

УПРАВЛЕНИЕ ИК-ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ КЛАСТЕРИЗАЦИЕЙ МОЛЕКУЛ CF_3Br ПРИ ГАЗОДИНАМИЧЕСКОМ РАСШИРЕНИИ СМЕСИ $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$: СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПО ИЗОТОПАМ БРОМА

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

*Институт спектроскопии Российской академии наук
108840, Троицк, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 27 февраля 2018 г.

Изучен процесс управления кластеризацией молекул CF_3Br при газодинамическом расширении смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ на выходе из сопла с помощью инфракрасного (ИК) лазерного излучения. Основное внимание уделено исследованию возможности реализации селективного относительно изотопов брома подавления кластеризации молекул CF_3Br в результате их резонансного колебательного возбуждения в зоне газодинамического расширения вблизи сопла. В экспериментах использовался непрерывный CO_2 -лазер для возбуждения молекул и кластеров в пучке и квадрупольный масс-спектрометр для их детектирования. Описаны экспериментальная установка и метод исследования. Получены зависимости эффективности подавления кластеризации молекул от параметров возбуждающего лазерного излучения, параметров газа над соплом (состава и давления), а также от расстояния до зоны облучения молекул от «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. В случае использования смесей $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ при соотношении давлений $p(\text{CF}_3\text{Br}) : p(\text{Ar}) = 1 : 10$ и $1 : 30$ получены коэффициенты обогащения кластерного пучка изотопами брома соответственно $K_{\text{enr}}(^{81}\text{Br}) \approx 1.18 \pm 0.09$ и $K_{\text{enr}}(^{81}\text{Br}) \approx 1.12 \pm 0.07$ в условиях облучения струи на линии $9R(30)$ лазера (1084.635 см^{-1}). При этом в случае использования смеси с соотношением давлений $p(\text{CF}_3\text{Br}) : p(\text{Ar}) = 1 : 10$ достигнута селективность процесса подавления кластеризации $\alpha \approx 1.18$. Полученные результаты дают основание полагать, что указанным методом можно селективно управлять кластеризацией молекул, содержащих изотопы тяжелых элементов, которые имеют небольшой изотопический сдвиг в спектрах ИК-поглощения (например, WF_6 , OsO_4 , UF_6).

DOI: 10.1134/S0044451018080072

1. ВВЕДЕНИЕ

Изотопы химических элементов широко используются в научных исследованиях и практических приложениях [1]. Вместе с тем процесс разделения изотопов на основе «традиционных» методов является весьма трудоемким и энергозатратным (см. [1]). Поэтому совершенствование технологии разделения изотопов, разработка новых методов разделения являются важной и актуальной задачей. Один из перспективных путей решения этой задачи основан на развитии лазерных методов разделения изотопов (ЛРИ). В течение 1970–1990-х годов было разработано несколько методов ЛРИ, кон-

курирующих с традиционными методами разделения. Среди наиболее развитых методов следует отметить подходы, основанные на селективной ионизации атомов (AVLIS — Atomic Vapor Laser Isotope Separation) либо селективной диссоциации молекул (MLIS — Molecular Laser Isotope Separation). Молекулярный подход на основе эффекта изотопически-селективной многофотонной диссоциации молекул лазерным ИК-излучением (ИК МФД) [2, 3], по нашему мнению, является наиболее эффективным и технологичным. На основе этого метода в России (в г. Калининграде) в недавнем прошлом было открыто и успешно функционировало производство по разделению изотопов углерода [4–6].

Вместе с тем основной интерес к лазерному разделению изотопов был связан с исследованием воз-

* E-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

возможности разработки эффективных и конкурентоспособных лазерных методов разделения изотопов урана для атомной энергетики. Начиная с 1970-х годов 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 на основе как метода AVLIS, так и молекулярного подхода MLIS. Обзор полученных результатов можно найти в работах [7,8] соответственно, а также в работе [9]. Однако по целому ряду причин в конце 1990-х годов большинство проектов по лазерному разделению изотопов урана в рамках этих подходов было закрыто.

Одним из важных факторов, определяющих эффективность метода ИК МФД молекул [4–6, 10–12] для разделения изотопов, 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 около 3.1 эВ в расчете на одну молекулу. Поэтому одним из путей дальнейшего развития молекулярного подхода в ЛРИ является использование низкоэнергетических физико-химических процессов, энергия активации которых не превышает 0.3–0.5 эВ [13–16]. В последнее время низкоэнергетические процессы в контексте лазерного разделения изотопов довольно интенсивно исследуются [13–18]. Во многом это связано с тем, что в настоящее время в США разрабатывается технология разделения изотопов урана SILEX (Separation of Isotopes by Laser Excitation) [19–22]. Хотя принципы этой технологии не раскрываются, однако с большой вероятностью можно полагать, что в ее основе лежат низкоэнергетические процессы [23]. Технология SILEX, по утверждениям разработчиков, применима также для разделения изотопов других элементов (кремния, бора, серы, углерода, кислорода и др.) [13, 19, 21].

В связи со сказанным выше актуальны и востребованы исследования, направленные на разработку низкоэнергетических методов лазерного разделения изотопов (НЭМЛРИ) [13–18], в том числе тяжелых элементов. В случае НЭМЛРИ энергия активации не должна превышать 0.5–1 эВ. 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 [13]. В работах [24–28] была показана возможность разделения изотопов серы с использованием мето-

дов селективного подавления кластеризации молекул SF_6 и диссоциации кластеров этих молекул в газодинамических струях излучением непрерывного CO_2 -лазера (см. также обзор [13] и ссылки в нем). В работе [28] сообщено также, что аналогичные эксперименты проводились и с молекулой CF_3Br , но никакие экспериментальные результаты не приведены.

Применительно к разделению изотопов в работе [29] 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 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 нашей недавней работе [30] исследовались условия формирования кластеров $(CF_3Br)_n$ (n — число молекул в кластере) при газодинамическом расширении газа в импульсной струе и показана возможность селективного управления процессом кластеризации этих молекул с помощью ИК-лазера. Вместе с тем использование в работе [30] для детектирования молекулярно-кластерного пучка времяпролетного масс-спектрометра с лазерной ультрафиолетовой (УФ) ионизацией частиц не позволило зарегистрировать ионные пики больших кластерных фрагментов $(CF_3Br)_2^+$, $(CF_3Br)_3^+$ исходных кластеров $(CF_3Br)_n$. Измерения селективности проводились по осколочным ионам Br_2^+ , что существенно ограничивало точность определения этого параметра.

В данной работе для детектирования частиц использовался квадрупольный масс-спектрометр, что 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 с помощью ИК-лазера.

Молекула CF_3Br была выбрана для исследования в связи с тем, что она характеризуется очень малым изотопическим сдвигом ($\approx 0.248 \text{ см}^{-1}$ [31]) для изотопомеров $CF_3^{79}Br$ и $CF_3^{81}Br$ в спектре возбуждаемого лазерным излучением колебания ν_1 ($\approx 1085 \text{ см}^{-1}$ [31]). Поэтому результаты, полученные при исследовании молекулы CF_3Br , представляют особый интерес в контексте выяснения возможности применения рассматриваемого метода для разделения изотопов в молекулах, имеющих неболь-

шой 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 в спектре колебания ν_3 ($\approx 627 \text{ см}^{-1}$ [8]) также мал и составляет около 0.6 см^{-1} [8].

Молекула CF_3Br была выбрана также потому, что по многим своим физическим и химическим свойствам и по типу симметрии она схожа с молекулой CF_3I . Молекула CF_3I и ее кластеры $(\text{CF}_3\text{I})_n$ хорошо изучены в контексте ИК многофотонного возбуждения молекул [32, 33] и фрагментации кластеров лазерным ИК- и УФ-излучением [34–40]. Аналогично, молекулы CF_3Br тоже хорошо возбуждаются излучением CO_2 -лазера [41, 42] и легко формируют кластеры [30]. Кластеры $(\text{CF}_3\text{Br})_n$ также можно детектировать по молекулярным ионам Br_2^+ и продуктам распада молекулярных ионов — атомарным ионам Br^+ [30]. Кроме того, как показано в настоящей работе, кластеры $(\text{CF}_3\text{Br})_n$ можно детектировать и по ионам более крупных кластерных фрагментов (см. разд. 3).

Еще одним основанием для выбора молекул CF_3Br в качестве объекта для исследования является то, что природное содержание ^{79}Br и ^{81}Br составляет 50.56 % и 49.44 % соответственно. Это значительно облегчает масс-спектрометрическое измерение изотопного соотношения для атомов брома, являющихся продуктами диссоциации молекул и кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_n$, поскольку в масс-спектре оба изотомера имеют ионные сигналы Br^+ и Br_2^+ примерно одинаковой величины.

Основной целью данной работы является подробное исследование процесса селективного по изотопам брома управления кластеризацией молекул CF_3Br лазерным ИК-излучением; определение условий, при которых резонансное колебательное возбуждение молекул существенно влияет на процесс зарождения кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_n$ и/или их рост при газодинамическом расширении CF_3Br в смеси с аргоном; нахождение оптимальных условий, при которых достигаются максимальные эффекты изотопно-селективного подавления кластеризации молекул и диссоциации небольших кластеров.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОД

2.1. Экспериментальная установка

Экспериментальная установка и метод исследования подробно описаны в недавних работах [29, 30]. Здесь мы кратко отметим основные моменты. Установка (рис. 1) включает высоковакуумную каме-

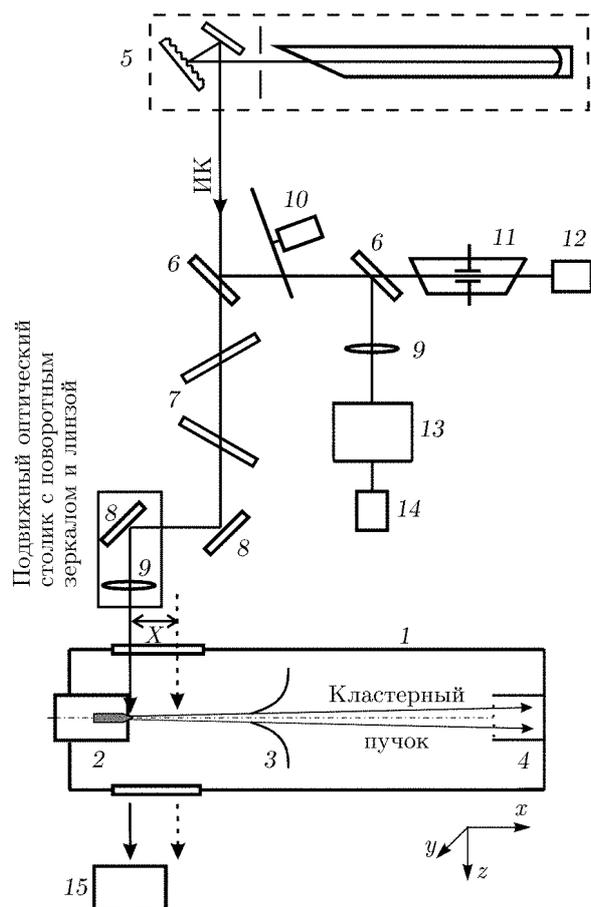


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — вакуумная камера, 2 — импульсное сопло, 3 — скиммер, 4 — квадрупольный масс-спектрометр, 5 — непрерывный CO_2 -лазер, 6 — пластина делительная, 7 — ослабители, 8 — плоское зеркало, 9 — линза, 10 — модулятор механический, 11 — оптико-акустический приемник, 12 — приемник излучения, 13 — монохроматор, 14 — приемник излучения, 15 — измеритель мощности (подвижный)

ру с импульсным источником молекулярно-кластерного пучка, квадрупольный масс-спектрометр типа КМС-01/250 (изготовлен и усовершенствован в компании «Шибболет» в Рязани). Верхний предел диапазона регистрируемых массовых чисел масс-спектрометра составлял $m/z = 300$ а.е.м. В качестве регистратора ионов использовался вторичный электронный умножитель ВЭУ-6. Камеры источника молекулярного пучка и квадрупольного масс-спектрометра откачивались соответственно до давления $\leq 10^{-5}$ Торр и $\approx 10^{-7}$ Торр турбомолекулярными насосами. Управление масс-спектрометром проводилось с помощью персонального компьютера. Для возбуждения молекул и кластеров в струе использовался перестраиваемый по частоте CO_2 -лазер непрерывного действия. В установку входят так-

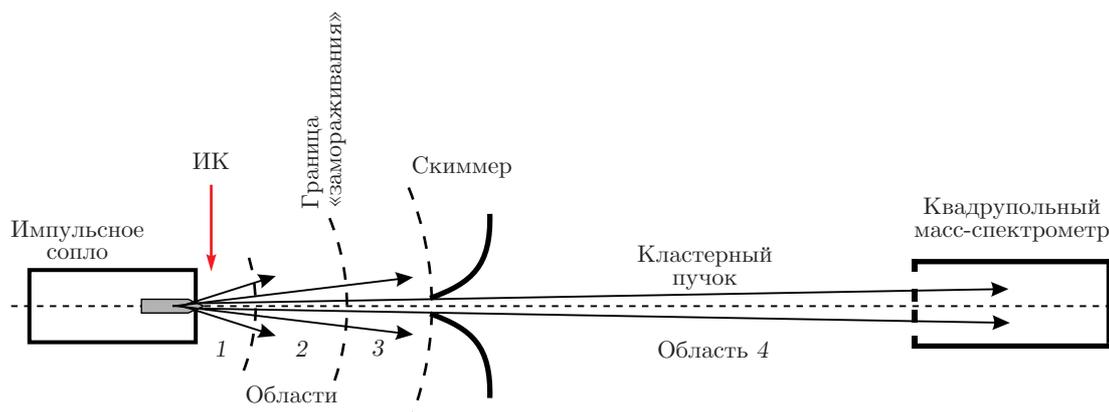


Рис. 2. Формирование кластерного пучка в условиях импульсной струи

же 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. работу [29]) импульсное сопло типа «General Valve» с диаметром выходного отверстия 0.22 мм. Частота повторения импульсов сопла составляла 1 Гц. Длительность импульса открывания сопла в зависимости от давления и состава газа над соплом была от 400 до 600 мкс (на полувысоте). Давление газа над соплом изменялось в диапазоне $p_0 = 1.5\text{--}3$ атм. С помощью скиммера (типа «Beam Dynamics», 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. Сформированный таким способом пучок попадал в ионизационную камеру квадрупольного масс-спектрометра. Расстояние от сопла до камеры масс-спектрометра составляло 250 мм.

Используемый для управления кластеризацией молекул непрерывный CO_2 -лазер имел полуконфокальный резонатор. Мощность лазера составляла до 7 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 NaCl (рис. 1). Диаметр пятна ИК-излучения в фокусе линзы составлял приблизительно 0.5 мм. 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 5 Вт. Прошедшее через камеру ИК-излучение регистрировалось измерителем мощности. CO_2 -лазер излучал в $9R$ -ветви (в области 9.2 мкм). Как было показано в работе [30], максимальное значение селективности в процессе подавления кластеризации молекул можно наблюдать при облучении частиц на линии $9R(30)$ лазера (на частоте 1084.365 см^{-1}). Поэтому в данной работе облучение частиц струи проводилось именно на этой линии. Контроль настройки CO_2 -лазера на линию $9R(30)$ осуществлялся с помощью монохроматора-спектрографа MS 2004 (изготовлен в компании SOL instruments, г. Минск) и оптико-акустического приемника, наполненного аммиаком. Линии ИК-поглощения аммиака служили реперами при настройке частоты CO_2 -лазера.

2.2. Метод

Идея лазерного управления процессом образования кластеров в пучке состоит в предварительном, до начала процесса кластеризации, колебательном возбуждении молекул, в том числе заданного сорта, 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. 2) можно осуществить диссоциацию малых кластеров — димеров, что также можно использовать для управления процессом кластеризации молекул [29, 30]. В этом случае требуется обеспечить (например, выбо-

ром 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 [29, 30] несколько стадий, протекающих в разных областях струи (см. рис. 2):

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 — столкновительная область, где продолжается процесс газодинамического охлаждения 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 масс-спектрометром, где имеет место свободный пролет частиц пучка.

Для исследования влияния резонансного ИК-возбуждения молекул струи на формирование кластерного пучка на различных этапах кластеризации необходимо проводить облучение частиц 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 [29, 30].

В области 1 за счет ИК-возбуждения молекул можно реализовать локальное увеличение температуры, 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 возбуждаемых молекул.

При облучении частиц лазерным ИК-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 газаносителя), а также некоторого дальнейшего изме-

нения 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 в соответствующем уменьшении сигнала кластерной составляющей пучка.

Таким образом, возбуждение частиц струи резонансным лазерным ИК-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 [29, 30].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [30] было показано, что в случае использования газа CF_3Br с газом-носителем аргоном при соотношении давлений $p(\text{CF}_3\text{Br}) : p(\text{Ar}) = 1 : N$, где $N \geq 3$, и суммарном давлении газа над соплом $p_{\Sigma} \geq 2$ атм происходит эффективное формирование кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_n$ в струе, и в ней практически отсутствуют свободные (некластеризованные) молекулы CF_3Br . С учетом этого в данной работе исследования проводились со смесями газов при соотношениях давлений $p(\text{CF}_3\text{Br}) : p(\text{Ar}) = 1 : N$, где $N = 10, 30, 100, 200$. В экспериментах измерялись и анализировались ионные сигналы кластерных фрагментов Br_2^+ ($m/z = 158, 160, 162$ а. е. м.), CF_3Br_2^+ ($m/z = 227, 229, 231$ а. е. м.) и $(\text{CF}_3\text{Br})_2^+$ ($m/z = 296, 298, 300$ а. е. м.) как без облучения струи, так и при ее облучении ИК-лазером. Из этих измерений определялись коэффициенты обогащения (или обеднения) в кластерном пучке выбранными изотопами брома, а также степени истощения (обеднения) пучка кластерами в результате облучения струи лазером.

Типичные масс-спектры молекулярных (кластерных) пучков, полученных с газом CF_3Br без носителя, когда в пучке нет кластеров, а также с газом-носителем аргоном, когда пучок в основном состоит из кластеров, приведены на рис. 3. Видно, что в случае использования CF_3Br без носителя при давлениях газа над соплом $p_0 \leq 4$ атм кластеры в пучке практически не формируются (в масс-спектре нет характерных для кластеров $(\text{CF}_3\text{Br})_n$ ионных пиков Br_2^+ , а также других ионных пиков больших кластерных фрагментов). В случае использования CF_3Br с газом-носителем аргоном в масс-спектре наблюдаются пики молекулярного иона Br_2^+ , ионные пики кластерных фрагментов CF_3Br_2^+ , димеров

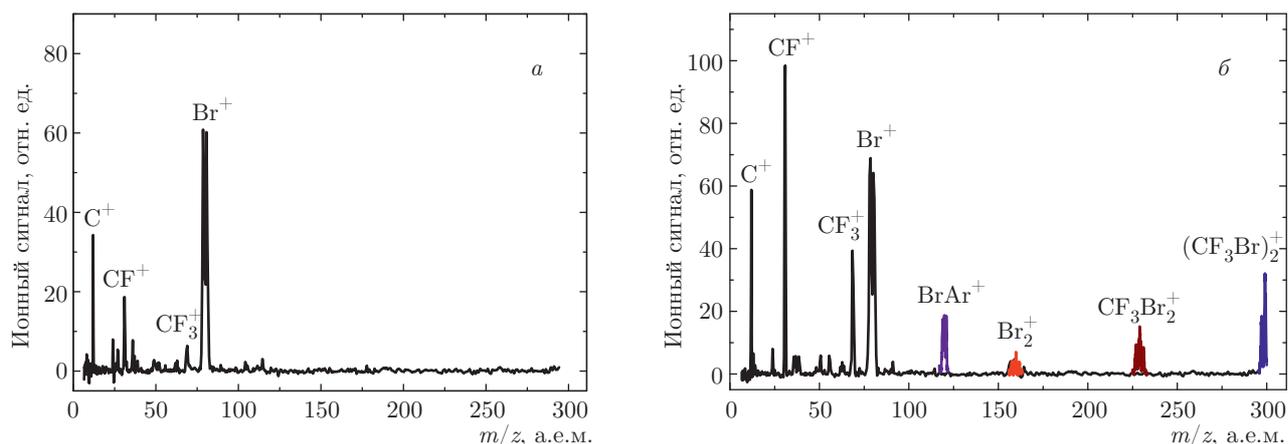


Рис. 3. а) Ионный масс-спектр молекул CF_3Br без газа-носителя. Давление газа над соплом $p_0 = 4$ атм. б) Ионный масс-спектр смеси газов $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ при соотношении давлений $p(\text{CF}_3\text{Br}) : p(\text{Ar}) = 1 : 30$ и $1 : 100$ (в области $m/z = 119-121$). Суммарное давление газа над соплом $p_\Sigma = 1.5$ атм

$(\text{CF}_3\text{Br})_2^+$, а также ионные пики кластеров аргона и смешанных кластеров: Ar_2^+ , Ar_3^+ и BrAr^+ . Отметим, что при использовании CF_3Br без носителя ионные сигналы фрагментов CF_3^+ , CF^+ и C^+ в масс-спектре значительно меньше ионных сигналов Br^+ (рис. 3а). В то же время при использовании газа CF_3Br с аргоном (когда вероятность кластеризации молекул из-за более сильного охлаждения газа велика) ионные пики фрагментов CF_3^+ , CF^+ и C^+ сопоставимы с пиками атомарного брома Br^+ (рис. 3б). Это подтверждает тот факт, что при расширении CF_3Br с газом-носителем аргоном имеет место кластеризация молекул [30]. На основе измерений интегральных величин сигналов указанных выше кластерных ионов без облучения и при облучении струи лазером нами были получены величины коэффициентов обогащения (обеднения) в пучках изотопами брома, а также степени истощения (обеднения) пучков кластерами.

Влияние воздействия ИК-излучения на молекулярный кластерный пучок показано на рис. 4 в случае использования смесей $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ при соотношении давлений $p(\text{CF}_3\text{Br}) : p(\text{Ar}) = 1 : 10$ и $1 : 30$. Полное давление газа над соплом в обоих случаях составляло $p_\Sigma = 1.5$ атм. Выходящие из сопла частицы струи облучались сфокусированным излучением непрерывного CO_2 -лазера на частоте 1084.635 см^{-1} (линия $9R(30)$) на различных расстояниях X от среза сопла. Указанная частота генерации лазера близка к частотам колебаний ν_1 молекул $\text{CF}_3\text{Br}^{79}$ (1084.77 см^{-1}) и молекул $\text{CF}_3\text{Br}^{81}$ (1084.52 см^{-1}) [31]. Она находится между Q -ветвями спектров ИК-поглощения указанных молекул и

при низких температурах газа в струе, когда Q -ветви хорошо разрешены, попадает в длинноволновый край Q -ветви молекул $\text{CF}_3\text{Br}^{79}$ (отстройка примерно 0.134 см^{-1}) [31]. Для каждого конкретного положения точки X , в которой облучались частицы струи, прописывались масс-спектры ионных сигналов $^{79}\text{Br}_2^+$, $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$ и $^{81}\text{Br}_2^+$, а также масс-спектры других указанных выше ионных кластерных фрагментов без облучения струи и при ее облучении.

Величина $S(X)/S_0$ на рис. 4 отражает изменение числа атомов брома ^{79}Br в кластерном пучке (нормированное на начальное значение параметра $S(X)$ в необлученном пучке — S_0) в результате облучения струи лазером в зависимости от расстояния X зоны облучения от среза сопла. Величина $S(X)/S_0$ представляет собой, по сути, коэффициент обеднения кластерного пучка изотопом ^{79}Br . Заметим, что в случае неселективного подавления кластеризации молекул CF_3Br такая же величина $S(X)/S_0$ наблюдалась нами и для атомов ^{81}Br . В случае рис. 4а измерения проводились по кластерному ионному сигналу Br_2^+ ($m/z = 158, 160, 162$ а.е.м.), а в случае рис. 4б — по ионному сигналу димера $(\text{CF}_3\text{Br})_2^+$ ($m/z = 296, 298, 300$ а.е.м.). Величина $S(X)/S_0$ определялась с учетом биномиального распределения изотопов брома в указанных кластерных фрагментах с использованием соотношения

$$\frac{S(X)}{S_0} = \frac{(2I_{158} + I_{160})(\text{laser on})}{(2I_{158} + I_{160})(\text{laser off})}, \quad (1)$$

где I_{158} и I_{160} — интенсивности ионных сигналов соответственно $^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}^+$ и $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$.

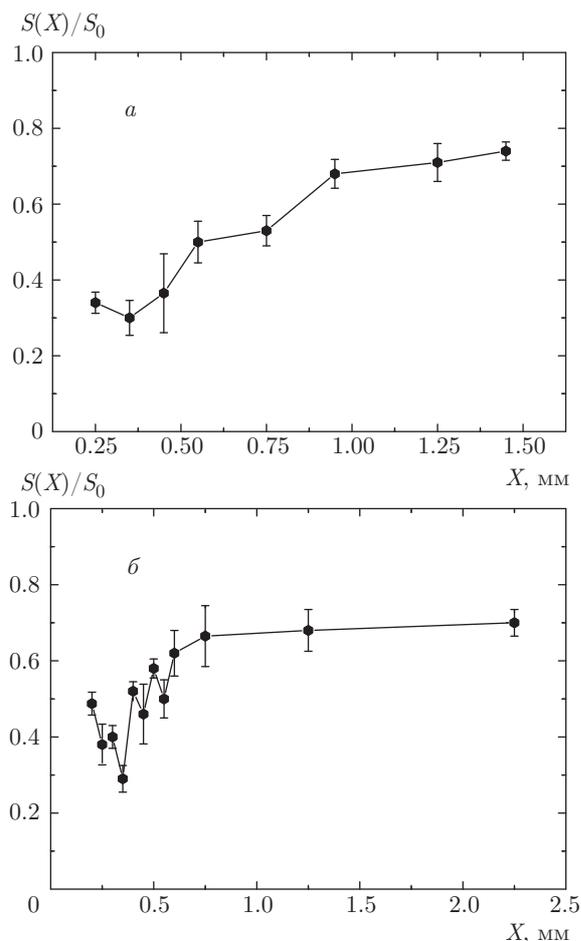


Рис. 4. Зависимости нормированных ионных сигналов Br_2^+ (а) и $(\text{CF}_3\text{Br})_2^+$ (б) от расстояния до зоны облучения струи от «среза» сопла в случае облучения смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ при соотношении давлений $p(\text{CF}_3\text{Br}) : p(\text{Ar}) = 1 : 10$ (а) и $p(\text{CF}_3\text{Br}) : p(\text{Ar}) = 1 : 30$ (б). Суммарное давление газа над соплом $p_{\Sigma} = 1.5$ атм в обоих случаях. Мощности излучения CO_2 -лазера 5 Вт (а) и 5.1 Вт (б)

При облучении струи сразу на выходе из сопла в точке $X = 0$ (при этом лазерный пучок касается сопла), где молекулы еще не охладели и их концентрация велика и, следовательно, имеет место большое число столкновений, хотя излучение CO_2 -лазера, 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 газа-носителя сильно нагреваются. При этом процесс формирования кластеров значительно подавляется. Ионные пики кластерных фрагментов $^{79}\text{Br}_2^+$, $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$ и $^{81}\text{Br}_2^+$ в масс-спектре пучка сильно уменьшаются (рис. 4).

По мере удаления области облучения струи от сопла на расстояния $0.25 \text{ мм} \leq X \leq 0.75 \text{ мм}$, где происходит охлаждение молекул и формирование кластеров, возможно селективное подавление кластеризации, поскольку концентрация молекул в этом случае мала. Избирательность ИК-излучения на линии $9R(30)$ к изотопомерам CF_3Br , которые содержатся в образовавшихся кластерах, практически отсутствует из-за наложения спектров ИК-поглощения изотопомеров $\text{CF}_3\text{Br}^{79}$ и $\text{CF}_3\text{Br}^{81}$, находящихся в кластерной «упаковке», и большой ширины спектра ИК-поглощения кластеров [43]. Таким образом, в этой зоне происходит подавление кластеризации молекул, в том числе селективное, и диссоциация небольших (зародышевых кластеров) [13, 29, 30]. При облучении струи лазером на расстояниях $X \geq 1.0 \text{ мм}$ происходит неселективная диссоциация образовавшихся кластеров [29, 30]. Из-за небольшой мощности лазера вероятность диссоциации (фрагментации) кластеров невелика. В результате амплитуды ионных пиков $^{79}\text{Br}_2^+$, $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$ и $^{81}\text{Br}_2^+$ при облучении струи уменьшаются (по сравнению с амплитудами в необлученной струе) не слишком сильно — примерно на 25–30 % (см. рис. 4). 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 во времени процесса охлаждения молекул CF_3Br при газодинамическом расширении в результате более сильного разбавления в газе-носителе. При этом область, в которой возможно селективное управление кластеризацией молекул лазером, 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 зоны облучения от сопла, где происходит охлаждение молекул и где только начинают появляться кластеры. На рис. 4 этот диапазон расстояний оценивается как $X = 0.25\text{--}0.75 \text{ мм}$. Именно в этой области можно обнаружить селективное влияние ИК-излучения на образование кластеров и, как результат, более сильное уменьшение амплитуды ионного пика $^{79}\text{Br}_2^+$ по отношению к ионному пику $^{81}\text{Br}_2^+$.

На рис. 5 показаны масс-спектры кластерных фрагментов CF_3Br_2^+ ($m/z = 227, 229, 231$ а. е. м.) без облучения струи и при ее облучении CO_2 -лазером на линии $9R(30)$ (частота 1084.635 см^{-1}) при мощности излучения 5 Вт. Приведенные спектры представляют собой результат усреднения по десяти ска-

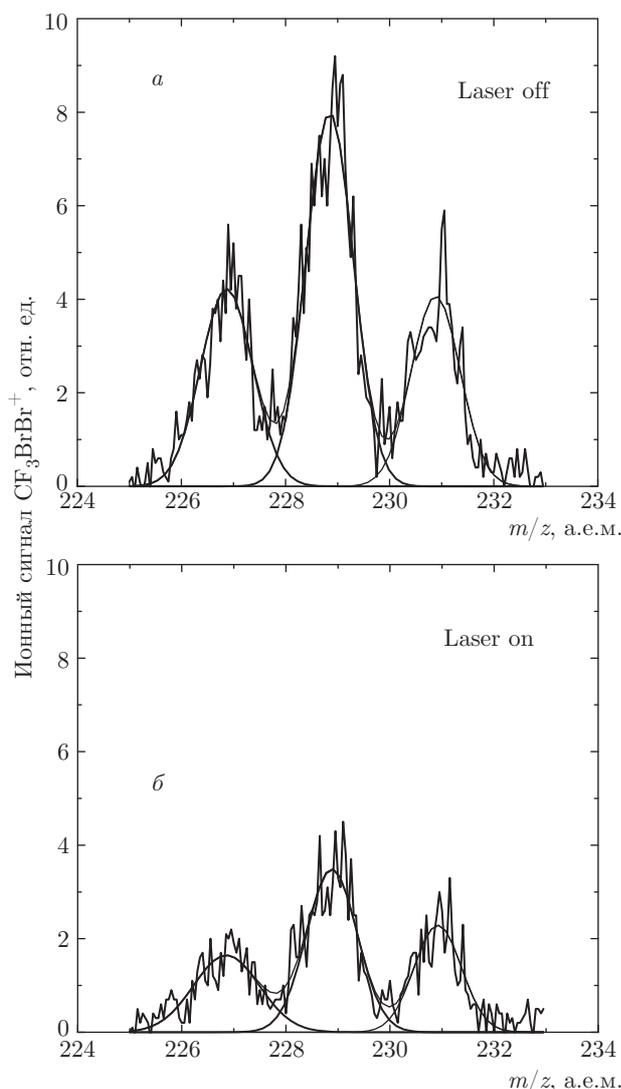


Рис. 5. Ионные сигналы CF_3Br_2^+ ($m/z = 227, 229, 231$) без облучения струи (а) и при облучении струи лазером при мощности 5 Вт (б). Облучалась смесь $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ при соотношении давлений $p(\text{CF}_3\text{Br}) : p(\text{Ar}) = 1 : 30$ и суммарном давлении газа над соплом 1.5 атм. Облучение струи проводилось на расстоянии $X = 0.35$ мм от сопла. Показана аппроксимация экспериментальных результатов гауссовыми кривыми

нированиям масс-спектров в указанном диапазоне массовых чисел с разрешением 0.05 а. е. м. Облучение струи проводилось на расстоянии $X = 0.35$ мм от сопла. Излучение лазера на этой линии сильнее поглощается молекулами $\text{CF}_3\text{Br}^{79}$. Видно, что при облучении струи кластерный ионный сигнал $\text{CF}_3^{79}\text{Br}_2^+$ ($m/z = 227$ а. е. м.) уменьшается значительно сильнее, чем ионный сигнал $\text{CF}_3^{81}\text{Br}_2^+$ ($m/z = 231$ а. е. м.). Это подтверждает процесс

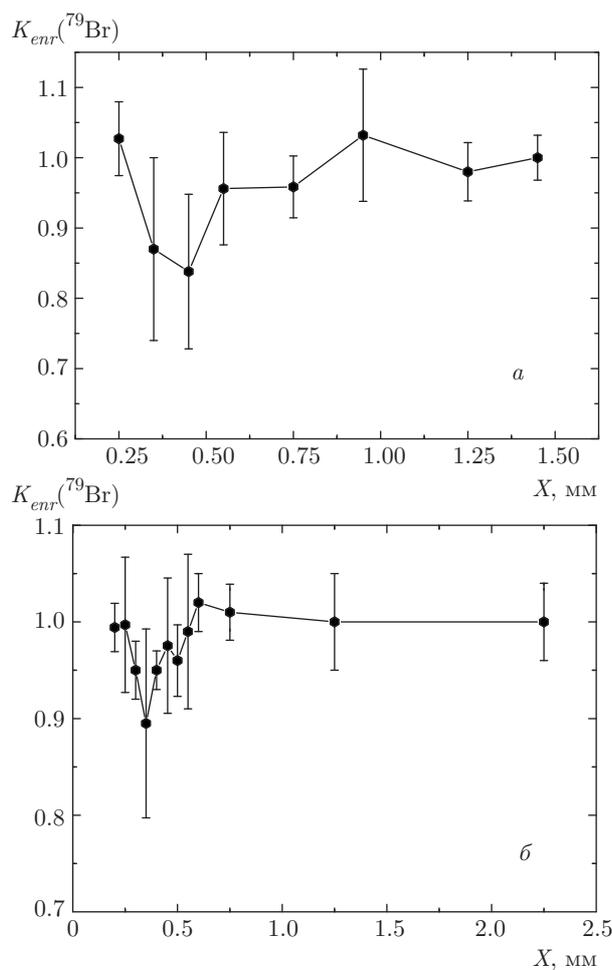


Рис. 6. Зависимости коэффициента обогащения $K_{enr}({}^{79}\text{Br})$ от расстояния до зоны облучения струи от среза сопла в случае облучения смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ при соотношении давлений $p(\text{CF}_3\text{Br}) : p(\text{Ar}) = 1 : 10$ (а), $1 : 30$ (б). Мощности излучения CO_2 -лазера 5 Вт (а) и 5.1 Вт (б). Суммарное давление газа над соплом $p_{\Sigma} = 1.5$ атм в обоих случаях

селективного подавления кластеризации молекул $\text{CF}_3\text{Br}^{79}$ при их резонансном возбуждении лазером на выходе из сопла. При этом в соответствии с биномиальным распределением в интенсивностях пиков, происходит также более сильное уменьшение ионного сигнала $\text{CF}_3^{79,81}\text{Br}_2^+$ ($m/z = 229$ а. е. м.) по сравнению с ионным сигналом $\text{CF}_3^{81}\text{Br}_2^+$.

На рис. 6 приведены результаты определения коэффициента обогащения $K_{enr}({}^{79}\text{Br})$ в случае использования смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ при соотношении давлений $p(\text{CF}_3\text{Br}) : p(\text{Ar}) = 1 : 10$ и $1 : 30$ и суммарном давлении газа над соплом 1.5 атм в обоих случаях. В случае рис. 6а данные получены при детектировании кластерных ионных сигналов молекулярного брома Br_2^+ ($m/z = 158, 160, 162$ а. е. м.), а в слу-

чае рис. 6б — ионных сигналов димера $(\text{CF}_3\text{Br})_2^+$ ($m/z = 296, 298, 300$ а. е. м.). Приведенные данные представляют собой результаты усреднения данных, полученных в серии из десяти измерений интенсивности масс-спектров. Облучение струи проводилось на линии $9R(30)$ лазера (частота 1084.635 см^{-1}). Коэффициент обогащения $K_{enr}(^{79}\text{Br})$ кластерного пучка изотопом ^{79}Br нами определялся как отношение концентраций изотопов брома, измеренных после облучения молекулярной струи излучением CO_2 -лазера, 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,

$$K_{enr}(^{79}\text{Br}) = \frac{\left(\frac{2I_{158} + I_{160}}{2I_{162} + I_{160}}\right) (\text{laser on})}{\left(\frac{2I_{158} + I_{160}}{2I_{162} + I_{160}}\right) (\text{laser off})}, \quad (2)$$

где I_{158} , I_{160} и I_{162} — интенсивности ионных сигналов соответственно $\text{CF}_3^{79}\text{Br}_2^+$, $\text{CF}_3^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$ и $\text{CF}_3^{81}\text{Br}_2^+$.

Для определения указанных в соотношении (2) ионных сигналов, а также других ионных сигналов экспериментально полученные нами ионные пики аппроксимировались гауссовыми кривыми (см. рис. 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 [10, 12], отражают относительное убывание соответственно молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ и $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$ из состава детектируемого кластерного пучка.

Поскольку в результате облучения струи лазером происходило селективное подавление кластеризации преимущественно молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$, коэффициент обогащения, определяемый согласно соотношению (2), 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 будет равен обратной величине $K_{enr}(^{79}\text{Br})$. Как видно на рис. 6а, оценочная величина коэффициента обогащения $K_{enr}(^{79}\text{Br}) \approx 0.84 \pm 0.07$ достигается в точке $X = 0.45$ мм. Селективность при этом составляет $\alpha \approx 1.18$. Аналогично для смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar} = 1/30$ оценочное значение для коэффициента обогащения

составляет $K_{enr}(^{79}\text{Br}) \approx 0.89 \pm 0.06$ ($\alpha \approx 1.12$). Оно достигается в точке $X = 0.35$ мм, а уже в точке $X = 0.5$ мм селективное влияние ИК-излучения на кластеризацию молекул почти не проявляется. Для смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar} = 1/10$ область управления кластеризацией молекул ИК-излучением шире, $\Delta X \approx 0.55$ мм.

Результаты по измерению коэффициентов обогащения и степеней обеднения пучка, полученные при измерении указанных выше кластерных ионных пиков в конкретных экспериментальных условиях, приведены в таблице. Максимальные коэффициенты обогащения $K_{enr}(^{81}\text{Br})$ в кластерном пучке атомами ^{81}Br наблюдались при использовании смесей $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar} = 1/10$ и $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar} = 1/30$ при детектировании кластерных ионных фрагментов Br_2^+ и $(\text{CF}_3\text{Br})_2^+$. Кластерные ионные сигналы при этом уменьшались по сравнению с сигналами в необлученном пучке примерно на 60 % и 45 % соответственно.

Отметим, что с увеличением степени разбавления молекулярного газа в газе-носителе следовало ожидать увеличения коэффициента обогащения из-за более сильного охлаждения газа и сужения спектров поглощения молекул, а также из-за уменьшения скорости обмена колебательной энергией между изотомерами $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ и $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$. Однако в данной работе такая закономерность 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 размера (≈ 0.5 мм) лазерного пятна (см. рис. 4), что, несомненно, приводит к уменьшению селективности процесса управления кластеризацией.

Нами была изучена также зависимость степени подавления кластеризации молекул CF_3Br от мощности излучения лазера. На рис. 7 показана зависимость амплитуды ионного сигнала $(^{79}\text{Br})_2^+$ от мощности излучения CO_2 -лазера в случае использования смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar} = 1/30$ при суммарном давлении газа над соплом 1.5 атм. Облучение струи проводилось на расстоянии $X = 0.35$ мм от сопла, где наблюдался максимальный коэффициент обогащения пучка атомами брома ^{81}Br . Эта зависимость отражает обеднение пучка кластерами $(\text{CF}_3^{79}\text{Br})_n$ (где $n \geq 2$) в результате облучения струи лазером. Из-за ограниченной мощности лазера эта зависимость получена в небольшом диапазоне. Тем не менее хорошо видно, что в исследованном диапа-

Таблица. Результаты по селективному подавлению кластеризации молекул CF_3Br при газодинамическом расширении смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ при различных условиях эксперимента. Облучение струи проводилось излучением CO_2 -лазера на линии $9R(30)$ (частота генерации 1084.365 см^{-1}). Суммарное давление газа над соплом 1.5 атм

$\frac{p_{\text{CF}_3\text{Br}}}{p_{\text{Ar}}}$	Мощность лазера, Ватт	Основной измеряемый ионный пик	Массовое число m/z , а. е. м.	Величина остаточного сигнала	Коэффициент обогащения, $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br})$	Длительность импульса сопла, мкс
1:10	5	Br_2^+	158	0.37 ± 0.11	0.84 ± 0.07	450
1:10	4.9	CF_3Br_2^+	227	0.38 ± 0.03	0.98 ± 0.03	450
1:30	5	CF_3Br_2^+	227	0.47 ± 0.02	0.95 ± 0.02	450
1:30	5.1	$(\text{CF}_3\text{Br})_2^+$	296	0.31 ± 0.04	0.89 ± 0.06	450
1:100	3.9	$(\text{CF}_3\text{Br})_2^+$	296	0.54 ± 0.08	0.90 ± 0.05	450
1:200	3.8	$(\text{CF}_3\text{Br})_2^+$	296	0.59 ± 0.03	0.88 ± 0.04	600

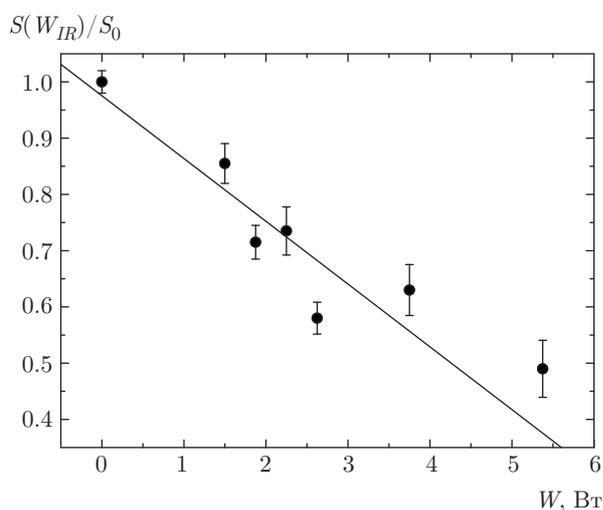


Рис. 7. Зависимость нормированной величины ионного сигнала $(^{79}\text{Br})_2^+$ от мощности излучения CO_2 -лазера в случае использования смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar} = 1/30$ при суммарном давлении газа над соплом 1.5 атм. Облучение струи проводилось на расстоянии $X = 0.35$ мм от сопла

зоне зависимость близка к линейной. Это указывает на то, что в данном диапазоне мощностей лазера (≤ 5 Вт) имеет место в основном линейное поглощение ИК-излучения молекулами CF_3Br .

Фрагментация молекулярных кластеров лазерным ИК-излучением довольно детально рассматривалась нами (на примере $(\text{CF}_3\text{I})_n$) в работах [29, 39] (см. также обзор [40] и приведенные там ссылки). Показано, что фрагментацию однородных кластеров в результате их возбуждения ИК-лазером можно рассматривать как квазистационарный процесс

испарения молекул из кластера при температуре T_{ev} , которая определяется балансом между поглощаемой кластером энергией и энергией, затрачиваемой на последовательный отрыв молекул от кластера [36]. Константа скорости испарения молекул из кластера определяется соотношением, аналогичным формуле Аррениуса:

$$k_{ev} = A \exp(-\Delta E/k_B T_{cl}), \quad (3)$$

где ΔE — энергия (теплота) испарения на частицу, T_{cl} — температура кластера, k_B — постоянная Больцмана, A — предэкспоненциальный коэффициент. Из соотношения (3) видно, что при заданной температуре константа k_{ev} тем больше, чем меньше энергия испарения ΔE . Энергия испарения молекул из кластера уменьшается с уменьшением размера кластера [44, 45]. Следовательно, чем меньше размер кластеров, тем больше константа скорости их фрагментации [38, 44, 45]. Показано также [29, 39], что при одинаковых дозах облучения константы скорости фрагментации кластеров одинаковы в случае возбуждения кластеров непрерывным и импульсным (с длительностью импульса $\geq 10^{-7}$ с) лазерным ИК-излучением.

На основе полученных нами результатов сделаем некоторые оценки, чтобы понять связь между параметрами изученного нами процесса. С учетом измеренного в работе [31] спектра ИК-поглощения возбуждаемых лазером изотопомеров молекул CF_3Br при низкой (около 50 К) температуре и небольшой (около 50–60 МГц) ширины спектра излучения лазера оптическая селективность возбуждения молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ относительно молекул $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$

на частоте лазера составляет, по нашим оценкам, $\alpha_{exc}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) \approx 25\text{--}30$. Полученные нами селективности значительно меньше указанной величины. Причинами этого являются следующие факторы. Во-первых, из-за высокой концентрации молекул в зоне возбуждения может происходить эффективный колебательно-колебательный обмен энергией между молекулами $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ и $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$. Вероятно, это является основным фактором 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, вероятно, значительно выше 50 К и, следовательно, оптическая селективность возбуждения частиц меньше указанной выше величины. Кроме того, из-за довольно большого размера лазерного пятна (около 0.5 мм в диаметре) область облучения частиц значительно превышает область локализации максимальной селективности возбуждения молекул в плане их концентрации, а также и температуры. В быстро расширяющейся в пространстве и во времени струе эти параметры сильно изменяются даже в пределах самой области облучения.

Как нами отмечено выше, основной целью данной работы являлось исследование принципиальной возможности применения рассматриваемого метода для разделения изотопов в молекулах с небольшим изотопическим сдвигом в спектрах ИК-поглощения. Полученные результаты, на наш взгляд, четко демонстрируют такую возможность. Применение полученных результатов на практике и их сопоставление с существующими и хорошо разработанными традиционными методами разделения изотопов проблематично из-за большого числа 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 CF_3Br , скорость обмена колебательной энергией между ними. Заметим, что для получения более высоких значений селективности процесса управления кластеризацией молекул CF_3Br необходима оптимизация и учет всех указанных выше факторов, что составляет предмет для дальнейших исследований.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс управления кластеризацией молекул CF_3Br при газодинамическом расширении

смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar}$ на выходе из сопла с помощью лазерного ИК-излучения. Получены зависимости эффективности подавления кластеризации молекул от параметров возбуждающего лазерного излучения, параметров газа над соплом (давления и состава), а также от расстояния зоны облучения молекул от среза сопла. Найдены условия, при которых возможно селективное управление процессом кластеризации молекул. Установлено, в частности, что селективно управлять процессом кластеризации молекул CF_3Br возможно при облучении струи на линии $9R(30)$ лазера (1084.635 см^{-1}).

Показано, что за счет резонансного колебательного возбуждения газодинамически охлажденных молекул CF_3Br на выходе из сопла лазерным ИК-излучением можно реализовать изотопно-селективное по отношению к изотопам брома подавление кластеризации молекул. В случае использования смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar} = 1/10$ при суммарном давлении газа над соплом $p_{\Sigma} = 1.5$ атм получен коэффициент $K_{enr}(^{79}\text{Br}) \approx 0.84 \pm 0.07$. В случае использования смеси $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Ar} = 1/30$ оценочное значение для коэффициента обогащения составляет $K_{enr}(^{79}\text{Br}) \approx 0.89 \pm 0.06$.

Поскольку изотопомеры $\text{CF}_3\text{Br}^{79}$ и $\text{CF}_3\text{Br}^{81}$ характеризуются небольшим изотопическим сдвигом частот в спектре ИК-поглощения возбуждаемого лазером колебания ν_1 ($\approx 0.124\text{ см}^{-1}$ на одну атомную единицу массы), полученные результаты дают основание полагать, что указанным методом можно селективно управлять кластеризацией молекул, содержащих изотопы тяжелых элементов (OsO_4 , WF_6 , UF_6).

Полученные результаты, по нашему мнению, убедительно свидетельствуют о возможности селективного по изотопам брома лазерного управления процессом кластеризации молекул CF_3Br и тем самым реализации разделения изотопов этим методом даже при весьма малых значениях изотопического сдвига ($\approx 0.25\text{ см}^{-1}$) в возбуждаемом колебании молекулы.

Реализованные значения коэффициента обогащения относительно невелики, $K_{enr}(^{81}\text{Br}) \approx 1.18$ и $K_{enr}(^{81}\text{Br}) \approx 1.12$. Отметим, что в аналогичных экспериментах по селективной конденсации молекул $^{32}\text{SF}_6$ и $^{34}\text{SF}_6$, где изотопный сдвиг в возбуждаемом колебании ν_3 составляет приблизительно 17 см^{-1} , было достигнуто значение $K_{enr} \approx 2$ [24]. Сравнительно малое значение $K_{enr}(^{81}\text{Br})$ в наших экспериментах, по-видимому, определяется несколькими факторами. В частности, неоптимальными в плане достижения максимальной селективности,

вероятно, были условия облучения — степень разбавления газа и его давление над соплом, мощность лазера, степень перекрытия лазерного ИК-пучка и области максимальной локализации эффекта, скорости обмена колебательной энергией между изотопомерами $\text{CF}_3\text{Br}^{79}$ и $\text{CF}_3\text{Br}^{81}$. Размер лазерного пятна (диаметр ≈ 0.5 мм) был сопоставим или даже превышал размер локализации эффекта. Кроме того, имело место значительное влияние на результаты измерений нестабильности частоты и модовой структуры излучения CO_2 -лазера. Вероятно, именно это, наряду с нелинейными процессами ионизации и фрагментации кластеров в масс-спектрометре, приводило также к сравнительно большой ошибке при измерении интенсивностей масс-пиков. Мы полагаем, что тщательная оптимизация экспериментальных параметров — условий истечения газа, места и области облучения, а также параметров лазерного излучения — позволит заметно увеличить коэффициент обогащения.

Авторы выражают благодарность Д. Г. Пойдашеву за квалифицированную помощь и полезные обсуждения при проведении экспериментов, а также сотрудникам компании «Шибболет» (Е. Я. Черняку и его коллегам) за разработку и изготовление квадрупольного масс-спектрометра.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Изотопы: свойства, получение, применение*, т. 1 и т. 2, под ред. В. Ю. Баранова, Физматлит, Москва (2005).
2. Р. В. Амбарцумян, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, Н. В. Чекалин, Письма в ЖЭТФ **20**, 597 (1974).
3. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, Письма в ЖЭТФ **21**, 375 (1975).
4. В. С. Летохов, Е. А. Рябов, в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение*, под ред. В. Ю. Баранова, Физматлит, Москва (2005), т. 1, с. 445.
5. В. Ю. Баранов, А. П. Дядькин, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение*, под ред. В. Ю. Баранова, Физматлит, Москва (2005), т. 1, с. 460.
6. V. Yu. Baranov, A. P. Dyadkin, D. D. Malynta, V. A. Kuzmenko, S. V. Pigulsky, V. S. Letokhov, V. B. Laptev, E. A. Ryabov, I. V. Yarovoi, V. B. Zarin, and A. S. Podorashy, Proc. SPIE (Progress in Research and Development of High-Power Industrial CO_2 -lasers) **4165**, 314 (2000).
7. И. С. Григорьев, В. П. Лабозин, А. В. Песня, в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение*, под ред. В. Ю. Баранова, Физматлит, Москва (2005), т. 1, с. 374.
8. В. Ю. Баранов, Е. И. Козлова, Ю. А. Колесников, А. А. Котов, в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение*, под ред. В. Ю. Баранова, Физматлит, Москва (2005), т. 1, с. 474.
9. V. Letokhov and E. Ryabov, *Laser Isotope Separation*, in *The Optics Encyclopedia*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Vol. 2, p. 1015–1028 (2004).
10. V. N. Bagratashvili, V. S. Letokhov, A. A. Makarov, and E. A. Ryabov, *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry*, Harwood Acad., New York (1985).
11. Г. Н. Макаров, УФН **173**, 913 (2003).
12. Г. Н. Макаров УФН **175**, 41 (2005).
13. Г. Н. Макаров, УФН **185**, 717 (2015).
14. J. W. Eerkens, Laser and Particle Beams **16**, 295 (1998).
15. J. Kim, J. W. Eerkens, and W. H. Miller, Nucl. Sci. Eng. **156**, 219 (2007).
16. J. W. Eerkens and J. Kim, AIChE J. **56**, 2331 (2010).
17. K. A. Lyakhov and H. J. Lee, Appl. Phys. B **111**, 261 (2013).
18. K. A. Lyakhov, H. J. Lee, and A. N. Pechen, Separation and Purification Technology **176**, 402 (2017).
19. <http://www.silex.com.au>.
20. SILEX Process, www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Silex_Process.html.
21. SILEX Uranium Enrichment, SILEX Annual Report 2014, <http://www.silex.com.au>.
22. SILEX Uranium Enrichment, SILEX Annual Report 2017, <http://www.silex.com.au>.
23. J. L. Lyman, Report LA-UR-05-3786, Los Alamos National Laboratory (2005).
24. J.-M. Zellweger, J.-M. Philippoz, P. Melinon, R. Monot, and H. van den Bergh, Phys. Rev. Lett. **52**, 522 (1984).
25. J.-M. Philippoz, J.-M. Zellweger, H. van den Bergh, and R. Monot, J. Phys. Chem. **88**, 3936 (1984).

26. J.-M. Philippoz, J.-M. Zellweger, H. van den Bergh, and R. Monot, *Surf. Sci.* **156**, 701 (1985).
27. J. M. Philippoz, B. Calpini, R. Monot, and H. van den Bergh, *Berichte der Bunsengesellschaft für Physicalische Chemie* **89**(3), 291 (1985).
28. H. Van den Bergh, *Laser und Optoelectronik* **3**, 263 (1985).
29. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, *ЖЭТФ* **152**, 627 (2017).
30. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, *КЭ* **48**, 157 (2018).
31. A. Pietropolli Charmet, P. Stoppa, P. Toninello, A. Baldacci, and S. Giorgiani, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 2491 (2006).
32. В. Н. Баграташвили, В. С. Должиков, В. С. Легохов, А. А. Макаров, Е. А. Рябов, *ЖЭТФ* **77**, 2238 (1979).
33. Г. Н. Макаров, В. Н. Лохман, Д. Е. Малиновский, Д. Д. Огурок, *КЭ* **25**, 545 (1998).
34. V. N. Lokhman, D. D. Ogurok, and E. A. Ryabov, *Chem. Phys.* **333**, 85 (2007).
35. В. Н. Лохман, Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, *ЖЭТФ* **135**, 835 (2009).
36. V. N. Lokhman, D. D. Ogurok, and E. A. Ryabov, *Eur. Phys. J. D* **67**, 66 (2013).
37. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, А. Н. Петин, Е. А. Рябов, *Письма в ЖЭТФ* **97**, 800 (2013).
38. V. M. Apatin, V. N. Lokhman, G. N. Makarov, N.-D. D. Ogurok, and E. A. Ryabov, *Laser Phys. Lett.* **12**, 016002 (2015).
39. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, *ЖЭТФ* **147**, 218 (2015).
40. Г. Н. Макаров, *УФН* **187**, 241 (2017).
41. О. Н. Аватков, В. Б. Лаптев, Е. А. Рябов, Н. П. Фурзиков, *КЭ* **12**, 576 (1985).
42. M. Takahashi, H. Kuze, H. Tashiro, M. Takami, and S. Namba, *Appl. Phys. B* **41**, 91 (1986).
43. C. Liednbaum, B. Heijmen, S. Stolte, and J. Reuss, *Z. Phys. D* **11**, 175 (1989).
44. Г. Н. Макаров, *УФН* **178**, 337 (2008).
45. Г. Н. Макаров, *УФН* **180**, 185 (2010).