, **176**, 402 (2017).
29. <http://www.silex.com.au>.
30. www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Silex_Process.html.
31. *SILEX Uranium Enrichment, SILEX Annual Report 2014*, <http://www.silex.com.au>.
32. *SILEX Uranium Enrichment, SILEX Annual Report 2017*, <http://www.silex.com.au>.
33. Lyman J.L. *Report LA-UR-05-3786* (Los Alamos National Laboratory, 2005).
34. Zellweger J.-M., Philippoz J.-M., Melinon P., Monot R., Van den Bergh H. *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 522 (1984).
35. Melinon P., Monot R., Zellweger J.-M., Van den Bergh H. *Chem. Phys.*, **84**, 345 (1984).
36. Philippoz J.-M., Zellweger J.-M., Van den Bergh H., Monot R. *J. Phys. Chem.*, **88**, 3936 (1984).
37. Philippoz J.-M., Zellweger J.-M., Van den Bergh H., Monot R. *Surf. Sci.*, **156**, 701 (1985).
38. Philippoz J. M., Calpini B., Monot R., Van den Bergh H. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, **89** (3), 291 (1985).
39. Van den Bergh H. *Laser and Optoelectronic*, **3**, 263 (1985).
40. Макаров Г.Н., Петин А.Н. *Письма в ЖЭТФ*, **93**, 123 (2011).
41. Макаров Г.Н., Рябов Е.А. *Вестник РФФИ*, №4, 54 (2014).
42. Макаров Г.Н., Петин А.Н. *Письма в ЖЭТФ*, **97**, 82 (2013).
43. Макаров Г.Н., Петин А.Н. *ЖЭТФ*, **146**, 455 (2014).
44. Апатин В.М., Лохман В.Н., Макаров Г.Н., Огурок Н.-Д.Д., Рябов Е.А. *ЖЭТФ*, **152**, 627 (2017).
45. Pietropolli Charmet A., Stoppa P., Toninello P., Baldacci A., Giorgiani S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 2491, (2006).
46. Баграташвили В.Н., Должиков В.С., Летохов В.С., Макаров А.А., Рябов Е.А. *ЖЭТФ*, **77**, 2238 (1979).
47. Макаров Г.Н., Лохман В.Н., Малиновский Д.Е., Огурок Д.Д. *Квантовая электроника*, **25**, 545 (1998) [*Quantum Electron.*, **28**, 530 (1998)].
48. Lokhman V.N., Ogurok D.D., Ryabov E.A. *Chem. Phys.*, **333**, 85 (2007).
49. Лохман В.Н., Огурок Д.Д., Рябов Е.А. *ЖЭТФ*, **135**, 835 (2009).
50. Lokhman V.N., Ogurok D.D., Ryabov E.A. *Eur. Phys. J. D*, **67**, 66 (2013).
51. Апатин В.М., Лохман В.Н., Макаров Г.Н., Огурок Н.-Д.Д., Петин А.Н., Рябов Е.А. *Письма в ЖЭТФ*, **97**, 800 (2013).
52. Apatin V.M., Lokhman V.N., Makarov G.N., Ogurok N.-D.D., Ryabov E.A. *Laser Phys. Lett.*, **12**, 016002 (2015).
53. Апатин В.М., Лохман В.Н., Макаров Г.Н., Огурок Н.-Д.Д., Рябов Е.А. *ЖЭТФ*, **147**, 218 (2015).
54. Аватков О.Н., Лаптев В.Б., Рябов Е.А., Фурзиков Н.П. *Квантовая электроника*, **12**, 576 (1985) [*Quantum Electron.*, **15**, 375 (1985)].
55. Takahashi M., Kuze H., Tashiro H., Takami M., Namba S. *Appl. Phys. B*, **41**, 91 (1986).
56. Tang Y., Ji L., Tang B., Zhu R., Zhang S., Zhang B. *Chem. Phys. Lett.*, **392**, 493 (2004).
57. Kvaran A., Sveinbjornsson K., Long J., Wang H. *Chem. Phys. Lett.*, **516**, 12 (2011).
58. Макаров Г.Н., Петин А.Н. *Квантовая электроника*, **46**, 248 (2016) [*Quantum Electron.*, **46**, 248 (2016)].
59. Liedenbaum C., Heijmen B., Stolte S., Reuss J. Z. *Phys. D*, **11**, 175 (1989).