

ИНДУЦИРОВАННАЯ ИК-ЛАЗЕРОМ ИЗОТОПНО-СЕЛЕКТИВНАЯ ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ КЛАСТЕРОВ $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$

В. Н. Лохман^a, *Г. Н. Макаров*^{a*}, *А. Н. Петин*^{a,b}, *Д. Г. Пойдашев*^a, *Е. А. Рябов*^a

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

^b *Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований
108840, Троицк, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 25 июля 2018 г.,
после переработки 5 сентября 2018 г.
Принята к публикации 11 сентября 2018 г.

Представлены результаты исследований изотопно-селективной диссоциации однородных и смешанных ван-дер-ваальсовых кластеров $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$ лазерным ИК-излучением. Метод основан на селективном колебательном возбуждении кластеров ИК-лазером, что приводит к их нагреву и диссоциации. Описываются экспериментальная установка и метод исследования. Приведены результаты измерений эффективности и селективности диссоциации кластеров при различных давлениях и составах газа над соплом, а также при различных параметрах возбуждающего лазерного излучения. Получены зависимости эффективности и селективности диссоциации кластеров от частоты и мощности возбуждающего лазерного излучения, от состава и давления газа над соплом, а также от расстояния зоны облучения частиц от «срезы» сопла. Показано, что частота лазерного излучения, состав и давление газа над соплом существенно влияют на параметры селективной ИК-диссоциации кластеров. Выполнены эксперименты по изотопно-селективной диссоциации как однородных кластеров $(\text{SF}_6)_m$, так и смешанных кластеров $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$. Установлено, что при диссоциации кластеров $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$ можно реализовать довольно высокие значения селективности. Так, в случае использования смеси SF_6/Ar при соотношении давлений 1/200 для селективности диссоциации кластеров $(^{32}\text{SF}_6)_2$ по отношению к кластерам $^{34}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_6$ получены значения $\alpha(^{32,32}\text{S}/^{32,34}\text{S}) \geq 10\text{--}20$ в условиях облучения струи на линии 10P(32) лазера (на частоте 932.96 см^{-1}). Найдены условия, при которых реализуются оптимальные значения эффективности и селективности диссоциации однородных кластеров $(\text{SF}_6)_m$ и смешанных кластеров $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$.

DOI: 10.1134/S0044451019020032

1. ВВЕДЕНИЕ

Значительное число исследований по изотопно-селективному взаимодействию лазерного излучения с атомами и молекулами было направлено на поиск эффективных и экономичных методов лазерного разделения изотопов урана и ряда других элементов [1, 2]. Наиболее продвинутым в этом плане оказался метод изотопно-селективной инфракрасной (ИК) многофотонной диссоциации (МФД) молекул [3–5]. На его основе в России (в Калининграде) в недавнем прошлом было открыто и успешно

функционировало производство по разделению изотопов углерода в результате селективной ИК МФД молекул CF_2HCl (фреона-22) [6–8]. Развитие этого хорошо изученного [3–5] и успешно применяемого на практике [6–8] метода селективной ИК МФД молекул для разделения изотопов урана в значительной мере сдерживается из-за сравнительно высокой энергоемкости процесса, отсутствия высокоэффективных и мощных лазерных систем и ряда других факторов. Так, для диссоциации молекулы UF_6 необходимо поглощение примерно 40–45 квантов ИК-излучения с длиной волны 16 мкм, т. е. поглощение энергии около 3.1–3.5 эВ в расчете на одну молекулу.

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

В последнее время проводятся исследования, направленные на разработку низкоэнергетических методов лазерного разделения изотопов (НЭМЛРИ) [1, 2, 9–17]. Предложены и изучаются также альтернативные им методы [18, 19]. Эти исследования также нацелены на поиск эффективных и экономичных методов разделения изотопов урана и других элементов. В случае НЭМЛРИ энергия активации не должна превышать 0.3–0.5 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 [1]. В настоящее время в США разрабатывается технология разделения изотопов урана SILEX (Separation of Isotopes by Laser Excitation) [20–23]. Принципы этой технологии не раскрываются, однако с большой вероятностью можно полагать, что в ее основе лежат низкоэнергетические процессы [24]. Технология SILEX, по утверждениям разработчиков, применима также для разделения изотопов других элементов (кремния, бора, серы, углерода, кислорода и др.) [1, 20, 22].

Одним из подходов для реализации НЭМЛРИ является метод колебательной ИК-преддиссоциации небольших однородных или смешанных молекулярных кластеров (ван-дер-ваальсовых молекул), в частности, димеров [1]. Ван-дер-ваальсовы молекулы характеризуются тем, что в них одна из внутримолекулярных связей значительно слабее других. Разница в энергиях связей столь велика, что энергии колебательных квантов, обусловленных химическими связями молекул-мономеров, содержащихся в ван-дер-ваальсовых молекулах, больше энергии диссоциации по слабой ван-дер-ваальсовой связи. В результате такая молекула становится метастабильной при колебательном возбуждении какого-либо мономера, и она испытывает колебательную преддиссоциацию.

Это свойство ван-дер-ваальсовых молекул представляет большой интерес в контексте разработки НЭМЛРИ [1]. Так, например, энергия связи (диссоциации) E_b ван-дер-ваальсовых молекул, состоящих из многоатомных молекул, лежит в диапазоне $0.1 \text{ эВ} \leq E_b \leq 0.5 \text{ эВ}$, а энергия диссоциации ван-дер-ваальсовых молекул, состоящих из многоатомной молекулы и атома благородного газа, составляет $E_b \leq 0.1 \text{ эВ}$ [25–28]. Таким образом, поглощение молекулой одного или нескольких квантов ИК-излучения с длиной волны около 10 мкм, например излучения CO₂-лазера, приводит к ее диссоциации

по слабой связи.

В исследованиях по спектроскопии небольших молекулярных ван-дер-ваальсовых комплексов [25–28] показано, что в ряде случаев спектры поглощения димеров и небольших кластеров (однородных или смешанных) могут быть значительно уже спектров поглощения некластеризованных молекул и представлять собой довольно узкие полосы, локализованные вблизи колебательных частот молекул-мономеров, входящих в состав кластеров. Это дает возможность селективно возбуждать и диссоциировать кластеры (чаще всего — димеры), содержащие выбранные изотопомеры, и тем самым проводить разделение изотопов. В этом методе при диссоциации кластеров за счет процессов отдачи происходит «вылет» фрагментов (мономеров) из пучка. Таким образом, в лабораторной системе координат целевые молекулы (продукты диссоциации) распространяются внутри сравнительно большого телесного угла, определяемого массой и скоростью молекул, а нецелевые молекулы остаются в приосевой части кластерного пучка. При детектировании молекулярного/кластерного пучка с помощью масс-спектрометра или пироэлектрического детектора в экспериментах наблюдается обеднение пучка возбуждаемыми (целевыми) молекулами [1].

Этот метод еще на раннем этапе разработки лазерных методов разделения изотопов был запатентован [29] лауреатом Нобелевской премии Юанем Ли (Y. T. Lee) как новый способ разделения изотопов различных элементов. В работе [30] исследовалась изотопно-селективная ИК-фотодиссоциация ван-дер-ваальсовых молекул Ar–BCl₃ в пучке с использованием перестраиваемого по частоте непрерывного CO₂-лазера. Кластеры Ar–BCl₃ формировались при сверхзвуковом расширении смеси газов Ar и BCl₃ в присутствии большого количества гелия через непрерывное сопло диаметром 50 мкм. Чтобы избежать формирования большого количества димеров (BCl₃)₂ или кластеров большего размера, концентрация молекул BCl₃ в газе над соплом составляла не более 1 %. Были измерены изменения в интенсивностях ионных пиков, вызванные диссоциацией ван-дер-ваальсовых молекул Ar–BCl₃, в зависимости от мощности и длины волны лазера. Обсуждены возможности применения рассматриваемого метода для разделения изотопов на практике.

Колебательная ИК-преддиссоциация ван-дер-ваальсовых молекул с точки зрения применимости ее для разделения изотопов исследовалась в работах [31–34] на примере комплексов (SF₆)_mAr_n (где $1 \leq m \leq 3$, $1 \leq n \leq 9$). Указанные комплексы

формировались в свободной струе при расширении смеси молекул SF_6 с аргоном (при содержании SF_6 в смеси 0.5%) через сопло диаметром 0.1 мм. Промонстрирована изотопическая селективность процесса диссоциации кластеров. При облучении естественной смеси изотопомов SF_6 , разбавленных аргоном, непрерывным CO_2 -лазером мощностью 20 Вт были получены [31, 34] коэффициенты обогащения K_{enr} и селективности α по $^{i}\text{SF}_6$ ($i = 32, 34$): $K_{\text{enr}} \approx 1.3$ и $\alpha(32/34) \approx 1.2$ [31, 34]. Изучены зависимости коэффициентов обогащения от частоты возбуждающего лазерного излучения. Показано, что за счет подбора длины волны возбуждающего лазерного излучения можно получить как обогащение, так и обеднение пучка выбранным изотопом.

Следует отметить, что для эффективного разделения изотопов методом колебательной ИК-преддиссоциации ван-дер-ваальсовых кластеров необходимо создавать условия, при которых доля кластеров в пучке была бы сравнительно велика. В принципе это можно реализовать, поддерживая высокое давление P_0 и низкую температуру T_0 газа над соплом. Однако чем больше доля кластеров в пучке, тем шире распределение кластеров по размерам (в данном случае кластеров $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$). Все эти кластеры имеют разные спектры ИК-поглощения [25, 26, 31], что приводит к очень сложной зависимости изотопного обогащения от длины волны лазерного излучения, поскольку на каждой выбранной длине волны могут диссоциировать кластеры $(^{i}\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$ разного размера, внося свой вклад в обогащение и/или обеднение определенного изотопомера. Поэтому использование этого метода изначально предполагает проведение исследований с небольшими кластерами.

В работе [35] была показана возможность диссоциации кластеров UF_6 ИК-излучением. Указанные эксперименты [35] проводились применительно к «очистке» молекулярного пучка от кластеров при реализации метода молекулярного лазерного разделения изотопов на основе ИК МФД молекул в газодинамически охлажденном молекулярном потоке. Возможность применения метода колебательной ИК-преддиссоциации ван-дер-ваальсовых кластеров для разделения изотопов урана была рассмотрена в работе [11].

В недавних работах [2, 15–17] применительно к разделению изотопов исследовалось управление с помощью ИК-лазера процессом кластеризации молекул CF_3I [15] и CF_3Br [2, 16, 17] между собой [2, 15, 16], а также молекул CF_3Br с атомами газа-носителя аргона [17] за счет резонансного колебательного возбуждения охлажденных в газодина-

мической струе молекул на выходе из сопла. Изучены характеристики процесса управления кластеризацией молекул и показана возможность применения указанного метода для разделения изотопов [2, 15–17].

В настоящей работе, в отличие от указанных выше работ [2, 15–17], в которых исследовалось селективное подавление кластеризации молекул CF_3Br [2, 16, 17] либо неселективное подавление кластеризации молекул CF_3I [15], нами изучен процесс изотопно-селективной диссоциации небольших однородных и смешанных ван-дер-ваальсовых молекулярных кластеров $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$ излучением CO_2 -лазера. Интерес к молекуле SF_6 обусловлен прежде всего тем, что по своей структуре и спектроскопическим свойствам она является аналогом молекулы UF_6 . Молекула SF_6 хорошо изучена как в плане спектроскопии [36–39], так и в плане ее возбуждения и диссоциации лазерным ИК-излучением [3–5, 18, 19]. Кроме того, выполнены исследования ИК-поглощения небольших кластеров $(\text{SF}_6)_m$ ($m \leq 6$) вблизи полосы поглощения возбуждаемого лазером колебания ν_3 (948 см^{-1}) молекулы [40–42]. Получены также спектры ИК-поглощения низкого разрешения (по ИК-диссоциации) небольших смешанных комплексов $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$ [32].

Основной целью работы являются: подробное исследование процесса изотопно-селективной диссоциации небольших однородных и смешанных молекулярных кластеров $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$ в пучке, формирующемся при газодинамическом расширении смеси SF_6/Ar , излучением непрерывного CO_2 -лазера; измерение зависимостей эффективности и селективности диссоциации кластеров от параметров газа над соплом и параметров лазерного излучения; нахождение оптимальных условий, при которых достигаются максимальные значения эффективности и селективности диссоциации кластеров.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Экспериментальная установка

Установка подробно описана в работе [16]. Она включает высоковакуумную камеру с импульсным источником молекулярно-кластерного пучка, квадрупольный масс-спектрометр (КМС), изготовленный и усовершенствованный в компании «Шибболет» (Рязань). Верхний предел диапазона регистрируемых массовых чисел КМС составлял $m/z =$



Рис. 1. Формирование кластерного пучка в условиях импульсной струи (подробнее см. текст)

= 300 а.е.м. В качестве регистратора ионов в нем использовался вторичный электронный умножитель ВЭУ-6. Камеры источника молекулярного пучка и КМС откачивались соответственно до давления не более 10^{-5} Торр и примерно 10^{-7} Торр турбомолекулярными насосами. Управление КМС проводилось с помощью персонального компьютера. Для возбуждения молекул и кластеров в струе использовался перестраиваемый по частоте излучения CO_2 -лазер непрерывного действия. В установку входят также система синхронизации импульсов и система сбора и обработки данных.

Молекулярно-кластерный пучок SF_6 генерировался в камере источника путем газодинамического охлаждения смеси газа исследуемых молекул с газом-носителем аргоном в результате сверхзвукового расширения через модифицированное (см. работу [15]) импульсное сопло типа «General Valve» с диаметром выходного отверстия $d = 0.16$ мм или $d = 0.25$ мм. Частота повторения импульсов сопла составляла 1 Гц. Длительность импульса открывания сопла в зависимости от давления и состава газа над соплом была от 0.3 до 1.6 мс (на полувысоте). Давление газа над соплом изменялось в диапазоне $P_0 = 130\text{--}300$ кПа. С помощью скиммера (типа «Beam Dynamics», Model 1, диаметр отверстия 0.49 мм), расположенного на расстоянии 50 мм от сопла, из центральной части сверхзвукового потока, создаваемого этим соплом, вырезался молекулярный/кластерный пучок. Сформированный таким способом пучок, попадал в ионизационную камеру КМС. Расстояние от среза сопла до ионизационной камеры КМС составляло 570 мм.

Непрерывный CO_2 -лазер, используемый для диссоциации кластеров, имел полуконфокальный резонатор. Мощность излучения ИК-лазера составляла 13–15 Вт. С помощью медных зеркал и фокусирующей сферической линзы из NaCl с фокусным расстоянием $f = 110$ мм оно вводилось в камеру молекулярно-кластерного пучка через окно

из NaCl (рис. 1). Диаметр пятна ИК-излучения в фокусе линзы составлял около 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 мощность вводимого в камеру излучения лазера составляла около 10 Вт. Контроль настройки CO_2 -лазера на определенные линии генерации осуществлялся с помощью оптико-акустического приемника, наполненного аммиаком. Линии ИК-поглощения аммиака служили реперами при настройке частоты CO_2 -лазера.

2.2. Метод

На рис. 1 схематически показаны процесс формирования кластерного пучка при газодинамическом расширении смеси газов на выходе из сопла, а также области, в которых облучение частиц ИК-лазером приводит к определенному эффекту (см. ниже).

При газодинамическом расширении газа на выходе из сопла можно выделить [2, 15, 16] несколько стадий, протекающих в разных областях струи (см. 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 — столкновительная область, в которой 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», где происходит переход к бесстолкновительному движению частиц и стабилизации кластерной системы;

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

Чтобы исследовать влияние резонансного возбуждения молекул струи ИК-лазером на формирование кластерного пучка на различных этапах кластеризации, необходимо облучать частицы в соответствующих областях струи на траектории потока, формирующего кластерный пучок, и регистрировать изменения параметров пучка в зоне детектирования. Уменьшение сигнала кластерной составляющей может происходить по нескольким причинам [2, 15, 16].

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 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 газ-носителя), а также некоторого дальнейшего изменения кластерного состава струи (роста кластеров, эволюции их 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 [2, 15, 16].

Методика измерения селективности диссоциации кластеров заключается в следующем. Селективность α определялась на основе измерений ионных сигналов кластерных осколков SF_6SF_5^+ , SF_5Ar^+ от однородных и смешанных кластеров в пучке. В экспериментах измерялся долевой вклад $q = (q_1, q_2, q_3)$ в регистрируемый ионный сигнал каждого из трех изотопов серы (^{32}S , ^{33}S и ^{34}S) относительно его начального естественного содержания. Измеренные масс-пики подгонялись гауссовой функцией, после этого определялись значения q . Значения селективности при возбуждении i -го изотопомера молекул SF_6 по отношению к j -му изотопомеру 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. Отметим, что в данной работе в процессе селективной диссоциации кластеров, ввиду небольшого (0.75 %) природного содержания ^{33}S , исследовалось, главным образом, изменение соотношения между количествами изотопомеров $^{32}\text{SF}_6$ и $^{34}\text{SF}_6$.

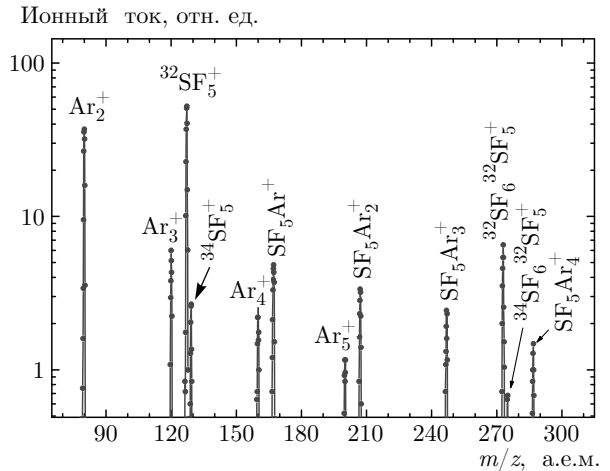


Рис. 2. Фрагмент масс-спектра продуктов ионизации кластерного пучка в диапазоне масс $70 \leq m/z \leq 300$ а.е.м. Использовалась смесь SF_6/Ar при соотношении давлений $1/200$, суммарное давление газа над соплом $P_0 = 240$ кПа

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Выбор условий для измерений и методические результаты

Как отмечено выше, для достижения максимальной селективности диссоциации кластеров желательнее работать с кластерами малого размера (включая кластеры смешанного типа). Это приводит к необходимости сильного разбавления исследуемых молекул в газе-носителе, а также выбора оптимального давления газа над соплом и места облучения газового потока. В последнем случае имеется в виду облучение потока на ранних стадиях формирования кластеров. Сильное разбавление молекул атомарными газами ведет к формированию смешанных кластеров, что, в свою очередь, приводит к дополнительному уширению спектров ИК-поглощения и диссоциации кластеров [32, 41]. Чтобы выбрать оптимальные условия для измерений, нами был проведен анализ спектров ИК-поглощения кластеров [32, 40–42] и выполнен ряд предварительных экспериментов.

Характерный масс-спектр, наблюдаемый в случае использования смеси SF_6/Ar при соотношении давлений $1/200$, приведен на рис. 2. Как показано в работе [43], при использовании такой смеси в пучке формируются кластеры аргона, а также смешанные кластеры $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$ с числом частиц $m \leq 3$ и $n \leq 9$. На рис. 2 отчетливо наблюдаются осколочные ионы Ar_k^+ , $k = 2-5$, а также ряда других продуктов, указывающих на формирование класте-

ров смешанного типа $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$. В частности, наблюдаются осколочные ионы SF_5Ar_l^+ , $l = 1-4$ и др. Наиболее сильным является ионный пик SF_5^+ . Вклад в этот пик дают как осколки ионизации кластеров, так и ионизация свободных (некластеризованных) мономеров SF_6 . Наиболее существенным является наличие пика с массовым числом $m/z = 273$ а.е.м., соответствующего ионному осколку $^{32}\text{SF}_6\ ^{32}\text{SF}_5^+$, который образуется при ионизации димера $(^{32}\text{SF}_6)_2$. Вклад в этот пик могут также давать осколки более крупных кластеров типа $(\text{SF}_6)_2\text{Ar}_n$. Однако напрямую эти кластеры мы регистрировать не могли из-за ограниченного диапазона регистрируемых масс используемого КМС ($m/z \leq 300$ а.е.м.).

Изменение интенсивности кластерной составляющей пучка при возбуждении струи ИК-лазером в области формирования и/или существования кластеров определялось по поведению (уменьшению) сигналов ионных продуктов SF_6SF_5^+ , SF_5Ar^+ , SF_5^+ и их изотопных компонент с помощью КМС. КМС мог работать в двух режимах – в режиме измерения обзорного спектра образующихся ионных осколков в заданный момент времени, а также во времяпролетном режиме, когда КМС настраивался на определенную массу и измерялась эволюция ионного сигнала во времени по мере прилета частиц в ионизационную камеру КМС.

Большинство экспериментов выполнено с использованием аргона в качестве газа-носителя. В ходе предварительных экспериментов со смесью SF_6/Ar были выбраны рабочие диапазоны давлений смеси над соплом и степени разбавления газа, которые составили соответственно $P_0 = 130-220$ кПа и $\text{SF}_6/\text{Ar} = 1/80-1/200$. Диаметр отверстия сопла в этих экспериментах составлял $d = 0.16$ мм.

На рис. 3 показана зависимость относительной величины кластерного сигнала S_{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 cm^{-1}). Над соплом использовалась смесь газов SF_6/Ar при соотношении давлений $1/100$ и суммарном давлении $P_0 = 133$ кПа. Указанная линия генерации лазера находится в довольно хорошем резонансе как со спектром поглощения свободных молекул $^{32}\text{SF}_6$ [39], так и со спектром высокочастотной полосы поглощения димеров $(^{32}\text{SF}_6)_2$ [40–42]. На рис. 3 показан 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 $^{32}\text{SF}_6\ ^{32}\text{SF}_5^+$ димера $(\text{SF}_6)_2$.

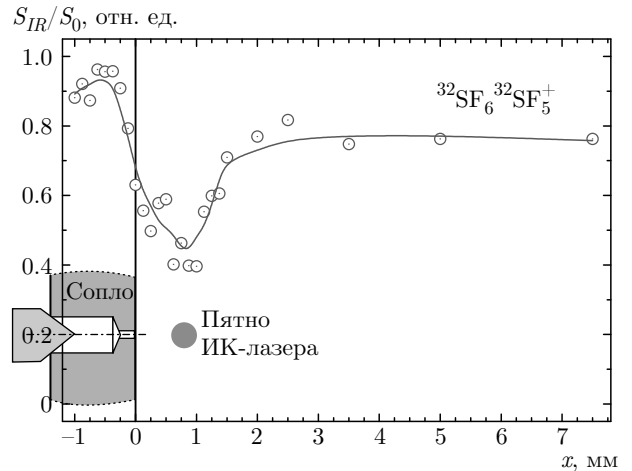


Рис. 3. Зависимость относительной величины кластерного сигнала S_{IR}/S_0 от положения лазерного луча (срез сопла и размер пятна лазера изображены на графике в масштабе). Струя облучалась на линии $10P(14)$ CO_2 -лазера (частота 949.48 cm^{-1}), мощность излучения в камере 9 Вт. Над соплом использовалась смесь газов SF_6/Ar при соотношении давлений $1/100$ и суммарном давлении $P_0 = 133$ кПа. Длительность импульса открывания сопла 1 мс (на полувысоте)

В приведенной на рис. 3 зависимости отчетливо виден провал вблизи среза сопла. В минимуме сигнал на этой линии уменьшается примерно до 40% от исходной величины (без облучения струи). При увеличении расстояния от сопла сигнал частично восстанавливается (примерно до 80%) и затем остается неизменным. Ширина провала составляет примерно 1.4 мм, или $5-6$ калибров (диаметров) сопла (в данном эксперименте использовалось сопло с диаметром отверстия $d = 0.25$ мм). Сигнал в области отрицательных смещений соответствует касанию лазерного пучка кромки сопла. Наблюдаемый провал соответствует области подавления кластеризации молекул SF_6 в результате их колебательного возбуждения [15, 16, 44]. 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 лазерным ИК-излучением [15, 16, 44].

Для того чтобы реализовать селективную диссоциацию димеров $(^{32}\text{SF}_6)_2$, нами была выбрана линия $10P(34)$ излучения лазера (частота 931.00 cm^{-1}) для исключения и/или уменьшения вероятности возбуждения на этой линии мономерных молекул $^{32}\text{SF}_6$. Частота этой линии значительно отстроена от центра полосы поглощения молекул $^{32}\text{SF}_6$ [39],

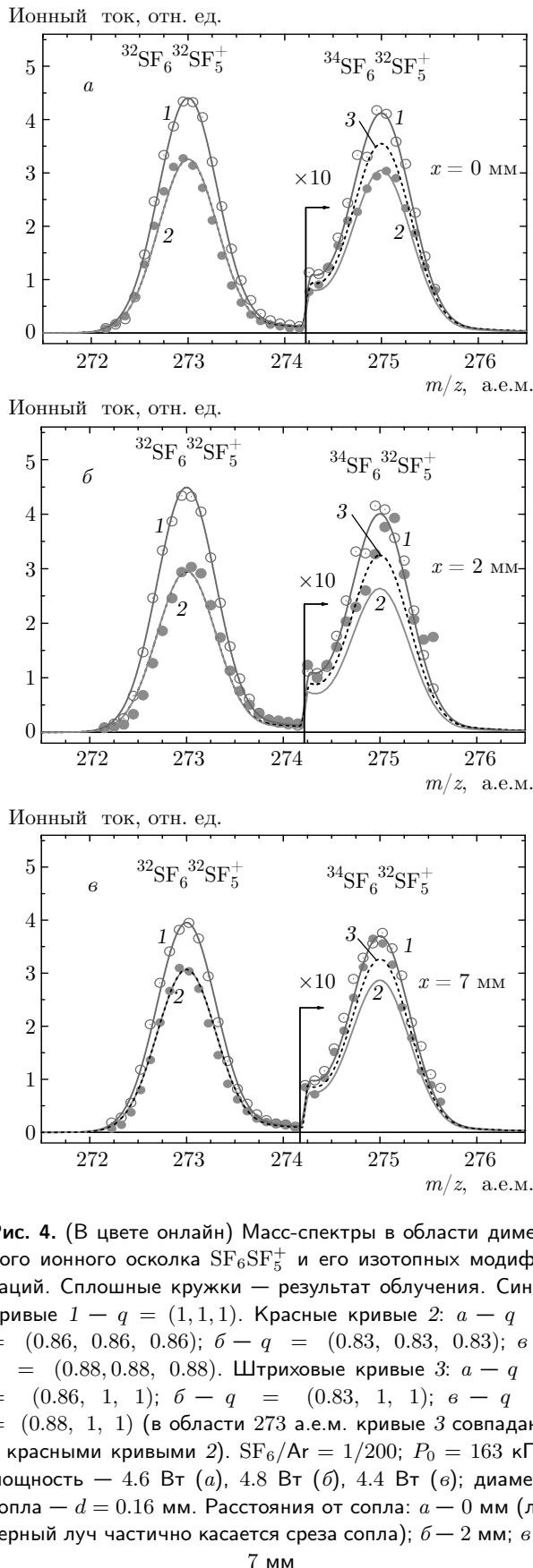


Рис. 4. (В цвете онлайн) Масс-спектры в области димерного ионного осколка SF_6SF_5^+ и его изотопных модификаций. Сплошные кружки — результат облучения. Синие кривые 1 — $q = (1, 1, 1)$. Красные кривые 2: а — $q = (0.86, 0.86, 0.86)$; б — $q = (0.83, 0.83, 0.83)$; в — $q = (0.88, 0.88, 0.88)$. Штриховые кривые 3: а — $q = (0.86, 1, 1)$; б — $q = (0.83, 1, 1)$; в — $q = (0.88, 1, 1)$ (в области 273 а.е.м. кривые 3 совпадают с красными кривыми 2). $\text{SF}_6/\text{Ar} = 1/200$; $P_0 = 163$ кПа; мощность — 4.6 Вт (а), 4.8 Вт (б), 4.4 Вт (в); диаметр сопла — $d = 0.16$ мм. Расстояния от сопла: а — 0 мм (лазерный луч частично касается среза сопла); б — 2 мм; в — 7 мм

но хорошо совпадает с низкочастотной полосой поглощения димеров ($^{32}\text{SF}_6$)₂ [40–42]. Использовалась смесь SF_6/Ar при соотношении давлений 1/200 и суммарном давлении газа над соплом $P_0 \approx 163$ кПа. При таком давлении в пучке присутствует значительная доля димеров. Вначале для контроля было произведено облучение струи вблизи среза сопла, где количество димеров должно быть минимальным. Результаты измерений приведены на рис. 4а. Видно, что, несмотря на отсутствие резонанса со свободными (некластеризованными) молекулами $^{32}\text{SF}_6$, которые должны преобладать в этой области струи, наблюдается некоторое уменьшение всех ионных пиков. Наилучшее согласие с экспериментом дает красная кривая 2, которая соответствует (в случае облученной струи) долевым вкладом соответствующих изотопов серы $q = (0.86, 0.86, 0.86)$, что означает отсутствие селективности. Что касается уменьшения ионных пиков, заметим, что диаметр лазерного пучка составляет примерно 0.5 мм, или около трех калибров сопла. Поэтому лазерный пучок частично попадает в пространственную область начала кластеризации молекул и, тем самым, приводит к уменьшению кластерного сигнала в результате подавления процесса кластеризации молекул [15, 16, 44].

При облучении струи на расстоянии 2 мм от среза сопла, т. е. в области, где кластеризация молекул в значительной мере уже завершилась (см. рис. 3), наблюдается весьма заметное нарушение естественного изотопного соотношения (рис. 4б). В случае диссоциации димеров параметр селективности α можно ввести как отношение вероятностей диссоциации кластеров $^{32}\text{SF}_6$ $^{32}\text{SF}_6$ и кластеров $^{34}\text{SF}_6$ $^{32}\text{SF}_6$. Тогда из данных, приведенных на рис. 4б, оценочное значение селективности составляет $\alpha \approx 2$.

Еще более отчетливо селективность диссоциации кластеров $^{32}\text{SF}_6$ $^{32}\text{SF}_6$ по отношению к кластерам $^{34}\text{SF}_6$ $^{32}\text{SF}_6$ проявляется в случае, когда частицы облучаются в области «замороженного» пучка и процесс кластеризации полностью завершен. Это следует из рис. 4в, на котором приведены масс-спектры димерного ионного осколка SF_6SF_5^+ с его изотопными модификациями без облучения струи и при ее облучении лазером на линии 10P(34) (931.00 см^{-1}) на расстоянии 7 мм от сопла (см. для сравнения также рис. 3).

Как видно на рис. 4в, наблюдается довольно значительное (более, чем на 20%) уменьшение ионного сигнала $^{32}\text{SF}_6$ $^{32}\text{SF}_5^+$, в то время как ионный сигнал $^{34}\text{SF}_6$ $^{32}\text{SF}_5^+$ остается (в пределах статистической погрешности) неизменным, что формально со-

ответствует «бесконечной» селективности. С учетом ошибки измерений оценочное значение селективности диссоциации димеров $(^{32}\text{SF}_6)_2$ по отношению к димерам $^{34}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_6$ составляет $\alpha \geq 20\text{--}25$.

3.2. Зависимость параметров

ИК-диссоциации кластеров от расстояния зоны облучения частиц относительно среза сопла. Влияние степени разбавления газа

В качестве основного способа определения эффективности и селективности диссоциации кластеров лазерным ИК-излучением нами было выбрано измерение интенсивности сигналов ионных продуктов $^{32}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$ и $^{34}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$ в зависимости от расстояния зоны облучения частиц от среза сопла при различных условиях возбуждения. Напомним, что ионизатор КМС располагался на расстоянии 570 мм от сопла. На рис. 5 приведены сводные зависимости величин сигналов $^{32}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$ (кривые 1 и 1a) и $^{34}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$ (кривые 2 и 2a) от расстояния зоны облучения частиц от сопла при их возбуждении на линии $10P(32)$ CO_2 -лазера (частота 932.96 см^{-1}), которая совпадает с максимумом низкочастотной полосы ИК-поглощения димера $(^{32}\text{SF}_6)_2$ [40–42]. Зависимости получены со смесью SF_6/Ar при соотношении давлений 1/80 (кривые 1 и 2) и 1/200 (кривые 1a и 2a) при суммарном давлении газа над соплом $P_0 = 200\text{ кПа}$ во всех случаях. Приведенные на рис. 5 данные (кривые 1, 1a, 2 и 2a) представляют собой усредненные по большой серии измерений результаты. Заметны две характерные особенности в поведении полученных зависимостей. Проанализируем их отдельно.

Первая особенность заключается в том, что при положении лазерного пучка у среза сопла ионный сигнал $^{32}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$ имеет максимальное значение, в то время как сигнал $^{34}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$, наоборот, минимален (при использовании смеси с соотношением 1/200). Связано это с тем, что вблизи сопла еще нет кластеров. Излучение лазера на линии $10P(32)$ взаимодействует со свободными молекулами (в данном случае с молекулами $^{34}\text{SF}_6$ [45]), и, следовательно, происходит подавление процесса образования кластеров $^{34}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_6$. Дальнейшая эволюция сигналов связана с образованием кластеров. При этом с излучением на данной частоте лазера взаимодействуют преимущественно димеры $(^{32}\text{SF}_6)_2$ [40], а димеры $^{34}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_6$ находятся вне резонанса с лазерным излучением [40–42]. Поэтому с увеличением расстояния зоны облучения частиц от сопла наблюдается рост сигнала $^{34}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$, что обусловлено уменьшением числа свободных молекул $^{34}\text{SF}_6$ в струе и

Ионный сигнал $\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$, отн. ед.

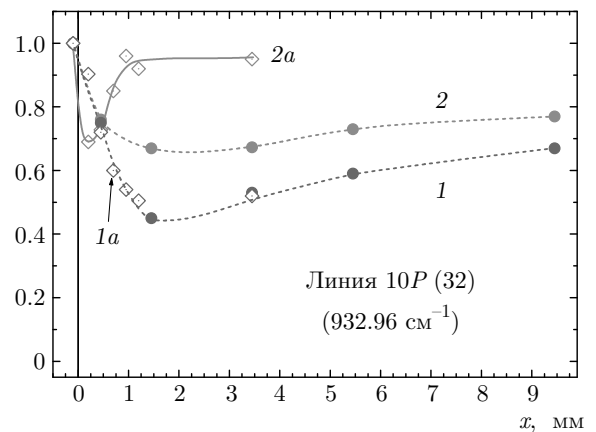


Рис. 5. Зависимости величин ионных сигналов $^{32}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$ (кривые 1, 1a) и $^{34}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$ (кривые 2, 2a) от расстояния зоны облучения частиц от сопла. Кривые 1 и 2 получены со смесью $\text{SF}_6/\text{Ar} = 1/80$, кривые 1a, 2a — со смесью 1/200. Мощность CO_2 -лазера 4 Вт, давление над соплом $P_0 = 200\text{ кПа}$

отсутствием резонанса лазерного излучения с кластерами с $^{34}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_6$. В то же время ионный сигнал $^{32}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$ (кривая 1) уменьшается из-за начала кластеризации молекул $^{32}\text{SF}_6$ и диссоциации образующихся димеров $(^{32}\text{SF}_6)_2$. Мы полагаем, что положения минимумов кривых (1) и (2) (при использовании смеси с соотношением 1/80) примерно соответствуют области существования малых кластеров — димеров $(\text{SF}_6)_2$ и частиц вида $(\text{SF}_6)_2\text{Ar}_n$. Дальнейшее поведение наблюдаемых зависимостей, по-видимому, определяется формированием и диссоциацией более крупных кластеров.

Вторая особенность состоит в том, что наблюдается существенная зависимость эффективности диссоциации кластеров от степени разбавления SF_6 аргоном. На рис. 5 приведены зависимости величин сигналов $^{34}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$ и $^{32}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$ от расстояния зоны возбуждения частиц от сопла для двух значений степени разбавления молекулярного газа в газе-носителе аргоном: $\text{SF}_6/\text{Ar} = 1/80, 1/200$. Если для «резонансного» димерного сигнала $^{32}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$ (кривые 1, 1a) экспериментальные точки для этих двух значений разбавления практически совпадают, то для бедной «нерезонансной» изотопной компоненты $^{34}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$ поведение этого сигнала существенно зависит от степени разбавления (кривые 2 и 2a). При «малом» разбавлении (1/80) ход кривой 2 качественно повторяет вид кривой 1. При увеличении степени разбавления до 1/200 характер зависимости сигнала $^{34}\text{SF}_6^{32}\text{SF}_5^+$ от расстояния кардинально меняется — наблюдается участок началь-

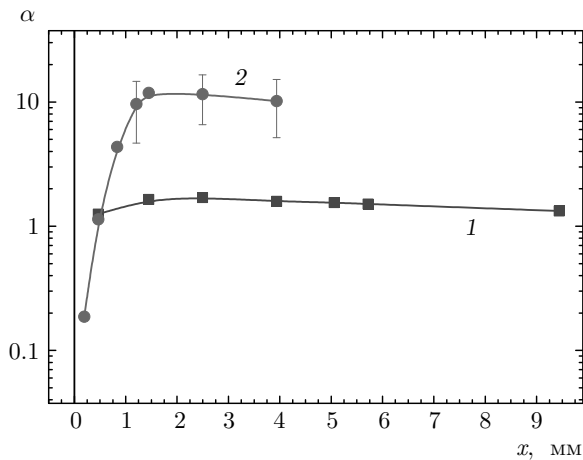


Рис. 6. Зависимости селективности α диссоциации кластеров от расстояния зоны облучения частиц от сопла. Кривые 1 и 2 — степень разбавления соответственно 1/80 и 1/200. Мощность CO₂-лазера 4 Вт, давление над соплом $P_0 = 200$ кПа

ного роста с последующим выходом на насыщение, при котором положение зоны облучения частиц относительно сопла не влияет, с точностью до ошибок измерений, на величину сигнала $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$. Такое поведение рассматриваемых зависимостей, по-видимому, связано с разным составом образующихся кластеров при разном разбавлении и, соответственно, разном характере взаимодействия с излучением. В частности, увеличение степени разбавления SF₆ аргоном должно смещать процесс формирования частиц в сторону образования смешанных кластеров и, возможно, понижать их внутреннюю температуру.

Заметим также, что при облучении струи вблизи среза сопла, когда реализуется процесс предотвращения кластеризации молекул SF₆, селективность наблюдается лишь при сильном разбавлении исследуемого газа газом-носителем (в диапазоне от 1/100 до 1/200) [15, 16]. Связано это с тем, что при сильном разбавлении удается подавить процессы межзотопного колебательного обмена энергией между возбужденными и невозбужденными молекулами. Вероятно, указанные процессы могут влиять и на характер поведения зависимостей, показанных на рис. 5, особенно на начальном этапе.

Приведенные на рис. 5 данные позволяют определить изотопическую селективность ИК-диссоциации кластеров $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_6$ по отношению к кластерам $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_6$. Селективность диссоциации кластеров α определим как отношение расходов (yield) β соответствующих изотопных компонент димеров, а именно

$$\alpha = \frac{\beta(^{32,32}S)}{\beta(^{34,32}S)}, \quad (1)$$

$$\beta(^{i,j}S) = (1 - ^{i,j}S / ^{i,j}S_0), \quad (2)$$

где $^{32,32}S$, $^{32,32}S_0$ и $^{34,32}S$, $^{34,32}S_0$ — величины сигналов соответствующих ионных димерных пиков после облучения частиц и до облучения соответственно. На рис. 6 приведены значения селективности α диссоциации кластерной компоненты $^{32,32}S$ по отношению к компоненте $^{34,32}S$ в зависимости от расстояния зоны облучения частиц от сопла для двух значений степени разбавления газов: SF₆/Ar = 1/80, 1/200 (соответственно кривые 1 и 2). Разный характер поведения сигналов $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$ и $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$ при разных значениях разбавления приводит к существенному различию в значениях селективности диссоциации кластеров в этих двух случаях. При соотношении давлений SF₆/Ar = 1/80 величина селективности остается практически неизменной на уровне $\alpha \approx 1.7$, независимо от расстояния зоны облучения частиц от сопла. В то же время при использовании смеси SF₆/Ar = 1/200 наблюдается значительный рост селективности вплоть до значений $\alpha \approx 15\text{--}20$. Отметим, что значения $\alpha < 1$ вблизи среза сопла соответствуют области, где имеет место процесс подавления кластеризации молекул [15, 16].

3.3. Зависимости параметров ИК-диссоциации кластеров от состава и давления газа над соплом и мощности ИК-излучения

Нами исследовалось также влияние на параметры ИК-диссоциации кластеров суммарного давления P_0 и состава газа над соплом, а также мощности возбуждающего частицы лазерного излучения. Некоторые результаты исследований приведены на рис. 7 и рис. 8. На рис. 7 показаны зависимости эффективности и селективности диссоциации кластеров $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_6$ и $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_6$ от давления газа над соплом в диапазоне 140–220 кПа в случае использования смеси SF₆/Ar = 1/200. Облучение струи проводилось на линии 10P(32) лазера (частота 932.96 см⁻¹) на расстоянии 1.45 мм от сопла, т. е. в области, где процесс кластеризации молекул находится на стадии завершения (см. рис. 3). На рис. 7 видно, что эффективность диссоциации кластеров при их возбуждении на данном фиксированном расстоянии от сопла падает с ростом давления газа над соплом. Причиной этого могут быть понижение температуры и увеличение размера клас-

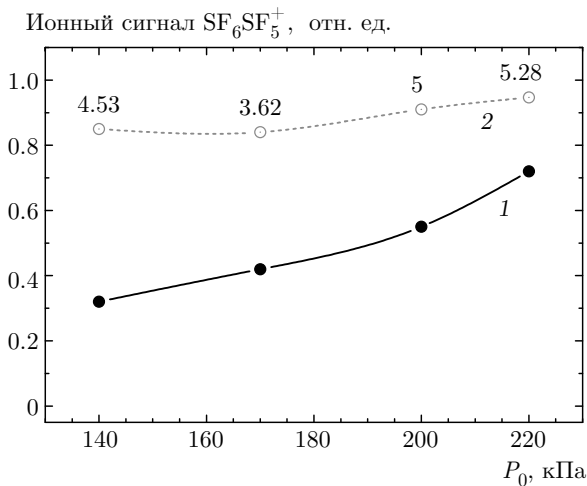


Рис. 7. Зависимости величины ионных сигналов от давления над соплом. Кривая 1 — $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$, кривая 2 — $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$. Цифрами указаны значения селективности α . Разбавление $\text{SF}_6/\text{Ar} = 1/200$

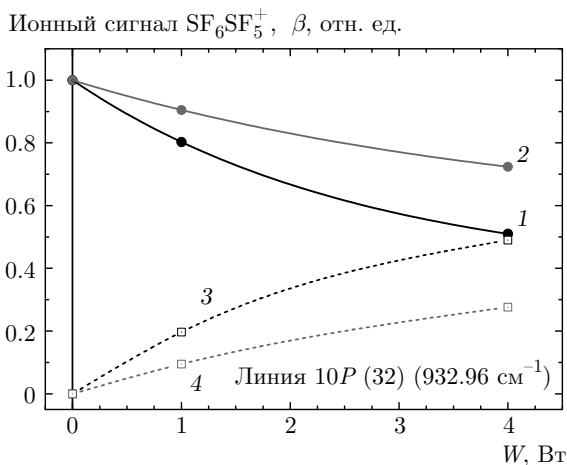


Рис. 8. Зависимости эффективности и селективности ИК-диссоциации кластеров от мощности лазерного излучения. Кривые 1 и 2 — сигналы соответственно $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$ и $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$; кривые 3, 4 — зависимости степеней обеднения пучка соответственно кластерами $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_6$ и $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_6$ (величин ущербов β , см. текст). CO_2 -лазер настроен на линию $10P(32)$ (932.96 cm^{-1}), расстояние от сопла $x = 1.45\text{ mm}$, разбавление $\text{SF}_6/\text{Ar} = 1/80$, давление $P_0 = 200\text{ kPa}$

теров, формирующихся при более высоких давлениях газа над соплом, а также изменение их состава, что в результате приводит к смещению полос ИК-поглощения кластеров и выходу их из резонанса с лазерным излучением.

На рис. 8 приведены зависимости ионных сигналов $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$ (кривая 1) и $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$ (кри-

вая 2), а также зависимости степеней обеднения (величин ущербов соответствующих кластерных сигналов, см. формулы (1) и (2)) пучка кластерами $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_6$ и $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_6$ (соответственно кривые 3 и 4) от мощности возбуждающей частицы лазерного излучения. Видно, что с ростом мощности излучения сигналы $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$ (кривая 1) и $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$ (кривая 2) уменьшаются (соответствующие ущербы β , кривые 3 и 4, растут). При этом селективность убывает от значения $\alpha = 2.07$ при мощности лазера 1 Вт до $\alpha = 1.79$ при мощности лазера 4 Вт. Тем не менее следует отметить, что темп уменьшения селективности более медленный, чем темп роста выхода диссоциации кластеров. Этот факт может быть важным при выборе оптимальной мощности излучения в процессе разделения изотопов.

В конце этого раздела отметим, что селективная ИК-диссоциация кластеров, в принципе, может быть использована для построения процесса разделения изотопов. Один из возможных вариантов его реализации — это селективная диссоциация на первом этапе выбранной изотопной модификации кластеров и их распад с вылетом образующихся частиц из пучка, и на втором этапе — последующее пространственное отделение этих частиц от исходного молекулярно-кластерного пучка. При такой схеме разделительного процесса для достижения максимального коэффициента разделения необходимо обеспечить не только высокую оптическую селективность ИК-возбуждения необходимых изотопных модификаций кластеров, но и достаточно высокую скорость вылета продуктов диссоциации из пучка. С этой точки зрения, наиболее целесообразно использовать, на наш взгляд, ИК-диссоциацию димеров, особенно в случае тяжелых молекул. В этом случае удовлетворяются оба отмеченных выше требования. Можно также использовать небольшие смешанные кластеры. Однако в случае смешанных кластеров эффект отдачи будет меньше, особенно для тяжелых молекул типа UF_6 .

Исходя из отмеченных выше соображений, в экспериментах мы настраивали излучение CO_2 -лазера на полосу поглощения димера ($^{32}\text{SF}_6$)₂. Все основные измерения по ИК-диссоциации кластеров SF_6 выполнены нами при регистрации димерных ионных осколков $^{32}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$ и $^{34}\text{SF}_6\text{ }^{32}\text{SF}_5^+$. Не исключено, однако, что вклад в соответствующие сигналы давали также ионы, образующиеся при ионизации в камере КМС более крупных кластеров, в том числе смешанных кластеров. Тем не менее мы полагаем, что основной вклад в измеряемый сигнал давали именно димеры (SF_6)₂, особенно на ранних

стадиях формирования кластеров вблизи сопла, где и были получены максимальные значения селективности $\alpha \geq 10$.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена селективная диссоциации однородных и смешанных ван-дер-ваальсовых кластеров $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$ лазерным ИК-излучением. Получены зависимости эффективности и селективности диссоциации кластеров от частоты и мощности возбуждающего лазерного излучения, от состава и давления газа над соплом, а также от расстояния зоны облучения частиц от «среза» сопла. Показано, что резонансное колебательное возбуждение кластеров ИК-лазером позволяет проводить их изотопно-селективную диссоциацию.

Выполнены измерения параметров изотопно-селективной диссоциации кластеров при различных значениях интенсивности и частоты лазерного излучения. Установлено, что с ростом мощности возбуждающего излучения эффективность диссоциации резонансной изотопной компоненты кластеров растет, а селективность диссоциации уменьшается. Показано, что частота лазерного излучения существенно влияет на параметры изотопно-селективной ИК-диссоциации кластеров, поэтому для достижения оптимальных значений эффективности и селективности диссоциации кластеров необходим адекватный выбор частоты излучения лазера. Это особенно важно для кластеров тяжелых молекул с малым изотопным сдвигом в спектрах ИК-поглощения.

Установлено, что при диссоциации кластеров можно реализовать сравнительно высокие селективности. Так, в случае использования смеси SF_6/Ar при соотношении давлений 1/200 для селективности диссоциации кластеров $^{32}\text{SF}_6$ / $^{32}\text{SF}_6$ по отношению к кластерам $^{34}\text{SF}_6$ / $^{32}\text{SF}_6$ получены значения $\alpha(^{32,32}\text{S}/^{32,34}\text{S}) \geq 10\text{--}20$ в условиях облучения струи на линии 10P(32) лазера (на частоте 932.96 см^{-1}). Найдены условия, при которых реализуются оптимальные значения эффективности и селективности диссоциации однородных и смешанных кластеров $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$. Получены значительно более высокие селективности диссоциации как однородных, так и смешанных молекулярных кластеров по сравнению с данными работ [31–34].

Полученные результаты дают довольно полное представление о процессах, происходящих при лазерной ИК-диссоциации молекулярных кластеров, которые в своей основе имеют общий характер для

всех молекул, а не только для молекул SF_6 . К достоинствам метода разделения изотопов на основе ИК-диссоциации кластеров, по сравнению с методом подавления кластеризации молекул [2, 15, 16], можно отнести возможность реализации существенно более широкой области для облучения частиц без заметного ухудшения параметров разделения. Это обстоятельство особенно важно в случае работы с тяжелыми молекулами типа UF_6 .

Вместе с тем следует отметить, что при сверхзвуковом расширении газа из сопла, как правило, происходит образование целого набора кластеров разного размера, что значительно усложняет процесс разделения изотопов указанным методом. С другой стороны, шириной распределения кластеров по размерам можно управлять, варьируя условия истечения газа из сопла и применяя оптимальные конструкции сопла, чтобы в составе кластеров имелись преимущественно димеры. В целом, если рассматривать только эти два подхода (селективное подавление кластеризации молекул и селективную ИК-диссоциацию кластеров), то вариант с ИК-диссоциацией кластеров в ряде случаев выглядит, на наш взгляд, более предпочтительным.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-02-00242).

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Макаров, УФН **185**, 717 (2015).
2. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, КЭ **48**, 157 (2018).
3. V. N. Bagratashvili, V. S. Letokhov, A. A. Makarov, and E. A. Rybov, *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry*, Harwood Acad. Press Publ., New York (1985).
4. J. L. Lyman, G. P. Quigley, and O. P. Judd, in *Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules*, ed. by C. D. Cantrell, Springer, Berlin (1986), p. 34.
5. Г. Н. Макаров, УФН **175**, 41 (2005).
6. В. С. Летохов, Е. А. Рябов, в сб. *Изотопы: свойства, получение, применение*, под ред. В. Ю. Баранова, Физматлит, Москва (2005), т. I, с. 445.
7. В. Ю. Баранов, А. П. Дядькин, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, в сб. *Изотопы: свойства, получение, применение*, под ред. В. Ю. Баранова, Физматлит, Москва (2005), т. I, с. 460.

8. V. Yu. Baranov, A. P. Dyadkin, D. D. Maljuta, 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 CO₂-lasers), **4165**, 314 (2000).
9. J. W. Eerkens, Nucl. Sci. Eng. **150**, 1 (2005).
10. J. Kim, J. W. Eerkens, and W. H. Miller, Nucl. Sci. Eng. **156**, 219 (2007).
11. J. Kim, J. W. Eerkens, M.-H. Yang, Ch.-K. Rhee, and W. W. Kim, *Current Status of the MLIS Uranium Enrichment Process*, in Transactions of the Korean Nuclear Society Spring Meeting, JeJu, Korea, May 22 (2009).
12. J. W. Eerkens and J. Kim, AIChE J. **56**, 2331 (2010).
13. K. A. Lyakhov and H. J. Lee, Appl. Phys. B **111**, 261 (2013).
14. K. A. Lyakhov, H. J. Lee, and A. N. Pechen, Sep. Purif. Technol. **176**, 402 (2017).
15. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, ЖЭТФ **152**, 627 (2017).
16. В. М. Апатин, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, А. Н. Петин, Е. А. Рябов, ЖЭТФ **154**, 287 (2018).
17. Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, А. Н. Петин, КЭ **48**, 667 (2018).
18. Г. Н. Макаров, УФН **173**, 913 (2003).
19. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, КЭ **46**, 248 (2016).
20. <http://www.silex.com.au>.
21. _SILEX Process. www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Silex_Process.html.
22. _SILEX Uranium Enrichment, SILEX Annual Report 2014, <http://www.silex.com.au>.
23. _SILEX Uranium Enrichment, SILEX Annual Report 2017, <http://www.silex.com.au>.
24. J. L. Lyman, Los Alamos National Laboratory Report LA-UR-05-3786 (2005).
25. K. C. Janda, Adv. Chem. Phys. **60**, 201 (1985).
26. F. G. Celi and K. C. Janda, Chem. Rev. **86**, 507 (1986).
27. R. E. Miller, J. Phys. Chem. **90**, 3301 (1986).
28. U. Buck, Adv. Atom. Mol. Opt. Phys. D **35**, 121 (1995).
29. Y. T. Lee, US Patent 4, 032, 306 (1977).
30. M. P. Casassa, D. S. Bomse, and K. C. Janda, J. Phys. Chem. **85**, 2623 (1981).
31. J.-M. Philippoz, J.-M. Zellweger, H. van den Bergh, and R. Monot, J. Phys. Chem. **88**, 3936 (1984).
32. J.-M. Philippoz, J.-M. Zellweger, H. van den Bergh, and R. Monot, Surf. Sci. **156**, 701 (1985).
33. J. M. Philippoz, B. Calpini, R. Monot, and H. van den Bergh, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **89**(3), 291 (1985).
34. H. Van den Bergh, Laser und Optoelectronik **3**, 263 (1985).
35. Y. Okada, S. Tanimura, H. Okamura, A. Suda, H. Tashiro, and K. Takeuchi, J. Mol. Struct. **410–411**, 299 (1997).
36. A. S. Pine and A. G. Robiette, J. Mol. Spectr. **80**, 388 (1980).
37. C. W. Patterson, B. J. Krohn, and A. S. Pine, Opt. Lett. **6**, 39 (1981).
38. C. W. Patterson, B. J. Krohn, and A. S. Pine, J. Mol. Spectr. **88**, 133 (1981).
39. R. S. McDowell, B. J. Krohn, H. Flicker, and M. C. Vasquez, Spectrochim. Acta A **42**, 351 (1986).
40. J. Geraedts, S. Setiadi, S. Stolte, and J. Reuss, Chem. Phys. Lett. **78**, 277 (1981).
41. J. Geraedts, S. Stolte, and J. Reuss, Z. Phys. A **304**, 167 (1982).
42. J. Geraedts, M. Waayer, S. Stolte, and J. Reuss, Faraday Discuss. Chem. Soc. **73**, 375 (1982).
43. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, А. Л. Малиновский, А. Н. Петин, Д. Г. Пойдашев, Е. А. Рябов, Письма в ЖЭТФ **104**, 440 (2016).
44. P. Melinon, R. Monot, J.-M. Zellweger, and H. van den Bergh, Chem. Phys. **84**, 345 (1984).
45. G. Baldacchini, S. Marchetti, and V. Montelatici, J. Mol. Spectr. **91**, 80 (1982).