

# Изотопно-селективная лазерная ИК диссоциация молекул, имеющих небольшой изотопический сдвиг в спектрах ИК поглощения, в газодинамически охлажденном молекулярном потоке, взаимодействующем с твердой поверхностью

Г. Н. Макаров<sup>1)</sup>, А. Н. Петин

Институт спектроскопии РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия

Поступила в редакцию 27 февраля 2020 г.

После переработки 27 февраля 2020 г.

Принята к публикации 27 февраля 2020 г.

Реализована изотопно-селективная лазерная ИК диссоциация молекул (на примере  $\text{CF}_3\text{Br}$ ), характеризующихся небольшим (менее  $0.25 \text{ см}^{-1}$ ) изотопическим сдвигом в спектрах ИК поглощения, в импульсном газодинамически охлажденном молекулярном потоке, взаимодействующем с твердой поверхностью. Диссоциация молекул проводилась в трех различных условиях: 1) в невозмущенном молекулярном потоке, 2) в потоке, падающем на поверхность, и 3) в скачке уплотнения, формирующемся перед поверхностью при падении на нее молекулярного потока. Показано, что при возбуждении молекул в скачке уплотнения и в падающем на поверхность потоке сильно (в 5–10 раз) увеличивается выход диссоциации молекул по сравнению с выходом диссоциации в невозмущенном потоке и значительно (в 3–5 раз) уменьшается порог диссоциации, что позволяет при небольших плотностях энергии возбуждающего лазерного импульса ( $\Phi \leq 1.5\text{--}2.0 \text{ Дж/см}^2$ ) наблюдать их изотопно-селективную диссоциацию. При облучении молекул в падающем потоке и в скачке уплотнения получены коэффициенты обогащения соответственно  $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) = 0.85 \pm 0.07$  и  $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) = 1.20 \pm 0.09$  в формирующемся продукте  $\text{Br}_2$ .

DOI: 10.31857/S0370274X20060053

**1. Введение.** Сегодня проводится много исследований, направленных на разработку низкоэнергетических методов молекулярного лазерного разделения изотопов (МЛРИ) (методов MLIS – *Molecular Laser Isotope Separation*) [1–13]. Основной целью этих исследований является поиск эффективных и экономичных методов для разделения изотопов урана, а также других тяжелых элементов. Развитие хорошо изученного и примененного на практике для разделения изотопов углерода метода инфракрасной (ИК) многофотонной диссоциации (МФД) молекул [14–17] для разделения изотопов тяжелых элементов сдерживается из-за высокой энергоемкости процесса, отсутствия высокоэффективных и мощных лазерных систем и ряда других факторов. Так, для диссоциации молекулы  $\text{UF}_6$  необходимо поглощение около 40–50 квантов ИК излучения с длиной волны 16 мкм, т.е. поглощение энергии около 3.5–4.5 эВ. Поэтому актуальны и востребованы исследования, направленные на разработку низкоэнергетических методов МЛРИ (с энергией активации процесса не более 0.5–1 эВ [1]), а также альтернативных им методов.

В качестве низкоэнергетических методов МЛРИ сегодня рассматриваются хорошо изученные методы изотопно-селективного подавления кластеризации молекул и изотопно-селективной диссоциации небольших ван-дер-ваальсовых кластеров [1, 3–13], а также ряд других, менее изученных методов [1–3, 18, 19]. В настоящее время в США разрабатывается технология разделения изотопов урана SILEX (*Separation of Isotopes by Laser Excitation*) [20–22]. 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.) [1, 20].

В работах [1, 24] было показано, что альтернативу низкоэнергетическим методам МЛРИ может составить подход, в котором изотопно-селективная диссоциация молекул проводится в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения, формирующегося перед твердой поверхностью при падении на нее интенсивного импульсного газодинамически охлажденного молекулярного потока (пуч-

<sup>1)</sup>e-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

ка). Этот подход был предложен и развит в работах [25–31], в которых в неравновесных термодинамических условиях исследовалась селективная ИК диссоциация молекул  $\text{SF}_6$  [25–30] и  $\text{CF}_3\text{I}$  [31] (см. также обзорную работу [32]).

В указанных работах [25–31] установлено, что в случае возбуждения молекул  $\text{SF}_6$  [25–30] и  $\text{CF}_3\text{I}$  [31, 32] в неравновесных условиях формирующегося перед поверхностью скачка уплотнения, а также в падающем на поверхность потоке, достигаются высокие значения выхода продуктов и селективности при сравнительно низкой плотности энергии возбуждения (менее  $1.5\text{--}2.0$  Дж/см<sup>2</sup>). Такие плотности энергии значительно (в 3–5 раз) меньше плотностей энергии, необходимых для диссоциации молекул в невозмущенных струях и потоках. Поэтому, хотя в основе развитого в работах [25–31] подхода лежит процесс диссоциации молекул, из-за умеренной плотности энергии, необходимой для диссоциации, его можно рассматривать как альтернативу низкоэнергетическим методам МЛРИ [1, 24].

В случае молекул  $\text{SF}_6$  и  $\text{CF}_3\text{I}$  изотопические сдвиги в спектрах ИК поглощения возбуждаемых лазером колебаний  $\nu_3$  ( $\text{SF}_6$ ) и  $\nu_1$  ( $\text{CF}_3\text{I}$ ) составляют соответственно  $\Delta\nu_{\text{is}} \approx 17$  см<sup>-1</sup> (относительно изотопов <sup>32</sup>S и <sup>34</sup>S) [33, 34] и  $\approx 27$  см<sup>-1</sup> (относительно изотопов <sup>12</sup>C и <sup>13</sup>C) [35]. Эти величины значительно превышают ширины полос ИК поглощения молекул в охлажденном молекулярном потоке. Принципиально другая ситуация реализуется в случае молекул, имеющих небольшой изотопический сдвиг в спектрах ИК поглощения возбуждаемых лазером колебаний, когда спектры поглощения разных изотопов практически полностью перекрываются.

Молекула  $\text{CF}_3\text{Br}$  была выбрана для исследования, главным образом, в связи с тем, что она характеризуется очень малым изотопическим сдвигом ( $\approx 0.248$  см<sup>-1</sup> [36]) для изотопомеров  $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$  и  $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$  в спектре возбуждаемого лазерным излучением колебания  $\nu_1$  ( $\approx 1085$  см<sup>-1</sup> [36]). Поэтому полученные результаты представляют особый интерес в плане выяснения возможности применения рассматриваемого метода для разделения изотопов также в других молекулах, имеющих небольшой изотопический сдвиг в спектрах возбуждаемых колебаний, что характерно для молекул, содержащих изотопы тяжелых элементов. Например, для изотопомеров <sup>235</sup>UF<sub>6</sub> и <sup>238</sup>UF<sub>6</sub> изотопический сдвиг в спектре колебания  $\nu_3$  ( $\approx 627$  см<sup>-1</sup> [37]) также мал и составляет около  $0.6$  см<sup>-1</sup> [37].

Эксперименты проводились в режиме онлайн с использованием интенсивного импульсного молеку-

лярного пучка (потока) и квадрупольного масс-спектрометра для детектирования состава пучка, что позволяло получать информацию о диссоциации молекул и образующихся продуктах в каждом отдельном импульсе возбуждения. Основной целью данной работы было исследование возможности реализации селективной относительно изотопов брома диссоциации молекул  $\text{CF}_3\text{Br}$  с использованием нового подхода. В рамки работы входило измерение зависимостей выхода и селективности диссоциации молекул  $\text{CF}_3\text{Br}$  от плотности энергии возбуждающего излучения при облучении молекул в невозмущенном потоке, а также в потоке, падающем на поверхность, и в скачке уплотнения.

**2. Неравновесные термодинамические условия в скачке уплотнения.** В процессе быстрого охлаждения молекулярного газа при расширении из сопла термодинамическое равновесие между различными степенями свободы молекул нарушается из-за разницы во временах поступательной, вращательной и колебательной релаксации:  $\tau_{\text{tr}} \leq \tau_{\text{rot}} \leq \tau_{\text{vib}}$ . Степень отклонения от локального равновесия зависит от числа столкновений  $z_{\text{col}}$ , необходимых для релаксации данной степени свободы. Для многоатомных молекул обычно выполняется соотношение:  $z_{\text{tr}} \leq z_{\text{rot}} \leq z_{\text{vib}}$ . Поэтому для эффективных температур в потоке реализуется [38] условие

$$T_{1,\text{tr}} \leq T_{1,\text{rot}} \leq T_{1,\text{vib}}. \quad (1)$$

В скачке уплотнения [39, 40], который формируется при взаимодействии импульсного газодинамически охлажденного молекулярного потока с поверхностью, из-за разницы в скоростях поступательной, вращательной и колебательной релаксаций [41] реализуются обратные соотношению (1) неравновесные условия, а именно,

$$T_{2,\text{tr}} \geq T_{2,\text{rot}} \geq T_{2,\text{vib}}. \quad (2)$$

При этом из-за большого времени колебательно-поступательной релаксации (например, для  $\text{SF}_6$   $p\tau_{\text{V-T}} \approx 150$  мкс · торр [42], для  $\text{CF}_3\text{Br}$   $p\tau_{\text{V-T}} \approx 143$  мкс · торр [43]), колебательная температура молекул в скачке уплотнения в случае использования импульсного потока разреженного газа может практически не отличаться от колебательной температуры молекул в падающем потоке ( $T_{2,\text{vib}} \approx T_{1,\text{vib}}$ ), в то время как поступательная и вращательная температуры молекул в скачке уплотнения значительно выше, чем в невозмущенном потоке:

$$T_{2,\text{tr}} > T_{1,\text{tr}} \text{ и } T_{2,\text{rot}} > T_{1,\text{rot}}. \quad (3)$$

Таким образом, в скачке уплотнения создаются новые неравновесные условия, которые характеризуются тем, что колебательная температура молекул существенно меньше поступательной и вращательной температур. Именно в таких условиях нами исследовалась селективная диссоциация молекул  $\text{CF}_3\text{Br}$  в данной работе. Ранее в работе [30] на примере  $\text{SF}_6$  было показано, что колебательная температура значительно сильнее влияет на формирование селективности диссоциации молекул, чем вращательная.

### 3. Эксперимент и метод.

*Экспериментальная установка.* Схема установки показана на рис. 1. Она включает высоковакуум-

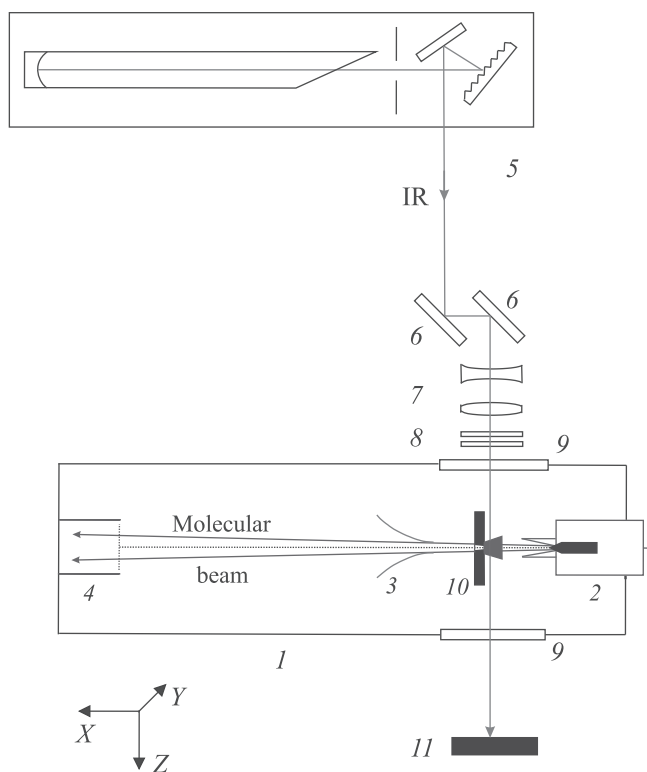


Рис. 1. (Цветной онлайн) Схема экспериментальной установки. 1 – высоковакуумная камера; 2 – импульсное сопло; 3 – коническая диафрагма; 4 – квадрупольный масс-спектрометр; 5 – импульсный  $\text{CO}_2$ -лазер; 6 – зеркала; 7 – цилиндрические линзы; 8 – ослабители ИК излучения; 9 – окна из  $\text{NaCl}$ ; 10 – подложка с усеченным конусом для формирования скачка уплотнения; 11 – поглотитель

ную камеру с импульсным источником молекулярного пучка, квадрупольный масс-спектрометр КМС-01/250 для детектирования частиц пучка и перестраиваемый по частоте импульсный  $\text{CO}_2$ -лазер с энергией в импульсе до 4 Дж для возбуждения моле-

кул. Установка включает также персональный компьютер для управления масс-спектрометром, систему синхронизации лазерного импульса с импульсом молекулярного пучка и систему сбора и обработки данных. Верхний предел диапазона регистрируемых массовых чисел масс-спектрометра  $m/z = 300$  а.е.м. В качестве регистратора ионов в масс-спектрометре использовался вторичный электронный умножитель ВЭУ-6. Камеры источника молекулярного пучка и квадрупольного масс-спектрометра откачивались турбомолекулярными насосами до давления не более  $10^{-5}$  и  $\sim 10^{-7}$  торр соответственно.

Молекулярный пучок  $\text{CF}_3\text{Br}$  генерировался в камере источника в результате сверхзвукового расширения газа  $\text{CF}_3\text{Br}$  через импульсное сопло General Valve с диаметром выходного отверстия 0.8 мм. С целью увеличения интенсивности молекулярного пучка к соплу прикреплялся расходящийся конус длиной 20 мм и углом раствора  $15^\circ$ . Частота повторения импульсов сопла была 0.7 Гц. Длительность импульса открывания сопла изменялась в диапазоне от 310 до 350 мкс (на полувысоте). Давление газа над соплом составляло от 4.0 до 4.5 атм. Камера масс-спектрометра отделялась от камеры источника пучка конусной диафрагмой (скиммером) диаметром 6 мм, расположенной на расстоянии 150 мм от сопла. Сформированный таким образом пучок попадал в ионизационную камеру КМС. Расстояние от среза сопла до ионизационной камеры КМС составляло 250 мм. ИК излучение лазера с помощью медных зеркал и фокусирующих цилиндрических линз с фокусными расстояниями 240 и 180 мм фокусировалось и вводилось в камеру молекулярного пучка через окно из  $\text{NaCl}$ .

Лазерное излучение пересекало молекулярный пучок под углом примерно  $90^\circ$ . Размеры лазерного пучка в области пересечения с молекулярным пучком составляли  $\approx 8 \times 6$  мм<sup>2</sup>. Расстояние от сопла до середины зоны облучения молекулярного потока составляло 3.5 см. С целью обнаружения и изучения селективности процесса диссоциации молекул  $\text{CF}_3\text{Br}$ ,  $\text{CO}_2$ -лазер был настроен на частоту генерации  $1084.625$  см<sup>-1</sup> (линия излучения 9R(30)). Эта линия излучения лазера попадает между Q-ветвями спектра поглощения колебания  $\nu_1$  молекул  $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$  ( $1084.769$  см<sup>-1</sup>) и  $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$  ( $1084.521$  см<sup>-1</sup>) [36]. Отстройки линии лазера от Q-ветвей составляют соответственно 0.134 и 0.114 см<sup>-1</sup>. Для ослабления энергии лазера использовались плоскопараллельные пластинки из  $\text{CaF}_2$ . Настройка частоты генерации  $\text{CO}_2$ -лазера осуществлялась по линиям поглощения аммиака с помощью оптико-акустического приемника.

Из-за сравнительно небольшой апертуры лазерного пучка в зоне пересечения с молекулярным потоком облучению подвергалась примерно 1/20 часть (вдоль направления оси X) потока (см. рис. 2).

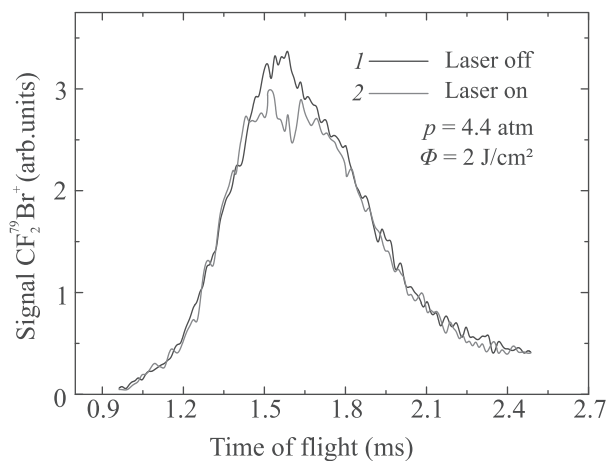


Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимости величины ионных сигналов  $\text{CF}_2^{79}\text{Br}^+$  от времени без облучения молекулярного потока в скачке уплотнения (1) и в случае его облучения  $\text{CO}_2$ -лазером на линии 9R(30) (на частоте  $1084.635 \text{ cm}^{-1}$ ) при плотности энергии  $2 \text{ Дж/см}^2$  (2). Давление  $\text{CF}_3\text{Br}$  над соплом  $4.4 \text{ атм}$ . Длительность импульса открывания сопла –  $350 \text{ мкс}$

В экспериментах с молекулярным потоком, падающим на поверхность, на расстоянии  $x = 50 \text{ мм}$  от сопла располагалась перпендикулярно направлению потока полированная подложка из дюралюминия толщиной  $6 \text{ мм}$  и диаметром  $50 \text{ мм}$ . В центре подложки имелось полированное конусное отверстие с входным диаметром (со стороны сопла)  $1.2 \text{ мм}$  и выходным –  $5.0 \text{ мм}$ . При падении интенсивного импульсного молекулярного потока на эту пластинку перед ней формировался скачок уплотнения (ударная волна) [39, 40] с неоднородными, нестационарными и неравновесными условиями [28, 32]. Характерный размер фронта скачка уплотнения, который по порядку величины равен длине свободного пробега молекул [39, 40], в условиях рассматриваемых экспериментов составлял  $5\text{--}7 \text{ мм}$  [28, 29, 31]. С целью получения более интенсивного скачка уплотнения к пластинке прикреплялась со стороны сопла сходящая усеченная четырехгранная пирамида высотой  $12 \text{ мм}$ . Две грани пирамиды были изготовлены из тонких пластинок  $\text{NaCl}$ , прозрачных для излучения лазера. Молекулы пучка, а также образующиеся в результате возбуждения лазером и последующей диссоциации молекул продукты, находящиеся в скачке уплотнения, выходили через конусное отверстие в пластин-

ке, формировали вторичный молекулярный пучок [28, 32] и попадали в ионизатор масс-спектрометра.

*Метод.* При лазерной ИК диссоциации молекул  $\text{CF}_3\text{Br}$  образуются радикалы  $\text{CF}_3$  и атомы  $\text{Br}$ , а конечными продуктами диссоциации и последующих химических реакций являются молекулы  $\text{C}_2\text{F}_6$  и  $\text{Br}_2$  [44]. Селективность диссоциации молекул  $\text{CF}_3\text{Br}$  относительно изотопов брома определялась нами на основе измерений коэффициента обогащения в продукте  $\text{Br}_2$ . В экспериментах измерялись ионные сигналы  $^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}^+$ ,  $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$  и  $^{81}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$  ( $m/z = 158, 160, \text{ и } 162$ ), возникающие в масс-спектре в результате облучения молекулярного потока лазером. Отношение концентраций атомов  $^{79}\text{Br}$  к атомам  $^{81}\text{Br}$  в образовавшемся продукте  $\text{Br}_2$  ( $R_L = ^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ ) сопоставлялось с аналогичным отношением концентраций изотопов брома в необлученном молекулярном газе  $\text{CF}_3\text{Br}$ . Исходя из процентного содержания изотопов  $\text{CF}_3\text{Br}$  в природе ( $50.56\% - \text{CF}_3^{79}\text{Br}$  и  $49.44\% - \text{CF}_3^{81}\text{Br}$ ), отношение концентраций изотопов брома в необлученном газе  $\text{CF}_3\text{Br}$  составляет  $R_0 = ^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br} \approx 1.023$ . Для более точного определения отношения концентраций изотопов брома в продукте  $\text{Br}_2$  экспериментально измеренные ионные массовые пики  $^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}^+$ ,  $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$  и  $^{81}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$  аппроксимировались нами гауссовыми функциями. Проводилось также интегрирование ионных сигналов в диапазоне указанных массовых пиков. Полученные обоими методами результаты хорошо совпадали между собой. Коэффициент обогащения в продукте  $\text{Br}_2$  определялся как

$$K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) = \frac{R_L}{R_0} = \frac{(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) - \text{in Br}_2}{(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) - \text{in CF}_3\text{Br}}. \quad (4)$$

Выход диссоциации молекул  $\text{CF}_3\text{Br}$  определялся на основе измерений интенсивности времяпролетных спектров молекулярного ионного фрагмента  $\text{CF}_2^{79}\text{Br}^+$  ( $m/z = 129$ ), принадлежащего молекулам  $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ , в отсутствии возбуждения молекулярного потока и при его возбуждении лазером:

$$S_L = S_0(1 - \beta_{79}\Gamma), \quad (5)$$

где  $S_0$  и  $S_L$  – соответственно времяпролетные ионные сигналы  $\text{CF}_2^{79}\text{Br}^+$  в отсутствие возбуждения молекул и при их возбуждении лазером.  $\Gamma$  – отношение облучаемого объема ко всему объему молекулярного пучка. В экспериментах мы анализировали с помощью масс-спектрометра состав лишь облучаемой лазерным излучением части молекулярного пучка. Поэтому в нашем случае реализовывалось условие  $\Gamma = 1$ .

Синхронизация импульса лазерного излучения с импульсом молекулярного пучка контролировалась по временному положению максимума амплитуды “выжигания” провала в ионном сигнале  $\text{CF}_2^{79}\text{Br}^+$  (см. рис. 2).

**4. Результаты и их обсуждение.** На рисунке 2 показана временная зависимость (временной спектр) ионного сигнала  $\text{CF}_2^{79}\text{Br}^+$  без облучения молекулярного потока (1) и при его облучении лазерным импульсом на линии 9R(30) (на частоте  $1084.635\text{ см}^{-1}$ ) при плотности энергии возбуждающего излучения  $2.0\text{ Дж/см}^2$  (2). Давление газа над соплом 4.4 атм. Видно, что при облучении потока лазерным импульсом во временной зависимости молекулярного ионного сигнала  $\text{CF}_2^{79}\text{Br}^+$  “выжигается” провал. Глубина провала, равная выходу диссоциации молекул  $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ , зависит от плотности энергии возбуждающего излучения, и она определяется на основе приведенного выше соотношения (5). В случае возбуждения молекул в невозмущенном потоке по положению и ширине провала можно оценить облучаемую лазером часть молекулярного потока. При возбуждении молекул в падающем потоке, а также в скачке уплотнения ширина провала увеличивается из-за перемешивания возбужденных и невозмущенных молекул в результате столкновений в скачке уплотнения. В случае возбуждения молекул непосредственно в скачке уплотнения лазерным импульсом облучается также большая доля молекул падающего потока.

На рисунке 3 показаны измеренные нами по ионному кластерному сигналу  $\text{CF}_2^{79}\text{Br}^+$ , зависимости выхода диссоциации  $\beta_{79}$  молекул  $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$  от плотности энергии  $\Phi$  лазерного излучения в случае возбуждения молекул в невозмущенном молекулярном потоке (1), в потоке, падающем на поверхность (2), и в скачке уплотнения (3). Молекулы возбуждались на линии 9R(30) лазера. Видно, что в широком диапазоне плотностей энергии ( $\Phi = 0.75\text{--}4.9\text{ Дж/см}^2$ ) выход диссоциации молекул  $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$  в случае их возбуждения в скачке уплотнения, а также в потоке, падающем на поверхность, существенно больше, чем в случае их возбуждения в невозмущенном потоке. Так, например, при плотности энергии возбуждения  $\Phi \approx 3\text{ Дж/см}^2$  выход диссоциации молекул в потоке, падающем на поверхность, примерно в 4 раза, а в скачке уплотнения более чем в 10 раз превышает выход диссоциации молекул в невозмущенном потоке.

Это различие еще больше при плотностях энергии возбуждения менее  $2\text{ Дж/см}^2$ . При таких плотностях энергии выход диссоциации молекул в скачке

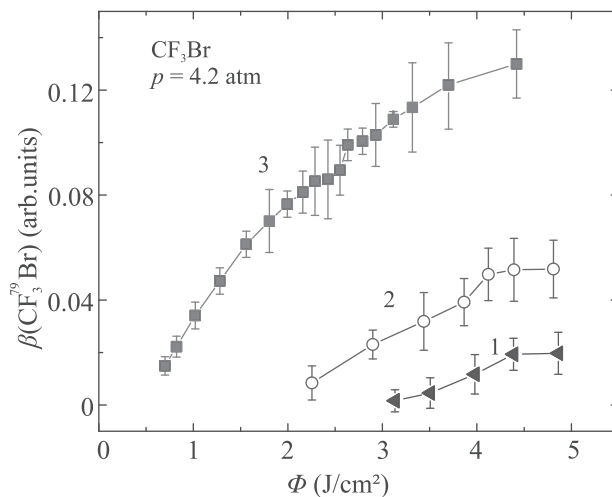


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимости выхода диссоциации молекул  $\text{CF}_3\text{Br}$  от плотности энергии лазерного излучения в случае возбуждения молекул в невозмущенном молекулярном потоке (1), в потоке, падающем на поверхность (2), и в скачке уплотнения (в ударной волне) (3). Молекулы возбуждались на линии 9R(30) лазера. Давление газа над соплом 4.2 атм. Длительность импульса открывания сопла – 310 мкс

ке уплотнения более чем на порядок больше выхода диссоциации в потоке, падающем на поверхность, в то время как в невозмущенном потоке диссоциация молекул вообще не наблюдается. На рисунке 3 видно также, что в случае возбуждения молекул в скачке уплотнения и в потоке, падающем на поверхность, значительно (в 3–5 раз) уменьшается порог диссоциации. Полученные результаты указывают на то, что при возбуждении молекул в скачке уплотнения, а также в потоке, падающем на поверхность, весьма большой вклад в суммарный выход диссоциации вносят процессы возбуждения и диссоциации молекул за счет столкновений в формирующемся перед поверхностью скачке уплотнения [26, 27, 30].

Плотность  $\rho_2$  газа  $\text{CF}_3\text{Br}$  в формирующемся перед поверхностью прямою скачке уплотнения можно оценить из соотношения  $\rho_2/\rho_1 = (\gamma + 1)/(\gamma - 1)$  [39, 40], где  $\rho_1$  – плотность газа  $\text{CF}_3\text{Br}$  в падающем на поверхность потоке, а  $\gamma = c_p/c_v = 1.14$  – отношение удельных теплоемкостей  $\text{CF}_3\text{Br}$ . Проведенные нами с использованием этого соотношения (и с учетом геометрии потока) оценки показывают, что в условиях наших экспериментов (давление газа над соплом 4.2 атм, длительность импульса открывания сопла 350 мкс, число молекул, вытекающих из сопла за импульс,  $\approx 1.54 \times 10^{17}$ ) концентрация молекул в невозмущенном потоке составляла около  $5.2 \times 10^{15}\text{ см}^{-3}$ , а в скачке уплотнения – примерно в 15.3 раза боль-

ше, т.е.  $\approx 7.9 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , что соответствует давлению  $\approx 2.2$  торр.

Увеличение выхода диссоциации молекул  $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$  в случае их возбуждения в потоке, падающем на поверхность, а также в скачке уплотнения (по сравнению с таковой при возбуждении в невозмущенном потоке) объясняется следующими обстоятельствами. При облучении молекул в невозмущенном потоке их диссоциация происходит только за счет радиационного возбуждения (столкновений молекул в потоке нет), в то время как при облучении молекул в потоке, падающем на поверхность, и в скачке уплотнения – за счет радиационного и столкновительного механизмов возбуждения [26–31]. Кроме того, в случае облучения молекул непосредственно в скачке уплотнения существенно возрастает эффективность их возбуждения из-за более высокой плотности и температуры газа в нем по сравнению с таковыми в невозмущенном потоке. Последнее обстоятельство способствует также более эффективному формированию конечных продуктов диссоциации – молекул  $\text{C}_2\text{F}_6$  и  $\text{Br}_2$ .

Из представленных на рис. 3 результатов следует также, что незначительная диссоциация молекул  $\text{CF}_3\text{Br}$  в случае их возбуждения в невозмущенном потоке происходит на данной частоте облучения только при очень высоких плотностях энергии ( $\Phi \geq 4.5\text{--}5 \text{ Дж/см}^2$ ), в то время как при плотностях энергии  $\Phi \leq 3.5\text{--}4 \text{ Дж/см}^2$  диссоциация молекул практически не имеет места. В то же время, при высоких плотностях энергии возбуждения селективная диссоциация молекул не реализуется из-за большого динамического полевого уширения возбуждаемых переходов молекулы (частоты Раби) и малого изотопического сдвига в спектрах ИК поглощения изотопомеров  $\text{CF}_3\text{Br}$ .

Следовательно, в случае молекул  $\text{CF}_3\text{Br}$  наблюдать изотопическую селективность диссоциации возможно только при небольших плотностях энергии возбуждения – при  $\Phi \leq 1.5\text{--}2 \text{ Дж/см}^2$ , т.е. в случае возбуждения молекул в потоке, падающем на поверхность, или в скачке уплотнения. В первом из этих случаев условия возбуждения молекул лазером не отличаются от условий возбуждения в невозмущенном потоке, в то время как в случае возбуждения молекул в скачке уплотнения эти условия совершенно другие (см. соотношение (3)). В скачке уплотнения значительно более высокие, чем в невозмущенном потоке, как концентрация, так и вращательная температура молекул [28, 32]. При небольших изотопических сдвигах в спектрах ИК поглощения это может привести не только к уменьшению селективно-

сти диссоциации молекул по сравнению с селективностью диссоциации в невозмущенном и падающем на поверхность потоке, но даже к изменению ее величины относительно единицы.

На рисунке 4а, б показаны масс-спектры молекул  $\text{Br}_2$ , образующихся при диссоциации молекул  $\text{CF}_3\text{Br}$  в потоке, падающем на поверхность, при двух различных плотностях энергии возбуждения – при

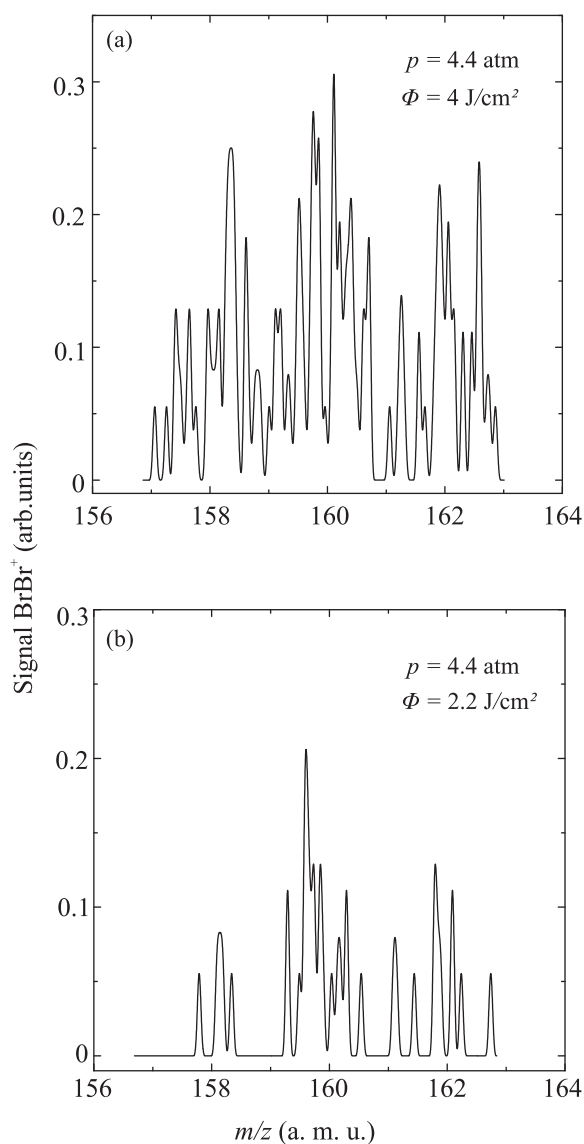


Рис. 4. (Цветной онлайн) Масс-спектры ионов молекулярного брома  $^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}^+$ ,  $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$  и  $^{81}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$  ( $m/z = 158, 160$  и  $162$ ), образующегося при лазерной ИК диссоциации  $\text{CF}_3\text{Br}$  в падающем на поверхность потоке при плотностях энергии возбуждающего излучения  $4 \text{ Дж/см}^2$  (а) и  $2.2 \text{ Дж/см}^2$  (б). Молекулы возбуждались на линии 9R(30) лазера. Давление газа над соплом  $4.4 \text{ атм}$ . Длительность импульса открывания сопла –  $350 \text{ мкс}$

$\Phi = 4 \text{ Дж/см}^2$  и  $\Phi = 2.2 \text{ Дж/см}^2$ . В первом случае никакого коэффициента обогащения в продукте  $\text{Br}_2$  нами не наблюдалось (в пределах ошибки измерений), в то время как во втором случае наблюдалось обогащение продукта  $\text{Br}_2$  изотопом  $^{81}\text{Br}$ , и коэффициент обогащения в продукте  $\text{Br}_2$  составил  $K_{\text{енг}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) \approx 0.85 \pm 0.07$ . При увеличении плотности энергии возбуждения до  $\Phi \approx 3\text{--}3.5 \text{ Дж/см}^2$  коэффициент обогащения принимал значение  $K_{\text{енг}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) \approx 1.00 \pm 0.05$ .

Основным механизмом уменьшения селективности диссоциации молекул  $\text{CF}_3\text{Br}$  с увеличением плотности энергии возбуждения является увеличение динамического полевого уширения переходов молекулы (частоты Раби), которое определяется выражением  $\Delta\nu_R = \mu E/\hbar$ , где  $\mu$  – дипольный момент перехода,  $E$  – напряженность электрического поля лазерного импульса,  $\hbar$  – постоянная Планка и  $c$  – скорость света. Так, при плотности энергии возбуждения  $\Phi \approx 2.5 \text{ Дж/см}^2$  и  $\mu \approx 0.23 D$  [45] частота Раби достигает величины  $\Delta\nu_R \approx 0.53 \text{ см}^{-1}$ . Она превышает как отстройки частоты лазера от частот Q-ветвей возбуждаемых переходов, так и величину изотопического сдвига в спектрах ИК поглощения молекул  $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$  и  $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$  ( $\approx 0.245 \text{ см}^{-1}$ ). Поэтому при таких плотностях энергии пиковой частью лазерного импульса, вероятно, эффективно возбуждаются оба изотомера  $\text{CF}_3\text{Br}$ .

На рисунке 5 показаны зависимости коэффициентов обогащения в продукте  $\text{Br}_2$  от плотности энергии в диапазоне  $\Phi = 1.25\text{--}4.75 \text{ Дж/см}^2$  в случае возбуждения молекул в потоке, падающем на поверхность (1), и непосредственно в скачке уплотнения (2). Молекулы в обоих случаях облучались на линии 9R(30) лазера (на частоте  $1064.635 \text{ см}^{-1}$ ). На рисунке 5 видно, что при сравнительно высоких плотностях энергии возбуждения ( $\Phi \approx 2.5\text{--}4.75 \text{ Дж/см}^2$ ) коэффициенты обогащения практически равны единице. Диссоциация молекул  $\text{CF}_3\text{Br}$  происходит не селективно. Селективность диссоциации молекул наблюдается лишь при небольших плотностях энергии ( $\Phi \leq 2.0 \text{ Дж/см}^2$ ), и она увеличивается с уменьшением плотности энергии возбуждения. Так, при  $\Phi \approx 1.75 \text{ Дж/см}^2$  коэффициент обогащения в продукте  $\text{Br}_2$  в случае облучения молекул в скачке уплотнения составляет  $K_{\text{енг}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) \approx 1.20 \pm 0.09$ , а в потоке, падающем на поверхность, –  $K_{\text{енг}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) \approx 0.85 \pm 0.07$ . Наблюдается также тенденция к дальнейшему увеличению селективности диссоциации молекул  $\text{CF}_3\text{Br}$  при последующем уменьшении плотности энергии возбуждения. Разные значения коэффициентов обогащения по отношению к едини-

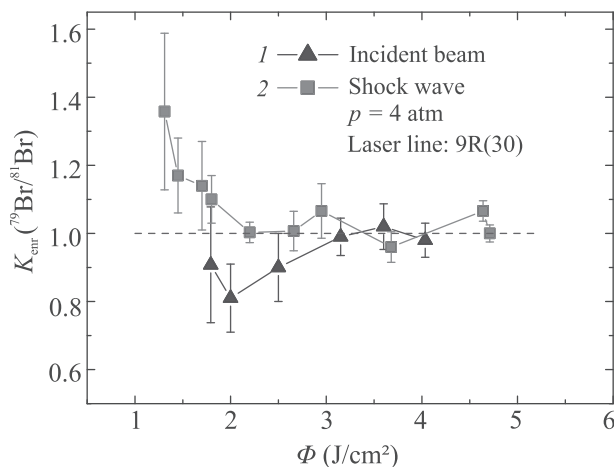


Рис. 5. (Цветной онлайн) Зависимости коэффициентов обогащения  $K_{\text{енг}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br})$  в продукте  $\text{Br}_2$  от плотности энергии возбуждающего излучения в случае облучения молекул  $\text{CF}_3\text{Br}$  в потоке, падающем на поверхность (1), и в скачке уплотнения (в ударной волне) (2). Молекулы возбуждались на линии 9R(30) лазера (на частоте  $1084.635 \text{ см}^{-1}$ ). Давление газа над соплом 4 атм. Длительность импульса открывания сопла – 350 мкс

це в указанных двух случаях связаны, вероятно, с совершенно разными термодинамическими условиями, которые реализуются в потоке, падающем на поверхность, и в скачке уплотнения (см. соотношения (1)–(3)).

**5. Заключение.** В работе реализована изотопно-селективная лазерная ИК диссоциация молекул (на примере  $\text{CF}_3\text{Br}$ ), характеризующихся небольшим ( $\leq 0.25 \text{ см}^{-1}$ ) изотопическим сдвигом в спектрах ИК поглощения, в неравновесных термодинамических условиях, которые формируются при взаимодействии интенсивного импульсного газодинамически охлажденного молекулярного потока с твердой поверхностью.

Установлено, что при возбуждении молекул в скачке уплотнения и в падающем на поверхность потоке сильно (в 5–10 раз) увеличивается выход диссоциации молекул по сравнению с выходом диссоциации в невозмущенном потоке, а также значительно (в 3–5 раз) уменьшается порог диссоциации. Это позволяет проводить эффективную изотопно-селективную ИК диссоциацию молекул при сравнительно низких плотностях энергии возбуждающего лазерного импульса ( $\Phi \leq 1.5\text{--}2.0 \text{ Дж/см}^2$ ) и тем самым увеличить селективность процесса диссоциации. Измерены коэффициенты обогащения в продукте  $\text{Br}_2$ . Получены их зависимости от плотности энергии. При  $\Phi \approx 1.5\text{--}1.75 \text{ Дж/см}^2$  получены величины

$K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) = 0.85 \pm 0.07$  и  $K_{\text{enr}}(^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}) = 1.20 \pm 0.09$  в случае облучения молекул в потоке, падающем на поверхность, и в скачке уплотнения соответственно.

Полученные результаты четко показывают, что за счет совместного действия радиационного и столкновительного механизмов возбуждения молекул, которое реализуется в случае облучения молекул в потоке, падающем на поверхность, и в скачке уплотнения, можно существенно увеличить выход диссоциации и образование продуктов при лазерном ИК многофотонном возбуждении молекул, а также значительно понизить порог диссоциации. Это особенно важно при разделении изотопов в молекулах, характеризующихся небольшим изотопным сдвигом в спектрах ИК поглощения, поскольку в этом случае из-за динамического полевого уширения колебательных переходов молекул селективность диссоциации можно наблюдать лишь при небольших плотностях энергии возбуждающего лазерного импульса.

Авторы выражают благодарность Д. Г. Пойдашеву и Е. А. Рябову за содействие и полезные обсуждения.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант # 18-02-00242).

1. Г. Н. Макаров, УФН **185**, 717 (2015).
2. В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, ЖЭТФ **127**, 570 (2005).
3. J. W. Eerkens and J. Kim, AICHE Journal **56**(9), 2331 (2010).
4. K. A. Lyakhov, A. N. Pechen, and H. J. Lee, AIP Advances **8**(9), 095325 (2018).
5. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, ЖЭТФ **152**, 627 (2017).
6. Г. Н. Макаров, УФН **188**, 689 (2018).
7. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, Квантовая электроника **48**, 157 (2018).
8. В. М. Апатин, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, А. Н. Петин, Е. А. Рябов, ЖЭТФ **154**, 287 (2018).
9. V. N. Lokhman, G. N. Makarov, A. L. Malinovskii, A. N. Petin, D. G. Poydashev, and E. A. Ryabov, Laser Phys. **28**, 105703 (2018).
10. Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, А. Н. Петин, Квантовая электроника **48**, 667 (2018).
11. В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Д. Г. Пойдашев, Е. А. Рябов, ЖЭТФ **155**, 216 (2019).
12. А. Н. Петин, Г. Н. Макаров, Квантовая электроника **49**, 593 (2019).
13. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, А. Л. Малиновский, А. Н. Петин, Н.-Д. Д. Огурок, Д. Г. Пойдашев, Е. А. Рябов, Оптика и спектроскопия **127**, 66 (2019).
14. V. N. Bagratashvili, V. S. Letokhov, A. A. Makarov, and E. A. Ryabov, *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry*, Harwood Acad. Publ., Chur (1985).
15. *Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules*, Topics in Current Physics, ed. by C. D. Cantrell, Springer-Verlag, Berlin (1986), v. 35.
16. В. С. Летохов, Е. А. Рябов, *Многофотонная изотопически-селективная ИК диссоциация молекул*, в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение*, под ред. В. Ю. Баранова, Физматлит, М. (2005), т. I, с. 445.
17. В. Ю. Баранов, А. П. Дядькин, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, *Лазерное разделение изотопов углерода*, в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение*, под ред. В. Ю. Баранова, Физматлит, М. (2005), т. I, с. 460.
18. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Письма в ЖЭТФ **97**, 82 (2013).
19. 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).
20. <http://www.silex.com.au>.
21. SILEX Process. [www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Silex\\_Process.html](http://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Silex_Process.html).
22. SILEX Uranium Enrichment, SILEX Annual Report 2019, <http://www.silex.com.au>.
23. J. L. Lyman, *Enrichment separative capacity for SILEX*, Report LA-UR-05-3786, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos (2005).
24. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Квантовая электроника **46**, 248 (2016).
25. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Письма в ЖЭТФ **71**, 583 (2000).
26. G. N. Makarov and A. N. Petin, Chem. Phys. Lett. **323**, 345 (2000).
27. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Квантовая электроника **30**, 738 (2000).
28. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, ЖЭТФ **119**, 5 (2001).
29. G. N. Makarov and A. N. Petin, Chem. Phys. **266**, 125 (2001).
30. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, А. Н. Петин, Оптика и спектроскопия **91**, 910 (2001).
31. Г. Н. Макаров, С. А. Мочалов, А. Н. Петин, Квантовая электроника **31**, 263 (2001).
32. Г. Н. Макаров, УФН **173**, 913 (2003).
33. R. S. McDowell, B. J. Krohn, H. Flicker, and M. C. Vasquez, Spectrochim. Acta **42A**, 351 (1986).



34. G. Baldacchini, S. Marchetti, and V. Montelatici, *J. Mol. Spectr.* **91**, 80 (1982).
35. W. Fuss, *Spectrochimica Acta A* **38**, 829 (1982).
36. A. Pietropolli Charmet, P. Stoppa, P. Toninello, A. Baldacci, and S. Giorgiani, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 2491 (2006).
37. В. Ю. Баранов, Е. И. Козлова, Ю. А. Колесников, А. А. Котов, *Лазерно-молекулярное разделение изотопов урана*, в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение*, под ред. В. Ю. Баранова, Физматлит, М. (2005), т. 1, с. 474.
38. J. V. Anderson, *Molecular beams from nozzle sources*, in *Gasdynamics, Molecular Beams and Low Density Gasdynamics*, ed. by P. P. Wegener, Marcel Dekker, N.Y. (1974).
39. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер, *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*, Наука, М. (1966).
40. Г. Н. Абрамович, *Прикладная газовая динамика*, Наука, М. (1991), ч. 1.
41. Е. В. Ступоченко, С. А. Лосев, А. И. Осипов, *Релаксационные процессы в ударных волнах*, Наука, М. (1965).
42. J. I. Steinfeld, I. Burak, D. G. Sutton, and A. V. Novak, *J. Chem. Phys.* **52**, 5421 (1970).
43. R. Kadibelban, R. Ahrens-Botzong, and P. Hess, *Z. Naturforsch.* **37a**, 271 (1982).
44. M. Drouin, M. Gauthier, R. Pilon, P. A. Hackett, and C. Willis, *Chem. Phys. Lett.* **60**, 16 (1978).
45. K. Narahari Rao, in *Molecular spectroscopy: Modern Research*, Academic, N.Y. (1985), v. 3, ch. 3.