

621.039.3

## НОВЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ

*Н. Г. Басов, Э. М. Беленов, В. А. Исаков,  
Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, В. И. Романенко*

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение . . . . .	427
1. Разделение изотопов при помощи светового давления . . . . .	429
2. Фотохимические реакции электронно-возбужденных частиц . . . . .	431
3. Двухступенчатое возбуждение атомов и молекул . . . . .	433
4. Селективная фотопрдиссоциация . . . . .	437
5. Возбуждение молекул излучением инфракрасного диапазона . . . . .	439
6. Изотопный эффект в химических реакциях, протекающих в термодинамически неравновесных условиях . . . . .	442
7. Конденсация газа колебательно-возбужденных молекул и другие гетероген- ные методы разделения изотопов . . . . .	449
Заключение . . . . .	451
Цитированная литература . . . . .	452

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время во всем мире проводится большой комплекс исследований, направленных на разработку более эффективных способов разделения изотопов. Помимо удовлетворения растущих потребностей в изотопически чистых веществах для научных исследований, медицины, химической промышленности, энергетики и т. д., снижение энергетических затрат на разделение изотопов может открыть новые возможности для использования изотопов целого ряда элементов в различных областях науки и производства, в которых они не применяются или применяются ограниченно ввиду их высокой стоимости.

Во всей совокупности работ по разделению изотопов прослеживаются два подхода к решению этой проблемы.

В первом случае разрабатываются способы воздействия лишь на определенные изотопические модификации атомов и молекул. Прежде всего, это работы по селективному фотовозбуждению. Любая схема разделения изотопов, основанная на селективности фотовоздействия на изотопные атомы или молекулы, должна удовлетворять следующим требованиям<sup>1, 2</sup>:

1) высокая монохроматичность излучения, обеспечивающая возбуждение лишь определенных изотопических модификаций атомов и молекул;

2) наличие в спектрах поглощения неперекрывающихся изотопных линий;

3) наличие физического или химического процесса, позволяющего отделять возбужденные частицы от невозбужденных;

4) медленность релаксационных процессов, причем не только ведущих к потере возбуждения, но и (что часто наиболее существенно) к передаче возбуждения нежелательным изотопным атомам и молекулам.

Наиболее перспективным источником возбуждения атомов и молекул, удовлетворяющим условию 1), бесспорно является лазерное излучение. Лазеры находят широкое применение в многочисленных схемах разделения изотопов: разделение изотопов световым давлением, при селективном стимулировании химических реакций, в двухступенчатых схемах возбуждения атомов и молекул и в ряде других. В настоящее время большинство работ по селективному воздействию на изотопные атомы и молекулы относится к новой области применения квантовых генераторов — лазерному разделению изотопов<sup>3, 4</sup>.

Требования 2), 4) накладывают ограничения на температуру и давление возбуждаемой лазерным излучением среды, поскольку необходимо минимизировать как ширины спектральных линий, так и скорость почти резонансного обмена энергией между изотопными молекулами. Поиск возможностей снижения этих ограничений является практически важной задачей, ибо эти ограничения приводят прежде всего к снижению производительности процесса разделения.

Относительно требования 3) следует заметить, что процесс отделения возбужденных частиц от невозбужденных не должен быть сам изотопически селективным. В частности, при химическом связывании возбужденных изотопных атомов и молекул сложный механизм реакции может привести к перемешиванию изотопов во вторичных процессах и полной потере селективности, достигнутой на этапе возбуждения лазерным излучением. (В этом случае «изотопическая селективность» химической реакции проявляется в ее направленности к естественному содержанию изотопов в конечных продуктах.)

При втором подходе к проблеме разделения изотопов исследуются условия протекания процессов, в которых проявляется различие в тех или иных физико-химических свойствах изотопов. К этим работам относятся и часто называемые традиционными методы разделения изотопов в различного вида диффузионных процессах, при дистилляции, электролизе, испарении, в реакциях химического изотопного обмена и т. д. Традиционные методы хорошо известны (см., например,<sup>5</sup>) и в настоящем обзоре не рассматриваются. Отметим лишь, что, как правило, эти методы дают низкое обогащение в одном цикле процесса разделения, поскольку физические и химические свойства изотопов весьма близки.

Особое внимание в обзоре уделено исследованиям по разделению изотопов в процессах, протекающих в термодинамически неравновесных условиях, когда запас колебательной энергии существенно превышает равновесный. Эти работы, по-видимому, также следует отнести ко второму подходу к задаче разделения изотопов, однако здесь этот подход получает свое развитие: осуществляется селективное воздействие на условия протекания физико-химических процессов, что позволяет получить существенное различие в свойствах изотопических модификаций атомов и молекул. При неравновесном возбуждении смеси изотопных молекул различие в их свойствах обуславливается перекачкой колебательной энергии в молекулы, содержащие тяжелый изотоп, в ходе колебательно-колебательной ( $V - V$ ) релаксации. Таким образом, разделение изотопов обеспечивает процесс обмена энергией между изотопными молекулами — процесс наиболее вредный в лазерных методах разделения изотопов.

Существенно ослабляются и требования к селективности возбуждения. Хотя возможность разделения изотопов в неравновесно возбужденных молекулярных смесях была обнаружена при изучении кинетики

именно лазерно-стимулируемых химических реакций<sup>6</sup>, для возбуждения молекул можно использовать не только лазерное излучение, а любой относительно широкополосный источник, эффективно возбуждающий молекулярные колебания.

# 1. РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ ПРИ ПОМОЩИ СВЕТОВОГО ДАВЛЕНИЯ

Методы лазерного разделения изотопов при помощи светового давления основаны на явлении изменения импульса взаимодействующих с излучением атомов (молекул). Экспериментально явление отдачи при излучении света наблюдалось еще в 30-х годах<sup>7</sup>, однако практическое использование светового давления для целей разделения изотопов стало возможным лишь с появлением лазеров.

Нетрудно найти в двухуровневой модели среднюю силу  $F$ , действующую на атом при резонансном рассеянии света. Пусть частота лазерного излучения равна частоте атомного перехода,  $n_1$ ,  $g_1$  и  $n_2$ ,  $g_2$  — населенности и факторы вырождения основного и возбужденного уровней. Вследствие сохранения количества движения при поглощении (или излучении) фотона частоты  $\nu$  атому передается (или им отдается) импульс  $h\nu/c$ , причем лишь поглощение и вынужденное излучение приводят в среднем к изменению импульса атома. Обусловленная последними двумя процессами средняя сила, действующая на атом, ограничена скоростью спонтанного распада верхнего уровня и численно равна импульсу, изотропно рассеянному из падающего луча света в единицу времени<sup>8</sup>:

$$F = \frac{h\nu}{c} A \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{h\nu}{c} \frac{A \cdot x}{1 + [Ax/B_{12}W(\nu)]}, \quad (1)$$

где  $W(\nu)$  — спектральная плотность энергии излучения,  $A$  и  $B_{12}$  — коэффициенты Эйнштейна, а  $x = [1 + (g_1/g_2)]^{-1}$ .

Наиболее простая схема<sup>9</sup>, позволяющая резонансным излучением отклонять атомы или молекулы из основного пучка (рис. 1), обладает существенным недостатком — как только поперечная скорость атомов

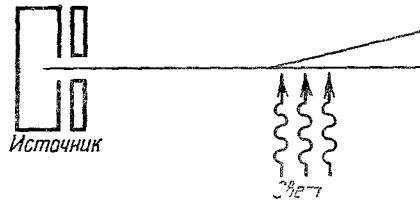


Рис. 1. Отклонение частиц из основного пучка при резонансном поглощении лазерного излучения<sup>9</sup>.

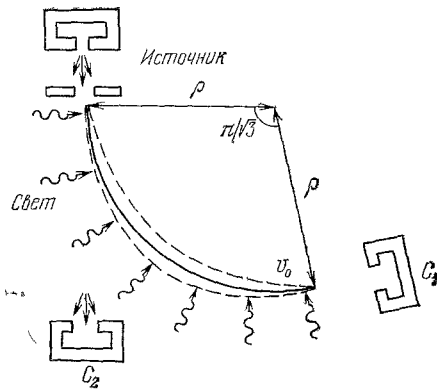


Рис. 2. Схема, позволяющая избежать ограничений, связанных с эффектом Доплера<sup>8</sup>.

Коллекторы:  $C_1$  — взаимодействующих и  $C_2$  — невзаимодействующих со светом частиц.

становится достаточно большой, они уже не поглощают излучение (из-за эффекта Доплера), поэтому таким образом можно отклонять пучок лишь на небольшой угол.

Гораздо большее отклонение может быть достигнуто в световом анализаторе скоростей А. Амкина<sup>8</sup>. Рассматривается радиальный цилиндрический пучок света (рис. 2). Если интенсивность света достаточно велика, на атом во всех точках траектории действует постоянная (в среднем)

центральная сила. Траекторией движения атома является окружность, сила, действующая на него в этом случае, всегда перпендикулярна к скорости, и эффект Доплера отсутствует. Поэтому можно достичь больших углов отклонения атомов от их начального направления движения и добиться пространственного отделения определенного изотопа. Согласно оценкам работы <sup>8</sup> в случае полного рассеяния падающего излучения из пучка атомов натрия, движущихся со скоростью  $v_0 \sim 2 \cdot 10^4$  см/сек, можно получить  $\sim 30$  мг изотопа на 1 квт·час световой энергии.

Разделение изотопов световым давлением простейшим методом, схематически показанным на рис. 1, было осуществлено в работе <sup>10</sup>. Пучок атомов бария с расходимостью 2 мкрад облучался лазером на красителе с длиной волны 5535 А и шириной линии  $\sim 10$  мгу. Это позволяло селективно возбуждать определенный изотоп Ва, так как изотопический сдвиг составлял  $\sim 30$  мгу. Наличие метастабильного  $6s5d^1D_2$  состояния снижает эффективность разделения изотопов, так как атомы из возбужденного  $6s6p^1P_1$  состояния с вероятностью  $1/25$  попадают не на основной, а на метастабильный уровень и больше не поглощают излучение лазера. Для устранения этой трудности использовался второй лазер, настроенный на частоту перехода  $6s5d^1D_2 \rightarrow 6p5d^1P_1$ . Из состояния  $6p5d^1P_1$  атомы с большой вероятностью переводились на нижний уровень. Данная схема позволяет получать примерно 1 мг изотопа в день <sup>10</sup>. Ее использование требует хорошей коллимации атомного пучка, чтобы начальные поперечные скорости атомов были меньше скорости, получаемой в световом поле. Последняя, в принципе, ограничена эффектом Доплера — как уже говорилось, атомы с большой поперечной скоростью с излучением не взаимодействуют.

Одна из схем разделения изотопов световым давлением с использованием атомарных пучков предложена в работе <sup>11</sup>. Пусть лазер посылает

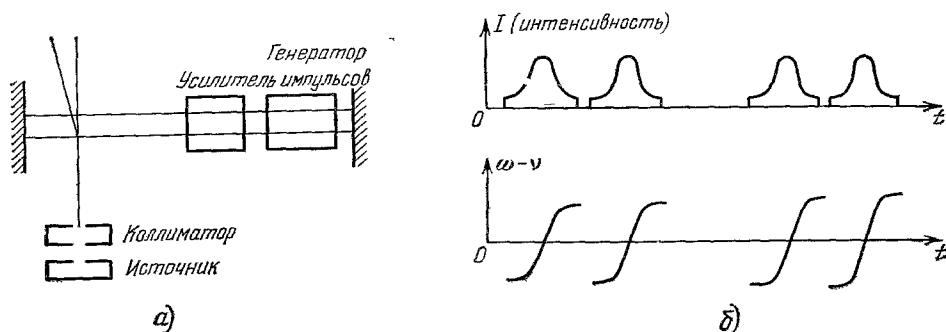


Рис. 3. а) Схема эксперимента по отклонению атомов из пучка при адиабатически быстром прохождении частоты света через частоту резонансного перехода; б) последовательность импульсов, которую «видят» атомы <sup>11</sup>.

импульсы с изменяющейся частотой, которая проходит в некоторый момент времени через частоту атомного перехода  $\nu$  (рис. 3). Если скорость изменения частоты достаточно мала, поле достаточно сильное, а лазерный импульс достаточно короткий, то может быть реализовано адиабатически быстрое прохождение. В этом случае первый импульс света переводит все атомы в возбужденное состояние, причем они получают импульс  $h\nu/c$ . После отражения от зеркала импульс света возвращает атомы в основное состояние, и снова их количество движения возрастает на  $h\nu/c$ . В этом случае средняя сила, действующая на атом, больше не ограничивается скоростью спонтанного рассеяния, и может существенно превышать

выражение, даваемое формулой (1). Энергия, теряемая излучением, равна увеличению кинетической энергии атомов в направлении отклонения (с точностью до потерь на спонтанное излучение и суперлюминесценцию), в то время как для передачи атому импульса  $\Delta P$  при непрерывном облучении требуется энергия  $c\Delta P$ , т. е. большая в  $\sim c/v$  раз. Кроме того, в данном случае может быть существенно уменьшено неблагоприятное влияние метастабильных уровней на процесс сепарации.

Таковыми же преимуществами обладает и метод рассеяния атомов в сильном резонансном поле стоячей волны<sup>12</sup>. Экспериментально наблюдалось<sup>13</sup> рассеяние электронов в мощных световых полях, известное под названием эффекта Капицы — Дирака. Стоячая электромагнитная волна является своего рода дифракционной решеткой для электронной волны. Авторы работы<sup>12</sup> показали, что рассеяние атомов в поле стоячей волны должно происходить более эффективно, чем рассеяние электронов. Поскольку сила, действующая на атом в таком поле, сильно зависит от расстройки частот  $\Delta = \omega - \omega_0$  ( $\omega$  — частота света,  $\omega_0$  — частота атомного перехода), то этот эффект можно использовать для разделения изотопов.

Ашкиным предложен<sup>14</sup> метод разделения изотопов, который может оказаться эффективным при больших концентрациях частиц. Пусть некоторый объем газа освещается лазерным излучением таким образом, что он весь им заполнен. Тогда резонансные к излучению атомы будут находиться в потенциальном поле силы (1), что приведет к изменению их парциального давления вдоль светового луча (координаты  $z$ ). При повышении давления буферного газа  $p_b$  можно добиться более резкой зависимости парциального давления изотопа от координаты  $z$ . При этом, однако, возрастает интенсивность излучения, требуемая для насыщения поглощения<sup>15</sup> — вначале пропорционально первой степени давления, пока ширина линии излучения меньше доплеровской, а затем как  $p_b^2$ .

Основные преимущества отклонения атомов и молекул при помощи светового давления как метода разделения изотопов связаны с физическим механизмом отделения взаимодействующих с излучением частиц. Отсутствие химических изменений в системе и гомогенность процесса обеспечивают высокую чистоту рассмотренных выше методов разделения изотопов. Вместе с тем, простейшие схемы представляются мало отличными от масс-спектрометрического разделения изотопов как с точки зрения производительности, так и стоимости. По-видимому, значительно более перспективными являются методы, позволяющие увеличить эффективность использования световой энергии<sup>11, 12</sup>, хотя их схемы существенно более сложные. Следует заметить, что область применения принципов, лежащих в основе большинства рассматриваемых в настоящем обзоре методов, не ограничивается разделением изотопов. В частности, резонансное отклонение атомов и молекул в сильном поле стоячей волны<sup>12</sup> может стать основой интересного метода ускорения нейтральных частиц, а также селекции возбужденных частиц с целью формирования инверсных систем.

## 2. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ ЧАСТИЦ

Первые предположения о возможности разделения изотопов при селективном фотостимулировании химических реакций появились еще в начале 20-х годов. Вскоре после открытия изотопов хлора для их разделения была предложена следующая схема<sup>16</sup>: используя излучение, в спектре которого отсутствуют компоненты, поглощаемые одним из изотопов (например,  $^{35}\text{Cl}$ ), возбуждать другой изотоп ( $^{37}\text{Cl}$ ), стимулируя,

тем самым, изотопно-селективную химическую реакцию. Результаты опытов по этому методу оказались отрицательными, однако причина была не в неверности исходных предпосылок, а в неудачном выборе химической реакции: была выбрана реакция взаимодействия хлора и водорода с образованием соляной кислоты. В ходе этой реакции, протекающей по цепному механизму, (а этого в 1922 г. знать не могли), полностью теряется селективность, достигнутая при иницировании.

Через десять лет аналогичный фотохимический метод был успешно использован для разделения изотопов хлора<sup>17</sup>. Отфильтрованный свет с длиной волны 1816,179 Å, соответствующий интенсивной компоненте в спектре поглощения молекул  $\text{CO}^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ , возбуждал преимущественно эту изотопическую модификацию молекул фосгена. Возбужденные молекулы при столкновениях диссоциировали, и продукты диссоциации оказывались обогащенными изотопом  $^{35}\text{Cl}$ .

Аналогичный метод был предложен для разделения изотопов ртути<sup>18</sup>. Источником селективного возбуждения изотопов ртути являлась ртутная лампа, свет которой проходил через фильтр, представляющий собой колонку с парами ртути, помещенную в магнитное поле<sup>19</sup>. Такой фильтр пропускал только те компоненты сверхтонкой структуры резонансной линии, которые соответствовали изотопам  $^{200}\text{Hg}$  и  $^{202}\text{Hg}$ . Стимулирование таким светом реакции окисления ртути уменьшило содержание изотопов  $^{200}\text{Hg}$  и  $^{202}\text{Hg}$  в парах ртути в четыре раза<sup>20</sup>. Фотохимическое разделение изотопов ртути было осуществлено также при использовании в качестве источника иницирования моноизотопной ртутной лампы (заполненной изотопом  $^{198}\text{Hg}$ )<sup>21</sup>. Селективно возбужденные атомы  $^{198}\text{Hg}$  реагировали с парами воды, и образовывалась обогащенная этим изотопом в 1,5 раз окись ртути.

Разделение изотопов углерода и кислорода было осуществлено при фотоиницировании с помощью иодной лампы реакции образования субоксида углерода  $\text{C}_2\text{O}_2$  из окиси<sup>22</sup>. Естественный иод является моноизотопным элементом, имеющим очень узкую линию излучения на 2062,4 Å. Это позволяет в смеси изотопных молекул  $\text{CO}$  возбуждать преимущественно молекулы  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  и  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ . В частности, продукты реакции были обогащены изотопом  $^{13}\text{C}$  в 2,68 раз.

Интерес к схемам разделения изотопов при фотостимулировании химических процессов существенно возрос с появлением лазеров. Возможность концентрации больших количеств световой энергии в узких спектральных областях делает лазер мощным источником селективного стимулирования химических реакций.

Первые попытки лазерного разделения изотопов оказались неудачными. В работах<sup>23, 24</sup> при селективном по отношению к изотопам брома стимулировании реакции  $\text{Br}_2 + \text{олефин}$  излучением рубинового лазера разделения изотопов брома не наблюдалось. Столкновения возбужденных молекул брома с молекулами олефина преимущественно ведут не к присоединению, а к диссоциации  $\text{Br}_2$ . В условиях эксперимента атомы брома вызывали перемешивание изотопов в реакциях свободных радикалов, главным образом, по-видимому, в реакциях изотопного обмена  $\text{Br}^* + \text{Br}_2 = \text{Br}^*\text{Br} + \text{Br}$ . Еще одной вероятной причиной потери селективности в этих экспериментах является передача энергии от селективно возбужденных молекул брома к невозбужденным при столкновениях.

Различие в возбуждении изотопов брома было обнаружено при анализе колебательно-вращательных компонент спектра флуоресценции молекул  $\text{Br}_2$  при облучении их светом на длинах волн 5145 Å и 5287 Å<sup>25</sup>. Те же авторы наблюдали селективное возбуждение различных изотопических

модификаций молекул  $\text{Br}_2$  при селекции различных продольных типов колебаний аргонового лазера на  $5145 \text{ \AA}$  <sup>26</sup>.

Разделение изотопов хлора осуществлено в лазерно-стимулированной реакции тиофосгена ( $\text{CSCl}_2$ ) с диоксидиэтиленом <sup>27</sup>. Излучение аргонового лазера ( $4657,84 \text{ \AA}$ ) поглощали преимущественно молекулы  $\text{CS}^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ , а излучение лазера на  $4705,5 \text{ \AA}$  — молекулы  $\text{CS}^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ . В первом случае в результате реакции концентрация  $^{35}\text{Cl}$  в молекулах  $\text{CSCl}_2$  возросла от 75 до 80%, во втором случае — уменьшилась до 64%.

Метод изотопной фильтрации, успешно примененный для разделения изотопов хлора <sup>16</sup>, <sup>17</sup> и ртути <sup>20</sup>, получает свое развитие при использовании лазерного излучения <sup>28</sup>. Спектром, в котором отсутствуют компоненты, соответствующие линиям поглощения молекул определенного изотопного состава, могут обладать лазеры с поглощающей ячейкой в резонаторе <sup>29</sup>. Излучение такого лазера будет возбуждать в газовой смеси преимущественно те молекулы, которые отсутствуют в резонаторе. Так, в работе <sup>28</sup> было обнаружено снижение степени возбуждения молекул глиоксала ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2$ ) при помещении в резонатор лазера ячейки, заполненной парами  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2$ , причем эффект возрастал с повышением давления паров  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2$ .

Во всех рассмотренных работах селективность фотовозбуждения основывалась на наличии изотопического сдвига частот в спектрах поглощения атомов и молекул. Я. Б. Зельдович и И. И. Собельман обратили внимание на то, что, если ядерные спины изотопов различны, селективности фотовозбуждения можно достигнуть за счет различия в правилах отбора для радиационных переходов <sup>30</sup>. Например, переход между уровнями, для которых полный момент электронной оболочки равен нулю, абсолютно запрещен, если спин ядра равен нулю. Для изотопов с отличным от нуля спином этот запрет ослаблен за счет взаимодействия электронной оболочки с ядерным моментом. Оценки показывают, например, что на радиационном переходе  $ns^2\ ^1S_0 - nsnr^3P_0$  возможно эффективное отделение изотопов ртути  $^{199}\text{Hg}$  и  $^{201}\text{Hg}$  от четно-четных изотопов, для которых спин ядра равен нулю. Следует отметить, что по сравнению с другими схемами разделения, основанными на селективном возбуждении определенного изотопа, здесь существенно подавлен такой канал потери селективности, как передача возбуждения между изотопами при резонансных столкновениях, так как сечение такого процесса для мультипольных взаимодействий значительно меньше, чем для диполь-дипольных.

В методах разделения изотопов, рассмотренных в 2, принцип селективного фотовоздействия получает наиболее прямую реализацию. Однако самый простой подход оказывается не самым эффективным. Помимо ограничений, накладываемых быстрым девозбуждением электронных состояний, на конкурентоспособности этих методов существенно сказывается отсутствие источников селективного фотовозбуждения с высокими КПД в видимой и УФ области спектра.

### 3. ДВУХСТУПЕНЧАТОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

Мы рассмотрели простейший случай фотохимического разделения изотопов, когда возбужденные молекулы определенного изотопного состава связываются некоторым акцептором. Подбор химической реакции для связывания электронно-возбужденных атомов или молекул в общем случае затруднителен — из-за большой вероятности спонтанного излучения в оптическом диапазоне частицы быстро теряют энергию возбуждения. Использование же метастабильных уровней, как это имело место при

разделении изотопов ртути, не всегда возможно. Выходом из этого положения может быть двухступенчатая ионизация атомов или диссоциация молекул<sup>31-33</sup>. Образующиеся при этом частицы в стабильном состоянии — ионы и радикалы — связать сравнительно просто. Разделение изотопов происходит по следующей схеме (рис. 4, 5). Лазерное излучение с частотой  $\omega_1$  возбуждает электронный уровень атома или колебательно-вращательный (либо электронный) уровень молекул. Затем вспомогательное излучение частоты  $\omega_2$  ионизует (диссоциирует) только возбужденные атомы (молекулы). Этим обеспечивается селективность процесса. Длитель-

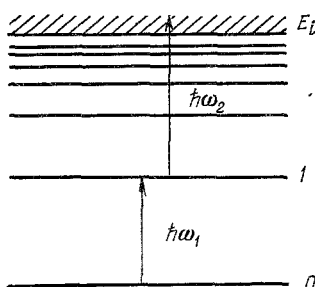
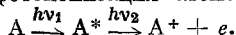


Рис. 4. Двухступенчатая фотоионизация атомов:



ность импульса лазерного излучения, очевидно, должна быть меньше времени передачи возбуждения между изотопными частицами. Вероятность спонтанного излучения с промежуточного уровня не играет принципиальной роли — при достаточно высокой интенсивности вспомогательного излучения время пребывания частицы на этом уровне значительно меньше естественного времени жизни. Метод двухступенчатого фотовоздействия может быть использован не только для разделения изотопов, но и для разделения изомерных ядер<sup>34</sup> и управления химическими реакциями<sup>35, 36</sup>.

Впервые лазерное разделение изотопов методом селективной двухступенчатой диссоциации было осуществлено в эксперименте<sup>37</sup>, схема ко-

торого представлена на рис. 6. Рабочая кювета заполнялась смесью  $^{14}\text{NH}_3$  и  $^{15}\text{NH}_3$  в равных количествах до давления 20 тор. Источником излучения, обеспечивающим селективное возбуждение молекулярных колебаний

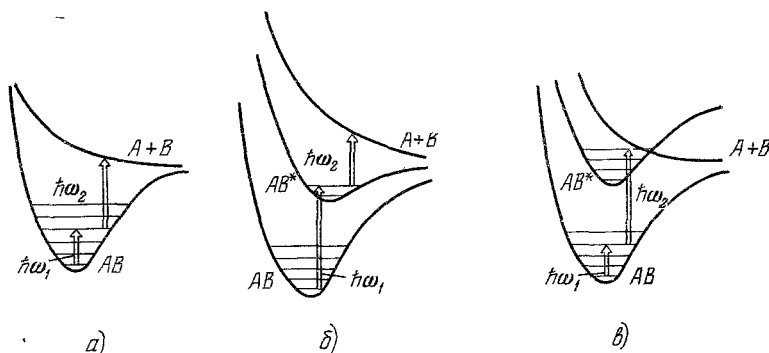


Рис. 5. Двухступенчатая фотодиссоциация молекул:  $AB \xrightarrow{h\nu_1} AB^* \xrightarrow{h\nu_2} A + B$  — при возбуждении промежуточного колебательного уровня (а), промежуточного электронного уровня (б) и двухступенчатая фотопреддиссоциация молекул (в).

$^{15}\text{NH}_3$ , служил импульсный  $\text{CO}_2$ -лазер с энергией импульса 60 дж и длительностью 300 нсек. Далее возбужденные молекулы диссоциировались искровым разрядом в воздухе. Аммиачный фильтр устранил из спектра искры область, поглощаемую невозбужденными молекулами  $\text{NH}_3$ . Оказалось, что молекулярный азот, являющийся одним из конечных продуктов реакции получаемых при диссоциации радикалов  $\text{NH}_2$  и  $\text{H}$ , содержал 80%  $^{15}\text{N}$  и 20%  $^{14}\text{N}$ . Присутствие  $^{14}\text{N}$  в продуктах диссоциации объясняется передачей колебательного возбуждения от  $^{15}\text{NH}_3$  к  $^{14}\text{NH}_3$ <sup>38</sup>. При добавлении кислорода, служащего буферным газом, величина передаваемой



энергии уменьшается, и продукты диссоциации  $\text{NH}_3$  содержат не менее 95% атомов  $^{15}\text{N}$  <sup>38</sup>.

О разделении изотопов кальция методом двухступенчатой лазерной фотоионизации сообщается в работах <sup>39, 40</sup>. Источник позволял получать значительный поток атомов в метастабильном  $4s4p^3P_2$  состоянии. Излучение лазера на красителе ( $\lambda = 6162 \text{ \AA}$ ) мощностью 2 *вт* было в резонансе с частотой перехода  $4s4p^3P_2 \rightarrow 4s5s^3S_1$ . Для дальнейшей фотоионизации использовалось излучение аргонового лазера мощностью 2,5 *вт*. Полученные ионы выводились из объема взаимодействия электростатическим полем. Зависимость тока от настройки лазера указывает на разделение изотопов в эксперименте, но вследствие фонового тока, который не исчезал и при выключении аргонового лазера, коэффициент разделения можно было измерить лишь масс-спектрометрически. Этого в работах сделано не было. Зависимость ионного тока от длины волны излучения аргонового лазера имеет резкий максимум вблизи  $\lambda = 4880 \text{ \AA}$ , что, по-видимому, объясняется резонансом с частотой перехода в автоионизационное  $5d5p^3P_1$  состояние. Выход ионов составлял до  $10^{-2}$  от числа атомов в состоянии  $^3P_2$ .

Значительный интерес вызывает проблема разделения изотопов урана методом двухступенчатого возбуждения <sup>41-47</sup>. В качестве первой ступени предлагается использовать как возбуждение колебаний гексафторида урана <sup>41, 42</sup>, так и возбуждение электронных состояний нейтральных атомов в пучке <sup>42-46 \*</sup>. Пока успехи незначительны, и метод далек от промышленного внедрения <sup>47</sup>. (Отметим, что хотя создание дешевого метода разделения изотопов урана даст большой экономический эффект <sup>47</sup>, тем не менее затраты на разделение изотопов составляют лишь незначительную долю в общей стоимости ядерной энергии <sup>48</sup>.) Весьма перспективным является применение различных лазерных методов для разделения изотопов легких элементов. В частности, интерес для ядерной техники представляет разделение изотопов бора. Частичное, 14%, обогащение изотопов этого элемента при двухступенчатой диссоциации  $\text{BCl}_3$  достигнуто в Лос-Аламосской научной лаборатории <sup>49, 49</sup>.

После оценок, выполненных в работах <sup>1, 50</sup>, эффективность разделения изотопов при двухфотонном селективном возбуждении теоретически изучалась в ряде работ <sup>51-55</sup>. В простейшей модели, которая позволяет проследить динамику изменения населенностей  $N_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) трех связанных излучением состояний, учитываются переходы между этими состояниями под действием излучения ( $W_1$  и  $W_2$  — вероятности переходов  $1 \rightarrow 2$  и  $2 \rightarrow 3$  в единицу времени) и релаксация промежуточного и верхнего состояний (времена релаксации  $\tau_2$  и  $\tau_3$  соответственно). Из анализа

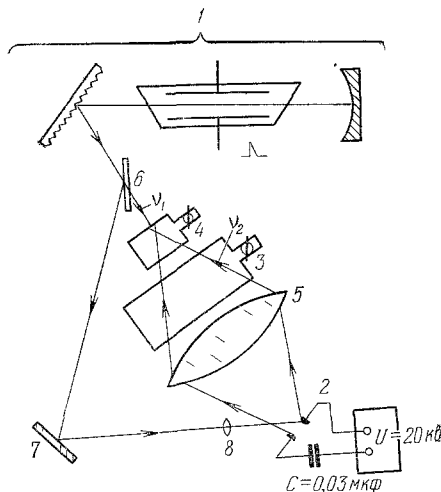


Рис. 6. Схема эксперимента по разделению изотопов азота в процессе двухступенчатой фотодиссоциации молекул аммиака <sup>37</sup>.

1 — импульсный  $\text{CO}_2$ -лазер с перестраиваемой частотой излучения, 2 — источник УФ излучения, 3 — поглощающий аммиачный фильтр, 4 — кювета с исследуемым газом, 5 — линза, 6 — плоскопараллельная пластинка, 7 — поворотное зеркало, 8 — фокусирующая линза.

\*) В работе <sup>44</sup> использовалась трехступенчатая фотоионизация.

такой кинетической модели следует, что интенсивность излучения на переходе  $2 \rightarrow 3$  должна быть достаточно высокой, чтобы избежать снижения эффективности разделения за счет насыщения перехода  $1 \rightarrow 2$ <sup>51</sup>. Это требование является весьма существенным ввиду малости сечений фотоионизации и фотодиссоциации (переход  $2 \rightarrow 3$ ). Вывод же автора работы<sup>51</sup> о том, что снижения эффективности разделения за счет насыщения перехода  $1 \rightarrow 2$  можно избежать, уменьшая время релаксации  $\tau_2$  промежуточного уровня, вызывает сомнение. Действительно, в этом случае число молекул, которые могут быть «заброшены» в верхнее состояние и затем химически связаны, уменьшается. Это обстоятельство особенно существенно для рассматриваемой в работе<sup>51</sup> модели, в которой молекулы, покинувшие уровень 2 из-за релаксации, безвозвратно теряются для процесса разделения.

В работе<sup>52</sup> подробно обсуждается вопрос о разделении изотопов при двухступенчатом лазерном воздействии на атомарный или молекулярный пучок. Использование молекулярных пучков в схемах разделения изотопов позволяет лучше сохранять селективность лазерного воздействия, так как столкновения частиц, и, следовательно, передача энергии между изотопами практически исключены. Из полученных в работе<sup>52</sup> результатов следует, что для высокой эффективности разделения изотопов (практически все частицы данного изотопного состава возбуждены в состояние 3) необходимо, чтобы время пролета области взаимодействия  $\tau_0 = L/v$  намного превышало некоторое эффективное время  $\tau_{эфф}$ . В частном случае насыщения перехода  $1 \rightarrow 2$  и малой интенсивности излучения частоты  $\nu_2$  ( $W_1\tau_2 \gg 1 \gg W_2\tau_2$ ) эффективное время  $\tau_{эфф} = 2/W_2$ . Такая

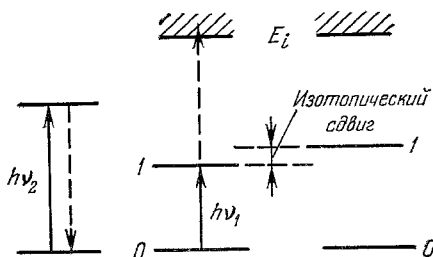


Рис. 7. Схема двухступенчатой фотоионизации с использованием ионизирующих столкновений.

Штриховые стрелки — передача энергии при столкновениях. Ионизация происходит лишь у предварительно возбужденных частиц<sup>53, 54</sup>

ситуация наиболее реальна при двухступенчатой ионизации из-за большого различия сечений поглощения  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ . Если  $\lambda = 0,6$  мкм,  $\sigma_1 = 10^{-13}$  см<sup>2</sup> и  $\tau_2 = 10^{-6}$  сек, условие  $W_1\tau_2 \gg 1$  соответствует интенсивностям  $I_1 > 2$  вт/см<sup>2</sup>. При скорости атомов в пучке  $10^4$  см/сек, длине области взаимодействия с излучением  $L = 10$  см ( $\tau_0 = 10^{-3}$  сек),  $\sigma_2 = 10^{-17}$  см<sup>2</sup> и  $h\nu_2 = 6 \cdot 10^{-19}$  дж, эффективное разделение изотопов может быть обеспечено при плотности потока ионизирующего излучения  $I_2 = 10^3$  вт/см<sup>2</sup> ( $\tau_{эфф} = 10^{-4}$  сек). Большое различие в интенсивностях излучения на частотах  $\nu_1$  и  $\nu_2$  обусловлено малым сечением ионизации, что является, по-видимому, наиболее существенным ограничением эффективности двухступенчатых методов разделения.

В настоящее время предложены два пути увеличения эффективности двухступенчатой ионизации — двухступенчатая ионизация с использованием ионизирующих столкновений<sup>53, 54</sup> и селективная ионизация атомов световым и электрическим полем<sup>55</sup>. В первом случае в смесь изотопов добавляется третий газ (оптический катализатор), резонансно поглощающий излучение частоты  $\nu_2$  (рис. 7), достаточной для ионизации возбужденных атомов. Селективная ионизация происходит благодаря ионизирующим столкновениям, обусловленным дальнедействующими силами. Как показывают оценки<sup>54</sup>, сечение ионизирующих столкновений может на три порядка превысить сечение фотоионизации. Это позволяет существенно снизить интенсивность излучения на частоте  $\nu_2$  и более полно его

использовать по сравнению со случаем, когда оптический катализатор отсутствует.

Другая возможность повышения эффективности двухступенчатой ионизации заключается в возбуждении атомов в близкие к границе ионизации состояния с последующей их ионизацией электрическим полем<sup>55</sup>. В присутствии электрического поля ближайшие к потенциалу ионизации уровни дискретного спектра попадают в континуум, а остальные уровни становятся автоионизационными. Возбуждение молекул в эти автоионизационные состояния может быть эффективно осуществлено несколькими лазерами сравнительно небольшой мощности, так как поглощение света происходит между дискретными уровнями (и, следовательно, с большим сечением поглощения). Для того чтобы практически все возбужденные атомы были ионизованы, необходимо, чтобы вероятность автоионизационного распада с верхнего уровня превышала вероятность радиационного распада. Для этого необходимы напряженности электрического поля порядка  $3 \cdot 10^4$  в/см.

Методы двухступенчатого возбуждения в настоящее время являются одними из наиболее близких к практическому применению. Они исследуются во многих лабораториях применительно к широкому кругу объектов. Мы уже отмечали, что основной проблемой в реализации этих методов является согласование интенсивностей излучения на частотах  $\nu_1$  и  $\nu_2$ . По-видимому, новый толчок развитию исследований, связанных с двухступенчатым возбуждением атомов и молекул, могут дать эксимерные лазеры (см., например,<sup>108</sup>). Использование их в качестве источника ионизирующего излучения позволит, например, шире использовать автоионизационные состояния. Важной особенностью двухступенчатых методов разделения изотопов является то обстоятельство, что скорости возбуждения на обеих ступенях процесса определяются интенсивностью излучения. Тем самым обеспечивается возможность относительно гибкого управления процессом разделения изотопов.

#### 4. СЕЛЕКТИВНАЯ ФОТОПРЕДИССОЦИАЦИЯ

Как уже отмечалось, химическое связывание электронно-возбужденных молекул часто оказывается весьма затруднительным из-за большой скорости радиационного распада электронных термов. Для проведения селективных фотохимических процессов в этом случае можно использовать, кроме двухступенчатых схем возбуждения, процесс фотопреддиссоциации<sup>56, 57</sup>. Суть этого метода разделения состоит в следующем. Если время жизни молекулы в возбужденном состоянии достаточно велико, больше  $10^{-10}$  сек, то в спектре поглощения хорошо проявляется изотопическая структура. Если, с другой стороны, это возбужденное состояние оказывается короткоживущим по отношению к диссоциации, т. е. диссоциация происходит за времена, меньшие радиационных ( $10^{-5}$ — $10^{-8}$  сек), то продукты диссоциации могут быть обогащены тем или иным изотопом.

Впервые такое разделение изотопов было осуществлено Муром и Юнгом<sup>56</sup> при фотопреддиссоциации формальдегида. Равномолярная смесь  $H_2CO$  и  $D_2CO$  при полном давлении 3 торр облучалась светом второй гармоники рубинового лазера на 3472 Å. Фотохимические исследования<sup>58</sup> указывали на высокий квантовый выход диссоциации порядка одной диссоциированной молекулы на каждый поглощенный фотон. Состав продуктов диссоциации был  $H_2:HD:D_2:CO = 0,5:0,2:3,3:3,9$ . Этот результат вполне удовлетворительно интерпретируется по спектрам поглощения формальдегида на 3472 Å. Действительно, коэффициенты

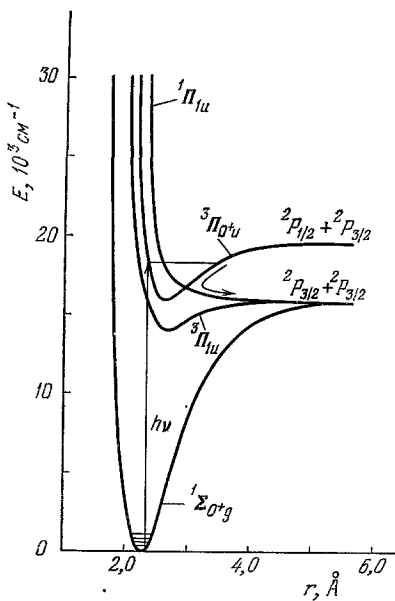
поглощения в  $D_2CO$  и  $H_2CO$  на этой длине волны различаются примерно в пять раз, что объясняет полученное обогащение продуктов диссоциации дейтерием. Заметное количество молекул  $HD$  указывает на относительную важность радикального механизма диссоциации. Поэтому для разделения по этой схеме изотопов более тяжелых элементов, углерода и кислорода, необходимо детальное изучение не только спектроскопии, но и фотохимии формальдегида <sup>58</sup>.

Использование высокомонокроматического излучения гелий-кадмиевого лазера на 325,03 нм позволило достигнуть четырнадцатикратного обогащения продуктов диссоциации формальдегида дейтерием <sup>59</sup>. В этих экспериментах начальная концентрация дейтерия в смеси изотопных молекул формальдегида была близкой к естественной (0,015 % ÷ 5 %). Для разделения изотопов водорода в смеси  $H_2CO : D_2CO = 1 : 1$  был успешно применен некогерентный свет <sup>60</sup>, правда, здесь было достигнуто лишь двукратное обогащение. Фотолиз проводился с помощью ртутной лампы, излучение которой проходило через кювету-фильтр, заполненную  $H_2CO$  или  $D_2CO$ . Продукты диссоциации обогащались изотопом, отсутствующим в содержимом кюветы-фильтра.

Селективная фотопреддиссоциация брома была осуществлена Леоном и Муром <sup>61</sup>. Молекулы  $Br_2$  возбуждались светом на 558 нм или 532 нм в состояние  $^3P_{0+u}$ , из которого они преддиссоциировали или диссоциировали при столкновениях (рис. 8). Диссоциированные атомы брома связывались молекулами  $HI$ . Если в естественном бrome содержание изотопов  $^{79}Br$  и  $^{81}Br$  одинаково, то продукты реакции содержали 80—85 %  $H^{81}Br$ . Концентрация  $HI$  подбиралась такой, чтобы атомы брома реагировали с  $HI$  быстрее, чем происходил изотопный обмен  $Br^* + Br_2 = Br + Br^*Br$ . Как мы уже отмечали, противоположная ситуация имела место в экспериментах <sup>20, 21</sup>, где излучением рубинового лазера молекулы  $Br_2$  возбуждались в состояние  $^3P_{1u}$ , из которого они диссоциировали при последующих столкновениях.

Рис. 8. Приближенная потенциальная диаграмма молекул  $Br_2$  <sup>61</sup>.

Как уже отмечалось, селективность возбуждения могла быть потеряна за счет передачи энергии от возбужденных молекул к невозбужденным при столкновениях. Для ослабления этого канала потери селективности в работе <sup>62</sup> предложено осуществлять преддиссоциацию возбужденных молекул, воздействуя сильным магнитным полем на положение парамагнитных термов молекул. Например, если стабильный и нестабильный термы молекулы не пересекаются, то в магнитном поле парамагнитные термы расщепляются, возможно пересечение компонент стабильного и нестабильного термов, и, следовательно, преддиссоциация молекул с верхних колебательных уровней стабильного терма. Так, по оценкам авторов <sup>62</sup>, магнитная преддиссоциация колебательных уровней молекулы  $Br_2$  в состоянии  $^3P_{1u}$  (см. рис. 8), лежащих ниже границы диссоциации на 50—1000  $см^{-1}$ , возникает в полях 150—300 кГс в результате пересече-



ния верхней ветви, отщепленной от терма  $^3\Pi_{1u}$ , и нижней ветви, отщепленной от нестабильного терма  $^1\Pi_u$ .

Рассмотренный в гл. 4 метод разделения изотопов применим, по-видимому, к относительно узкому кругу объектов. Это связано как с относительной редкостью молекул с подходящим спектром, так и с необходимостью в каждом конкретном случае иметь лазер с достаточно высоким КПД. Однако высокая эффективность использования световой энергии при селективной фотопрдиссоциации (работает практически каждый поглощенный фотон) — весьма привлекательное преимущество данного метода разделения изотопов.

## 5. ВОЗБУЖДЕНИЕ МОЛЕКУЛ ИЗЛУЧЕНИЕМ ИНФРАКРАСНОГО ДИАПАЗОНА

Выше были сформулированы требования, предъявляемые к основанным на селективности воздействия лазерного излучения на изотопные молекулы системам разделения изотопов. В частности, трудности удовлетворения п. 3 этих требований при возбуждении электронных состояний — выбор процесса для связывания возбужденных молекул — обусловили сложность схем разделения в этом случае (многоступенчатое возбуждение несколькими лазерами, высокие интенсивности излучения, применение вспомогательных электрических и магнитных полей и т. д.). Те немногие случаи использования метастабильных состояний, когда электронно-возбужденные молекулы могли быть связаны химически, представляют, скорее всего, исключение.

Гораздо больше возможностей для создания простых лазерных систем разделения изотопов оставляет инфракрасный диапазон. Большие естественные времена жизни молекул в возбужденных колебательных состояниях представляют значительную свободу выбора акцепторов возбужденных молекул. В принципе, в этом случае для разделения изотопов достаточно присутствия излучения сравнительно небольшой мощности на резонансной частоте и наличия акцептора в газовой смеси изотопных молекул.

Простейшая схема лазерного разделения изотопов излучением ИК диапазона проиллюстрирована на рис. 9. Энергия колебательного кванта обычно значительно больше  $kT$  при комнатной температуре, и верхние колебательные уровни невозбужденных излучением изотопных молекул практически не заселены. Таким образом, с акцептором связываются лишь молекулы 1, поглотившие лазерное излучение. Некоторое ухудшение селективности процесса может быть вызвано передачей энергии изотопным молекулам другого сорта, не возбуждаемым лазерным излучением, вследствие чего продукты реакции будут содержать, кроме изотопа 1, и некоторое количество изотопа 2. Однако, если скорость реакции возбужденных молекул значительно превышает скорость кросс-релаксации, эффективность разделения изотопов может быть довольно высокой. Такая ситуация могла иметь место в первой работе по фотохимическому разделению изотопов лазерным излучением ИК диапазона<sup>63</sup>, где изотопы водорода H и D были разделены при облучении лазером смеси метанола и

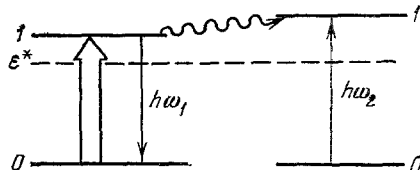


Рис. 9. Разделение изотопов в химических реакциях с малой энергией активации, стимулируемых лазерным излучением.

Прямой стрелкой показан переход, вызванный излучением, штриховой линией — положение энергии активации. Передача возбуждения между изотопными молекулами (волнистая стрелка) ухудшает селективность процесса.

дейтерометанола с бромом. Излучением HF-лазера (90 *см*,  $\lambda = 2,7$  *мкм*) инициировалась лишь реакция  $\text{H}_3\text{COH}$  с  $\text{Br}_2$ . После непрерывного облучения в течение 60 *сек* смеси с общим давлением 39 *торр* при равных концентрациях  $\text{H}_3\text{COH}$ ,  $\text{D}_3\text{COD}$  и  $\text{Br}_2$  непрореагировавший газ содержал 95% D и 5% H, и, таким образом, было достигнуто двадцатикратное его обогащение дейтерием в одном цикле.

Другая работа, в которой разделение изотопов также происходило в реакции продуцируемых ИК излучением колебательно-возбужденных молекул, выполнена Фрундом и Риттером<sup>64</sup>. Здесь смесь  $\text{BCl}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$  облучалась излучением  $\text{CO}_2$ -лазера, настроенного на частоту поглощения либо молекул  $^{11}\text{BCl}_3$ , либо  $^{10}\text{BCl}_3$ . Было достигнуто 49% обогащение непрореагировавшего газа изотопом  $^{10}\text{B}$ , когда свет поглощали молекулы тяжелого изотопа. В противоположном случае содержание  $^{10}\text{B}$  изменялось меньше: с 19,5% до 14,5%. В обоих экспериментах частота следования лазерных импульсов составляла 10 *гц*, энергия импульса 0,1 *дж* и длительность 300 *нсек*. Довольно низкий коэффициент разделения изотопов может быть объяснен передачей энергии между изотопными молекулами, а также термализацией энергии и дальнейшим термическим возбуждением молекул другого изотопного состава. В пользу этого предположения говорит тот факт, что при непрерывном облучении разделения изотопов не наблюдалось, а также не наблюдалось разделение изотопов и при работе лазера с увеличенной длительностью импульса — 1 *мсек*. Возможно, также, что энергия кванта излучения была недостаточной для стимулирования реакции, и молекулы реагировали с высоких колебательных уровней, попадая туда в результате колебательно-колебательного обмена энергией, частично теряя при этом начальную селективность лазерного возбуждения.

Случай большой энергии активации является, по-видимому, широко распространенным. Ряд экспериментов по лазерному стимулированию химических реакций, не говоря уже о диссоциации молекул инфракрасным излучением, указывает на то, что существенной частью процесса инициирования лазерных реакций является возбуждение молекул при столкновениях до энергии, сравнимой с энергией активации реакции<sup>65</sup>. Изотопный эффект в скорости реакции при этом в основном определяется спецификой обмена колебательной энергией между молекулами при большом превышении «температуры» молекулярных колебаний над температурой среды<sup>6, 66</sup>. Для создания существенного различия этих «температур» может быть использована как лазерная накачка, так и другие методы возбуждения молекулярных колебаний, поэтому данный вопрос будет рассмотрен в следующем разделе, посвященном разделению изотопов в химических реакциях, протекающих в термодинамически неравновесных условиях.

Кроме возбуждения высоких колебательных уровней в процессе обмена энергией между молекулами, инициирование химических реакций и диссоциация молекул инфракрасным излучением могут происходить и при бесстолкновительном каскадном возбуждении молекулярных колебаний в сильном световом поле. В работах<sup>67, 68</sup> было обнаружено, что при фокусировке мощного импульса излучения  $\text{CO}_2$ -лазера в молекулярный газ ( $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SiF}_4$  и др.) возникал сигнал люминесценции радикальных осколков молекул с задержкой относительно лазерного импульса, существенно меньшей времени  $V - V$ -обмена. Было также установлено, что эти радикалы отличаются от образующихся при диссоциации тех же молекул УФ излучением. Полученные результаты говорили о том, что в мощном ИК поле молекулы в бесстолкновительном процессе могут накопить большую энергию, достаточную для разрыва нескольких связей. Есте-

ственно предположить, что при хорошо разрешенном изотопном сдвиге диссоциация должна быть изотопически-селективной, причем высокой степени селективности из-за бесстолкновительного механизма возбуждения.

Селективная диссоциация молекул ИК излучением, впервые экспериментально полученная В. С. Летоховым с сотрудниками<sup>69</sup>, в настоящее время исследуется в целом ряде лабораторий. Большое внимание уделяется ей не только как эффективному методу разделения изотопов, но и в связи с чисто научным интересом к пониманию физики процесса. Селективная диссоциация ИК излучением высокой интенсивности позволила осуществить частичное разделение изотопов бора<sup>69</sup>, серы<sup>70</sup>, осмия<sup>71</sup>.

Десятикратное обогащение продуктов диссоциации  $\text{BCl}_3$  изотопами бора было получено при облучении смеси трихлорида бора с азотом и кислородом сфокусированным излучением  $\text{CO}_2$ -лазера с энергией импульса 0,5 дж и длительностью 100 нсек. Степень обогащения продуктов диссоциации измерялась по интенсивности спектра люминесценции радикалов  $\text{BO}$ , образующихся в результате реакции этих продуктов с кислородом.

Разделение изотопов серы осуществлено при селективной диссоциации  $\text{SF}_6$  излучением  $\text{CO}_2$ -лазера<sup>71</sup> (2 дж в импульсе, длительность импульса — 90 нсек). Лазерный луч фокусировался в кювету, содержащую  $\text{SF}_6$  природного изотопного состава. При настройке лазера на полосу поглощения  $^{32}\text{FS}_6$  эти молекулы практически полностью исчезли.

Что касается разделения изотопов тяжелых элементов, то в настоящее время получены обнадеживающие результаты по разделению изотопов осмия излучением  $\text{CO}_2$ -лазера<sup>72</sup>. Опыты с различными акцепторами образующихся при диссоциации  $\text{OsO}_4$  радикалов дали примерно одинаковый результат — 8—15% обогащение непродиссоциировавшего газа. Давление  $\text{OsO}_4$  колебалось в пределах 0,1—0,24 торр. Невысокая степень обогащения, в частности, объясняется авторами<sup>72</sup> низкой интенсивностью излучения в фокусе линзы ( $\sim 7 \cdot 10^7 \text{ вт/см}^2$ ).

Изотопически-селективная диссоциация в  $\text{SF}_6$  наблюдалась при действии на слабые составные колебания молекулы<sup>73</sup>. Этот результат расширяет выбор молекул, к которым может быть применен данный метод разделения на основе существующих мощных лазеров ИК диапазона.

Основные трудности применения диссоциации молекул в сильном ИК поле для разделения изотопов связаны, по-видимому, с необходимостью высокой интенсивности излучения ( $\sim 10^9 \text{ вт/см}^2$ ). В связи с этим процесс протекает в основном в области фокуса и захватывает небольшой объем газа.

Для описания бесстолкновительной диссоциации молекул в поле мощного квазирезонансного ИК излучения привлекается двухстадийная модель возбуждения высоких колебательных уровней.

В многоатомных молекулах колебательный спектр весьма богат и, начиная с некоторой колебательной энергии, заметно меньшей потенциала диссоциации, плотность уровней становится столь велика, что они образуют почти континуум поглощения. Молекулы, попавшие в эту область, способны резонансно поглощать лазерное излучение вплоть до границы диссоциации. Участием в поглощении в этой области практически всех типов колебаний можно объяснить эффект набора молекулой большой энергии, поскольку в каждом из них возможен запас энергии порядка соответствующей энергии диссоциации<sup>74</sup>.

Но каким образом молекулам удается попасть в континуум, каким образом преодолевается ангармонизм молекулярных колебаний на первых колебательных уровнях? Предложены различные модели этого процесса. Считается, например, что резонансное поглощение на первых коле-

бательных уровнях молекул обеспечивается компенсацией ангармонизма за счет уширения уровней в сильном поле: если уширение перехода полем будет одного порядка с максимальным на этих уровнях сдвигом за счет ангармонизма, то молекула остается в резонансе с полем вплоть до перехода в континуум (см., например, <sup>70, 75-77</sup>). В качестве другой возможности компенсации ангармонизма на первых колебательных уровнях предполагается возбуждение молекулы в континуум по последовательности резонансных колебательно-вращательных переходов <sup>74, 78</sup>. Так, для молекулы  $\text{SF}_6$  эта последовательность такова:  $(v = 0, J_{\text{рез}}) \rightarrow (v = 1, J_{\text{рез}} - 1) \rightarrow (v = 2, J_{\text{рез}} - 1) \rightarrow (v = 3, J_{\text{рез}}) \rightarrow$  квазиконтинуум. При  $2BJ_{\text{рез}} = \Delta\nu_{\text{анг}}$  частоты всех переходов одинаковы.

В рамках предложенных моделей преодоления ангармонизма первых молекулярных переходов не удастся избежать противоречий с теми или иными экспериментальными результатами. В частности, оцененные в работе <sup>76</sup> пороговые интенсивности лазерного излучения, необходимые для достаточного уширения колебательных уровней, оказались значительно выше, чем в эксперименте. Несомненно, предстоит провести еще большой комплекс теоретических и экспериментальных исследований этого сложного квантового процесса взаимодействия многоуровневой молекулярной системы с квазирезонансным полем.

Недавно появилось сообщение <sup>79</sup> о первом наблюдении селективной диссоциации молекул  $\text{SF}_6$ , изолированных в низкотемпературных матрицах аргона и окиси углерода, излучением  $\text{CO}_2$ -лазера. По-видимому, исследования взаимодействия молекул в твердой фазе с мощным ИК излучением открывают широкие возможности для детального изучения процесса бесстолкновительной диссоциации.

Мощное ИК излучение может вызвать не только диссоциацию, но и селективную ионизацию многоатомных молекул <sup>80</sup>. В многоатомных молекулах потенциальная яма более возбужденного электронного состояния очень часто заходит внутрь ямы менее возбужденного состояния, так что образуется квазинепрерывная последовательность колебательно-вращательных уровней вплоть до границы ионизации. Поэтому указанным образом может быть осуществлена ионизация молекул ИК излучением, селективная по изотопному составу.

Тот факт, что в настоящее время наибольшими к. п. д. обладают лазеры ИК диапазона, делает рассмотренные в данном параграфе способы разделения изотопов одними из наиболее интересных с практической точки зрения. К тому же именно здесь наблюдались рекордные показатели изотопического обогащения в одном цикле процесса разделения (обогащение продуктов диссоциации  $\text{SF}_6$  изотопом  $^{32}\text{S}$  более чем в  $10^3$  раз по сравнению с исходной смесью <sup>71</sup>). Еще раз подчеркнем, что диссоциация молекул в мощном ИК поле представляет самостоятельный научный интерес, независимо от использования ее для разделения изотопов. Вместе с тем наибольшие возможности детального изучения физики этого эффекта встретятся, несомненно, на пути его исследования как метода разделения изотопов.

## 6. ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

Как уже отмечалось, в стимулируемых инфракрасным излучением реакциях с большой энергией активации (порядка нескольких  $h\nu$ ) изотопный эффект определяется не селективностью воздействия лазерного излучения, а процессом обмена колебательной энергией между изотоп-



ными молекулами. Роль лазерной накачки сводится здесь в основном, к колебательному «разогреву» реагентов. Ясно поэтому, что использование любого другого способа «разогрева» молекулярных колебаний не изменит, по существу общей картины процесса разделения изотопов.

Известно<sup>81</sup>, что различие констант скоростей реакции изотопных молекул

$$\gamma_i = A_i \exp \left( -\frac{\varepsilon^*}{kT} \right), \quad (2)$$

где индекс  $i$  относится к изотопу определенного сорта,  $T$  — температура газа, а  $\varepsilon^*$  — энергия активации химической реакции, определяется различием предэкспоненциальных множителей  $A_i$ , поскольку энергия активации не зависит от изотопного состава реагентов. Обычно величины  $A_i$  близки, и коэффициент разделения изотопов

$$\beta = \frac{r}{r'} - 1, \quad (3)$$

где  $r'$  и  $r$  изотопические отношения до и после разделения, редко достигает величин  $\sim 0,1$ <sup>81</sup>.

Сказанное относится к случаю равновесного распределения энергии по степеням свободы газа. Если же запас энергии в одном из нормальных колебаний, активном в химической реакции, существенно превышает равновесное значение, различие в скоростях реакции может быть весьма значительным. Физически эффект связан с тем, что в этих условиях колебательным степеням свободы изотопных молекул отвечают свои «температуры»  $T_i$ , различие которых тем больше, чем меньше поступательная температура газа.

Будем считать выполненными указанные условия, т. е. предположим, что каким-либо образом создано значительное превышение колебательных «температур»  $T_i$  над температурой поступательных и вращательных степеней свободы  $T$  (например, воздействием резонансного лазерного излучения, возбуждением молекулярных колебаний в электрическом разряде, быстрым адиабатическим охлаждением предварительно нагретого газа). Предполагаем также, и это естественно для рассматриваемых здесь больших энергий активации, что вследствие квазирезонансного обмена колебательной энергией практически мгновенно (в масштабе времени химической реакции) устанавливается равновесие между колебательными степенями свободы изотопных молекул.

Колебательная энергия молекул в ряде случаев может играть определяющую роль в химических процессах<sup>82</sup>; имея это в виду, выражение (2) при  $T_i \gg T$  можно обобщить следующим образом:

$$\gamma_i = \exp \left( -\frac{\varepsilon^*}{kT_i} \right), \quad (4)$$

где, вообще говоря,  $T_i \neq T_j^*$ ).

Из (4) следует, что даже при небольшом различии  $T_i$  и  $T_j$  ( $i \neq j$ ) константы скоростей реакции могут различаться довольно значительно; их отношение определяется уже экспоненциальными множителями.

Рассмотрим теперь кинетику релаксационных процессов в газе с учетом изотопного состава молекул более подробно. Установление термодинамического равновесия в среде происходит в несколько этапов. Первый, самый быстрый этап — обмен колебательной энергией между молекулами

\*) В общем случае величина  $\varepsilon^*$  в (4) превышает энергию активации реакции, измеренную при равновесном распределении энергии по всем степеням свободы молекул<sup>83</sup>.

одинакового изотопического состава, затем — стадия перекрестной релаксации, устанавливающая равновесие между колебаниями разного сорта. Эти два этапа проходят в основном до начала химической реакции, и мы считаем их завершенными. Наконец, колебательно-поступательный (V — T)-обмен энергией приводит к термодинамическому равновесию между всеми степенями свободы газа. Если молекулы вступают в реакцию до начала V — T-релаксации, существует различие между колебательными «температурами»  $T_i$  и, следовательно, скоростями реакции изотопных молекул.

Для простоты ограничимся рассмотрением двух изотопов, которым припишем индексы 1 и 2, а также пренебрежем колебательно-поступательной релаксацией. В гармонической модели молекулярных колебаний релаксационные колебательно-колебательные (V — V)-процессы устанавливают больцмановское распределение молекул по колебательным уровням с различными колебательными «температурами»  $T_1$  и  $T_2$ ,

$$n_v^{(i)} = n_0^{(i)} \exp \left( -\frac{h\nu_i}{kT_i} \right), \quad (5)$$

где  $n_v^{(i)}$  — населенности  $\nu$ -го уровня молекул сорта  $i$ . Поток с  $\nu$ -го на  $\nu - 1$ -й уровень молекул сорта 1, обусловленный V — V-обменом с молекулами сорта 2, можно записать следующим образом:

$$J_{\nu-1, \nu}^{(1)} = \sum_k (P_{\nu, \nu-1}^{k-1, k; 2} n_{\nu}^{(1)} n_{k-1}^{(2)} - P_{\nu-1, \nu}^{k-1, k; 2} n_{k-1}^{(1)} n_{\nu}^{(2)}), \quad (6)$$

где вероятности колебательного обмена связаны принципом детального равновесия

$$P_{\nu-1, \nu}^{k-1, k; 2} = P_{\nu, \nu-1}^{k-1, k; 2} \exp \left( -\frac{h\nu_1 - h\nu_2}{kT} \right). \quad (7)$$

После установления стационарного распределения все парциальные потоки, составляющие  $J_{\nu}^{(i)}$ , равны нулю. Отсюда следует соотношение между «температурами» связанных V — V-процессами молекулярных колебаний<sup>84-86</sup>:

$$\frac{\nu_1}{T_1} - \frac{\nu_2}{T_2} = \frac{\nu_1 - \nu_2}{T}. \quad (8)$$

Используя (8), нетрудно вычислить отношение констант скоростей реакции изотопных молекул. С точностью до множителя, близкого к 1, находим

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} = \exp \left[ \frac{\nu_1 - \nu_2}{\nu_2} \frac{\varepsilon^*}{k} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \right]. \quad (9)$$

Отсюда следует, что при значительном превышении колебательной «температуры» газа над поступательной ( $T_1 \gg T$ ) эффективность разделения изотопов может быть очень высока. Например, при  $T = 100^\circ \text{K}$ ,  $\varepsilon^* = 2,5$  эв,  $(\nu_1 - \nu_2)/\nu_2 = 1/40$  (изотопы с массовым числом порядка 20) получим  $\gamma_2/\gamma_1 = 1,5 \cdot 10^3$ . При этом быстрее реагируют более тяжелые молекулы, имеющие меньшую энергию колебательного кванта, и, следовательно, согласно (8), более высокую колебательную «температуру».

В изложенной элементарной теории разделения изотопов в неравновесных химических реакциях<sup>86</sup> не учитывается влияние самого процесса реакции на функцию распределения, которое может быть заметным<sup>87</sup>, а также пренебрегается ангармонизмом молекулярных колебаний, колебательно-поступательной релаксацией и спонтанным излучением. Первый фактор практически не влияет на приведенный выше результат<sup>6</sup>. Ангармонизм молекулярных колебаний по крайней мере не существен, пока

минимум триноровской функции распределения<sup>84</sup> лежит выше энергии активации реакции, т. е. при сравнительно невысоком уровне возбуждения<sup>66, 88</sup>. В более общем случае задача о разделении изотопов в неравновесных условиях рассматривалась в работе<sup>89</sup>. Показано, что при высокой степени возбуждения молекулярных колебаний, за счет ангармонизма и V — T-релаксации коэффициент разделения изотопов может быть меньшим, чем это следует из (9). В предельном случае он, согласно авторам<sup>89</sup>, практически не зависит от температуры среды и определяется «температурой» первого колебательного уровня. Если это так, то должны, по-видимому, существовать оптимальные условия для разделения изотопов — сильная «раскачка» молекулярных колебаний увеличивает выход продуктов реакции, но одновременно падает степень их обогащения данным изотопом. В настоящее время этот вопрос еще мало исследован. Можно лишь, если следовать результатам работы<sup>89</sup>, оценить предел, ниже которого уменьшение начальной температуры газа при данной колебательной «температуре» неэффективно.

Согласно (9) при условии  $T_i \gg T$  коэффициент разделения изотопов не зависит от степени возбуждения колебательных уровней, величина колебательной температуры  $T_i$  определяет лишь скорость процесса. Если процесс разделения рассматривать более детально, то излишне высокая степень колебательного возбуждения будет снижать коэффициент разделения. Действительно, поскольку отношение скоростей реакции разных изотопных молекул, а следовательно, и коэффициент разделения изотопов, экспоненциально зависят от «поступательной» температуры  $T$ , сравнительно небольшие изменения  $T$  существенно сказываются на степени разделения изотопов. Поскольку в ходе реакции температура  $T$  может заметно меняться, реакция характеризуется некоторым средним коэффициентом разделения, меньшим его начального значения. Изменение температуры  $T$  вызвано процессами колебательно-поступательной релаксации и тепловым эффектом самой реакции, а скорости этих процессов растут с ростом колебательной «температуры».

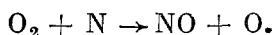
Коэффициент разделения, характеризующий процесс в целом, с учетом изменения температуры  $T$  и скорости реакции со временем, рассчитан в работе<sup>90</sup>. Задача решалась для импульсной накачки и гармонической модели колебательной ветви молекул; предполагалось также, что молекулы содержат в основном изотоп 1 и небольшую примесь изотопа 2. После импульса накачки изменение «колебательной» и «поступательной» температур описывалось системой уравнений

$$\begin{aligned} k \frac{dT_1}{dt} &= -(\varepsilon^* - kT_1) \gamma_1 - \frac{kT_1}{\tau_{VT}}, \\ \kappa k \frac{dT}{dt} &= \varepsilon_0 \gamma_1 + \frac{kT_1}{\tau_{VT}}, \end{aligned} \quad (10)$$

где первые слагаемые в правых частях уравнений (10) отвечают изменению температуры за счет реакции ( $\varepsilon^*$  — энергия активации,  $\varepsilon_0$  — энергия, выделяемая в элементарном акте реакции,  $\gamma_1 = -(1/N_1) dN_1/dt$  константа скорости реакции для молекул сорта 1,  $\kappa$  — теплоемкость на одну молекулу вращательных и поступательных степеней свободы газа), а вторые — колебательно-поступательной релаксации. Учет изменения коэффициента разделения изотопов в ходе реакции позволяет получить лучшее согласие с экспериментальными результатами<sup>66, 88, 91, 92</sup>, а также оценить роль ряда параметров в процессе разделения: при высоких колебательных «температурах» молекул коэффициент разделения уменьшается; экзотермичность реакции при больших скоростях реакции слабо влияет на коэффициент разделения, но заметно уменьшает выход реакции; при

низких значениях поступательных температур коэффициент разделения может быть повышен эффективным увеличением теплоемкости за счет добавления буферного газа.

В первых экспериментах по разделению изотопов в химических реакциях, протекающих при селективном возбуждении молекулярных колебаний, в качестве накачки использовался электрический разряд<sup>88</sup>. Как известно<sup>93</sup>, при определенном соотношении напряженности электрического поля и давления газа для целого ряда молекул в разряде «разогреваются» в основном колебательные степени свободы; особенно эффективен процесс разогрева колебаний в таких молекулах, например, как  $H_2$ ,  $N_2$ <sup>93</sup>. Разряд возбуждался в охлаждаемой жидким азотом кварцевой кювете, заполненной воздухом при давлении  $\sim 20$  *тор*. Разделение изотопов азота происходило в реакции его окисления



Первая из этих реакций требует энергии активации не менее 3,3 эв, вторая протекает практически без активации<sup>82</sup>. Так как у молекул  $^{15}N^{14}N$  частота колебаний меньше, чем у  $^{14}N^{14}N$ , согласно (9) можно ожидать обогащения продуктов реакции более тяжелым изотопом азота. Реакция стимулировалась серией импульсов длительностью  $5 \cdot 10^{-6}$  сек с периодом 15 сек. Масс-спектрометрический анализ газа показал, что было достигнуто, примерно, двадцатикратное обогащение NO изотопом  $^{15}N$ .

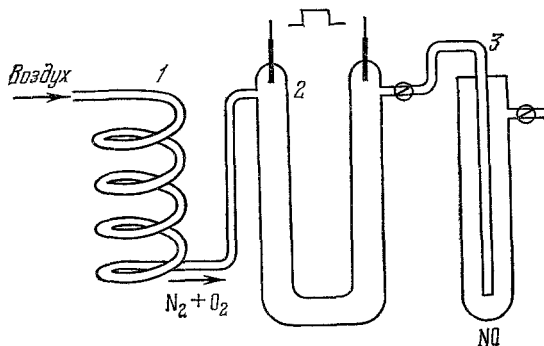


Рис. 10. Схема экспериментальной установки<sup>91</sup>.  
1, 3 — азотные ловушки, 2 — реактор.

Совершенствование экспериментальной методики позволило значительно повысить эффективность разделения изотопов азота в стимулируемой разрядом реакции  $N_2 + O_2 = 2NO$ <sup>91</sup>. На рис. 10 изображена схема экспериментальной установки. Воздух под давлением  $\sim 5$  *тор* попадает в азотную ловушку 1, в которой вымораживаются примеси (вода,  $CO_2$  и др.). Далее он поступает в реактор 2, который находится в хладагенте. Реактор представлял собой U-образную трубку диаметром 20 мм и длиной 600 мм, в которой возбуждалась серия разрядных импульсов (длительность импульса несколько микросекунд, скважность 0,5—0,3 гц, энергия 4 дж). На выходе из реактора помещалась ловушка 3, в которой вымораживались продукты реакции. Анализ состава смеси проводился на масс-спектрометре.

При охлаждении реактора жидким азотом получено 130-кратное обогащение NO изотопом  $^{15}N$  — в 6,5 раз выше, чем в первых экспериментах. Были также произведены опыты при температуре сухого льда и комнатной. Коэффициент разделения изотопов составил при этих температурах соответственно 20 и 3. Масс-спектры смеси после реакции при охлаждении стенок реактора до различных температур показаны на рис. 11. Резкая температурная зависимость коэффициента разделения качественно согласуется с теорией (см. (9)).

Разделение изотопов азота в неравновесной химической реакции было получено также при лазерной накачке молекулярных колебаний<sup>66, 92</sup>. Так как возбуждение не имеющих дипольного момента молекул инфракрасным излучением невозможно, «горячие» молекулы азота получались при одновременном воздействии на смесь  $N_2 + O_2$  излучения рубинового лазера и интенсивной стоксовой компоненты, полученной предварительно при ВКР в жидком, либо газообразном при высоком давлении (60—100 атм) азоте<sup>94</sup>. Было достигнуто примерно 100-кратное обогащение продуктов реакции изотопом  $^{15}N$  при охлаждении кюветы с воздухом (200—500 торр) жидким азотом.

Как уже говорилось выше, способ возбуждения молекулярных колебаний не существен для разделения изотопов в химических реакциях с большой энергией активации; достаточно, чтобы «температура» колебательных степеней свободы значительно превышала поступательную. Требуемое различие «температур» может быть создано не только за счет возбуждения каким-либо образом молекулярных колебаний, но и при охлаждении поступательных и вращательных степеней свободы предварительно разогретого газа. Естественно, при этом скорость охлаждения должна превышать скорость релаксации. В частности, для быстрого охлаждения может быть использовано истечение газа через сопло<sup>95</sup>. Основным преимуществом данной схемы разделения изотопов является возможность охладить газ до температуры значительно более низкой, чем температура сжижения, и, следовательно, существенно повысить коэффициент разделения изотопов.

При расширении горячего газа через сопло могут быть реализованы две схемы разделения изотопов<sup>95</sup>.

1) Нагретый до высокой температуры газ изотопных молекул пропускается через сопло. Резко падает его поступательная температура, в то время как колебательная изменяется незначительно. Если теперь к газу будет добавлен холодный реагент, связывающий «горячие» частицы, в химическую реакцию с большей скоростью будут вступать молекулы, содержащие более тяжелый изотоп.

2) Реакционная смесь готовится до истечения через сопло. Пусть разделение изотопов элемента А происходит в реакции типа



Стационарные концентрации молекул реагентов и продуктов реакции определяются из соотношения

$$k_{1i} [A_iC] [BD] = k_{2i} [A_iB] [CD], \quad (13)$$

где  $k_{1i}$  и  $k_{2i}$  — константы скорости прямой и обратной реакций. Если колебательная температура молекул реагентов достаточно медленно изме-

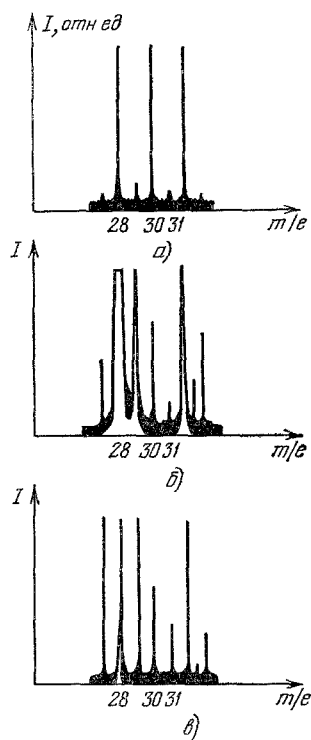


Рис. 11. Масс-спектры смеси после реакции при охлаждении стенок реактора до температур: комнатной (а), сухого льда (б) и жидкого азота (с).

Интенсивности пиков  $m/e = 30$  и  $m/e = 31$  пропорциональны концентрациям  $^{14}NO$  и  $^{15}NO$ . Естественное отношение концентраций изотопов азота  $^{14}N/^{15}N \approx 250$ <sup>91</sup>.

няется со временем, то может быть достигнуто квазистационарное состояние, когда в каждый момент времени выполнено (13). Пусть за прямую реакцию ответственна энергия молекулярных колебаний АС. Если энергия активации  $\varepsilon_2^*$  обратной реакции значительно меньше энергии активации  $\varepsilon_1^*$  прямой реакции, или скорость колебательно-поступательной релаксации для молекулы АВ и CD значительно больше, чем для АС, то при отрыве колебательной температуры молекул АС от поступательной для констант  $k_{11}$  и  $k_{21}$  выполняется соотношение

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \exp\left(\frac{\Delta\nu}{\nu} \frac{\varepsilon^*}{kT}\right), \quad k_{21} \approx k_{22}, \quad (14)$$

где  $\Delta\nu/\nu$  — относительный сдвиг колебательных частот молекул АС. Отсюда следует, что продукты реакции — молекулы АВ — будут обогащены тяжелым изотопом элемента А.

Экспериментально разделение изотопов азота при охлаждении реагентов в сверхзвуковом потоке было получено при взрыве смеси  $\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{N}_2$  ( $\text{N}_2\text{O}$ ) (0,1 : 0,15 : 0,4 атм); температура газа достигала 2500—3000 °К. Затем газовая смесь расширялась через сопло в камеру низкого давления, так что ее поступательная температура снижалась до 300÷350 °К. Продукты реакции — молекулы NO — вымораживались в азотной ловушке. Отношение концентраций  $^{14}\text{NO}$  и  $^{15}\text{NO}$  порядка 100 указывает на более чем двукратное обогащение NO изотопом  $^{15}\text{N}$  по сравнению с естественным его содержанием.

В настоящем разделе мы рассмотрели разделение изотопов в химических реакциях при квазистационарном распределении молекул по колебательным уровням. В начальный период реакции квазистационарное распределение еще не успевает сформироваться; в особенности это относится к начальному периоду лазерных реакций. Здесь распределение молекул по колебательным уровням в значительной степени определяется спектральным составом и интенсивностью лазерного излучения и для отношения констант скоростей реакции соотношение (9) уже несправедливо. Подробно этот вопрос исследовался в работе <sup>96</sup>. В частности, показано, что при малых длительностях импульса излучения (порядка времени обмена колебательной энергией при столкновениях) можно надеяться на заметный изотопный эффект. Это вполне естественно с физической точки зрения — возбуждение компоненты, не поглощающей лазерное излучение, еще незначительно. Отметим, что рассмотренный в работе <sup>96</sup> случай малых концентраций возбуждаемой компоненты в квазистационарном режиме не представляет практического интереса, так как в данном случае изотопный эффект определяется в основном процессом обмена колебательной энергией, а с точки зрения достижения более высоких колебательных температур следует возбуждать наиболее распространенный изотоп. К недостаткам же нестационарного разделения изотопов следует отнести малую длительность процесса разделения и, следовательно, малый выход продуктов реакции.

В заключении главы нам хотелось бы остановиться на одном интересном следствии из соотношения (8), описывающего разрыв колебательных температур в процессе V — V-обмена <sup>97</sup>. Разрыв температур связан с перекачкой колебательной энергии из более легких молекул в тяжелые. Очевидно, что при заданном запасе колебательной энергии в молекулах «температура» более тяжелого изотопа будет тем выше, чем меньше его относительная концентрация в изотопной смеси. Если она низка, тяжелые молекулы смогут вступить в реакцию, даже в случае, когда запас колебательной энергии недостаточен для протекания реакции в равновесных условиях. Такой подход к проблеме разделения изотопов представляется

нам весьма перспективным для элементов, стоящих в начале периодической таблицы. Действительно, в соединениях этих элементов естественное содержание тяжелого изотопа весьма мало, а различие в колебательных квантах довольно значительное, так что для эффективного разделения изотопов достаточно уже сравнительно неглубокого охлаждения газа.

Химическое разделение изотопов в системе колебательно-возбужденных молекул наблюдалось пока лишь в реакции  $N_2 + O_2 = 2NO$ . При применении этого метода разделения к изотопам азота наиболее перспективным нам представляется проведение процесса в охлаждаемом газовом разряде, поскольку электронный удар является одним из самых простых и эффективных источников колебательного возбуждения молекул азота. Для молекул других элементов периодической таблицы этот способ возбуждения может оказаться непригодным, однако, поскольку принципиальным является лишь создание отрыва колебательной температуры молекул от поступательной, то для ряда реагентов, по-видимому, будет нетрудно подобрать подходящую схему возбуждения.

## 7. КОНДЕНСАЦИЯ ГАЗА КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ И ДРУГИЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ

Как уже отмечалось, одним из необходимых требований, предъявляемых к схемам разделения изотопов, основанным на селективности возбуждения изотопических модификаций молекул, является наличие физического или химического процесса, разделяющего возбужденные и невозбужденные молекулы. До сих пор мы, как правило, рассматривали химическое связывание возбужденных (или диссоциированных) частиц. Однако селективность, достигнутая при возбуждении, в ряде случаев может теряться в ходе стимулированной химической реакции. Перемешивание изотопов особенно существенно в случае реакций, протекающих с участием свободных атомов и радикалов. Это обстоятельство является одной из причин поиска других процессов для связывания селективно возбужденных атомов и молекул.

Одним из таких процессов является конденсация возбужденного газа. На зависимость скорости конденсации от степени колебательного возбуждения молекул указывалось в работе <sup>66</sup>; естественно ожидать, что невозбужденные молекулы должны вымораживаться в первую очередь. В частности, в колебательно-возбужденном газе при низких температурах в первую очередь должны вымораживаться легкие изотопные молекулы, имеющие более низкую колебательную «температуру». Эксперимент <sup>98</sup> качественно подтвердил ожидаемую зависимость скорости конденсации от колебательной «температуры» газа. Схема установки изображена на рис. 12. Углекислый газ при давлении  $\sim 1$  торр прокачивался через

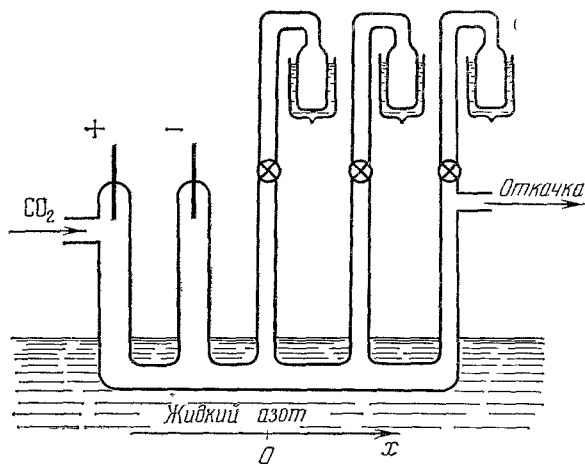


Рис. 12. Схема эксперимента по вымораживанию колебательно-возбужденных молекул <sup>98</sup>.

кювету, помещенную в жидкий азот, со скоростью  $(2-3) \cdot 10^3 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}$ . В первой секции кюветы поддерживался тлеющий разряд. Образующиеся в разряде колебательно-возбужденные молекулы  $\text{CO}_2$  вымораживались затем во второй, третьей и четвертой секциях. Как видно из рис. 13, в соответствии с более медленной выморозкой тяжелых молекул  $^{13}\text{CO}_2$  их относительная концентрация вдоль кюветы возрастает. Для молекул

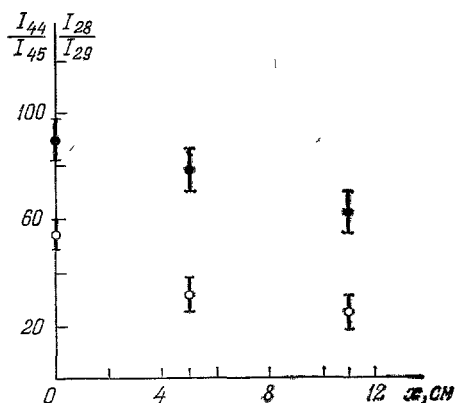


Рис. 13. Зависимость изотопного отношения в вымороженных молекулах от длины зоны вымораживания.

Темные кружки —  $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$ , светлые кружки —  $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$ .

$\text{CO}$ , которые образуются в разряде в результате реакции  $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$ , также наблюдается возрастание относительного содержания изотопа  $^{13}\text{C}$  с ростом расстояния от разряда. Различие отношений  $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$  и  $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$  при  $x = 0$  можно объяснить изотопным эффектом самой реакции образования  $\text{CO}$ .

Аналогичным, по существу, является процесс физической адсорбции. В этом случае следует ожидать качественно таких же результатов — относительная концентрация более тяжелых изотопных молекул при прокачке колебательно-возбужденного газа вдоль адсорбента должна увеличиваться<sup>98</sup>. Использование процесса адсорбции для отделения селек-

тивно возбужденных молекул было предложено А. М. Прохоровым с сотрудниками<sup>99, 100</sup>. В работе<sup>101</sup> для повышения эффективности разделения возбужденных и невозбужденных молекул предложено использовать в качестве адсорбента пучок частиц аэрозоля. В экспериментах<sup>98, 100</sup> проявились некоторые особенности кинетики конденсации и адсорбции для колебательно возбужденных молекул. Достигнутые здесь коэффициенты разделения невелики и интерпретация полученных результатов, по-видимому, недостаточно аргументирована. Однако, независимо от перспектив использования этих и других гетерогенных процессов для разделения изотопов, изучение подобных неравновесных систем представляет несомненный интерес.

В эксперименте<sup>102</sup> было обнаружено смещение химического равновесия при резонансном воздействии излучения  $\text{CO}_2$ -лазера на границу раздела органического и водного растворов нитрата уранила. Селективности по изотопному составу урановых соединений достигнуто не было, однако нетепловой механизм влияния лазерного излучения на химическое равновесие позволяет предполагать такую возможность.

Недавно появилось сообщение о селективном испарении замороженного газа лазерным излучением<sup>103</sup>. Было обнаружено, что в тонкой пленке (100—500 молекулярных слоев) смороженных при температуре жидкого азота молекул трихлорида бора полосы  $\nu_3$  молекул  $^{10}\text{BCl}_3$  и  $^{11}\text{BCl}_3$  смещены практически одинаково (примерно на  $20 \text{ см}^{-1}$ ) в низкочастотную область по сравнению с газообразным  $\text{BCl}_3$ , правда, при некотором их уширении. Сохранение изотопической структуры спектра при вымораживании позволило резонансно воздействовать на молекулы  $^{10}\text{BCl}_3$  или  $^{11}\text{BCl}_3$ , вызывая их преимущественное испарение.

В настоящее время трудно говорить о перспективах использования гетерогенных методов разделения изотопов. Показана лишь принципиаль-



ная возможность разделения этими методами, причем положительные результаты, полученные в отдельных исследованиях, вообще говоря, не могут служить основанием для вывода о применимости аналогичных схем к широкому кругу объектов. В частности, возможность разделения изотопов в селективно протекающих процессах конденсации и адсорбции определяется механизмом колебательной дезактивации молекул на поверхности твердой фазы, а этот механизм существенным образом зависит как от сорта молекулярного газа, так и от состояния поверхности конденсата или адсорбента<sup>107</sup>. В работах<sup>98, 100</sup> интерпретация результатов эксперимента проводилась на основе модели, в которой вся энергия колебательного возбуждения молекул в поверхностном слое конденсата (адсорбента) переходит в энергию поступательного движения частиц. По-видимому, такая ситуация реализуется далеко не всегда<sup>107</sup>. (Вместе с тем, данные этих экспериментов говорят о том, что при исследовании гетерогенной релаксации колебательной энергии молекул изотопический состав газа может оказать заметное влияние на получаемые результаты.)

В работах<sup>104, 105</sup> рассматриваются еще два процесса, которые могут быть использованы для отделения селективно возбужденных молекул. Шавлов и другие<sup>104</sup> предложили для сохранения селективности, достигнутой при возбуждении, использовать для отделения возбужденных молекул процесс мономолекулярной фотоизомеризации, например *цис* — *транс*-изомеризацию. Мономолекулярность процесса позволяет избежать перемешивания изотопов при превращениях. В работе<sup>105</sup> рассмотрен метод селекции колебательно-возбужденных молекул, симметричных в основном состоянии, отклонением пучка молекул в неоднородном электрическом поле. Авторы показали, что симметричные молекулы, не имеющие дипольного момента в основном состоянии, приобретают его в сильном электростатическом поле при возбуждении вырожденных колебаний.

В заключение отметим работу<sup>106</sup>, в которой предложен метод разделения изомеров и изотопов для веществ, состоящих из парамагнитных атомов. Механизм разделения состоит в выделении в неоднородном магнитном поле пучка атомов с заданным направлением электронного спина и последующем резонансном изменении направления спина только у атомов с изомерными ядрами (или только у определенных изотопов). Эти атомы можно выделить, вновь пропустив пучок сквозь неоднородное магнитное поле.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка новых методов разделения изотопов, которым посвящен данный обзор, только начинает выходить за рамки чисто научных исследований, но уже первые эксперименты продемонстрировали эффективность разделения, на порядки превышающую эффективность традиционных методов. Характерной чертой новых методов разделения изотопов, обеспечивающей высокие коэффициенты обогащения, является использование в них источников селективного воздействия на изотопические модификации атомов и молекул, в том числе и при разделении изотопов в процессах, протекающих в термодинамически неравновесных условиях (гл. 6). Действительно, колебательное возбуждение молекул плюс  $V - V$ -обмен фактически представляют собой источник селективного воздействия на тяжелые изотопные молекулы. Отнесение рассмотренных методов к двум подходам к проблеме в значительной степени условно.

Следует отметить, что в любой схеме разделения изотопов при выборе условий проведения процесса приходится сталкиваться с противоречием между требованиями высокой производительности и высокого коэффициента разделения. Так, для повышения производительности лазерных

методов разделения изотопов необходимо увеличивать давление газа, но при этом уширяются спектральные линии и ускоряется передача возбуждения нежелательным молекулам при столкновениях. Коэффициент разделения изотопов в реакциях колебательно-возбужденных молекул экспоненциально растет с увеличением энергии активации (см. (9)), но абсолютная скорость реакции экспоненциально падает. Поэтому в зависимости от требований, предъявляемых к изотопически обогащенным конечным продуктам, изменяются и оптимальные условия проведения процесса разделения.

Возможность воздействия лазерным излучением не на всю изотопную смесь, а лишь на определенные изотопические модификации атомов и молекул позволяет, в принципе, использовать для разделения каждый лазерный фотон. Для столь эффективного использования световой энергии необходимы высокая монохроматичность, стабильность и плавная перестройка в широком диапазоне частоты лазерного излучения. Мощности, к. п. д. и стоимость существующих лазерных установок еще не позволяют методам разделения изотопов при селективном фотовозбуждении атомов и молекул конкурировать с традиционными во всем видимом и инфракрасном диапазоне длин волн. Однако преимущества лазерного разделения изотопов столь велики, что эта область квантовой электроники не может не оказать стимулирующее влияние на дальнейшее развитие лазерной техники.

В отличие от лазерных методов, селективность участия различных изотопических модификаций молекул в процессах, протекающих в термодинамически неравновесных условиях, определяется не селективностью возбуждения, а характером взаимодействия молекул. Невысокие требования к источнику колебательного возбуждения и высокая эффективность разделения делают этот метод перспективным для относительно широкого класса молекул, особенно для соединений легких элементов, когда дефект резонанса колебаний  $\Delta\nu/\nu$  наиболее велик. При переходе к тяжелым элементам таблицы Менделеева эффективность метода, так же как и методов селективного лазерного возбуждения, падает. Тем не менее, многообразие предложенных и развиваемых методов разделения изотопов и несомненный прогресс в этом направлении являются гарантией повышения эффективности процесса разделения практически для всех элементов периодической таблицы.

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
АН СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. V. Ambartzumian, V. S. Letokhov, Appl. Optics 11, 354 (1972).
2. C. B. Moore, Accounts Chem. Res. 6, 323 (1973).
3. В. С. Летохов, С. В. Мур, Квант. электрон. 3, 248, 485 (1976).
4. Н. В. Карлов, А. М. Прохоров, УФН 118, 483 (1976).
5. Ф. В. Астон, Масс-спектры и изотопы, М., ИЛ, 1948.
6. Э. М. Беленов, Р. Уайлер, Химия в атомной промышленности, Атомиздат, 1967.
7. Э. М. Беленов, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, В. И. Романенко, Письма ЖЭТФ 18, 196 (1973).
8. O. R. Frisch, Zs. Phys. 86, 42 (1933).
9. A. Ashkin, Phys. Rev. Lett. 25, 1321 (1970).
10. R. F. Post, U.S. Patent 3. 387. 174 (1968).
11. A. F. Bernhardt, D. E. Duerre, J. R. Simpson, L. L. Wood, Appl. Phys. Lett. 25, 617 (1974).
12. I. Nebenzahl, A. Szöke, ibid., p. 327.
13. А. П. Казанцев, Г. И. Сурдатович, Письма ЖЭТФ 21, 346 (1975).
14. А. П. Ботин, А. П. Казанцев, ЖЭТФ 68, 2075 (1975).

13. H. Schwarz, Phys. Letts. A43, 457 (1974);  
R. C. Pfeiffer, ibid. A26, 362 (1968).
14. A. Ashkin, Phys. Rev. Lett. 24, 156 (1970); U.S. Patent, 3.710.279 (1973).
15. J. Gelbwachs, T. S. Hartwick, IEEE J. Quantum Electron. QE-11, 52 (1975).
16. H. Hartley, A. O. Pender, E. J. Bowen, T. R. Merton, Phil. Mag. 43, 430 (1922).
17. W. Kuhn, H. Martin, Naturwissenschaften 42, 772 (1932); Zs. Phys., Chem. Abt. B21, 93 (1933).
18. S. Mrozowski, Zs. Phys. 78, 826 (1932).
19. S. Mrozowski, Bull. Ac. Pol. A, 464 (1930).
20. K. Zuber, Nature 136, 796 (1935).
21. B. H. Billings, W. I. Hitchcock, M. Zelikoff, J. Chem. Phys. 21, 1762 (1953).
22. G. Liuti, S. Dondes, P. Harteck, ibid. 44, 4052 (1966).
23. W. B. Tiffany, H. W. Moos, A. L. Schawlow, Science 157, 36 (1967).
24. W. B. Tiffany, J. Chem. Phys. 48, 3049 (1968).
25. S. H. Dworesky, R. S. Hozack, Bull. Amer. Phys. Soc. 18, 62 (1973).
26. S. H. Dworesky, R. S. Hozack, J. Chem. Phys. 59, 3856 (1973).
27. M. Lamotte, H. J. Dewey, R. A. Keller, J. J. Ritter, Chem. Phys. Lett. 30, 165 (1975).
28. Р. В. Амбарцумян, В. С. Летохов, С. А. Максимов, В. И. Мишин, Н. П. Фурзиков, Квант. электрон. 2, 1851 (1975).
29. Т. И. Беликова, Э. А. Свириденков, А. Ф. Сучков, Препринт ФИАН СССР № 137, Москва, 1972.
30. Я. Б. Зельдович, И. И. Собельман, Письма ЖЭТФ 21, 368 (1975).
31. Р. В. Амбарцумян, В. П. Калинин, В. С. Летохов, ibid. 13, 305 (1971).
32. V. S. Letokhov, R. V. Ambartzumian, IEEE J. Quantum Electron. QE-7, 305 (1971).
33. Н. В. Карлов, Ю. Б. Конев, А. М. Прохоров, Письма ЖЭТФ 14, 178 (1971).
34. V. S. Letokhov, Opt. Comm. 7, 59 (1973).
35. N. V. Karlov, Appl. Optics 13, 301 (1974).
36. V. S. Letokhov, Science 180, 451 (1973).
37. Р. В. Амбарцумян, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурепкий, Письма ЖЭТФ 17, 91 (1973).
38. Р. В. Амбарцумян, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурепкий, ДАН СССР 241, 365 (1973).
39. U. Brinkmann, W. Hartig, H. Telle, H. Walther, Appl. Phys. 5, 109 (1974).
40. U. Brinkmann, W. Hartig, H. Telle, H. Walther, IEEE J. Quantum Electron. QE-10, 788 (1974).
41. J. Robieuz, J.-M. Auclair, U.S. Patent, May 6, 1969.
42. Laser Focus 10, 3, 10 (1974).
43. R. H. Levy, G. S. Janes, U.S. Patent, Nov. 13, 1973.
44. I. Nebenzahl, M. Levin, West Germany Patent, Oct. 4, 1973.
45. S. A. Tuccio, J. W. Dubrin, O. G. Peterson, B. B. Snavely, IEEE J. Quantum Electron. 10, 790 (1974).
46. Laser Focus 10, 8, 10 (1974).
47. B. B. Snavely, IEEE J. Quantum Electron. QE-10, 771 (1974).
48. C. E. Larson, Science, 184, 849 (1974); Г. Бете, УФН 120, 455 (1976).
49. S. Rockwood, S. W. Rabideau, IEEE J. Quantum Electron. QE-10, 789 (1974).
50. R. V. Ambartzumian, V. S. Letokhov, Chem. Phys. Lett. 13, 446 (1972).
51. S. L. Yung, Appl. Optics 13, 2505 (1974).
52. Н. В. Карлов, А. М. Прохоров, Квант. электрон. 2, 1071 (1975).
53. S. E. Harris, D. B. Lidow, IEEE J. Quantum Electron. QE-10, 788 (1974).
54. S. E. Harris, D. B. Lidow, Appl. Phys. Lett. 26, 104 (1975).
55. Л. Н. Иванов, В. С. Летохов, Квант. электрон. 2, 585 (1973).
56. E. S. Yeung, C. B. Moore, Appl. Phys. Lett. 21, 109 (1972).
57. V. S. Letokhov, Chem. Phys. Lett. 15, 221 (1972).
58. E. S. Yeung, C. B. Moore, J. Chem. Phys. 58, 3988 (1973).
59. J. B. Marling, Chem. Phys. Lett. 34, 84 (1975).
60. Н. М. Бажин, Г. И. Скубневская, Н. И. Сорокин, Ю. Н. Молин, Письма ЖЭТФ 20, 41 (1974).
61. S. R. Leone, C. B. Moore, Phys. Rev. Lett. 33, 269 (1974).
62. В. С. Летохов, Ю. Е. Лозовик, Квант. электрон. 1, 2496 (1974).

63. S. W. Mayer, M. A. Kwock et al., Appl. Phys. Lett. 17, 516 (1970).
64. S. M. Freund, J. J. Ritter, Chem. Phys. Lett. 32, 255 (1975).
65. Н. Г. Басов, Э. М. Беленов, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, А. В. Панкратов, ЖЭТФ 64, 485 (1973).
66. Н. Г. Басов, Э. М. Беленов, В. А. Исаков, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, В. И. Романенко, Н. Б. Ферапонтов, Квант. электрон. 2, 938 (1975).
67. N. R. Isenor, V. Merchant, R. S. Hallsworth, M. C. Richardson, Can. J. Phys. 51, 1281 (1973).
68. R. V. Ambartzumian, N. V. Chekalin, V. S. Doljikov, V. S. Letokhov, E. A. Ryabov, Chem. Phys. Lett. 25, 4, 515 (1974).
69. Р. В. Амбарцумян, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, Н. В. Чекалин, Письма ЖЭТФ 20, 597 (1974).
70. Р. В. Амбарцумян, В. С. Должиков, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, Н. В. Чекалин, ЖЭТФ 69, 72 (1975).
71. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, Письма ЖЭТФ 21, 375 (1975).
72. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, *ibid.* 22, 96 (1975).
73. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурецкий, *ibid.*, с. 374.
74. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурецкий, ЖЭТФ 71, 440 (1976).
75. В. М. Акулин, С. С. Алимпиев, Н. В. Карлов, Л. А. Шелепин, ЖЭТФ 69, 836 (1975).
76. N. Bloembergen, Opt. Comm. 15, 416 (1975).
77. В. М. Акулин, С. С. Алимпиев, Н. В. Карлов, Б. Г. Сартаков, Л. А. Шелепин, ЖЭТФ 71, 454 (1976).
78. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурецкий, Письма ЖЭТФ 23, 26 (1976).
79. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурецкий, Н. П. Фурзиков, *ibid.* 24, 287 (1976).
80. В. М. Акулин, С. С. Алимпиев, Н. В. Карлов, Н. А. Карпов, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, Л. А. Шелепин, *ibid.* 22, 100 (1975).
81. Л. Меландер, Изотопные эффекты в скоростях реакций, М., «Мир», 1964.
82. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер, Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений, М., «Наука», 1966.
83. Н. М. Кузнецов, ДАН СССР 202, 1367 (1972).
84. C. E. Treanor, J. W. Rich, R. G. Rehm, J. Chem. Phys. 48, 1798 (1968).
85. E. R. Fisher, R. H. Kummeler, *ibid.* 49, 1075.
86. Н. М. Кузнецов, ДАН СССР 185, 866 (1969).
87. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин, Кинетика и механизм газофазных реакций, М., «Наука», 1974.
88. Н. Г. Басов, Э. М. Беленов, Л. К. Гаврилина, В. А. Исаков, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, В. И. Романенко, Н. Б. Ферапонтов, Письма ЖЭТФ 19, 336 (1974).
89. Б. Ф. Гордиец, Ш. С. Мамедов, Квант. электрон. 2, 1992 (1975).
90. Э. М. Беленов, В. А. Исаков, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, В. И. Романенко, ЖЭТФ 45, 1940 (1975).
91. Н. Г. Басов, Э. М. Беленов, В. А. Исаков, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, В. И. Романенко, Н. Б. Ферапонтов, ЖЭТФ 68, 2032 (1975).
92. Н. Г. Басов, Э. М. Беленов, Л. К. Гаврилина, В. А. Исаков, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, В. И. Романенко, Н. Б. Ферапонтов, Письма ЖЭТФ 20, 607 (1974).
93. W. L. Nighan, Phys. Rev. A2, 1989 (1970).
94. В. Архинов, Н. Г. Басов, Э. М. Беленов, Б. Н. Дуванов, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, Письма ЖЭТФ 16, 469 (1972).
95. Н. Г. Басов, Э. М. Беленов, В. В. Громов, В. А. Исаков, Ю. С. Леонов, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, В. И. Романенко, Н. Б. Ферапонтов, Д. С. Шаповалов, *ibid.* 22, 156 (1975).
96. Л. П. Кудрин, Ю. В. Михайлова, ЖЭТФ 68, 2095 (1975).
97. Э. М. Беленов, В. А. Исаков, Е. П. Маркин, В. И. Романенко, Кр. сообщ. физ. (ФИАН СССР), № 6, 17 (1976).
98. Н. Г. Басов, Э. М. Беленов, В. А. Исаков, Ю. С. Леонов, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, В. И. Романенко, Н. Б. Ферапонтов, Письма ЖЭТФ 22, 221 (1975).

99. К. С. Гочелашвили, Н. В. Карлов, А. Н. Орлов, Р. П. Петров, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, *ibid.* **21**, 640.4
100. К. С. Гочелашвили, Н. В. Карлов, А. И. Овченков, А. Н. Орлов, Р. П. Петров, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, *ЖЭТФ* **70**, 531 (1976).
101. В. К. Конюхов, В. Н. Файзулаев, *Письма ЖТФ* **1**, 749 (1975).
102. Е. К. Карлова, Н. В. Карлов, Г. П. Кузьмин, Б. Н. Ласкорин, А. М. Прохоров, Н. П. Ступин, Л. Б. Шурмель, *Письма ЖЭТФ* **22**, 459 (1975).
103. Н. В. Карлов, Р. П. Петров, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, *ibid.* **24**, 289 (1976).
104. J. I. Brauman, T. J. O'Leary, A. L. Schawlow, *Opt. Comm.* **12**, 223 (1974).
105. С. С. Алимпиев, Н. В. Карлов, А. М. Прохоров, Б. Г. Сартанов, *Письма ЖЭТФ* **21**, 257 (1975).
106. В. А. Намиот, *Письма ЖТФ* **1**, 5 (1975).
107. Ю. М. Гершензон, В. Б. Розенштейн, С. Я. Уманский, *Препринт ИХФ АН СССР, Черноголовка*, 1976.
108. Н. Г. Басов, В. А. Данилычев, Ю. М. Попов, *Квант. электрон.* № 1, 29 (1974); J. V. Gerardo, A. W. Johnson, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-9**, 7 (1973).