

Подавление кластеризации молекул CF_3Br с атомами аргона излучением CO_2 -лазера при газодинамическом расширении смеси $\text{CF}_3\text{Br} - \text{Ar}$: селективность по изотопам брома

Г.Н.Макаров, Н.-Д.Д.Огурок, А.Н.Петин

Представлены результаты исследований по подавлению кластеризации молекул CF_3Br с атомами аргона при газодинамическом расширении смеси $\text{CF}_3\text{Br} - \text{Ar}$ на выходе из сопла с помощью CO_2 -лазера непрерывного действия. Основное внимание уделено исследованию возможности реализации селективного относительно изотопов брома управления процессом кластеризации. Метод основан на колебательном возбуждении молекул лазерным излучением, что приводит к подавлению их кластеризации с атомами аргона. Кратко описаны экспериментальная установка и метод исследования. Приведены результаты определения эффективности и селективности подавления кластеризации молекул с атомами аргона при различных составах газа над соплом, а также различных расстояниях от зоны облучения частиц до «среза» сопла. Показано, что при резонансном колебательном возбуждении газодинамически охлажденных молекул CF_3Br на выходе из сопла можно реализовать изотопно-селективное по отношению к изотопам брома подавление кластеризации молекул с атомами аргона. Установлено, что при управлении процессом кластеризации молекул CF_3Br с атомами аргона можно реализовать значительно более высокие коэффициенты обогащения и селективности, чем в случае управления кластеризацией молекул CF_3Br между собой. Так, при использовании смеси $\text{CF}_3\text{Br} - \text{Ar}$ (соотношение давлений 1 : 100 и 1 : 200) получены коэффициенты обогащения изотопами брома $K_{\text{обр}}(^{81}\text{Br}) = 1.50 \pm 0.13$ и 1.30 ± 0.09 соответственно в условиях облучения струи на линии 9R(30) лазера ($\nu = 1084.635 \text{ см}^{-1}$). Достигнутые при этом селективности α процесса подавления кластеризации молекул CF_3Br с атомами аргона составляют соответственно 4.02 ± 0.19 и 2.31 ± 0.11 . Полученные результаты дают основание полагать, что с помощью указанного метода можно селективно 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

В последнее время ведутся активные исследования, связанные с разработкой низкоэнергетических методов молекулярного лазерного разделения изотопов (методы MLIS – Molecular Laser Isotope Separation) [1–9]. Основной целью этих исследований является поиск эффективных и экономичных методов разделения изотопов урана, а также других элементов. Дело в том, что развитие хорошо известного [10–12] и успешно применяемого на практике для разделения изотопов углерода [13–15] метода селективной ИК многофотонной диссоциации (МФД) молекул в случае разделения изотопов урана сдерживается высокой энергоемкостью процесса, отсутствием высокоэффективных и мощных лазерных систем и рядом других факторов [1]. Так, например, для диссоциации молекулы UF_6 необходимо поглощение примерно 40–45 квантов ИК излучения с длиной волны 16 мкм, т.е. поглощение энергии 3.1–3.5 эВ в расчете на одну молекулу.

Г.Н.Макаров, Н.-Д.Д.Огурок. Институт спектроскопии РАН, Россия, 108840 Москва, Троицк, ул. Физическая, 54; e-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru, ogurok@isan.troitsk.ru
А.Н.Петин. Институт спектроскопии РАН, Россия, 108840 Москва, Троицк, ул. Физическая, 5; АО «ГНЦ РФ – Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований», Россия, 142190 Москва, Троицк, ул. Пушкиных, вл. 12; e-mail: petin@isan.troitsk.ru

Поступила в редакцию 27 марта 2018 г., после доработки – 21 мая 2018 г.

Одним из путей дальнейшего развития методов MLIS является использование низкоэнергетических физико-химических процессов, энергия активации которых не превышает 0.3–0.5 эВ [1–5]. 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 [1]. В настоящее время в США разрабатывается технология разделения изотопов урана SILEX (Separation of Isotopes by Laser Excitation) [16–19]. Принципы этой технологии не раскрываются, однако с большой вероятностью можно полагать, что в ее основе лежат низкоэнергетические процессы [20]. Технология SILEX, по утверждениям разработчиков, применима также для разделения изотопов кремния, бора, серы, углерода, кислорода и других элементов [1, 16, 18].

К настоящему времени выполнено довольно много работ, посвященных исследованию низкоэнергетических методов лазерного разделения изотопов (НЭМЛРИ) (см., напр., обзор [1] и ссылки в нем), а также альтернативных им методов [1, 21, 22]. Одним из подходов при реализации НЭМЛРИ является метод селективного управления с помощью ИК лазера кластеризацией молекул в газодинамических струях [1]. В работах [23–27] 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.

В работе [27] сообщается также, что аналогичные эксперименты проводились и с молекулой CF_3Br , но их результаты не приведены.

В работе [28] исследовалось управление процессом кластеризации молекул CF_3I в результате резонансного колебательного возбуждения молекул и кластеров ИК излучением непрерывного CO_2 -лазера при газодинамическом расширении смеси молекулярного газа CF_3I с газ-ми-носителями аргоном и ксеноном. Полученные результаты показывают, что использованный метод управления процессом образования кластеров в молекулярных пучках можно применить для разделения изотопов.

В работе [8] исследовались условия формирования кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_n$ (n – число молекул в кластере) при газодинамическом расширении смеси $\text{CF}_3\text{Br}-\text{Ar}$ в импульсной струе и показана возможность селективного управления с помощью излучения ИК лазера процессом кластеризации молекул. В этой работе детектирование молекулярно-кластерного пучка проводилось времяпролетным масс-спектрометром с лазерной УФ ионизацией частиц. Это не позволило зарегистрировать ионные пики больших кластерных фрагментов $(\text{CF}_3\text{Br})_2^+$, $(\text{CF}_3\text{Br})_2^+$ исходных кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_n$. Коэффициент обогащения и селективность измерялись по масс-спектрам осколочных ионов Br_2^+ , что существенно ограничивало точность определения этих параметров. В нашей работе [9] детектирование частиц осуществлялось квадрупольным масс-спектрометром. Это позволило повысить чувствительность детектирования и провести измерения по нескольким пикам кластерных ионных фрагментов и, как следствие, более детально и точно исследовать процесс селективного по изотопам брома управления кластеризацией молекул CF_3Br между собой излучением ИК лазера. В работе [9] была изучена также зависимость степени подавления такой кластеризации от мощности излучения лазера. Показано, что в диапазоне мощностей до 5 Вт она близка к линейной. Это указывает на то, что в данном диапазоне мощностей имеет место в основном линейное поглощение ИК излучения молекулами CF_3Br .

Молекула CF_3Br была выбрана для исследования по нескольким причинам. Во-первых, она характеризуется очень маленьким ($\sim 0.248 \text{ см}^{-1}$ [29]) изотопическим сдвигом для изотопомеров $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ и $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$ в спектре возбуждаемого лазерным излучением колебания ν_1 ($\sim 1085 \text{ см}^{-1}$ [29]). В связи с этим полученные при исследовании молекулы CF_3Br результаты представляют особый интерес для выяснения возможности применения рассматриваемого метода с целью разделения изотопов в молекулах с небольшим изотопическим сдвигом 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 в спектре колебания ν_3 ($\sim 627 \text{ см}^{-1}$ [30]) также мал и составляет $\sim 0.6 \text{ см}^{-1}$ [30].

Во-вторых, по многим физическим и химическим свойствам и по типу симметрии молекула CF_3Br схожа с молекулой CF_3I . Молекула CF_3I , а также ее кластеры $(\text{CF}_3\text{I})_n$, очень хорошо изучены в контексте ИК многофотонного возбуждения молекул [31, 32] и фрагментации кластеров ИК и УФ лазерным излучением [33–39]. 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 [33–35]. Молекулы CF_3Br также хорошо возбуж-

даются излучением CO_2 -лазера [40, 41] и легко формируют кластеры [8]. Кластеры $(\text{CF}_3\text{Br})_n$ можно детектировать и по молекулярным ионам Br_2^+ и продуктам распада молекулярных ионов – атомарным ионам Br^+ [8]. Как показано в работе [9], кластеры $(\text{CF}_3\text{Br})_n$ можно детектировать и по другим ионам кластерных фрагментов.

Важным обстоятельством для выбора молекул CF_3Br в качестве объекта исследования является также то, что благодаря соотношению содержаний изотопомеров CF_3Br в природе экспериментальные измерения значительно упрощаются. 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) и $(\text{CF}_3\text{Br})_n\text{Ar}_m$, поскольку в масс-спектре оба изотопомера имеют ионные сигналы Br^+ и Br_2^+ примерно одинаковой величины.

Целью настоящей работы является исследование возможности селективного по изотопам брома управления с помощью излучения ИК лазера кластеризацией молекул CF_3Br с атомами аргона; определение условий, при которых резонансное колебательное возбуждение молекул существенно влияет на процесс зарождения смешанных кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_n\text{Ar}_m$ и/или их рост при газодинамическом расширении смеси $\text{CF}_3\text{Br}-\text{Ar}$; нахождение условий, при которых достигаются максимальные эффекты изотопно-селективного подавления кластеризации молекул CF_3Br с атомами аргона и диссоциации небольших смешанных кластеров.

2. Эксперимент

2.1. Экспериментальная установка

Экспериментальная установка (рис. 1) включает в себя высоковакуумную камеру с импульсным источником молекулярно-кластерного пучка, квадрупольный масс-спектрометр КМС-01/250 (изготовлен и усовершенствован в компании «Шибболет», Россия, Рязань). Верхний предел диапазона регистрируемых массовых чисел масс-спектрометра $m/z = 300$ а.е.м. (z – кратность ионизации иона). Регистратором ионов служит вторичный электронный умножитель ВЭУ-6. Камеры источника молекулярного пучка и квадрупольного масс-спектрометра откачивались турбомолекулярными насосами до давления не более 10^{-5} Торр и $\sim 10^{-7}$ Торр соответственно. Управление масс-спектрометром осуществлялось с помощью персонального компьютера. Для возбуждения молекул и кластеров в струе использовался перестраиваемый по частоте CO_2 -лазер непрерывного действия. В установку входят также система синхронизации импульсов и система сбора и обработки данных.

Молекулярно-кластерный пучок CF_3Br генерировался в камере источника путем газодинамического охлаждения смеси газа исследуемых молекул с газом-носителем аргоном в результате сверхзвукового расширения через модифицированное (см. [28]) импульсное сопло General Valve с диаметром выходного отверстия 0.22 мм. Частота следования импульсов сопла составляла 1 Гц. Длительность импульса открывания сопла в зависимости от давления и состава газа над ним была равна 450–600 мкс (на полувысоте). Давление газа над соплом изменялось в диапазоне 1.5 – 3 атм. С помощью скиммера (Beam Dynamics,

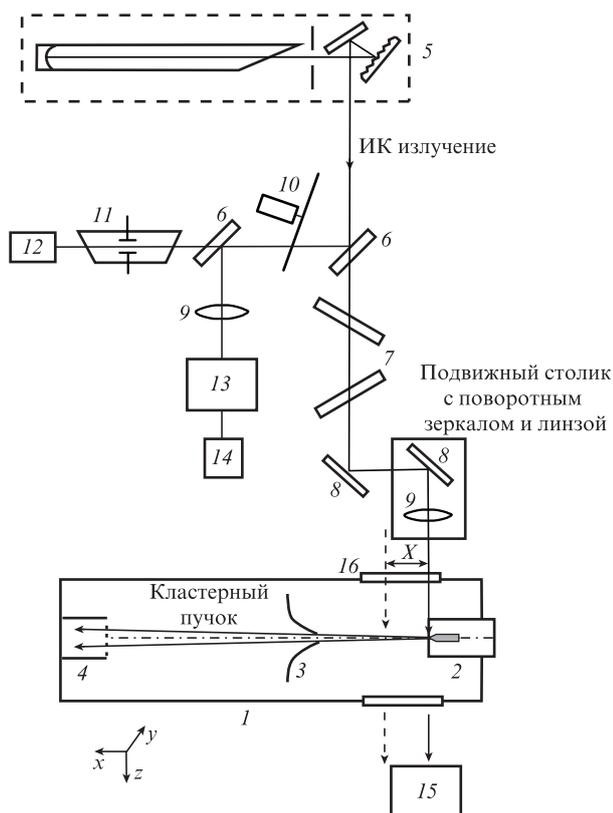


Рис.1. Схема экспериментальной установки: 1 – вакуумная камера; 2 – импульсное сопло; 3 – скиммер; 4 – квадрупольный масс-спектрометр; 5 – непрерывный CO₂-лазер; 6 – делительная пластина; 7 – ослабители; 8 – плоское зеркало; 9 – линза; 10 – механический модулятор; 11 – оптико-акустический приемник; 12, 14 – приемники излучения; 13 – монохроматор; 15 – измеритель мощности (подвижный); 16 – окно из NaCl.

Model 1, диаметр отверстия 0.49 мм), расположенного на расстоянии 35 мм от сопла, из центральной части сверхзвукового потока, создаваемого этим соплом, вырезался молекулярный/кластерный пучок, который попадал в ионизационную камеру квадрупольного масс-спектрометра. Расстояние от сопла до камеры масс-спектрометра составляло 250 мм.

Используемый для управления кластеризацией молекул непрерывный CO₂-лазер с мощностью излучения до 7 Вт имел полуконфокальный резонатор. 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 NaCl (рис.1). Диаметр пятна ИК излучения в фокусе линзы составлял ~ 0.5 мм. Лазерный пучок пересекал молекулярно-кластерный пучок под углом 90° и мог перемещаться вдоль его оси с помощью подвижного столика. Для изменения мощности лазерного излучения использовались ослабители. Максимальная вводимая в камеру мощность излучения составляла около 5 Вт, прошедшее через камеру ИК излучение регистрировалось измерителем мощности. CO₂-лазер излучал в 9R-ветви (в области 9.2 мкм). Как показано в работе [8], максимальное значение селективности в процессе подавления кластеризации молекул можно наблюдать при облучении частиц на линии лазера 9R(30) (на частоте 1084.365 см⁻¹). Поэтому в данной работе частицы струи облучались именно на этой линии. Контроль настройки частоты излучения CO₂-лазера на линию 9R(30) осуществ-

лялся с помощью монохроматора-спектрографа MS 2004 (SOL Instruments, Беларусь, Минск) и оптико-акустического приемника, наполненного аммиаком (реперами при настройке служили линии ИК поглощения аммиака).

2.2. Метод исследования

Идея лазерного управления процессом образования кластеров в пучке 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 подавляет (предотвращает) кластеризацию возбужденных молекул. Кроме того, при соответствующем выборе места облучения частиц на оси струи в пространстве перед скиммером (см. рис.1) можно осуществить диссоциацию малых кластеров – димеров – и тем самым управлять процессом кластеризации молекул [8,9,28]. В этом случае требуется обеспечить (например, выбором подходящих условий расширения газа) преимущественное образование димеров и отсутствие кластеров большего размера.

В процессе кластеризации газа при его газодинамическом расширении на выходе из сопла можно выделить несколько стадий (рис.2), протекающих в разных областях струи [8,9,28].

Область I быстрого охлаждения 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, в которой продолжается процесс газодинамического охлаждения молекул, а также рост кластеров в струе с неким нагревом системы за счет энергии конденсации.

Область III после границы «замораживания», где происходит переход к бесстолкновительному движению частиц и стабилизации кластерной системы.

Область IV между скиммером и масс-спектрометром, в которой имеет место свободный пролет частиц пучка.

Для того чтобы исследовать влияние 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. Сигнала кластерной составляющей пучка может уменьшаться по нескольким причинам [8,9,29].

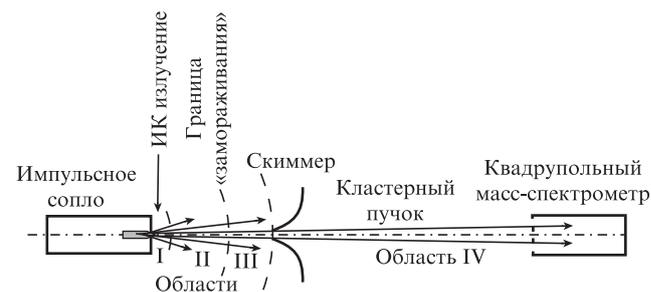


Рис.2. Формирование кластерного пучка в условиях импульсной струи.

Если облучать струю в области I, то за счет ИК возбуждения молекул возможно локальное увеличение температуры, что будет препятствовать образованию зародышей кластеров. Это в идеале может предотвратить дальнейшую кластеризацию молекул. При сильном разбавлении молекул инертным газом, когда вероятность их столкновений между собой мала, можно реализовать селективное подавление кластеризации возбуждаемых молекул.

При облучении 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. Нагрев частиц происходит на фоне их газодинамического охлаждения (особенно при наличии газаносителя), а также некоторого дальнейшего изменения кластерного состава струи (рост кластеров, эволюция распределения по размерам). При облучении частиц в области III, где нет столкновений, действие ИК излучения в основном сводится к нагреву кластеров и к их фрагментации, что отражается в соответствующем уменьшении сигнала кластерной составляющей пучка.

Таким образом, возбуждение частиц струи резонансным лазерным ИК излучением в областях I – III может приводить, в зависимости от конкретного места облучения струи, как к подавлению кластеризации молекул, так и к диссоциации сформировавшихся кластеров [8, 9, 28].

3. Результаты исследований и их обсуждение

В отличие от условий образования однородных кластеров $(CF_3Br)_n$, для образования смешанных кластеров $(CF_3Br)_nAr_m$ необходимо обеспечить значительно более сильное охлаждение частиц расширяющейся струи. Это связано с тем, что энергия связи молекул CF_3Br между собой в однородном кластере $(CF_3Br)_n$ (0.25–0.3 эВ [35]) значительно превышает энергию связи молекул CF_3Br с атомами аргона в смешанном кластере $(CF_3Br)_nAr_m$ (не более 0.1 эВ [1, 39]). Вследствие этого температура струи, необходимая для образования смешанных кластеров $(CF_3Br)_nAr_m$, должна быть существенно ниже, чем для образования однородных кластеров $(CF_3Br)_n$ [42]. С учетом этого в настоящей работе мы использовали сильно разбавленные смеси молекулярного газа CF_3Br в аргоне. Исследования проводились со смесями CF_3Br-Ar при соотношении давлений 1 : N , где $N = 100$ или 200, и суммарном давлении газа над соплом 1.5 атм.

При таких параметрах газа над соплом происходило довольно эффективное образование смешанных кластеров, содержащих небольшое ($n = 1-2$) число молекул CF_3Br , тогда как вероятность формирования однородных кластеров $(CF_3Br)_n$ большого размера была мала. Кроме того, небольшое суммарное давление газа над соплом и довольно сильное разбавление смеси способствуют достижению больших значений параметров разделения (селективностей и коэффициентов обогащения) для процесса подавления кластеризации молекул. При большом суммарном давлении газа над соплом и не сильном разбавлении процессы нагрева газа и колебательно-колебательного обмена энергией между изотопомерами CF_3Br приводят к уменьшению коэффициентов обогащения и селективностей [8, 9].

В экспериментах измерялись и анализировались ионные сигналы смешанных кластерных фрагментов $BrAg^+$ ($m/z = 119$ и 121 а.е.м.) как в отсутствие облучения струи,

так и при ее облучении CO_2 -лазером. Из этих измерений определялись коэффициенты обогащения в кластерном пучке выбранными изотопами брома, а также обеднение (истощение) пучка кластерами в результате облучения струи. Между пиками кластерных фрагментов $^{79}BrAg^+$ ($m/z = 119$ а.е.м.) и $^{81}BrAg^+$ ($m/z = 121$ а.е.м.) в масс-спектре уверенно детектировался ионный пик Ar_3^+ ($m/z = 120$ а.е.м.) кластеров аргона (см. рис.4 и 5).

На рис.3 показано влияние воздействия ИК излучения на молекулярный кластерный пучок при использовании смесей CF_3Br-Ar с соотношениями давлений 1:100 и 1:200. Приведены зависимости величины кластерного ионного сигнала $^{79}BrAg^+$ (нормированного на величину этого сигнала в необлученной струе) от расстояния X от зоны облучения струи до «среза» сопла. В обоих случаях полное давление газа над соплом равно 1.5 атм. Выходящие из сопла частицы струи облучались сфокусированным излучением CO_2 -лазера на частоте 1084.635 cm^{-1} (линия 9R(30)) на различных расстояниях X от среза сопла. Указанная частота генерации лазера близка к частотам колебаний ν_1 молекул $CF_3^{79}Br$ (1084.77 cm^{-1}) и $CF_3^{81}Br$ (1084.52 cm^{-1}) [29]. Она находится между Q-ветвями спектров ИК поглощения указанных молекул и при низких температурах, когда Q-ветви хорошо разрешены, попадает в длинноволновый край Q-ветви молекул $CF_3^{79}Br$ (отстройка ~ 0.134 cm^{-1}) [29]. Для каждого конкретного положения зоны облучения (значения X) прописывались масс-спектры ионных сигналов $^{79}BrAg^+$, Ar_3^+ и $^{81}BrAg^+$ ($m/z = 119, 120$ и 121 а.е.м.).

При облучении струи сразу на выходе из сопла в точке $X = 0$ (при этом лазерный пучок касается сопла), где

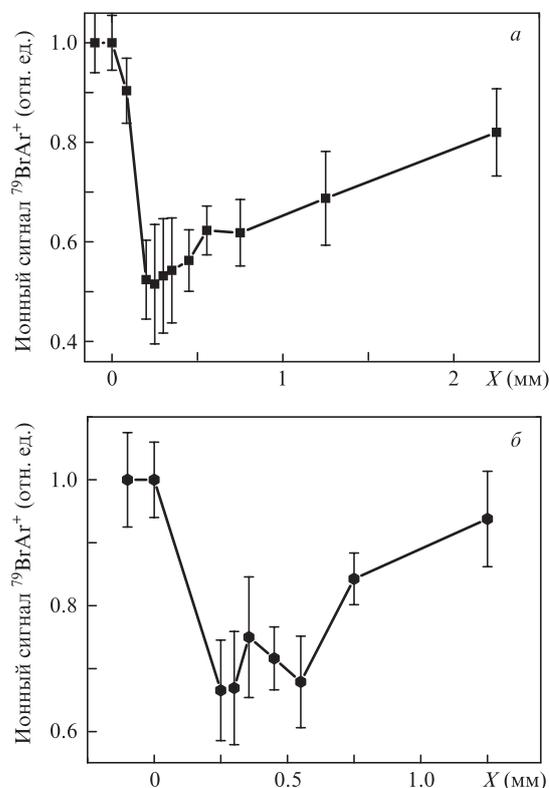


Рис.3. Зависимости величины кластерного ионного сигнала $^{79}BrAg^+$ (нормирован на величину этого сигнала в необлученной струе) от расстояния X от зоны лазерного облучения струи до «среза» сопла для смесей CF_3Br-Ar с соотношениями давлений 1:100 (а) и 1:200 (б). Суммарное давление газа над соплом здесь и на рис.4–6 равно 1.5 атм.

молекулы еще не охладилась и их концентрация, а следовательно, частота столкновений, велики, 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 и атомы газа-носителя сильно нагреваются. При этом процесс формирования кластеров значительно подавляется. Ионные пики кластерных фрагментов $^{79}\text{BrAr}^+$, а также $^{81}\text{BrAr}^+$ в масс-спектре пучка сильно уменьшаются (рис.3). Резкое уменьшение интенсивностей кластерных ионных пиков $^{79}\text{BrAr}^+$ и $^{81}\text{BrAr}^+$ при незначительном смещении зоны облучения струи от среза сопла связано, на наш взгляд, с небольшим (значительно меньшим по сравнению с размером лазерного пятна) пространственным размером зоны формирования кластеров (см. ниже).

По мере удаления области облучения струи от сопла на расстояния $0.25 \leq X \leq 1.25$ мм, на которых происходит охлаждение молекул и формирование кластеров, возможно селективное подавление кластеризации молекул с атомами аргона, поскольку концентрация молекул в этой области мала. Избирательность ИК излучения на линии 9R(30) к изотопомерам CF_3Br , которые содержатся в образовавшихся смешанных кластерах $(\text{CF}_3\text{Br})_n\text{Ar}_m$, практически отсутствует из-за наложения спектров ИК поглощения изотопомеров $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ и $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$, находящихся в кластерной «упаковке», и большой ширины спектра ИК поглощения кластеров [43]. Таким образом, в этой зоне происходит подавление кластеризации молекул с атомами аргона, в том числе селективное, и диссоциация небольших (зародышевых) кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_n\text{Ar}_m$ [1, 8, 9]. При облучении струи лазером на расстояниях $X \geq 1.5$ мм происходит неселективная диссоциация образовавшихся кластеров [8, 9]. Из-за небольшой мощности излучения лазера (не более 5 Вт) вероятность диссоциации (фрагментации) кластеров невелика. В результате амплитуды ионных пиков $^{79}\text{BrAr}^+$ и $^{81}\text{BrAr}^+$ при облучении струи уменьшаются (по сравнению с амплитудами в необлученной струе) не слишком сильно – примерно на 20% и 10% в случае рис.3,а и б соответственно. Отметим, что с увеличением степени разбавления CF_3Br в аргоне область, в которой происходит максимальное подавление кластеризации молекул, сужается и смещается в сторону среза сопла. Это связано с ускорением процесса охлаждения молекул CF_3Br при газодинамическом расширении в результате более сильного разбавления газом-носителем. При этом область, в которой возможно селективное управление кластеризацией молекул лазерным излучением, также сужается и смещается в сторону среза сопла.

Следовательно, селективное влияние ИК излучения на кластеризацию одного из выбранных изотопомеров CF_3Br можно наблюдать только в узком диапазоне расстояний от зоны облучения до сопла, где происходит охлаждение молекул и только начинают появляться кластеры. На рис.3 этот диапазон оценивается в 0.25–1.25 мм. Именно в этой области можно обнаружить селективное влияние ИК излучения на образование кластеров и, как результат, более сильное уменьшение амплитуды ионного пика $^{79}\text{BrAr}^+$ по отношению к ионному пику $^{81}\text{BrAr}^+$.

На рис.4 приведены масс-спектры кластерных фрагментов $^{79}\text{BrAr}^+$, Ar^{3+} и $^{81}\text{BrAr}^+$ ($m/z = 119, 120$ и 121 а.е.м.) в отсутствие облучения струи (рис.4,а) и при ее облучении CO_2 -лазером на линии 9R(30) (частота 1084.635 см^{-1}) при мощности излучения ~ 4.6 Вт (рис.4,б) при ее облучении CO_2 -лазером на линии 9R(30) (частота 1084.635 см^{-1}) при

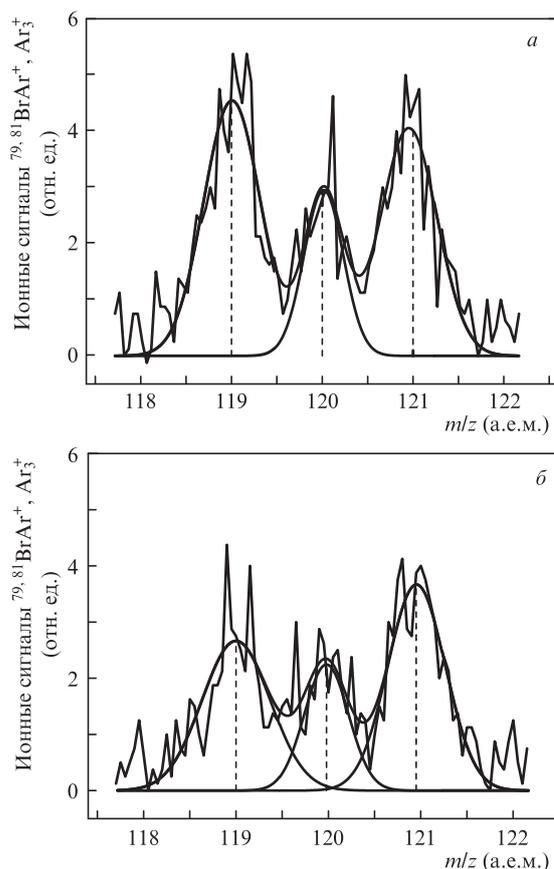


Рис.4. Масс-спектры кластерных фрагментов $^{79}\text{BrAr}^+$, Ar^{3+} и $^{81}\text{BrAr}^+$ ($m/z = 119, 120$ и 121 а.е.м.) в отсутствие облучения струи (а) и при ее облучении CO_2 -лазером на линии 9R(30) (частота 1084.635 см^{-1}) при мощности излучения ~ 4.6 Вт (б). Использовалась смесь $\text{CF}_3\text{Br}-\text{Ar}$ при соотношении давлений 1:100. Облучение струи производилось на расстоянии $X = 0.45$ мм от сопла. Экспериментальные спектры аппроксимированы гауссовыми кривыми.

мощности излучения ~ 4.6 Вт (рис.4,б). Использовалась смесь $\text{CF}_3\text{Br}-\text{Ar}$ при соотношении давлений 1:100. Суммарное давление газа над соплом составляло 1.5 атм. Облучение струи проводилось на расстоянии $X = 0.45$ мм от среза сопла. На рис.5 приведены аналогичные спектры в случае использования над соплом смеси $\text{CF}_3\text{Br}-\text{Ar}$ при соотношении давлений 1:200 и суммарном давлении 1.5 атм. Струя облучалась на расстоянии $X = 0.3$ мм от сопла, мощность излучения лазера составляла ~ 3.8 Вт. Приведенные спектры представляют собой результаты усреднения по десяти сканированиям масс-спектров в указанном диапазоне массовых чисел с разрешением 0.05 а.е.м. Излучение лазера на линии 9R(30) сильнее поглощается молекулами $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$. Из рис.4 и 5 видно, что при облучении струи кластерный ионный сигнал $^{79}\text{BrAr}^+$ ($m/z = 119$ а.е.м.) уменьшается значительно сильнее, чем ионный сигнал $^{81}\text{BrAr}^+$ ($m/z = 121$ а.е.м.). Это подтверждает процесс селективного подавления кластеризации молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ с атомами аргона.

На рис.6 приведены результаты определения коэффициентов обогащения $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br})$ в кластерном пучке в случае использования смесей $\text{CF}_3\text{Br}-\text{Ar}$ при соотношении давлений 1:100 и 1:200 и суммарном давлении газа над соплом 1.5 атм в обоих случаях. Результаты получены при детектировании смешанных кластерных ионных сигналов $^{79}\text{BrAr}^+$ и $^{81}\text{BrAr}^+$ ($m/z = 119$ и 121 а.е.м.) и усреднении данных серии из десяти измерений интенсивностей масс-

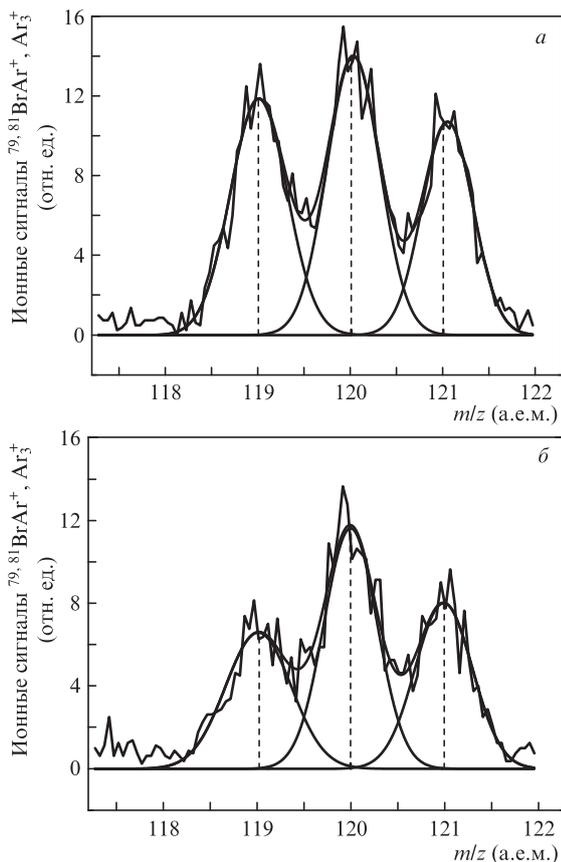


Рис.5. Масс-спектры кластерных фрагментов $^{79}\text{BrAg}^+$, Ag^+ и $^{81}\text{BrAg}^+$ ($m/z = 119, 120$ и 121 а.е.м.) в отсутствие облучения струи (а) и при ее облучении CO_2 -лазером на линии 9R(30) (частота 1084.635 см^{-1}) при мощности излучения $\sim 3.8\text{ Вт}$ (б). Использовалась смесь $\text{CF}_3\text{Br}-\text{Ar}$ при соотношении давлений 1:200. Облучение струи производилось на расстоянии $X = 0.3\text{ мм}$ от сопла. Экспериментальные спектры аппроксимированы гауссовыми кривыми.

спектров. Облучение струи производилось на линии 9R(30) лазера (частота 1084.635 см^{-1}). Коэффициент обогащения $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br})$ кластерного пучка изотопом ^{79}Br нами определялся как отношение концентраций изотопов брома, содержащихся в смешанных кластерах $(\text{CF}_3\text{Br})_n\text{Ar}_m$ и измеренных после облучения молекулярной струи CO_2 -лазером, к отношению начальных концентраций изотопов брома в смеси $\text{CF}_3\text{Br}-\text{Ar}$, измеренных в масс-спектре пучка до облучения. Концентрации атомов брома до и после облучения струи считались пропорциональными соответствующим ионным сигналам в масс-спектре. Таким образом,

$$K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}) = \frac{(I_{119}/I_{121})_{\text{las on}}}{(I_{119}/I_{121})_{\text{las off}}}, \quad (1)$$

где I_{119} и I_{121} – интенсивности ионных сигналов $^{79}\text{BrAg}^+$ и $^{81}\text{BrAg}^+$ соответственно. Для определения указанных в (1) ионных сигналов экспериментально полученные нами ионные пики аппроксимировались гауссовыми кривыми (см. рис.4, 5) и проводилось интегрирование площадей под ними. Селективность α процесса подавления кластеризации молекул CF_3Br определялась нами как отношение вероятности подавления кластеризации молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ к вероятности подавления кластеризации молекул $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$, т.е. $\alpha = \beta_{79}/\beta_{81}$. Величины β_{79} и β_{81} , по аналогии с выходом диссоциации молекул при лазерном ИК

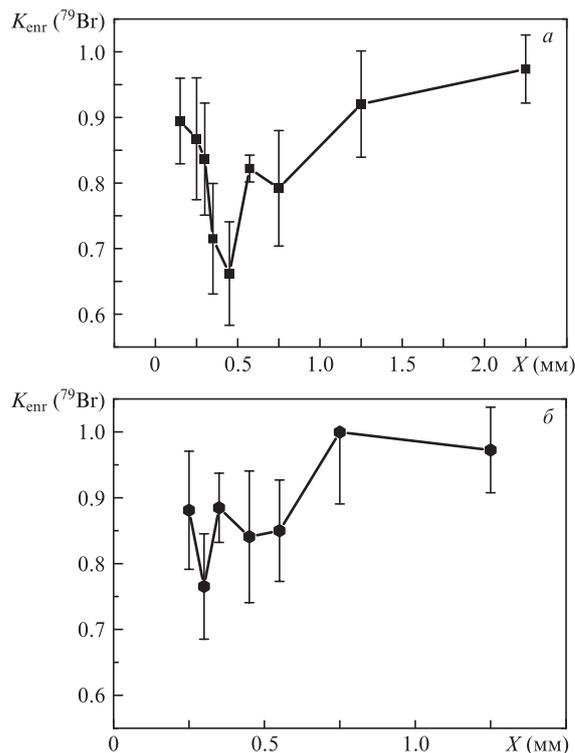


Рис.6. Зависимости коэффициента обогащения $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br})$ от расстояния до зоны облучения струи от среза сопла в случае облучения смесей $\text{CF}_3\text{Br}-\text{Ar}$ при соотношениях давлений 1:100 (а) и 1:200 (б) и мощностях излучения CO_2 -лазера 4.6 Вт (а) и 3.8 Вт (б).

многофотонном возбуждении [10–12], отражают относительную убыль молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ и $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$ из состава смешанных кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_n/\text{Ar}_m$ детектируемого кластерного пучка.

Поскольку в результате облучения струи происходило селективное подавление кластеризации преимущественно молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$, коэффициент обогащения, определяемый согласно соотношению (1), меньше единицы. В нашем случае имеет место обеднение кластерного пучка атомами ^{79}Br и его обогащение атомами ^{81}Br . Коэффициент обогащения кластерного пучка атомами ^{81}Br равен обратной величине $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br})$.

В табл.1 приведены результаты определения коэффициентов обогащения, селективностей и степеней обеднения пучка изотопами ^{79}Br (величин остаточных ионных сигналов $^{79}\text{BrAg}^+$), полученные при измерении указанных выше кластерных ионных пиков в конкретных экспериментальных условиях. Для сравнения приведены также некоторые данные, полученные в работе [9], по управлению кластеризацией молекул CF_3Br между собой. Из приведенных данных следует, что при управлении кластеризацией молекул CF_3Br с атомами аргона можно получить значительно более высокие коэффициенты обогащения и селективности, чем при управлении кластеризацией молекул CF_3Br между собой. Одной из возможных причин этого является тот факт, что, как уже было отмечено выше, кластеризация молекул между собой происходит в струе при значительно более высокой температуре и, следовательно, большей концентрации частиц, чем кластеризация молекул с атомами аргона. Поэтому оптическая селективность возбуждения молекул CF_3Br (следовательно, и селективность процесса подавления кластеризации молекул) во втором случае выше, чем в первом.

Табл.1. Результаты исследования селективного подавлению кластеризации молекул CF₃Br между собой (из работы [9]), а также с атомами аргона (настоящая работа, выделенные строки) при газодинамическом расширении смесей CF₃Br–Ar в различных условиях эксперимента. Облучение струи производилось излучением CO₂-лазера на линии 9R(30) (частота 1084.365 см⁻¹), суммарное давление газа над соплом 1.5 атм.

$P_{CF_3Br}:P_{Ar}$	Мощность лазера (Вт)	Измеряемый ионный пик	m/z (а.е.м.)	Величина остаточного сигнала	$K_{enf}(^{79}Br)$	$\alpha(^{81}Br_2/^{79}Br)$	Длительность импульса сопла (мкс)	X (мм)
1:10	5.0	Br ₂ ⁺	158, 160, 162	0.37 ± 0.11	0.84 ± 0.07	1.18 ± 0.04	450	0.45
1:10	4.9	CF ₃ Br ₂ ⁺	227, 229, 231	0.38 ± 0.03	0.98 ± 0.03	1.03 ± 0.02	450	0.55
1:30	5.0	CF ₃ Br ₂ ⁺	227, 229, 231	0.47 ± 0.02	0.95 ± 0.02	1.12 ± 0.01	450	0.45
1:30	5.1	CF ₃ Br ₂ ⁺	296, 298	0.31 ± 0.04	0.90 ± 0.06		450	0.45
1:100	4.6	BrAr⁺	119, 121	0.62 ± 0.07	0.67 ± 0.05	4.02 ± 0.19	600	0.45
1:100	3.9	CF ₃ Br ₂ ⁺	296, 298	0.54 ± 0.08	0.90 ± 0.05		450	0.45
1:200	3.8	BrAr⁺	119, 121	0.67 ± 0.09	0.77 ± 0.09	2.31 ± 0.11	600	0.3
1:200	3.8	CF ₃ Br ₂ ⁺	296, 298	0.59 ± 0.03	0.88 ± 0.04		600	0.3

Отметим, что с увеличением степени разбавления молекулярного газа газом-носителем следовало ожидать увеличения коэффициента обогащения и селективности процесса из-за более сильного охлаждения газа и соответствующего сужения спектров поглощения молекул, а также вследствие уменьшения скорости обмена колебательной энергией между изотопомерами CF₃⁷⁹Br и CF₃⁸¹Br. Однако такая закономерность в настоящей работе нами не наблюдалась. На наш взгляд, это связано с тем, что с увеличением степени разбавления газа сильно уменьшается (стягиваясь в точку) область, в которой можно селективно управлять кластеризацией молекул. В результате область «локализации» эффекта становится значительно меньше диаметра (~0.5 мм) лазерного пятна (см. рис.3, 6), что несомненно приводит к уменьшению селективности процесса подавления кластеризации.

На основе полученных результатов можно сделать некоторые оценки, которые позволяют лучше понять связь между параметрами изученного нами процесса. Исходя из измеренного в [29] спектра ИК поглощения возбуждаемых лазером изотопомеров молекул CF₃Br при низкой (~50 К) температуре, а также из небольшой (50–60 МГц) ширины спектра излучения лазера, оптическая селективность возбуждения молекул CF₃⁷⁹Br относительно молекул CF₃⁸¹Br на частоте излучения лазера составляет, по нашим оценкам, 25–30. Полученные нами селективности значительно меньше указанного значения. Причиной этого являются следующие факторы. Во-первых, из-за высокой концентрации молекул в зоне возбуждения может происходить эффективный колебательно-колебательный обмен энергией между молекулами CF₃⁷⁹Br и CF₃⁸¹Br. Вероятно, это – основная причина потери селективности в процессе управления кластеризацией молекул. Во-вторых, в зоне возбуждения молекул вблизи выхода из сопла струя еще не является достаточно холодной, поэтому температура частиц, вероятно, значительно выше 50 К и, следовательно, оптическая селективность возбуждения частиц меньше приведенного выше значения. Кроме того, из-за довольно большого диаметра лазерного пятна (~0.5 мм) область облучения частиц значительно превышает область локализации максимальной селективности возбуждения молекул как по концентрации, так и по температуре. В быстро расширяющейся струе эти параметры сильно изменяются даже в пределах самой области облучения.

В заключение отметим, что основной целью настоящей работы являлось исследование возможности селек-

тивного по изотопам брома управления с помощью излучения CO₂-лазера кластеризацией молекул CF₃Br с атомами аргона. Полученные результаты, на наш взгляд, четко демонстрируют такую возможность. Вместе с тем существует большое число неизвестных и/или неизученных характеристик и параметров рассматриваемого нами метода. К ним, в частности, относятся концентрация и температура газа в струе, структура спектров ИК поглощения изотопомеров CF₃Br вблизи частоты, на которой они возбуждаются лазером, скорость обмена колебательной энергией между изотопомерами CF₃Br.

Для получения больших значений селективности процесса управления кластеризацией молекул CF₃Br с атомами аргона необходима оптимизация и учет всех указанных выше факторов, что является предметом дальнейших исследований.

Изотопно-селективное подавление кластеризации молекул CF₃Br между собой, а также с атомами аргона, в принципе, может быть использовано для разделения изотопов. Один из возможных вариантов реализации этого процесса – селективное подавление на первом этапе кластеризации выбранной изотопной модификации молекул, что приводит к их распространению в пучке под телесным углом, значительно превышающим угол распространения более холодных и тяжелых кластеров, содержащих нецелевые молекулы, и на втором этапе – последующее пространственное отделение целевых молекул от кластерного пучка. При такой схеме разделительного процесса для достижения максимального коэффициента разделения необходимо обеспечить не только высокую оптическую селективность ИК возбуждения необходимых изотопных модификаций молекул, но и достаточно высокую селективность при пространственном разделении целевых молекул и кластерного пучка.

4. Заключение

Изучен процесс подавления кластеризации молекул CF₃Br с атомами аргона при газодинамическом расширении смеси CF₃Br–Ar на выходе из сопла с помощью излучения непрерывного CO₂-лазера. Получены зависимости эффективности подавления кластеризации молекул с атомами от состава газа над соплом, а также от расстояния от зоны облучения частиц до среза сопла. Установлено, что селективно управлять процессом кластеризации молекул CF₃Br с атомами аргона можно при облучении струи на линии 9R(30) излучения лазера (1084.635 см⁻¹).

Показано, что за счет резонансного колебательного возбуждения газодинамически охлажденных молекул CF_3Br на выходе из сопла излучением CO_2 -лазера можно реализовать изотопно-селективное по отношению к изотопам брома подавление кластеризации молекул CF_3Br с атомами аргона. При использовании смесей $\text{CF}_3\text{Br}-\text{Ar}$ с соотношениями давлений 1:100 и 1:200 и суммарном давлении газа над соплом 1.5 атм получены коэффициенты обогащения $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}) \approx 0.67 \pm 0.05$ и $K_{\text{enr}}(^{81}\text{Br}) \approx 0.77 \pm 0.09$ соответственно. Селективности процессов α при этом составили 4.02 ± 0.19 в первом случае и 2.31 ± 0.11 – во втором.

Установлено, что при кластеризации молекул CF_3Br с атомами аргона можно реализовать значительно большие коэффициенты обогащения и селективности, чем при кластеризации молекул CF_3Br между собой (см. табл.1).

Полученные результаты по управлению кластеризацией молекул CF_3Br с атомами аргона дают основание полагать, что изученным способом можно селективно управлять кластеризацией молекул, содержащих изотопы тяжелых элементов (OsO_4 , WF_6 , UF_6), которые имеют небольшие изотопические сдвиги ($\sim 0.25 \text{ cm}^{-1}$) в спектрах ИК поглощения.

Подчеркнем, что нами получены сравнительно большие значения коэффициента обогащения и селективности. К примеру, в аналогичных экспериментах по селективной конденсации молекул $^{32}\text{SF}_6$ и $^{34}\text{SF}_6$ с изотопическим сдвигом в возбуждаемом колебании ν_3 , составляющим $\sim 17 \text{ cm}^{-1}$, было достигнуто $K_{\text{enr}} \approx 2$ [23]. В то же время отметим, что полученные нами коэффициенты обогащения и селективности процесса подавления кластеризации молекул CF_3Br с атомами аргона подвержены влиянию многих факторов, ряд из которых, по-видимому, мог приводить к уменьшению измеренных нами величин.

Вероятно, не оптимальными в плане достижения максимальной селективности были условия облучения – давление газа над соплом, мощность лазера, степень пространственного перекрытия ИК лазерного пучка и области максимальной локализации эффекта. Диаметр лазерного пятна ($\sim 0.5 \text{ мм}$) был сопоставим или даже превышал размер этой области. Кроме того, значительное влияние на результаты измерений имели нестабильности частоты и модовой структуры излучения CO_2 -лазера. Возможно, именно это, наряду с нелинейными процессами ионизации и фрагментации кластеров в масс-спектрометре, приводило, кроме того, к сравнительно большой ошибке при измерении интенсивностей масс-пиков. Тщательная оптимизация экспериментальных параметров – условий истечения газа, места и области облучения, а также параметров лазерного излучения – позволит, по нашему мнению, заметно увеличить коэффициенты обогащения и селективности данного процесса.

Авторы выражают глубокую благодарность В.М.Апатину, В.Н.Лохману, Д.Г.Пойдашеву и Е.А.Рябову за содействие и полезные обсуждения.

1. Макаров Г.Н. *УФН*, **185**, 717 (2015).
2. Eerkens J.W. *Nucl. Sci. Eng.*, **150**, 1 (2005).
3. Eerkens J.W. *Laser Part. Beams*, **23** (2), 225 (2005).
4. Kim J., Eerkens J.W., Miller W.H. *Nucl. Sci. Eng.*, **156**, 219 (2007).
5. Eerkens J.W., Kim J. *AIChE J.*, **56** (9), 2331 (2010).
6. Lyakhov K.A., Lee H.J. *J. Laser Appl.*, **27** (2), 022008 (2015).
7. Lyakhov K.A., Lee H.J., Pechen A.N. *Sep. Purif. Technol.*, **176**, 402 (2017).

8. 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)].
9. Апатин В.М., Макаров Г.Н., Огурок Н.-Д.Д., Петин А.Н., Рябов Е.А. *ЖЭТФ*, **154**, (2018) (в печати).
10. Lyman J.L., Quigley G.P., Judd O.P. *Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules*. Ed. by C.D.Cantrell (Berlin: Springer, 1986, p. 34).
11. Bagratashvili V.N., Letokhov V.S., Makarov A.A., Ryabov E.A.. *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry* (New-York, Harwood: Academic, 1985).
12. Макаров Г.Н. *УФН*, **175**, 41 (2005).
13. Летохов В.С., Рябов Е.А. В кн. *Изотопы: свойства, получение, применение*. Под ред. В.Ю.Баранова (М.: Физматлит, 2005, т. I, с. 445).
14. Баранов В.Ю., Дядькин А.П., Летохов В.С., Рябов Е.А. В кн. *Изотопы: свойства, получение, применение*. Под ред. В.Ю.Баранова (М.: Физматлит, 2005, т. I, с. 460).
15. Baranov V.Yu., Dyadkin A.P., Malynta D.D., Kuzmenko V.A., Pigulsky S.V., Letokhov V.S., Laptev V.B., Ryabov E.A., Yarovoi I.V., Zarin V.B., Podorashy A.S. *Proc. SPIE*, **4165**, 314 (2000).
16. <http://www.silex.com.au>.
17. *SILEX Process*. www.chemurope.com/en/encyclopedia/Silex_Process.html.
18. *SILEX Uranium Enrichment, SILEX Annual Report 2014*, <http://www.silex.com.au>.
19. *SILEX Uranium Enrichment, SILEX Annual Report 2017*, <http://www.silex.com.au>.
20. Lyman J.L. Report LA-UR-05-3786 (Los Alamos National Laboratory, 2005).
21. Макаров Г.Н. *УФН*, **173**, 913 (2003).
22. Макаров Г.Н., Петин А.Н. *Квантовая электроника*, **46**, 248 (2016) [*Quantum Electron.*, **46**, 248 (2016)].
23. Zellweger J.-M., Philippoz J.-M., Melinon P., Monot R., van den Bergh H. *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 522 (1984).
24. Philippoz J.-M., Zellweger J.-M., van den Bergh H., Monot R. *J. Phys. Chem.*, **88**, 3936 (1984).
25. Philippoz J.-M., Zellweger J.-M., van den Bergh H., Monot R. *Surf. Sci.*, **156**, 701 (1985).
26. Philippoz J. M., Calpini B., Monot R., van den Bergh H. *Berichte der Bunsengesellschaft fur Physicalische Chemie*, **89** (3), 291 (1985).
27. Van den Bergh H. *Laser Optoelectron.*, **3**, 263 (1985).
28. Апатин В.М., Лохман В.Н., Макаров Г.Н., Огурок Н.-Д.Д., Рябов Е.А. *ЖЭТФ*, **152**, 627 (2017).
29. Pietropoli Charmet A., Stoppa P., Toninello P., Baldacci A., Giorgiani S. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 2491, (2006).
30. Баранов В.Ю., Козлова Е.И., Колесников Ю.А., Котов А.А. В кн. *Изотопы: свойства, получение, применение*. Под ред. В.Ю.Баранова (М.: Физматлит, 2005, т. I, с. 474).
31. Баграташвили В.Н., Должиков В.С., Летохов В.С., Макаров А.А., Рябов Е.А. *ЖЭТФ*, **77**, 2238 (1979).
32. Макаров Г.Н., Лохман В.Н., Малиновский Д.Е., Огурок Д.Д. *Квантовая электроника*, **25**, 545 (1998) [*Quantum Electron.*, **28**, 530 (1998)].
33. Lokhman V.N., Ogurok D.D., Ryabov E.A. *Chem. Phys.*, **333**, 85 (2007).
34. Лохман В.Н., Огурок Д.Д., Рябов Е.А. *ЖЭТФ*, **135**, 835 (2009).
35. Lokhman V.N., Ogurok D.D., Ryabov E.A. *Eur. Phys. J. D*, **67**, 66 (2013).
36. 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).
37. Apatin V.M., Lokhman V.N., Makarov G.N., Ogurok N.-D.D., Ryabov E.A. *Laser Phys. Lett.*, **12**, 016002 (2015).
38. Апатин В.М., Лохман В.Н., Макаров Г.Н., Огурок Н.-Д.Д., Рябов Е.А. *ЖЭТФ*, **147**, 218 (2015).
39. Макаров Г.Н. *УФН*, **187**, 241 (2017).
40. Аватков О.Н., Лаптев В.Б., Рябов Е.А., Фурзиков Н.П. *Квантовая электроника*, **12**, 576 (1985) [*Quantum Electron.*, **15**, 375 (1985)].
41. Takahashi M., Kuze H., Tashiro H., Takami M., Namba S. *Appl. Phys. B*, **41**, 91 (1986).
42. Макаров Г.Н. *УФН*, **180**, 185 (2010).
43. Liedenbaum C., Heijmen B., Stolte S., Reuss J. Z. *Phys. D*, **11**, 175 (1989).