

05

## Изотопно-селективное управление кластеризацией молекул SF<sub>6</sub> и диссоциация ван-дер-ваальсовых кластеров (SF<sub>6</sub>)<sub>m</sub>Ar<sub>n</sub> ИК лазерным излучением

© В.М. Апатин<sup>1</sup>, В.Н. Лохман<sup>1</sup>, Г.Н. Макаров<sup>1</sup>, А.Л. Малиновский<sup>1</sup>, А.Н. Петин<sup>1,2</sup>,  
Н.-Д.Д. Огурок<sup>1</sup>, Д.Г. Пойдашев<sup>1</sup>, Е.А. Рябов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт спектроскопии РАН,  
108840 Троицк, Москва, Россия

<sup>2</sup> Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований,  
108840 Троицк, Москва, Россия

e-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru, poydashev@isan.troitsk.ru

Поступила в редакцию 25.02.2019 г.

В окончательной редакции 25.02.2019 г.

Принята к публикации 15.03.2019 г.

Представлены результаты исследования взаимодействия молекул и кластеров SF<sub>6</sub> в молекулярно-кластерном пучке с резонансным ИК лазерным излучением на различных этапах эволюции пучка вдоль оси его распространения. Пучок формировался в результате газодинамического расширения смеси SF<sub>6</sub> с газом-носителем аргоном при истечении из импульсного сопла. Описываются экспериментальная установка и метод исследования. Показано, что селективное колебательное возбуждение молекул SF<sub>6</sub> с выбранным изотопом серы CO<sub>2</sub>-лазером вблизи среза сопла приводит к подавлению кластеризации этих изотопных молекул. Селективное ИК возбуждение кластеров в условиях сформировавшегося кластерного пучка приводит к изотопно-селективной диссоциации кластеров. Приведены результаты измерения эффективности и селективности подавления кластеризации молекул, а также диссоциации кластеров в зависимости от условий эксперимента, в том числе при различных расстояниях зоны облучения частиц от среза сопла. Показано, что оба этих процесса позволяют достичь высоких значений селективности по изотопам серы <sup>32</sup>S и <sup>34</sup>S. В случае селективного предотвращения кластеризации молекул SF<sub>6</sub> были получены значения селективности  $\alpha \geq 25-30$ . При селективной диссоциации димеров (SF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> в аналогичных условиях истечения смеси были получены значения селективности  $\alpha \geq 20-25$  для димеров <sup>32</sup>SF<sub>6</sub><sup>32</sup>SF<sub>6</sub> по отношению к димерам <sup>34</sup>SF<sub>6</sub><sup>32</sup>SF<sub>6</sub>. Особое внимание уделено измерениям при сильном разбавлении SF<sub>6</sub> в аргоне в условиях преимущественного образования смешанных кластеров типа (SF<sub>6</sub>)<sub>m</sub>Ar<sub>n</sub>. Обсуждены возможности использования исследуемых процессов в качестве основы технологии лазерного разделения изотопов.

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

DOI: 10.21883/OS.2019.07.47932.85-19

### Введение

В настоящее время по-прежнему весьма актуальными являются исследования, связанные с разработкой низкоэнергетических методов лазерного разделения изотопов в молекулах (НЭМЛРИ) [1–13]. Дело в том, что развитие хорошо известного [14–17] и успешно работавшего на практике для разделения изотопов углерода [18–21] метода селективной инфракрасной (ИК) многофотонной диссоциации (МФД) молекул в значительной мере сдерживается высокой энергоемкостью процесса, отсутствием высокоэффективных и мощных лазерных систем и рядом других факторов [1]. Так, например, для диссоциации молекулы UF<sub>6</sub> необходимо поглощение примерно 40–45 квантов ИК излучения с длиной волны 16 мкм, т.е. поглощение энергии 3.1–3.5 eV в расчете на одну молекулу.

Одним из путей развития методов НЭМЛРИ является использование физико-химических процессов, энергия

активации которых не превышает 0.3–0.5 eV [1–13]. 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].

Среди методов НЭМЛРИ с использованием ИК лазеров одними из наиболее перспективных считаются метод изотопно-селективного подавления кластеризации молекул с помощью ИК лазеров при газодинамическом расширении на выходе из сопла и метод изотопно-селективной ИК диссоциации небольших молекулярных ван-дер-ваальсовых кластеров. Впервые эти подходы были продемонстрированы в [22]. Отметим, что первый из указанных методов был успешно использован нами для селективного по изотопам брома управления кластеризацией молекул CF<sub>3</sub>Br как между собой [23], так и с атомами аргона [24]. Полученные в этих работах величины селективностей сравнительно невелики, однако

результаты этих экспериментов показывают, что, во-первых, метод изотопно-селективного подавления кластеризации может быть успешно применен для молекул с малым изотопным сдвигом в возбуждаемом лазером колебании (для изотопомеров CF<sub>3</sub><sup>79</sup>Br и CF<sub>3</sub><sup>81</sup>Br его величина  $\approx 0.124 \text{ cm}^{-1}$ ) и, во-вторых, в случае подавления кластеризации молекул CF<sub>3</sub>Br с атомами аргона можно достичь больших значений селективности, чем в случае подавления кластеризации молекул CF<sub>3</sub>Br между собой.

В настоящей работе представлены результаты экспериментов по изотопно-селективному подавлению кластеризации и селективной диссоциации кластеров с молекулами SF<sub>6</sub> с естественным содержанием изотопов серы. Изотопный сдвиг в SF<sub>6</sub> существенно больше, чем в случае CF<sub>3</sub>Br, что позволяет рассчитывать на достижение существенно больших значений селективности. С этой целью особое внимание было уделено экспериментам при большом разбавлении SF<sub>6</sub> в аргоне, когда идет преимущественное образование смешанных кластеров типа (SF<sub>6</sub>)<sub>m</sub>Ar<sub>n</sub>.

## 1. Экспериментальная установка и метод исследования

### 1.1. Экспериментальная установка

Установка (рис. 1) включает две высоковакуумные камеры: одна из них содержит импульсный источник молекулярно-кластерного пучка, вторая — квадрупольный масс-спектрометр (КМС) с верхним пределом диапазона регистрируемых массовых чисел  $m/z = 300 \text{ a.m.u.}$  В качестве регистратора ионов в КМС использовался вторичный электронный умножитель ВЭУ-6. Камеры источника молекулярного пучка и КМС имели раздельную откачку двумя турбомолекулярными насосами. Управление КМС осуществлялось с помощью персонального компьютера. Для возбуждения молекул и кластеров в струе использовался перестраиваемый по частоте излучения CO<sub>2</sub>-лазер непрерывного действия. В установку входят также системы синхронизации, сбора и обработки данных.

Молекулярно-кластерный пучок SF<sub>6</sub> генерировался в камере источника путем газодинамического охлаждения смеси газа исследуемых молекул с газом-носителем аргоном в результате сверхзвукового расширения через модифицированное [25] импульсное сопло типа „General Valve“ с диаметром выходного отверстия  $d = 0.16 \text{ mm}$  или  $0.25 \text{ mm}$ . Частота повторения импульсов сопла составляла 1 Hz. Длительность импульса открывания сопла в зависимости от давления и состава газа над соплом была от 0.3 до 1.6 ms (на полувысоте). Давление газа над соплом изменялось в диапазоне  $P_0 = 130\text{--}300 \text{ kPa}$ . С помощью скиммера (типа „BeamDynamics“, Model 1, диаметр отверстия 0.49 mm), расположенного на расстоянии 50 mm от сопла, из центральной части сверхзвукового потока, создаваемого этим соплом, вырезался молекулярный/кластерный пучок. Сформированный таким

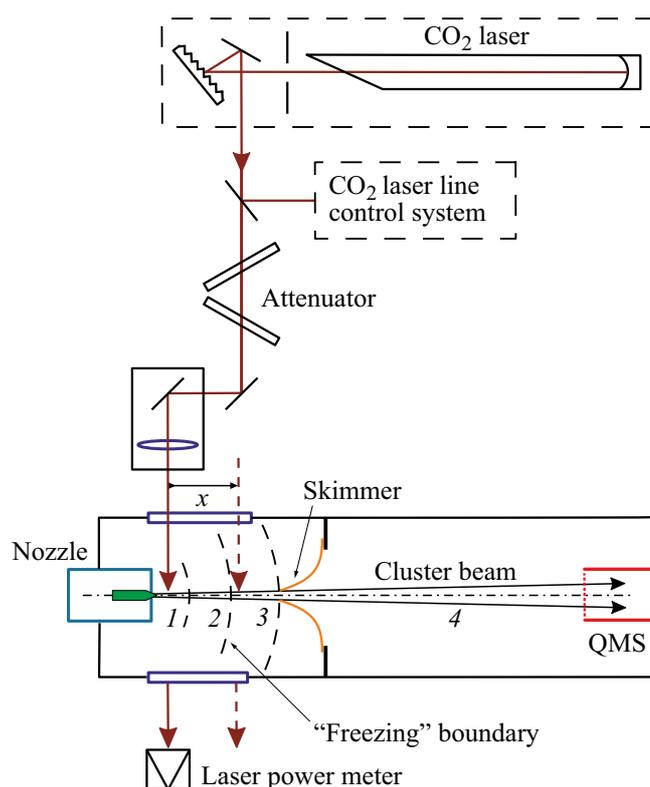


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. Цифрами обозначены характерные области газовой струи, в которых возможно влияние на процессы кластеризации молекул и диссоциации кластеров (подробнее см. разд. 2.2). QMS — квадрупольный масс-спектрометр.

способом пучок попадал в ионизационную камеру КМС. Расстояние от среза сопла до ионизационной камеры КМС составляло 570 mm.

В экспериментах использовался непрерывный CO<sub>2</sub>-лазер с дискретной перестройкой частоты излучения. Мощность лазера составляла 13–15 W. ИК излучение лазера с помощью медных зеркал и фокусирующей сферической линзы из NaCl с фокусным расстоянием  $f = 110 \text{ mm}$  вводилось в камеру молекулярно-кластерного пучка через окно из NaCl. Диаметр пятна ИК излучения в фокусе линзы составлял  $\approx 0.5 \text{ mm}$ . Лазерный пучок пересекал молекулярно-кластерный пучок под углом 90°. Он мог перемещаться вдоль оси молекулярно-кластерного пучка с помощью подвижного столика. Для изменения мощности лазера использовались ослабители излучения. Максимальная вводимая в камеру мощность лазера составляла около 10 W, что соответствует интенсивности излучения  $\approx 5 \text{ KW/cm}^2$ . Контроль настройки CO<sub>2</sub>-лазера на определенные линии генерации осуществлялся с помощью оптико-акустического приемника, наполненного аммиаком. Линии ИК поглощения аммиака служили реперами при настройке частоты CO<sub>2</sub>-лазера.

## 1.2. Метод исследования

На рис. 1 схематически показаны основные зоны формирования кластерного пучка при газодинамическом расширении смеси газов на выходе из сопла, в которых производилось облучение частиц  $\text{CO}_2$ -лазером. При газодинамическом расширении газа на выходе из сопла можно выделить [23,25,26] несколько стадий, протекающих в разных областях струи (рис. 1).

1 — область 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.

2 — область, в которой в процессе столкновений продолжается газодинамическое охлаждение молекул, с одной стороны, и рост кластеров в струе с неким нагревом системы за счет энергии конденсации, с другой стороны.

3 — область после границы „замораживания“ — переход к бесстолкновительному движению частиц и стабилизации кластерной системы.

4 — область между скиммером и КМС, где имеет место свободный пролет частиц пучка.

Для исследования влияния резонансного возбуждения молекул струи ИК лазером на формирование кластерного пучка на различных этапах кластеризации производилось облучение частиц в соответствующих областях струи на траектории потока и регистрировались изменения параметров пучка в зоне детектирования. Уменьшение сигнала кластерной составляющей может происходить по нескольким причинам [23,25,26].

В области 1 за счет ИК возбуждения молекул можно реализовать локальное увеличение температуры струи, что будет препятствовать образованию зародышей. Это в идеале может предотвратить дальнейшую кластеризацию молекул. В условиях сильного разбавления молекул инертным газом, когда вероятность столкновений молекул между собой мала, можно реализовать селективное подавление кластеризации только возбуждаемого типа (изотомера) молекул.

При облучении частиц ИК лазерным излучением в области 2 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 конкурирующего газодинамического их охлаждения (особенно при наличии газа-носителя), а также некоторого дальнейшего изменения кластерного состава струи (роста кластеров, эволюции распределения по размерам).

При облучении частиц в области 3, где нет столкновений, действие ИК излучения в основном сводится к нагреву кластеров и их фрагментации, что отражается соответствующим уменьшением сигнала кластерной составляющей пучка. Таким образом, возбуждение частиц струи резонансным ИК лазерным излучением в рассмотренных выше областях 1–3 может приводить

в зависимости от конкретного места облучения струи как к подавлению кластеризации молекул, так и к диссоциации сформировавшихся кластеров.

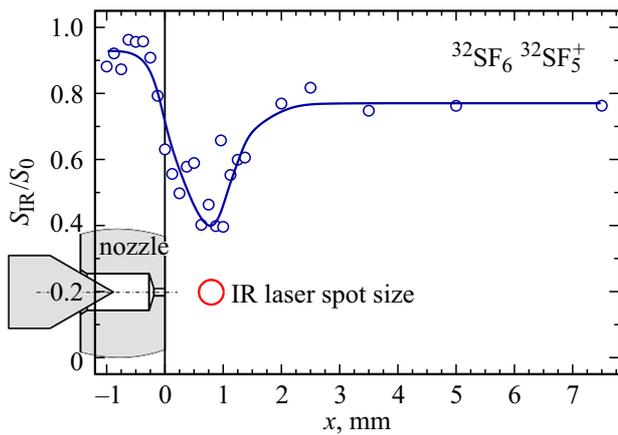
Измерение селективности  $\alpha$  лазерного управления кластеризацией производилось следующим образом. Селективность  $\alpha$  определялась на основе измерений ионных сигналов кластерных осколков  $\text{SF}_6\text{SF}_5^+$ ,  $\text{SF}_5\text{Ar}^+$  от однородных и смешанных кластеров в пучке, а также ионного сигнала  $\text{SF}_5^+$ , значительный вклад в который дает фрагментация кластеров. В экспериментах измерялся долевой вклад  $q = (q_1, q_2, q_3)$  в регистрируемый ионный сигнал каждого из трех изотопов серы —  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ , и  $^{34}\text{S}$  — относительно его начального естественного содержания. Измеренные масс-пики подгонялись гауссовой функцией, после этого определялись значения  $q$ . Значения селективности при возбуждении  $i$ -го изотомера молекул  $\text{SF}_6$  по отношению к  $j$ -му изотопу определялись как  $\alpha(i/j) = (1 - j q)/(1 - i q)$ . При таком определении селективности предполагается, что образование различных изотопных модификаций кластеров, в частности димеров, происходит статистически. Аналогичная методика использовалась и при измерении селективности диссоциации кластеров (см. ниже).

Отметим, что в настоящей работе в процессе селективной диссоциации кластеров ввиду небольшого природного содержания  $^{33}\text{S}$  (0.75%) исследовалось, главным образом, изменение соотношения между изотомерами  $^{32}\text{SF}_6$  (95%) и  $^{34}\text{SF}_6$  (4.2%).

## 2. Результаты исследований и их обсуждение

Эксперименты выполнялись с использованием аргона в качестве газа-носителя. В ходе предварительных измерений со смесью  $\text{SF}_6/\text{Ar}$  был выбран рабочий диапазон давлений смеси над соплом и степени разбавления газа, которые составили соответственно  $P_0 = 130\text{--}220\text{ kPa}$  и  $\text{SF}_6/\text{Ar} = 1/80\text{--}1/200$ .

При исследовании процессов изотопно-селективного подавления кластеризации молекул и диссоциации ван-дер-ваальсовых кластеров необходима прецизионная юстировка лазерного луча относительно положения среза сопла. Это обстоятельство иллюстрирует рис. 2, на котором показана зависимость относительной величины кластерного (по пику  $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$ ) сигнала  $S_{\text{IR}}/S_0$  (laser on/laser off) от расстояния зоны облучения частиц (лазерного пятна) от среза сопла, полученная при облучении частиц на линии  $10P(14)$  лазера (частота  $949.48\text{ cm}^{-1}$ ). Над соплом использовалась смесь газов  $\text{SF}_6/\text{Ar}$  при соотношении давлений  $1/100$  и суммарном давлении  $P_0 = 133\text{ kPa}$ . Указанная линия генерации лазера находится в довольно хорошем резонансе как со спектром поглощения свободных молекул  $^{32}\text{SF}_6$  [27], так и со спектром высокочастотной полосы поглощения димеров ( $^{32}\text{SF}_6$ )<sub>2</sub> [28–30].



**Рис. 2.** Зависимость относительной величины кластерного сигнала  $S_{IR}/S_0$  (по пику  $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$ ) от положения лазерного луча (срез сопла и размер пятна лазера изображены в масштабе). Облучение производилось на линии 10P(14) CO<sub>2</sub>-лазера (частота 949.48 см<sup>-1</sup>), мощность 9 W. Использовалась смесь SF<sub>6</sub>/Ar = 1/100 при суммарном давлении  $P_0 = 133$  kPa.

На рис. 2 показаны размер лазерного пятна, а также положение головки сопла. В качестве кластерного сигнала взят ионный пик с массовым числом 273 а.е.м., который соответствует ионному осколку  $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$  от димера (SF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. В приведенной на рис. 2 зависимости отчетливо виден провал вблизи среза сопла. В минимуме сигнал на этой линии падает до ≈ 40% от исходной величины (без облучения струи). При увеличении расстояния от сопла сигнал частично восстанавливается (до ≈ 80%) и затем остается неизменным. Ширина провала составляет ≈ 1.4 mm или 5–6 калибров (диаметров) сопла (в данном эксперименте использовалось сопло с диаметром отверстия  $d = 0.25$  mm). Сигнал в области отрицательных смещений соответствует касанию лазерного пучка кромки сопла. Наблюдаемый провал соответствует области подавления кластеризации молекул SF<sub>6</sub> в результате их колебательного возбуждения [23,25,31]. При увеличении расстояния зоны облучения частиц от сопла мы переходим в область развитой и „замороженной“ конденсации, поэтому уменьшение ионного сигнала в этой области в основном связано с диссоциацией кластеров ИК лазерным излучением [23,25,31].

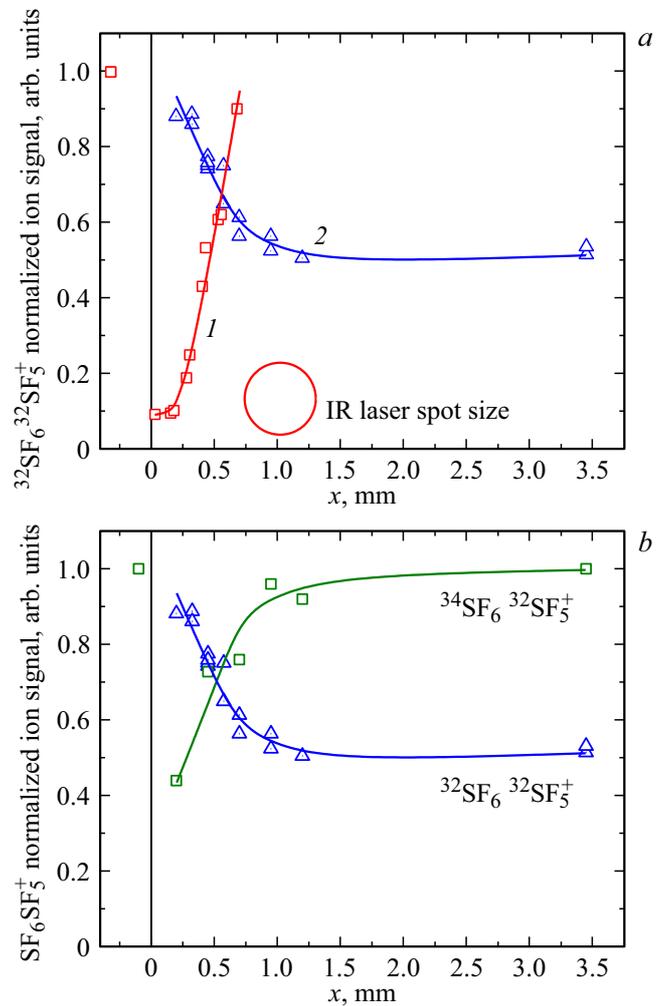
Таким образом, в ходе представленных выше предварительных экспериментов были выявлены условия, при которых возможна реализация селективного по изотопам серы воздействия на процессы кластеризации и диссоциации кластеров.

### 2.1. Селективное подавление кластеризации молекул

Существенное влияние на процесс подавления кластеризации молекул SF<sub>6</sub> как между собой, так и с атомами аргона оказывает частота лазерного ИК излучения.

В эксперименте частицы в молекулярном пучке возбуждались на двух линиях CO<sub>2</sub>-лазера: 10P(16) (на частоте 947.74 см<sup>-1</sup>) и 10P(34) (на частоте 931.00 см<sup>-1</sup>) — соответственно кривые 1 и 2 на рис. 3, а. Первая из этих линий находится в хорошем резонансе с молекулами  $^{32}\text{SF}_6$  [27], вторая — с молекулами  $^{34}\text{SF}_6$  [32].

На рис. 3, а приведена зависимость величины димерного ионного сигнала  $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$  от расстояния зоны облучения частиц от среза сопла (внизу показан размер сечения лазерного пучка в фокусе), на которой виден существенно разный характер поведения измеренных кривых. На кривой 1 при положении лазерного пучка вблизи среза сопла (там, где еще и возможно воздействие на свободные молекулы) происходит практически полное подавление димерного сигнала  $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$ .



**Рис. 3.** (а) Зависимости нормированного сигнала  $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$  от расстояния облучаемой области от среза сопла при различных частотах ИК излучения: кривая 1 — линия 10P(16) (947.74 см<sup>-1</sup>), кривая 2 — линия 10P(34) (931.00 см<sup>-1</sup>). (б) Зависимости нормированного сигнала от ионов  $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$  и  $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$  от расстояния облучаемой области от среза сопла при облучении на линии 10P(34) (931.00 см<sup>-1</sup>). Мощность — 5.8 W, использовалась смесь SF<sub>6</sub>/Ar = 1/200 при суммарном давлении  $P_0 = 200$  kPa.

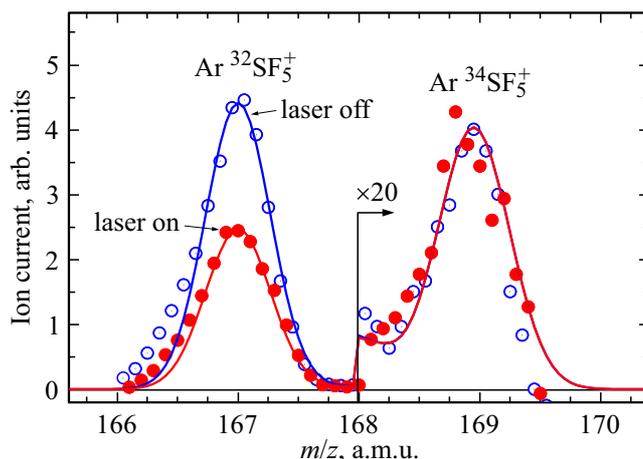
По мере удаления лазерного пучка от среза сопла величина этого сигнала восстанавливается почти до исходного уровня. Наиболее сильное уменьшение кластерного сигнала наблюдается при резонансном возбуждении молекул у границы среза сопла, где молекулы еще свободны (кластеры еще не сформировались). При удалении от сопла начинается конденсация молекул, спектр образующихся частиц выходит из резонанса, и димерный сигнал восстанавливается. Димеры  $(\text{SF}_6)_2$  практически не поглощают ИК излучение лазера на линии  $10P(16)$ .

Другая картина наблюдается при возбуждении на линии  $10P(34)$ , когда имеет место резонанс лазерного излучения с молекулами  $^{34}\text{SF}_6$  [32]. Возбуждение этой изотопной компоненты в условиях данных экспериментов из-за селективности процесса практически не должно сказываться на сигнале  $^{32}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$  при возбуждении у среза сопла, что и имеет место. В то же время линия  $10P(34)$  попадает в полосу поглощения димера  $^{32}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_6$  [29]. Поэтому уменьшение соответствующего ионного сигнала объясняется диссоциацией димеров, которые все в большем количестве образуются по мере удаления области возбуждения частиц от сопла. Выход сигнала  $^{32}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$  на постоянную величину может быть связан либо с недостаточной мощностью лазерного излучения, либо с вкладом в него от кластеров большего размера.

Зависимость от расстояния для димерного ионного сигнала с другой изотопной модификацией, а именно  $^{34}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$ , при облучении на линии  $10P(34)$  существенно отличается от зависимости для иона  $^{32}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$ . Это отчетливо демонстрирует рис. 3, *b* (см. верхнюю и нижнюю кривые). В этом случае лазером возбуждаются молекулы  $^{34}\text{SF}_6$  и соответственно при облучении частиц у среза сопла подавляется образование димеров  $^{34}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_6$ .

Существенно, что характерный пространственный размер „провала“ (рис. 3, *a*) составляет для всех продуктов около 0.4–0.5 мм, что примерно равно диаметру лазерного пучка. Таким образом, длина области, в которой реализуется наиболее эффективное подавление кластеризации молекул, составляет, по-видимому, не более 2–3 калибров сопла.

Переходя к количественным характеристикам процесса селективного предотвращения кластеризации, следует отметить, что помимо точности настройки  $\text{CO}_2$ -лазера на линии, частота которых находится в резонансе с колебаниями соответствующих изотопмеров, а также аккуратной пространственной локализации каустики ИК излучения относительно среза сопла на величину селективности влияет мощность излучения  $\text{CO}_2$ -лазера. В частности, эксперимент показывает, что селективность предотвращения кластеризации падает при увеличении мощности ИК излучения. Так, при подавлении кластеризации молекул  $\text{SF}_6$  между собой селективность падала с максимальной величины  $\alpha \approx 20$  при мощности лазерного излучения  $P \approx 2$  W до  $\alpha \approx 3$  при  $P \approx 8$  W.



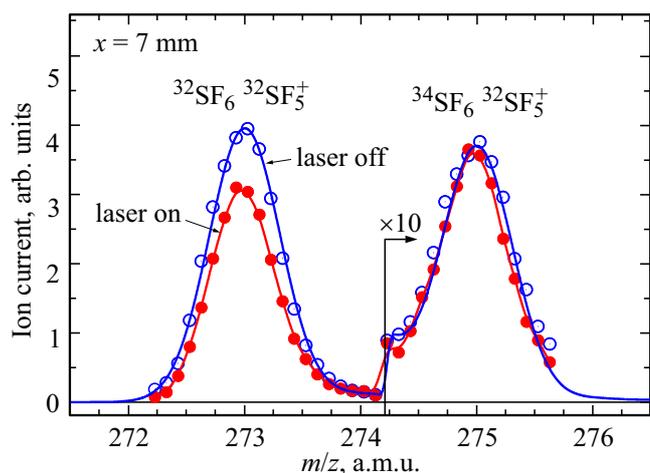
**Рис. 4.** Ионные пики  $\text{Ar}^{32}\text{SF}_5^+$  и  $\text{Ar}^{34}\text{SF}_5^+$ : исходный сигнал без воздействия ИК излучения (пустые кружки) и сигнал после ИК возбуждения на линии  $10P(16)$   $\text{CO}_2$ -лазера (сплошные кружки). Мощность — 7.2 W, использовалась смесь  $\text{SF}_6/\text{Ar} = 1/200$  при суммарном давлении  $P_0 = 200$  kPa.

Следует отметить, что еще большую селективность удалось получить в процессе предотвращения кластеризации молекул  $\text{SF}_6$  с атомами аргона при формировании смешанных кластеров  $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$  в условиях сильного разбавления смеси над соплом. На рис. 4 изображен фрагмент масс-спектра в области 168 a.m.u., содержащий ионные пики  $\text{Ar}^{32}\text{SF}_5^+$  и  $\text{Ar}^{34}\text{SF}_5^+$  без воздействия ИК излучения (пустые кружки) и при облучении на линии  $10P(16)$   $\text{CO}_2$ -лазера, находящейся в резонансе с молекулами  $^{32}\text{SF}_6$  (сплошные кружки).

Рисунок 4 наглядно демонстрирует искажение естественного соотношения между изотопами серы в результате ИК возбуждения: расчетная величина долевого вклада  $q$  в ионный сигнал для изотопов  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$  составляет  $q = (0.56, 1, 1)$ , что означает отсутствие воздействия на  $^{34}\text{SF}_6$ . Это формально соответствует бесконечно большой селективности процесса предотвращения кластеризации молекул  $\text{SF}_6$  с атомами аргона, однако с учетом инструментальной погрешности, мы считаем, что в данном эксперименте величина селективности составляет  $\alpha \geq 25-30$ .

## 2.2. Селективная диссоциация кластеров

Для того чтобы реализовать селективную диссоциацию димеров  $(^{32}\text{SF}_6)_2$ , нами была выбрана линия  $10P(34)$  лазера (частота  $931.00 \text{ cm}^{-1}$ ), для того чтобы исключить и/или уменьшить вероятность возбуждения на этой линии мономеров  $^{32}\text{SF}_6$ . Частота этой линии значительно отстроена от центра полосы поглощения молекул  $^{32}\text{SF}_6$  [27], но хорошо совпадает с низкочастотной полосой поглощения димеров  $(^{32}\text{SF}_6)_2$  [28–30]. Использовалась смесь  $\text{SF}_6/\text{Ar}$  при соотношении давлений 1/200 и суммарном давлении газа над соплом  $P_0 \approx 163$  kPa. При таком давлении в пучке присутствует значительная



**Рис. 5.** Ионные пики  $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$  и  $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$ : исходный сигнал без воздействия ИК излучения (пустые кружки) и сигнал после ИК возбуждения на линии 10P(34) CO<sub>2</sub>-лазера (сплошные кружки). Мощность — 4.4 W, использовалась смесь SF<sub>6</sub>/Ar = 1/200 при суммарном давлении  $P_0 = 163$  kPa.

доля димеров ( $^{32}\text{SF}_6$ )<sub>2</sub>. Вначале для контроля было произведено облучение струи вблизи среза сопла, где количество димеров должно быть минимальным. Как и следовало ожидать, в этом случае селективной диссоциации димеров не наблюдалось.

При облучении струи на расстоянии 2 mm от среза сопла (в этом эксперименте использовалось сопло с диаметром  $d = 0.16$  mm), т. е. в области, где кластеризация в значительной мере уже завершилась, наблюдалось искажение естественного изотопного соотношения между сигналами от  $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$  и  $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$ . В этом случае можно ввести параметр селективности  $\alpha$  как отношение расходов  $\beta$  соответствующих изотопных компонент димеров  $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_6$  и  $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_6$ :  $\alpha = \beta(^{32},^{32}\text{S})/\beta(^{34},^{32}\text{S})$ ,  $\beta(^{i,j}\text{S}) = 1 - {}^{i,j}\text{S}/{}^{i,j}\text{S}_0$ , где  ${}^{i,j}\text{S}$  и  ${}^{i,j}\text{S}_0$  — величины соответствующих ионных димерных сигналов после облучения частиц и до облучения соответственно. Тогда на расстоянии 2 mm от среза сопла селективность составляет величину  $\alpha \approx 2$ .

Гораздо более отчетливо селективность диссоциации кластеров  $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_6$  по отношению к кластерам  $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_6$  проявляется в случае, когда частицы облучаются в области „замороженного“ пучка вдали от среза сопла и когда процесс кластеризации полностью завершен. Это следует из рис. 5, на котором приведены масс-спектры димерного ионного осколка SF<sub>6</sub>SF<sub>5</sub><sup>+</sup> с его изотопными модификациями без облучения струи и при ее облучении лазером на линии 10P(34) (931.00 cm<sup>-1</sup>) на расстоянии 7 mm от сопла.

Как видно на рис. 5, наблюдается довольно значительное (более чем на 20%) уменьшение ионного сигнала  $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$ , в то время как ионный сигнал  $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$  остается в пределах статистической погрешности практически неизменным (расчетная величина

долевого вклада  $q$  в ионный сигнал для изотопов  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$  составляет  $q = (0.88, 1, 1)$ ). С учетом ошибки измерений оценочное значение селективности диссоциации димеров  $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_6$  по отношению к димерам  $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_6$  составляет  $\alpha \geq 20-25$ .

В заключение этого раздела укажем на факторы, определяющие изотопическую селективность при предотвращении кластеризации и диссоциации кластеров. Для обеспечения эффективного возбуждения молекул, содержащих целевые изотопы, прежде всего необходима высокая оптическая селективность. Если исходить из данных о ширине и форме спектров ИК поглощения изотопомеров SF<sub>6</sub> при низкой (около 50 K) температуре [33] и небольшой (около 60 MHz) ширине спектра излучения CO<sub>2</sub>-лазера (можно утверждать, что оптическая селективность возбуждения молекул  $^{32}\text{SF}_6$  относительно молекул  $^{34}\text{SF}_6$  на частоте 947.74 cm<sup>-1</sup> (на линии 10P(16) лазера) составляет  $\alpha_{\text{exc}}(^{32}\text{S}/^{34}\text{S}) > 10^2$ .

Полученные нами селективности процесса подавления кластеризации молекул значительно меньше указанной величины. Причинами уменьшения селективности, по нашему мнению, являются следующие факторы. Во-первых, из-за высокой концентрации молекул в зоне возбуждения может происходить эффективный колебательно-колебательный обмен энергией между молекулами  $^{32}\text{SF}_6$  и  $^{34}\text{SF}_6$ . Вероятно, это основной фактор потери селективности в процессе управления кластеризацией молекул. Во-вторых, в зоне возбуждения молекул вблизи выхода из сопла струя еще не является достаточно холодной, и поэтому температура частиц может быть значительно выше 50 K и, следовательно, оптическая селективность возбуждения частиц будет меньше указанной выше величины. Кроме того, из-за довольно большого размера лазерного пятна в наших экспериментах ( $\approx 0.5$  mm в диаметре) область облучения частиц превышает область локализации максимальной селективности возбуждения молекул как в плане их концентрации, так и температуры. В быстро расширяющейся в пространстве и во времени струе эти параметры сильно изменяются даже в пределах самой области облучения.

Перечисленные выше факторы не должны оказывать влияния на процесс селективной диссоциации кластеров ввиду воздействия на значительно более однородную среду с установившейся концентрацией частиц и температурой. С этой точки зрения процесс селективной диссоциации кластеров имеет преимущество перед процессом подавления кластеризации. Однако более широкие спектры поглощения кластеров (из-за имеющегося распределения кластеров по размерам) по сравнению с мономерами в холодной молекулярной струе могут понижать оптическую селективность, особенно в случае небольших изотопических сдвигов в возбуждаемом лазером колебании.

### 3. Заключение

Исследованы процессы изотопно-селективного подавления кластеризации молекул SF<sub>6</sub> с атомами Ar при газодинамическом расширении смеси SF<sub>6</sub>-Ar и диссоциации ван-дер-ваальсовых кластеров (SF<sub>6</sub>)<sub>m</sub>Ar<sub>n</sub> под действием резонансного ИК излучения CO<sub>2</sub>-лазера.

Установлено, что оба этих процесса позволяют достичь высоких значений селективности по изотопам серы <sup>32</sup>S и <sup>34</sup>S. Так, в случае селективного предотвращения кластеризации молекул SF<sub>6</sub> с атомами аргона при использовании смеси SF<sub>6</sub>/Ar = 1/200 были получены значения селективности  $\alpha \geq 25-30$ . При селективной диссоциации димеров (SF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> в аналогичных условиях истечения смеси были получены несколько меньшие значения селективности:  $\alpha \geq 20-25$  для димеров <sup>32</sup>SF<sub>6</sub><sup>32</sup>SF<sub>6</sub> по отношению к димерам <sup>34</sup>SF<sub>6</sub><sup>32</sup>SF<sub>6</sub>.

Детальный анализ процесса конденсации молекул при газодинамическом расширении из сопла позволяет выявить определенные преимущества и недостатки, присущие исследуемым процессам применительно к возможности их использования в качестве основы технологии разделения изотопов, а также сопоставить их между собой. При предотвращении кластеризации резонансное ИК излучение воздействует на область пучка, содержащую холодные молекулы, что потенциально обеспечивает высокую оптическую селективность возбуждения. В то же время пространственный размер области, в которой реализуются оптимальные условия возбуждения молекул, достаточно мал, в результате чего в наших экспериментах область облучения частиц ( $\approx 0.5$  мм в диаметре) превышала область локализации максимальной селективности, что являлось одной из причин ее понижения. К достоинствам процесса селективной диссоциации в свете сказанного выше относится возможность облучения частиц в гораздо более широкой области пространства без заметного ущерба для оптической селективности возбуждения кластеризованных молекул. Вместе с тем здесь следует учитывать возможность уширения спектра поглощения из-за наличия кластеров разного размера и тем самым возможного уменьшения селективности.

В заключение следует отметить, что представленные выше результаты только демонстрируют потенциальную возможность использования рассмотренных процессов для реализации низкоэнергетической технологии лазерного разделения изотопов. Фактически они дают возможность оценить такие параметры элементарного акта разделения, как его селективность и эффективность/производительность. Для разработки технологии необходимо решить целый ряд проблем. В частности, необходимо обеспечить возможность эффективного использования „дорогого“ лазерного излучения. Эта задача может быть решена, в том числе правильным выбором геометрии сопла (профиль, щелевая конструкция и т.д.). Другая задача связана с необходимостью физического

отделения целевого изотопа от основного потока вещества. Здесь также есть ряд возможностей для реализации такого отделения [34]. Все это позволяет рассчитывать, что при достаточных усилиях имеется реальная возможность разработки новой технологии лазерного разделения на основе рассмотренных процессов или их комбинации.

### Список литературы

- [1] Макаров Г.Н. // УФН. 2015. Т. 185. С. 717.
- [2] Eerkens J.W. // Nucl. Sci. Eng. 2005. V. 150. P. 1.
- [3] Eerkens J.W. // Laser and Particle Beams. 2005. V. 23(2). P. 225.
- [4] Макаров Г.Н., Петин А.Н. // ЖЭТФ. 2006. Т. 130. С. 804.
- [5] Макаров Г.Н. // УФН. 2006. Т. 176. С. 1155.
- [6] Kim J., Eerkens J.W., Miller W.H. // Nucl. Sci. Eng. 2007. V. 156. P. 219.
- [7] Kim J. et al. // Transactions of the Korean Nuclear Society. Spring Meeting. Jeju, Korea, 2009.
- [8] Eerkens J.W., Kim J. // AIChE J. 2010. V. 56(9). P. 2331.
- [9] Макаров Г.Н., Петин А.Н. // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 93. С. 123.
- [10] Lyakhov K.A., Lee H.J. // Appl. Phys. B. 2013. V. 111. P. 261.
- [11] Макаров Г.Н., Петин А.Н. // ЖЭТФ. 2014. Т. 146. С. 455.
- [12] Lyakhov K.A., Lee H.J. // J. Laser Appl. 2015. V. 27. 022008.
- [13] Lyakhov K.A., Lee H.J., Pechen A.N. // Separation and Purification Technology. 2017. V. 176. P. 402.
- [14] Bagratashvili V.N. et al. Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry. Chur: Harwood Acad. Publ., 1985.
- [15] Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules. Topics in Current Physics. V. 35 / Ed. by Cantrell C.D. Berlin: Springer-Verlag, 1986.
- [16] Lyman J.L. // Laser Spectroscopy and its Applications. Optical Engineering, V. 11 / Ed. by Radziemski L.J., Solarz R.W., Raisner J.A. NY: Marcel Dekker, 1987. P. 417.
- [17] Макаров Г.Н. // УФН. 2005. Т. 175. С. 41.
- [18] Баранов В.Ю. и др. // Сборник докладов 2-й Всероссийской науч. конф. „Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул“ / Под ред. Баранова В.Ю., Колесникова Ю.А. М.: ЦНИИатоминформ, 1997. С. 21.
- [19] Летохов В.С., Рябов Е.А. // Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. Баранова В.Ю. М., 2000. С. 329.
- [20] Баранов В.Ю., Дядькин А.П. // Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. Баранова В.Ю. М., 2000. С. 343.
- [21] Letokhov V.S., Ryabov E.A. // The Optics Encyclopedia. Basic Foundations and Practical Applications. V. 2 (G-L) / Ed. by Brown Th.G., Kreath K., Kogelnik H., Kriss M.A., Schmith J., Weber M.J. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004. P. 1015–1028.
- [22] Zellweger J.-M., Philippoz J.M., Melinon P., Monot R., van den Bergh H. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 522.
- [23] Апатин В.М., Макаров Г.Н., Огурок Н.-Д.Д., Петин А.Н., Рябов Е.А. // ЖЭТФ. 2018. Т. 154. С. 287.
- [24] Макаров Г.Н., Огурок Н.-Д.Д., Петин А.Н. // КЭ. 2018. Т. 48. № 7. С. 667.
- [25] Апатин В.М., Лохман В.Н., Макаров Г.Н., Огурок Н.-Д.Д., Рябов Е.А. // ЖЭТФ. 2017. Т. 152. С. 627.

- [26] *Апатын В.М., Лохман В.Н., Макаров Г.Н., Огурок Н.-Д.Д., Рябов Е.А.* // КЭ. 2018. Т. 48. № 2. С. 157.
- [27] *McDowell R.S., Krohn B.J., Flicker H., Vasquez M.C.* // Spectrochim. Acta. A. 1986. V. 42. P. 351.
- [28] *Geraedts J., Setiadi S., Stolte S., Reuss J.* // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 78. P. 277.
- [29] *Geraedts J., Stolte S., Reuss J.* // Z. Phys. A. 1982. V. 304. P. 167.
- [30] *Geraedts J., Waayer M., Stolte S., Reuss J.* // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1982. V. 73. P. 375.
- [31] *Melinon P., Monot R., Zellweger J.-M., van den Bergh H.* // Chem. Phys. 1984. V. 84. P. 345.
- [32] *Baldacchini G., Marchetti S., Montelatici V.* // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 91. P. 80.
- [33] *Jensen R.J., Marinuzzi J.G., Robinson C.P., Rockwood S.D.* // Laser Focus. 1976. V. 12. P. 51.
- [34] *Philippoz J.M., Calpini B., Monot R., van den Bergh H.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 281.