

539.6

**СЕЛЕКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ДВУХ СРЕД,  
ИНДУЦИРОВАННЫЕ РЕЗОНАНСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ***Н. В. Карлов, А. М. Прохоров*

## СОДЕРЖАНИЕ

|   |    |
|---|----|
| 1. Введение . . . . .   | 57 |
| 2. Разделение молекул с различным изотопным составом при адсорбции . . . . .              | 59 |
| 3. Селективная диффузия, стимулированная лазерным излучением . . . . .                    | 65 |
| 4. Резонансное управление процессами на поверхности лазерным излучением . . . . .         | 68 |
| 5. Лазерная химия на поверхности раздела двух сред . . . . .                              | 74 |
| 6. Лазерное стимулирование химических реакций на границе раздела двух жидкостей . . . . . | 76 |
| 7. Заключение . . . . .   | 79 |
| Цитированная литература . . . . .   | 80 |

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Среди широкого круга явлений, обусловленных взаимодействием интенсивного лазерного излучения с веществом, к настоящему времени все большее и большее внимание к себе привлекают процессы, протекающие селективно, когда лазерное воздействие резонансно. Резонансные взаимодействия интенсивного лазерного излучения с веществом представляют особый интерес именно потому, что при высокой спектральной плотности достаточно монохроматического лазерного излучения становится возможным селективное протекание многих фотохимических и фотофизических процессов. Очевидно, что все это в свою очередь открывает возможность использования лазерных методов для разделения изотопов в фотохимии, для приготовления сверхчистых веществ, для управления биофизическими и биохимическими процессами и т. п.

Лазерные методы разделения изотопов сейчас активно развиваются. Недавно им были посвящены обзоры <sup>1, 2</sup>. Селективное фотохимическое действие лазерного излучения также представляет большой интерес. Лазерное инициирование химических реакций и лазерное управление химическими реакциями чрезвычайно важны как в плане чисто научном, так и в прикладном. Со времени публикации пионерских работ <sup>3, 4</sup> накоплен большой экспериментальный материал и опубликован ряд обзоров <sup>5-10</sup>. Целесообразно заметить, что в ряде случаев, хотя далеко не всегда, лазерное разделение изотопов может явиться следствием селективного протекания процессов лазерной фотохимии.

Вместе с тем сейчас подавляющее большинство исследований резонансного взаимодействия лазерного излучения с веществом проведено применительно к гомогенным, главным образом газообразным, средам. Надо сказать, что возможность реализации чисто гомогенного ввода

энергии очень важна при исследовании процессов физической и химической кинетики. Однако для молекулярных систем, возбуждаемых колебательно инфракрасным лазерным излучением, возникают трудности, связанные с тем, что энергия активации тех или иных гомогенных химических реакций, как правило, существенно превышает энергию резонансного лазерного кванта, а ангармонизм молекулярных колебаний препятствует резонансному возбуждению молекул до высокой энергии (см., например, обзоры <sup>1</sup> и <sup>7</sup>).

С другой стороны, многие гетерогенные процессы, т. е. процессы, идущие в существенно гетерофазных условиях, характеризуются критической энергией, малой по сравнению с энергией активации гомогенных химических реакций. Это приводит к высокой чувствительности процессов, идущих на границе раздела двух сред, к малым изменениям энергии возбуждения молекул, участвующих в процессе. В результате поглощения молекулой одного ИК кванта существенно меняется ее поведение. Следовательно, снимается вопрос о преодолении ангармонизма молекулы, появляется возможность работать в непрерывном режиме при относительно небольших уровнях мощности лазерного излучения, легко осуществляется непрерывный поток облучаемых молекул и снимается ряд ограничений на тип молекулы.

При исследовании селективных процессов на границе раздела двух сред, индуцируемых резонансным лазерным излучением, большой интерес представляют различные реализации гетерогенных процессов, такие, как физическая сорбция, хемосорбция, каталитические реакции, растворимость газов в жидкостях, жидкостей в твердых телах, диффузия в пористых структурах, испарение с поверхностей твердых тел и жидкостей, релаксация на аэрозолях, ионообменная сорбция, сорбционная экстракция и т. д.

Селективные гетерогенные процессы, будучи чрезвычайно интересными сами по себе прежде всего как средство изучения физики взаимодействия определенным образом возбужденных частиц с поверхностями, крайне важны в химии каталитического синтеза, в электрохимии, в биофизике и биохимии, при очистке и формировании поверхностей в задачах микроэлектроники, при эпитаксиальном росте кристаллов, в лазерном разделении изотопов. Очевидно, что в случае принципиальной реализуемости селективных гетерогенных процессов мы получим аналоги разделительным сорбционным хроматографическим колонкам, ректификационным колонкам, ионообменникам, каталитическим реакционным колонкам и т. п.

Применительно к разделению изотопов селективные гетерогенные процессы могут резко увеличить эффективность молекулярно-кинетических методов разделения, сочетая высокую производительность хорошо разработанного известного процесса с высокой селективностью лазерного возбуждения. Хорошо известно <sup>11</sup>, что при анализе любого метода разделения изотопов возникает конфликт между требованиями высокой производительности и высокого коэффициента разделения. Разрешение этого конфликта может носить только компромиссный характер, но при лазерном разделении изотопов уровень компромисса резко отличается от того, который характерен для традиционных методов. Поэтому селективные гетерогенные процессы интересны для лазерного разделения изотопов.

Аналогично, в синтетической химии, да и в химии вообще, большую роль играют реакции, идущие на поверхности разделения двух сред. Большая часть катализаторов, используемых химической промышленностью, представляет собой пористые структуры с хорошо развитой поверхностью, над или на которой происходят желаемые реакции. При

химической экстракции также выделение требуемых соединений происходит при образовании молекулярных комплексов экстрагента и экстрагируемого вещества в пограничных слоях поверхности раздела двух сред. Очевидно, что лазерное стимулирование химических реакций, идущих на таких поверхностях, представляет большой интерес.

Предлагаемый обзор посвящен в основном обсуждению экспериментальных и теоретических результатов, полученных к настоящему времени в направлениях, отмеченных в двух предыдущих абзацах. Первое предложение использовать селективные гетерогенные процессы для лазерного разделения изотопов было сделано в 1975 г.<sup>12</sup> Вскоре были получены достаточно обнадеживающие экспериментальные результаты<sup>13-15</sup>. Стимулирование химической экстракции на границе раздела двух жидкостей под действием излучения  $\text{CO}_2$ -лазера также наблюдалось впервые в 1975 г.<sup>16</sup> Предварительный обзор этих результатов был представлен на IX Международной конференции по квантовой электронике и, частично, на I Всесоюзном совещании по лазерному разделению изотопов<sup>17</sup>. Лазерная химия на поверхности твердого тела при возбуждении ИК лазером колебаний адсорбированных молекул экспериментально наблюдалась в 1976 г.<sup>18</sup>, а при возбуждении газа около поверхности твердого тела излучением мощного аргонового лазера ( $\lambda = 4880 \text{ \AA}$ ) — несколько ранее<sup>19</sup>.

Интересные теоретические рассуждения вопроса также опубликованы недавно<sup>20-23</sup>.

## 2. РАЗДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ С РАЗЛИЧНЫМ ИЗОТОПНЫМ СОСТАВОМ ПРИ АДСОРБЦИИ

При лазерном разделении изотопов важным является вопрос о том, поглощение какого количества лазерных квантов одной частицей так меняет ее свойства, что становится возможным физическое (пространственное) ее выделение. Преимущества одноступенчатых процессов, в которых достаточным является поглощение только одного кванта, очевидны. Поэтому селективные гетерогенные процессы, энергия активации (критическая энергия) которых сравнима с энергией лазерного кванта, представляют большой интерес. Выше отмечалось большое многообразие гетерогенных процессов, заслуживающих внимания как объект селективного лазерного воздействия. Целесообразно, однако, рассмотреть вначале наиболее простой из селективных гетерогенных процессов — процесс физической адсорбции, позволяющий проводить наиболее полный анализ, но не являющийся, конечно, наиболее привлекательным с практической точки зрения.

В первом подходе к проблеме, на уровне предложения<sup>12</sup> использования возможности выделения селективно возбужденных молекул в избирательно протекающих процессах адсорбции, целесообразно ограничиться следующим.

Известно, что вероятность прилипания молекулы в процессе адсорбции на стенке, т. е. коэффициент отражения молекулы, определяется специфической энергией взаимодействия молекулы со стенкой  $E_c$  и энергией молекулы  $E$ :

$$R = 1 - S = e^{-E_c/E}, \quad (1)$$

где  $S$  — коэффициент прилипания. Анализ<sup>12, 13</sup> экспериментальных данных по адсорбции термодинамически равновесного газа при его криогенной откачке<sup>24</sup> приводит к выводу, что величина  $E$  должна включать

в себя колебательную энергию молекулы. Вместе с тем постоянство значения  $E_c$  при изменении соотношения между температурами стенки и молекул газа в широких пределах позволяет предположить, что коэффициент прилипания  $S^*$  при наличии неравновесного колебательного возбуждения молекул определяется соотношением того же типа:

$$S^* = 1 - e^{-E_c/E^*}. \quad (2)$$

При этом величина  $E_c$  остается неизменной, а  $E^*$  включает в себя энергию колебательного возбуждения,  $E^* = E + h\nu_{\text{кол}}$ . Следует сразу же подчеркнуть, что сказанное выше является предположением, но предположением удобным, позволяющим прозрачным образом рассматривать дальнейшие следствия. В рамках этого предположения отношение коэффициентов отражения колебательно возбужденных и равновесных молекул дается простой формулой:

$$\frac{R^*}{R} = \left( \frac{1}{R} \right)^{h\nu_{\text{кол}}/(h\nu_{\text{кол}} + E)}. \quad (3)$$

При  $h\nu_{\text{кол}} \gg E$  и  $E \neq 0$   $R^* \rightarrow 1$ , а  $S^* \rightarrow 0$ . Этот, казалось бы, чисто умозрительный вывод был подтвержден экспериментально в опытах<sup>13</sup> по разделению изотопов бора (колебательное возбуждение молекул  $\text{BCl}_3$ ). Кроме того, прямой эксперимент<sup>25</sup> по взаимодействию колебательно возбужденных молекул  $\text{CO}_2$  с охлаждаемой поверхностью показал наличие серьезного различия в сорбционных свойствах возбужденных и невозбужденных частиц. Эксперимент был выполнен на генераторе молекулярного пучка с криогенной откачкой<sup>26</sup>. При скоростях откачки в  $10^6$  л/сек был получен молекулярный пучок с расходом 0,1 г/сек. Пучок молекул нормально падал на металлический экран. Когда экран не охлаждался, не было обнаружено какого-либо различия между количествами отраженных молекул для пучка с возбужденными и невозбужденными молекулами. Охлаждение экрана жидким азотом приводило к резкой, практически на порядок величины, разнице в числе отраженных молекул. Прямое наблюдение<sup>25</sup> хорошо подтверждает правильность предположения<sup>12</sup>.

Очевидно, что различие в коэффициенте отражения возбужденных и невозбужденных молекул позволяет проводить их селективное разделение при условии селективности возбуждения.

В качестве примера рассмотрим газ, находящийся в сосуде, характерные размеры которого много меньше длины свободного пробега. Тогда лазерное излучение воздействует на молекулы только одного сорта. Скоростные уравнения в двухуровневом приближении имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= (n_2 - n_1)W - S \frac{n_2 - n_0}{\tau}, \\ \frac{dn_2}{dt} &= -(n_2 - n_1)W - S^* \frac{n_2}{\tau}, \\ n_1 + n_2 &= n; \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

здесь  $W$  — вероятность индуцированных переходов,  $\tau$  — среднее время пролета до стенки,  $n_0$  — равновесное количество молекул в объеме без облучения,  $n$  — количество молекул в газовой фазе под действием излучения,  $n_1$  и  $n_2$  — их распределение по первому и второму уровням энергии. В стационарных условиях и при насыщении ( $n_1 \approx n_2 \approx n/2$ ) количество молекул в газовой фазе существенно отличается от равновесного

$$n \approx 2n_0 \frac{S}{S + S^*} \quad (5)$$

и при  $S^* \ll S$  удваивается.

Этот пример, относящийся, по существу, к элементарной ячейке селективного адсорбционного лазерного метода разделения изотопов, носит не только иллюстративный характер. В случае макроскопически мелко- и микроскопически крупнопористого адсорбента при медленном течении газа-адсорбата через толщу адсорбента, облучаемого лазером, в каждой из ячеек-пор возможен именно такой сдвиг равновесия для возбуждаемой молекулярной компоненты. Ясно, конечно, что вся диффузионная система этого типа нуждается в более тщательном анализе.

Избирательность адсорбции колебательно возбужденных молекул может быть эффективно использована при пропускании непрерывного потока газа через цилиндр с охлаждаемыми стенками<sup>12, 13</sup>. В условиях потока Пуазейля концентрация возбуждаемых и невозбуждаемых молекул при насыщении полем лазерного излучения будет экспоненциально уменьшаться по длине потока с существенно различными показателями затухания. Такая лазерная хроматографическая колонка может обладать высоким коэффициентом разделения при значительных массовых потоках, что и было подтверждено экспериментально<sup>13</sup>. Целесообразно подчеркнуть здесь, что эксперимент показал необходимость относительно глубокого (до 160 °K) охлаждения стенок колонки.

Эксперименты<sup>13, 25</sup> подтверждают реальность возможности использования адсорбции для развития гетерогенных методов разделения колебательно возбужденных молекул и стимулируют развитие соответствующего теоретического анализа.

В процессах физической адсорбции существенную роль играет колебательная релаксация возбужденных молекул. Колебательная релаксация в гетерогенных системах играет большую роль в квантовой электронике. Недавно применительно к проблеме газодинамических лазеров была рассмотрена релаксация на аэрозолях<sup>27</sup>. Те же авторы анализировали возможность адсорбционного разделения изотопически замещенных молекул пучком аэрозоля<sup>28</sup>.

При теоретическом анализе<sup>22</sup> эффективности элементарного акта адсорбционного разделения молекул с различным изотопным составом можно надеяться на получение качественных или полукачественных оценок. К сожалению, детальное описание изучаемых объектов практически невозможно ввиду их сложности.

В бинарной молекулярной смеси эффективность элементарного акта характеризуется коэффициентом разделения за один удар молекул адсорбата о поверхность адсорбента  $\gamma$ . Величина  $\gamma$  представляет собой отношение коэффициентов отражения:

$$\gamma = \frac{R_1}{R_2} \quad (\text{по определению } R_1 > R_2). \quad (6)$$

Как говорилось,  $R = 1 - S$ , где коэффициент прилипания

$$S = \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} P_s(E_z) e^{-E_z/kT} dE_z \quad (7)$$

определяется как отношение числа прилипших молекул к числу ударов в единицу времени о единицу поверхности. Здесь  $T$  — температура газа,  $E_z = mv_z^2/2$ ,  $v_z$  — нормальная составляющая скорости молекулы. Вероятность прилипания  $P_s(E_z)$  в основном зависит от  $v_z$ , так как адсорбционный потенциал мало меняется вдоль поверхности. По существу,  $P_s(E_z)$  является вероятностью того, что энергия молекулы за время движения в поле адсорбционных сил диссипирует в решетке адсорбента.

В классической механике  $P_s$  имеет ступенчатый вид <sup>29-31</sup>:

$$P_s(E_z) = \begin{cases} 1, & E_z < E_c, \\ 0, & E_z > E_c, \end{cases} \quad (8)$$

где  $E_c$  — уже введенная нами ранее критическая энергия прилипания, имеющая в рассматриваемом случае смысл максимально возможного энергообмена молекулы с решеткой. Тогда (ср. с (1))

$$S = 1 - e^{-E_c/kT}, \quad R = e^{-E_c/kT}, \quad (9)$$

что дает

$$\gamma = e^{(E_{c2} - E_{c1})/kT}. \quad (10)$$

Значения  $E_c$  зависят от отношения масс  $m/M$ , где  $M$  — масса атома решетки адсорбента, от энергии адсорбционного взаимодействия и т. п. В грубом<sup>3</sup> приближении, рассматривающем столкновение молекулы с атомом поверхности как упругое соударение свободных частиц, и при  $m/M \ll 1$

$$E_c \approx 4 \frac{m}{M} D, \quad (11)$$

где  $D$  — глубина адсорбционного потенциала (теплота адсорбции). Таким образом, критическая энергия прилипания молекулы непосредственно определяется ее массой (прямой изотопный эффект).

В случае легчайших молекул  $H_2$ , HD,  $D_2$  прямой изотопный эффект достаточно велик.

Здесь следует иметь в виду, что в практике  $R_1$  должен быть заметно отличен от нуля, иначе все молекулы вообще будут адсорбированы. Как удобный компромисс можно принять условие на температуру газа  $kT \approx E_{c1}$ ; тогда

$$\gamma = \frac{1}{3} e^{E_{c2}/E_{c1}} \approx \frac{1}{3} e^{m_2/m_1}. \quad (12)$$

Если для легчайших молекул  $\gamma$  достаточно велико, то для более тяжелых молекул относительное изменение массы в результате изотопического замещения мало и коэффициент разделения, обусловленный прямым изотопным эффектом, мало отличается от единицы:

$$\gamma \approx 1 + \frac{\Delta m}{m}. \quad (13)$$

Более тщательный анализ <sup>22</sup>, в котором атом поверхности считается входящим в состав некоторого невозбужденного гармонического осциллятора с собственной частотой, равной дебаевской, а адсорбционный потенциал представляется потенциалом Морзе, приводит для адсорбатов  $H_2$ , HD,  $D_2$  при адсорбции на таких адсорбентах, как твердые Ag, Xe,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ , практически к тем же оценкам для соотношений между критическими энергиями адсорбции. Это делает разумными простые оценки, о которых шла речь выше.

Здесь целесообразно сделать два замечания. Во-первых, следует подчеркнуть, что теоретический анализ <sup>22</sup> выполнен в предположении холодной стенки, что отвечает экспериментам <sup>13, 25</sup>. Во-вторых, сильный прямой изотопный эффект при адсорбционном разделении молекул  $H_2$ , HD и  $D_2$  может представлять определенный практический интерес при получении тяжелого водорода, играющего важную роль в программе строительства тяжеловодородных энергетических реакторов на необогащенном уране <sup>32</sup>.

В случае более тяжелых молекул для увеличения коэффициента разделения остается путь использования селективного возбуждения колебаний в молекулах требуемого изотопного состава<sup>12</sup>. При движении возбужденной молекулы в поле адсорбционных сил возможна ее колебательная релаксация, приводящая к увеличению энергии поступательного движения молекулы. Это уменьшает вероятность прилипания молекулы, что может быть представлено в виде

$$P_s^*(E_z) = P_s(E_z) - p(E_z) [P_s(E_z) - P_s(E_z + h\nu_{\text{кол}})]; \quad (14)$$

здесь  $p(E_z)$  — вероятность релаксации при одном пролете в поле адсорбционных сил. Разность  $P_s(E_z) - P_s(E_z + h\nu_{\text{кол}})$ , резко меняется в области  $E_z \approx E_c$ . При выполнении условия

$$E_z < E_c < E_z + h\nu_{\text{кол}} \quad (15)$$

вероятности прилипания возбужденных и невозбужденных молекул сильно разнятся. Квантовые поправки размывают край классической ступенчатой зависимости  $P_s(E_z)$  (8), но при  $kT \approx E_c$  они не играют роли. Тогда, переходя от вероятности прилипания к коэффициенту отражения, можно получить для коэффициента разделения

$$\gamma = \frac{R^*}{R} = 1 + p(E_c) (e^{\min(E_c, h\nu_{\text{кол}})/kT} - 1), \quad (16)$$

где

$$\min(E_c, h\nu_{\text{кол}}) = \begin{cases} E_c, & E_c < h\nu_{\text{кол}}, \\ h\nu_{\text{кол}}, & h\nu_{\text{кол}} < E_c. \end{cases}$$

В принципе  $\gamma$  может сильно отличаться от единицы, и в газовой фазе концентрация молекул, которые были предварительно резонансно возбуждены, возрастает. В реальной практике следует, кроме величины  $\gamma$ , интересоваться массовой производительностью метода. Не рассматривая этот вопрос, примем снова, как удобный компромисс, требование немалости  $R$ . Тогда  $kT \approx E_c$  и

$$\gamma = 1 + p(E_c) (e^{\min(E_c, h\nu_{\text{кол}})/E_c} - 1). \quad (17)$$

Таким образом, оценка эффективности элементарного акта адсорбционного выделения колебательно возбужденных молекул сводится к определению вероятностей релаксации и критической энергии адсорбции.

Для тяжелых молекул теоретическое определение  $E_c$  затруднительно. Оценки ее величины на основе приближения гармонического осциллятора для поверхностного атома приводят к значениям  $E_c$ , намного превышающим энергию связи поверхностных атомов. Следовательно, это приближение неприемлемо. Далее, при больших передачах энергии, характерных для тяжелых молекул, узким местом может стать отвод энергии возбуждения поверхностных атомов в решетку адсорбента. В этих случаях возрастает роль дефектов решетки адсорбента, сильно уменьшающих эффективность прилипания ввиду ухудшения условий отвода энергии<sup>33</sup>. Количественный учет роли дефектов очень сложен. Вместе с тем величина критической энергии прилипания может быть получена из экспериментальных данных по криогенной откачке<sup>24</sup>. Так как прямой изотопный эффект для тяжелых молекул мал, то можно считать, что величина  $E_c$  входит в формулы как постоянный эмпирический параметр. Тогда для оценки коэффициента разделения колебательно возбужденных и невозбужденных молекул надо знать только вероятность колебательной релаксации в поле адсорбционных сил.

Следует ожидать, что эта вероятность в какой-то мере соответствует вероятности VT-релаксации рассматриваемых молекул адсорбата в газе молекул (атомов) адсорбента<sup>27</sup>. Последняя хорошо изучена для большого числа молекулярных газов<sup>33, 34</sup>, и соответствующие экспериментальные данные могут быть полезными при оценке искомой вероятности.

Если при столкновении молекулы с какой-либо другой частицей не происходит изменения электронного состояния, то для оценки колебательной релаксации можно пользоваться моделью гармонического осциллятора, сталкивающегося с частицей. При этом потенциал взаимодействия частицы и испытывающего соударение атома молекулы, налетающей на частицу, удобно представлять в виде потенциала Морзе. Оказывается<sup>22</sup>, что при поступательной энергии, много меньшей глубины потенциала парного взаимодействия  $D_0$ , и при  $m \ll M$  вероятность релаксации при подлете к стенке превышает вероятность релаксации при парном взаимодействии в  $\text{exr} (\sqrt{D/D_0})$  раз. Теплота адсорбции  $D$  может в 5—7 раз превышать глубину потенциала парного взаимодействия  $D_0$ . Тогда может быть реализовано десятикратное превышение искомой вероятности над вероятностью парного взаимодействия.

Очевидно, что величина вероятности колебательной релаксации в газовой фазе может быть легко получена из измерений константы скорости колебательной релаксации. Это выдвигает требование необходимости проведения релаксационных измерений для молекулярных газов, представляющих интерес для разделения изотопов и еще не подвергнутых соответствующему анализу.

Существующие экспериментальные данные показывают, что, как правило, вероятность  $p$  не сильно отличается от вероятности парного взаимодействия и мала. Вместе с тем для ряда систем, например для галоидоводородов, релаксирующих на атомах тяжелых благородных газов, вероятность релаксации при парном взаимодействии составляет 0,1—0,01<sup>34</sup>, а вероятность релаксации при соударении со стенкой может достигать 1—0,1. Величина  $\gamma$  в ряду HI — HF может быть равна 1,2—3,0. Использование же молекул галогенов вместо галоидоводородов при тех же адсорбентах приводит к ничтожно малым коэффициентам разделения за один удар. Это указывает на необходимость тщательного подбора пары адсорбент — адсорбат.

Очевидно, что увеличение степени колебательного возбуждения молекул адсорбата способствует увеличению коэффициента разделения при адсорбции.

Итак, колебательное возбуждение молекул требуемого изотопного состава, в принципе, существенно увеличивает коэффициент адсорбционного разделения, что особенно важно для тяжелых молекул. Эффективность разделения определяется вероятностью колебательной релаксации в поле адсорбционных сил. Поэтому важное значение имеет выбор системы адсорбент — адсорбат.

Увеличение сродства молекул адсорбата и атомов адсорбента увеличивает вероятность релаксации. Представляется целесообразным проведение более тщательного анализа адсорбции колебательно возбужденных многоатомных молекул, обладающих достаточно богатым спектром нормальных колебаний, равно как и постановка соответствующих экспериментальных исследований.

Таким образом, качественные соображения, результаты экспериментов и анализ релаксации колебательной энергии при физической адсорбции приводят к выводу о реализуемости и перспективности селективных гетерогенных методов лазерного разделения изотопов.



## 3. СЕЛЕКТИВНАЯ ДИФФУЗИЯ, СТИМУЛИРОВАННАЯ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Физическая адсорбция, селективность элементарного акта которой при лазерном возбуждении адсорбата рассмотрена в предыдущей главе, может служить основой реализации многих гетерогенных молекулярно-кинетических методов лазерного разделения изотопов. Традиционные молекулярно-кинетические методы разделения изотопов основаны на различии в средних статистических свойствах изотопически замещенных молекул, обусловленном различием масс (см., например,<sup>11</sup>). Хорошо известно, что эти методы обладают большой массовой производительностью, но малым единичным коэффициентом разделения. Поэтому большой интерес представляет возможность повышения их эффективности в селективных одноступенчатых процессах при лазерном стимулировании.

Примером может служить газовая диффузия через пористые перегородки. До сих пор основой ядерной энергетики США являются газодиффузионные заводы разделения изотопов урана (диффузия молекул  $UF_6$ )<sup>35</sup>. При газовой диффузии длина свободного пробега молекул газа существенно превышает средний размер пор перегородки. При этом реализуется свободное молекулярное течение газа (кнудсеновская диффузия или эффузия), при котором отдельные изотопические компоненты диффундируют через перегородку независимо под действием своих собственных градиентов концентрации. Скорость движения газа через перегородку пропорциональна тепловой скорости движения молекул, т. е. пропорциональна  $\sqrt{T/M}$ . В результате газ на выходе из диффузионного фильтра обогащается более легким изотопом. При истечении в вакуум максимальный достижимый коэффициент разделения  $\eta$  равен  $\sqrt{M_2/M_1}$ , т. е. очень мал. Увеличение давления с целью увеличения производительности снижает  $\eta$ .

Газодиффузионный метод хорошо известен и тщательно разработан. Именно поэтому представляет большой интерес работа<sup>14</sup>, авторы которой предлагают для лазерного разделения изотопов использовать различие в фильтрационной проницаемости селективно возбужденных и невозбужденных молекул, диффундирующих через прозрачные для лазерного излучения пористые структуры. Авторы<sup>14</sup> сообщают об экспериментальной реализации предлагаемого метода применительно к молекулам трихлорида бора  $BCl_3$ , колебательно возбуждаемым излучением  $CO_2$ -лазера ( $\lambda = 10,6 \text{ мкм}$ ). Не исключено, что метод может быть применим не только при колебательном, но и при электронном возбуждении и не только для молекул, но и для атомов.

По-видимому, наиболее существенным при экспериментальной реализации было применение мелкопористого фильтра, выполненного из материала, прозрачного для излучения  $CO_2$ -лазера.

Эксперимент выполнен для молекул  $BCl_3$  с природным содержанием изотопов бора с помощью  $CO_2$ -лазера непрерывного действия мощностью 60 *вт*. Линия генерации лазера  $P-20$  полосы 001—010 резонанса колебанию  $\nu_3$  молекулы  $^{11}BCl_3$ . Газ пропускался через прессованный диффузионный фильтр из мелкодисперсной и возможно более тщательно отожженной и обезвоженной поваренной соли  $NaCl$ . Рассеяние лазерного излучения в мелкодисперсной таблетке  $NaCl$  приводило к его ослаблению, описываемому законом Бугера с коэффициентом ослабления  $10 \text{ см}^{-1}$ . Анализ прошедшего фильтр газа осуществлялся на масс-спектрометре и по ИК спектрам.

Получено обогащение газа, прошедшего фильтрационную кювету, облучаемую лазером, по  $^{10}BCl_3$ . Типичные кривые поглощения в колеба-

тельной полосе  $\nu_3$  молекул  $^{10}\text{BCl}_3$  и  $^{11}\text{BCl}_3$  приведены на рис. 1 для обогащенного и исходного газа. На рис. 2 приведены результаты масс-спектрометрического анализа, выполненного по элементарному бору, для  $\text{BCl}_3$  на входе (а) и выходе (б) кюветы. Зависимость коэффициента разделения, определенного масс-спектрометрически, от давления газа на выходе фильтра, приведена на рис. 3.

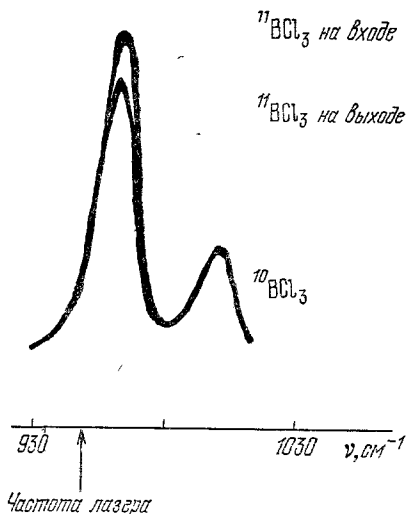


Рис. 1. ИК спектр поглощения колебания  $\nu_3$  молекул  $^{10}\text{BCl}_3$  и  $^{11}\text{BCl}_3$  после фильтрации в присутствии поля лазерного излучения.

В контрольных экспериментах при отсутствии лазерного излучения и охлаждения фильтрационной кюветы проточной водой получено обогащение  $1,03 \pm 0,01$ , при нагреве кюветы до  $150^\circ\text{C} - 1,05 \pm 0,02$ . Замена прессованной таблетки  $\text{NaCl}$  монокристаллом селенида цинка  $\text{ZnSe}$  толщиной  $10\text{ мм}$ , обладающим случайно расположенными прямыми тонкими каналами, пронизывающими пластину  $\text{ZnSe}$  насквозь, привело к еще большему обогащению. В отличие от  $\text{NaCl}$ ,  $\text{ZnSe}$  не грелся лазерным излучением.

Тот факт, что при лазерном воздействии на  $^{11}\text{BCl}_3$  получено обогащение по  $\text{BCl}_3$ , свидетельствует пока о лазерном стимулировании, ускорении молекулярно-кинетического процесса диффузионного разделения, но не о его реверсировании. Однако это ускорение значительно.

Различие в фильтрационной проницаемости возбужденных и невозбужденных атомов и молекул в пористых средах может быть обусловлено различными физико-химическими процессами, идущими на поверхности раздела двух сред. Среди них существенную роль может играть физическая адсорбция или хемосорбция на стенках пор. Имеющий скудный экспериментальный материал не позволяет однозначно сделать выбор в пользу или против селективной адсорбции в рассматриваемом сейчас случае. Не исключено, что разделение изотопов осуществлено в условиях, соответствующих случаю сильного VV-обмена между молекулами  $^{10}\text{BCl}_3$  и  $^{11}\text{BCl}_3$  в объемах пор прессованного  $\text{NaCl}$ . Тогда в соответствии с результатами <sup>13</sup> в процессе селективной адсорбции газовая смесь должна быть обогащена молекулами, колебательный уровень которых расположен выше, т. е. более легкими молекулами, что и наблюдалось.

Вместе с тем нельзя исключить и влияние дипольности поверхности адсорбента и ее взаимодействие с дипольными моментами молекул адсор-

При диаметре фильтрационной кюветы в  $3,2\text{ см}$  и лазерном излучении мощностью  $50\text{ вт}$ , заполняющем всю апертуру кюветы, давлениях на входе фильтра  $0,3\text{ тор}$ , а на выходе  $0,03\text{ тор}$  за  $30\text{ мин}$  накоплено  $8,3\text{ мг}$   $\text{BCl}_3$ , обогащенного по  $^{10}\text{BCl}_3$ , с коэффициентом разделения  $1,23 \pm 0,005$ . Это соответствует расходу  $10^3$  квантов лазерного излучения на одну молекулу обогащенного  $\text{BCl}_3$  или  $7 \cdot 10^3$  квантов на одну молекулу  $^{10}\text{BCl}_3$ , избыточного по сравнению с природным содержанием, что, по-видимому, объясняется неоптимальным вводом лазерного излучения в фильтр и отличиям параметров самого фильтра от оптимальных. Микроскопическое исследование прессованной таблетки  $\text{NaCl}$  показало большой разброс в размерах и нерегулярность пор фильтра.

бата, возникающими при возбуждении. В случае ионных кристаллов доминирующую роль может, по-видимому, играть захват колебательно возбужденных молекул в потенциальных ямах взаимодействия молекул со стенками узких пор. Действительно, известно<sup>36</sup>, что для некоторых молекул при относительно малых удлинениях внутримолекулярных связей

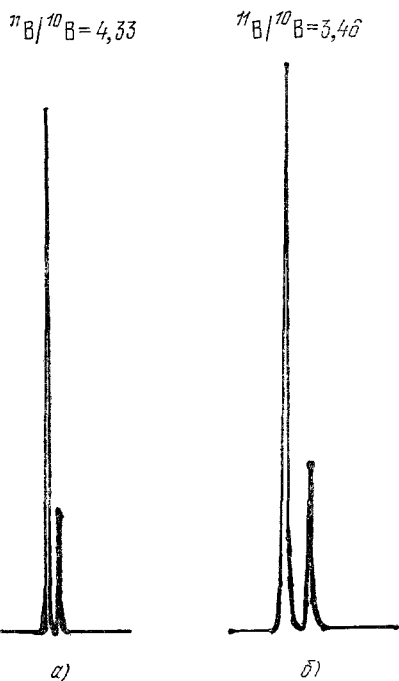


Рис. 2. Масс-спектрометрический анализ газа  $\text{BCl}_3$  по  $^{10}\text{B}$  и  $^{11}\text{B}$  на входе (а) и выходе (б) диффузионного фильтра. Масштабы записи по массам отличаются в 2 газа.

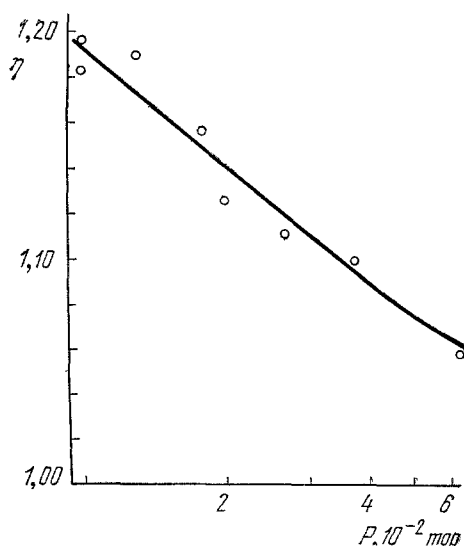


Рис. 3. Зависимость коэффициента разделения от давления газа на выходе фильтра.

соответствующие дипольные моменты существенно возрастают. Симметричные молекулы, например типа  $\text{XY}_4$  симметрии  $T_d$ , не обладающие дипольным моментом в основном колебательном состоянии, при возбуждении вырожденных колебаний приобретают заметный постоянный дипольный момент<sup>37а</sup>. При увеличении дипольного момента молекулы возрастает степень ионности ее внешних химических связей и увеличивается прочность ее связывания заряженным центром стенки поры. Тогда при очень мелких порах, размеры которых исключают  $\text{VV}$ -обмен в объеме поры, захватываются преимущественно молекулы, резонансные лазерному излучению. Диффузия нерезонансных молекул относительно облегчается.

Вместе с тем возможны ситуации, когда на поверхности стенок пор диффузионного фильтра существует пограничный потенциальный барьер, преодолеваемый только возбужденными молекулами<sup>37б</sup>. Тогда они захватываются материалом фильтра, а невозбужденные молекулы проходят через весь фильтр в целом относительно более свободно.

Очевидная перспективность лазерного стимулирования газодиффузионного процесса разделения делает целесообразным проведение тщательных экспериментальных исследований как процесса в целом, так и его элементарных актов, равно как и развитие соответствующих теоре-

тических представлений. При анализе фильтрации газов в прозрачных пористых материалах в присутствии поля лазерного излучения следует также учитывать силы, проявляемые стенками пористого материала на пути диффузии молекул, когда размеры пор становятся соизмеримыми с размерами молекул.

В целом задача о стимулированной лазерным излучением фильтрационной диффузии в мелкопористых средах, отвечает, по-видимому, обобщенной статистической модели пористой среды и фильтрационного потока<sup>38а</sup>.

Таким образом, лазерное излучение существенно меняет характер диффузии газов через пористые структуры, стимулируя протекание селективных процессов в этих существенно гетерофазных системах. Элементарные акты таких процессов требуют специального исследования.

В принципе представляется возможным применение метода лазерного управления диффузией для фильтрации не только газов, но и жидкостей. Интересным, хотя и выходящим за рамки этого обзора, является лазерное стимулирование процессов термодиффузии, масс-диффузии и диффузии в сверхзвуковых потоках.

#### 4. РЕЗОНАНСНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССАМИ НА ПОВЕРХНОСТИ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

В предыдущем изложении рассмотрены гетерогенные процессы, селективность протекания которых обусловлена резонансным лазерным воз-

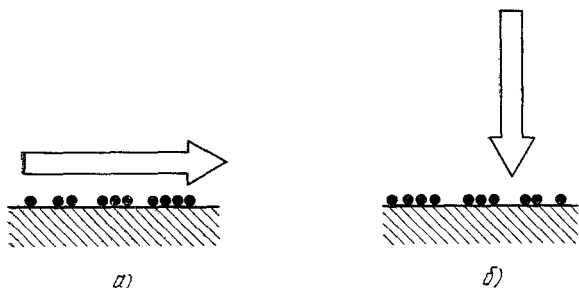


Рис. 4. Возможные реализации селективных гетерогенных процессов: воздействие на газ около поверхности раздела фаз (а) и воздействие непосредственно на поверхность раздела (б).

буждением молекул в газовой фазе непосредственно над поверхностью твердого тела и различием во взаимодействии с этой поверхностью возбужденных и невозбужденных молекул. Вместе с тем представляет несомненный интерес непосредственное воздействие прямо на поверхность раздела двух фаз. Рис. 4 иллюстрирует различие между этими двумя разновидностями селективных гетерогенных процессов. В случае воздействия на поверхность раздела двух фаз речь может идти как о поверхности твердого тела, так и жидкости. Очевидно, что при рассмотрении возможности резонансного управления процессами, идущими на поверхности, следует иметь в виду не только десорбцию атомов и молекул, адсорбированных поверхностью, и влияние на диффузию адсорбата по поверхности и в толщу адсорбента или изменение каталитических свойств адсорбента и адсорбата, но и селективное воздействие непосредственно на жидкость или твердое тело. Поэтому большой интерес представляет обнаруженный недавно<sup>15</sup> эффект селективного испарения замороженных газов лазерным излучением.

Газообразный трихлорид бора с природным содержанием изотопов вымораживался в виде тонкой пленки на ИК прозрачную подложку, имеющую температуру жидкого азота. При этом оказалось, что изотопическая структура колебательной полосы  $\nu_3$  в твердой пленке  $\text{BCl}_3$  суще-

ственно не отличалась от структуры спектра газообразного трихлорида бора. При замораживании происходило лишь одинаковое смещение полос  $\nu_3$  молекул  $^{10}\text{BCl}_3$  и  $^{11}\text{BCl}_3$  в сторону более низких частот примерно на  $20 \text{ см}^{-1}$  без существенного изменения их ширины. Толщина пленки соответствовала 100—500 молекулярным слоям. Сохранение структуры спектра при замораживании позволило авторам <sup>15</sup> селективно воздействовать на молекулы излучением  $\text{CO}_2$ -лазера, резонансного колебаниям  $\nu_3$  молекулы  $^{11}\text{BCl}_3$ . К сожалению, смещение изотопического дублета  $\nu_3$  молекулы  $\text{BCl}_3$  в сторону более низких частот не позволило осуществить резонансное воздействие на молекулы  $^{10}\text{BCl}_3$ .

При лазерном облучении пленки обнаружено преимущественное испарение резонансно возбужденных молекул  $^{11}\text{BCl}_3$  при условии, что облучение относительно кратковременно и интенсивность его мала.

На рис. 5 для удобства сравнения одновременно показано увеличение спектрального поглощения по мере намораживания на подложку из  $\text{ZnSe}$  (а) и постепенное обогащение пленки молекулами  $^{10}\text{BCl}_3$  по мере увеличения числа актов облучения (б). Облучение осуществлялось импульсами длительностью 1—3 мин при интенсивности  $1 \text{ вт/см}^2$ , т. е. практически в непрерывном режиме. Важно, однако, не перегреть всю пленку в целом. Рис. 6 показывает зависимость коэффициентов разделения  $\text{BCl}_3$  в газовой и твердой фазах от интенсивности излучения, прошедшего через пленку. Как обычно, коэффициент разделения  $\eta$  равен отношению концентраций  $^{11}\text{BCl}_3/^{10}\text{BCl}_3$  после облучения, деленному на отношение концентраций в исходном газе. Так определенный коэффициент разделения характеризует изотопическое обогащение в результате облучения определенной длительности. Рис. 6 относится к случаю непрерывного облучения в течение 20 сек.

Таким образом, авторы <sup>15</sup> отчетливо наблюдали селективное испарение  $^{11}\text{BCl}_3$  с большим коэффициентом разделения. Существенно, что по мере прогрева пленки и подложки селективность испарения падала.

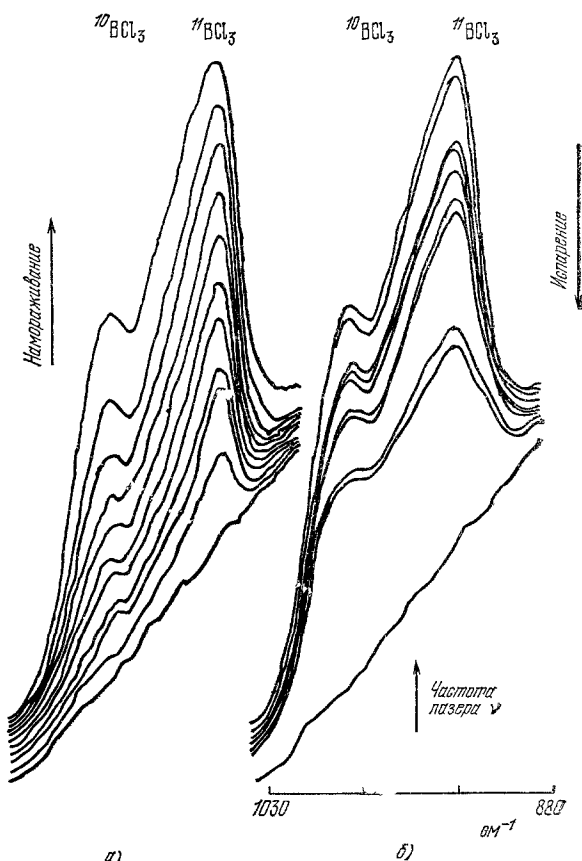


Рис. 5. Спектры поглощения колебаний  $\nu_3$  в твердой пленке  $^{10}\text{BCl}_3$ .

а) Увеличение поглощения по мере намораживания. Толщина пленки нарастает снизу вверх б) Уменьшение поглощения и изменение его спектра по мере лазерного оттаивания. Число актов лазерного облучения возрастает сверху вниз

Рис. 7 показывает временную зависимость коэффициента разделения в газовой фазе, измеренного масс-спектрометрически по элементарным  $^{11}\text{B}$  и  $^{10}\text{B}$ . Потеря селективности испарения резонансно возбуждаемых молекул  $^{11}\text{BCl}_3$  приводит к преимущественному испарению  $^{10}\text{BCl}_3$ . Как оказалось, коэффициент разделения в испаренном газе обратно пропорционален интенсивности излучения, прошедшего через пленку (рис. 6), или, иначе говоря, интенсивности излучения, нагревающего пленку.

Как уже говорилось, в гетерогенных селективных процессах критическая энергия взаимодействия мала. Поэтому поглощение молекулой одного инфракрасного кванта существенно меняет характер взаимодействия. При сохранении селективности колебательного возбуждения активируется резонансная молекула, вместе с тем при эффективном

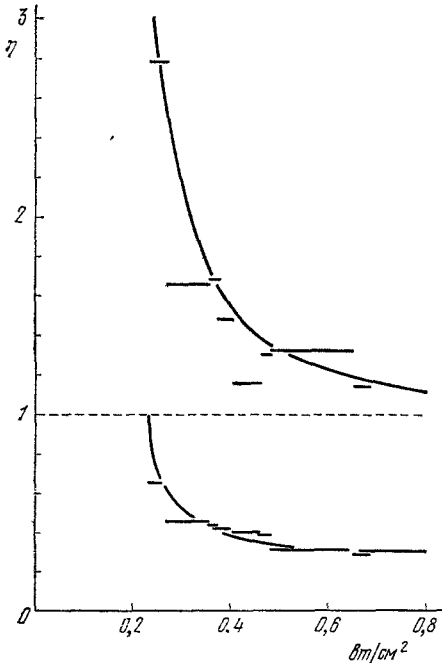


Рис. 6. Зависимость коэффициента разделения в газовой фазе (верхняя кривая) и в твердой пленке (нижняя кривая) от интенсивности прошедшего через пленку лазерного излучения.

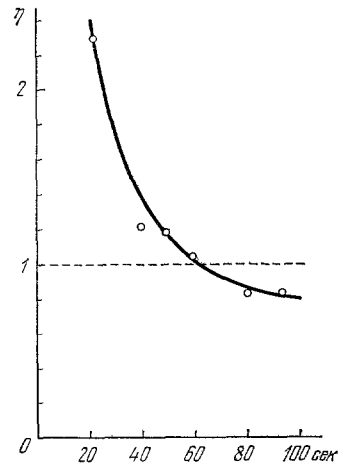


Рис. 7. Зависимость коэффициента разделения в газовой фазе от времени облучения.

колебательном обмене между молекулами различного изотопического состава активируются молекулы, обладающие большей колебательной энергией. Эксперимент по селективному испарению замороженных газов с хорошо разрешенной изотопической структурой резонансным лазерным излучением качественно соответствует этим достаточно общим представлениям.

Необходимо проведение более тщательных экспериментов по определению времени миграции колебательной энергии, выяснению роли толщины пленки, степени ее дефектности и спектра фононов в ней в сохранении или разрушении селективности испарения. При резонансном испарении молекул, замороженных в матрицах, следует, по-видимому, при достаточном разбавлении ожидать увеличения селективности воздействия.

Так, недавно опубликованная работа <sup>386</sup>, посвященная исследованию колебательных спектров и УФ фотолиза молекул  $\text{UF}_6$ , изолированных в аргоновой или ксеноновой матрицах, при температуре около  $10^\circ\text{K}$

и разбавлениях от 1 : 200 до 1 : 1000, дает значения ширины основных линий ИК поглощения от 0,3 до 0,7  $\text{см}^{-1}$ . Такое сужение спектра, особенно важное для основного колебания  $\nu_3$  (619,3  $\text{см}^{-1}$ ), аналогично наблюдаемому при газодинамическом охлаждении молекулярного газа и вполне достаточно для изотопически селективного лазерного воздействия. Вопрос о преимуществах замораживания в матрицах по сравнению с газодинамическим охлаждением нуждается в специальном рассмотрении.

Диссоциация изолированных в аргоновой матрице молекул  $\text{SF}_6$  ИК лазерным излучением наблюдалась <sup>38в</sup> одновременно с первыми успешными опытами по селективному испарению замороженных молекул  $\text{BCl}_3$  <sup>15</sup>. Твердая матрица  $\text{SF}_6 : \text{Ar}$  при разбавлениях от 1 : 500 до 1 : 2000 и при температуре 8—10 °К облучалась импульсами излучения, перестраиваемого по частоте  $\text{CO}_2$ -лазера. Интенсивность облучения — 5—30  $\text{Мвт/см}^2$ , длительность импульсов — 90  $\mu\text{сек}$ , ширина линии генерации — 0,035  $\text{см}^{-1}$ . При настройке лазера на линию поглощения колебания  $\nu_3$  молекулы  $^{32}\text{SF}_6$  в результате 100—150 актов облучения матрицы наблюдалось изменение ИК спектров поглощения матрицы, соответствующее преимущественному расходу резонансных молекул  $^{32}\text{SF}_6$ . Возможными механизмами наблюдавшегося авторами <sup>38в</sup> селективного эффекта могут служить не только селективная диссоциация в матрице, но, на наш взгляд, и селективная диссоциация неселективно испаренного пара молекул над матрицей или селективное испарение, как в <sup>15</sup>. Этот вопрос требует дальнейших исследований.

В недавно появившейся работе <sup>58</sup>, доложенной также на 6-й Международной конференции по применениям и разработкам лазеров <sup>59</sup>, воздействию излучения  $\text{CO}_2$ -лазера непрерывного действия и небольшой мощности подвергался трихлорид бора, замороженный в ксеноновой матрице (разбавление 1 : 100). Автор обнаружил изотопически селективную миграцию возбужденных молекул  $^{11}\text{BCl}_3$  через атомы матрицы и их вымораживание в кристаллической фазе на поверхности холодной стенки. Эти результаты хорошо совпадают с полученными ранее в <sup>15</sup>. Трактовка результатов <sup>58</sup>, <sup>59</sup>, равно как и <sup>15</sup>, требует дальнейших исследований.

Интересным представляется проведение экспериментов по резонансному испарению замороженных молекул при селективном лазерном воздействии на электронные спектры молекул с помощью, например, лазеров на красителях.

Целесообразно отметить, что лазер на красителе применялся для селективной диссоциации молекул тетразина, замороженных в бензольной матрице при температурах 1,6°, 4,2° и 10 °К <sup>38г</sup>. Продуктами диссоциации являлись молекулярный азот и циановая кислота. В остаточном тетразине обогащение по углероду-13 и азоту-15 достигало  $10^4$ — $10^5$  раз. Наблюдалось также обогащение по дейтерию, хотя и не столь значительное. Работа <sup>38г</sup> является, по-видимому, первой экспериментальной реализацией лазерного разделения изотопов в твердом теле.

Применение излучения ИК лазеров для обогащения по дейтерию путем резонансного испарения колебательно возбужденных молекул  $\text{HDO}$  было предложено относительно недавно <sup>38д</sup>. Это предложение соответствует экспериментальным результатам <sup>15</sup>. Авторы <sup>38д</sup> предлагают для преимущественного испарения молекул  $\text{HDO}$  из воды, адсорбированной на прозрачной или отражающей подложке, воспользоваться излучением химического DF-лазера на волне 3,6  $\mu\text{м}$ , резонансной валентному колебанию связи O — D в этой молекуле.

Тот факт, что лазерное испарение может быть селективным, позволяет надеяться на лазерное стимулирование селективных химических процессов на поверхности твердого тела или жидкости. Так, например,

представляется интересным воспроизведение опыта<sup>39</sup> по фотохимическому разделению изотопов методом изотопных ловушек при лазерном возбуждении. Авторы<sup>39</sup> разделили изотопы тяжелого и легкого водорода в смесях замороженных до азотных и гелиевых температур ацетальдегидов  $\text{CH}_3\text{COH}$  и  $\text{CD}_3\text{COD}$ , освещая их светом ртутной лампы в кварцевых ампулах. Из-за различия в энергиях электронного возбуждения молекул с различным изотопическим составом и возникновения при низких температурах изотопных ловушек энергии фотолиз нормального ацетальдегида шел много быстрее. Применение лазерных методов не только позволило бы определить все структурно-временные характеристики этого процесса, но и, вероятно, могло бы привести к большим коэффициентам разделения. Подробнее вопрос о лазерном стимулировании химических процессов в гетерофазных системах будет обсуждаться в последующих главах этого обзора.

Возможности управления поверхностными явлениями с помощью лазерного излучения посвящены теоретические работы<sup>20, 21, 40</sup>. В работах<sup>20, 40</sup> рассмотрена резонансная раскачка атомов в адсорбционном потенциале с помощью набора частот и отрыва атома с поверхности. Наиболее полным является анализ работы<sup>21</sup>, целью которого было определить, какие новые возможности и эффекты, связанные с наличием поверхности раздела фаз, могли бы иметь место при воздействии лазерного излучения на гетерогенные системы. При этом авторы<sup>21</sup> главное внимание уделяют воздействию непосредственно на поверхность. Рассмотрены селективное воздействие на процессы десорбции атомов и молекул, адсорбированных поверхностью, влияние на поверхностную диффузию, изменение каталитических свойств адсорбентов, возможность получения информации о составе и расположении активных групп, имеющих на поверхности адсорбента \*).

Оценивая воздействия лазерного излучения на адсорбат, авторы<sup>21</sup> выделяют два резко различных случая. Инфракрасное излучение способно осуществлять раскачку частиц в заданном потенциале; ультрафиолетовое или видимое излучение, возбуждая электронные переходы в адсорбированных частицах, меняет их потенциал взаимодействия с поверхностью.

При анализе инфракрасной раскачки прежде всего следует оценить время жизни возбужденных состояний, а затем уже вероятности и сечения возбуждения колебаний в адсорбционном потенциале. В первом порядке теории возмущений и считая, что время жизни определяется процессом рождения акустических фононов, для температуры  $100^\circ\text{K}$  и при прочих разумных условиях авторы<sup>21</sup> получают оценку времени жизни возбужденного состояния в  $10^{-11}$  сек, что, вообще говоря, совпадает со значениями, характерными для конденсированных сред. Эта оценка представляется достаточно реалистической, хотя, строго говоря, диссипация энергии колебаний атома адсорбата в решетку адсорбента может идти многофононно<sup>41</sup>. Соответственно оценке времени жизни сечение возбуждения колебательных уровней резонансными квантами по порядку величины составляет  $10^{-15} - 10^{-16}$  см<sup>2</sup>, т. е. довольно велико.

Если десорбция с возбужденного уровня идет интенсивнее, чем с основного, то при селективном возбуждении можно существенно увеличить вероятность отрыва частиц требуемого сорта. Вероятность такой стимулированной десорбции может быть записана в виде

$$P = \frac{\sigma}{\hbar\omega} I, \quad (18)$$

\*) Последний вопрос выходит за рамки этого обзора.



где  $I$  — плотность потока лазерного излучения,  $\hbar\omega$  — разность уровней энергии основного и возбужденного состояний,  $\sigma$  — некоторое эффективное сечение десорбции, по оценке авторов<sup>21</sup> в разумных условиях равное  $10^{-17} - 10^{-18} \text{ см}^2$ .

Проведенные оценки свидетельствуют о принципиальной реализуемости селективной десорбции при ИК лазерной раскатке. Вопрос о применимости теории<sup>21</sup> к анализу селективного испарения замороженных газов резонансным излучением ИК-лазеров<sup>15</sup> требует специального рассмотрения.

Электронные переходы в атомах адсорбата — это переходы между колебательными состояниями в различных адсорбционных потенциалах (рис. 8). Вычисляемое обычным образом сечение перехода составляет  $10^{-15} - 10^{-16} \text{ см}^2$ . Вероятность того, что атом или молекула при переходе в основное состояние десорбируется, есть

$$P = 1 - \sum_j \left| \int \psi_j^* \psi_2 dv \right|^2, \quad (19)$$

где суммирование проводится по всем волновым функциям дискретного спектра, а  $\psi_2$  — волновая функция колебательного движения в верхнем адсорбционном потенциале (см. рис. 8). Если адсорбционные потенциалы частиц в электронно-возбужденном и в основном состояниях резко различны, можно в качестве грубой оценки положить  $P \approx 1$ . Тогда сечение селективной десорбции оказывается примерно равным сечению возбуждения, т. е. составляет  $10^{-15} - 10^{-16} \text{ см}^2$ . Эта оценка делает<sup>21</sup> очень интересным поиск объектов для экспериментальной реализации селективной десорбции частиц лазерным излучением УФ или видимого диапазона.

Кроме того, частицы адсорбата, будучи селективно возбуждены на более высокие энергетические уровни, оказываются способными перемещаться по поверхности адсорбента. Коэффициент стимулированной диффузии при этом пропорционален плотности потока лазерного излучения.

Интересной представляется возможность влияния лазерного облучения на процессы гетерогенного катализа. Лазерное излучение может как изменять концентрацию реагирующих веществ путем селективной десорбции, так и изменять число активных центров на поверхности адсорбента-катализатора. Существенным является требование сохранения низкой температуры катализатора с тем, чтобы избежать спонтанной десорбции. Вопрос о селективной активации собственно поверхности катализатора остается пока открытым.

Таким образом, экспериментальные результаты и теоретическое рассмотрение однозначно свидетельствуют о возможности селективного лазерного управления процессами, протекающими на поверхности конденсированных сред. Дальнейшие исследования должны привести к более конкретному пониманию физической сущности этих процессов и определить области их применения.

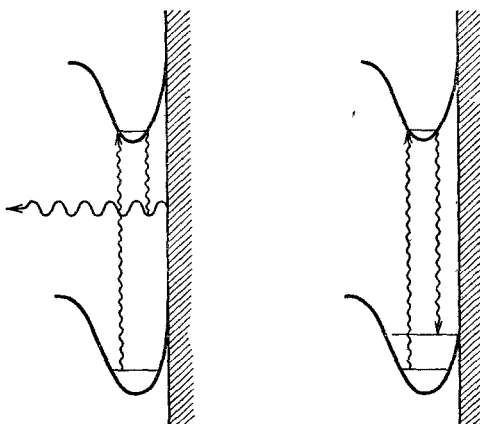


Рис. 8. Электронные переходы в атомах адсорбата.

Слева показан переход в основное электронное состояние, сопровождаемый десорбцией

## 5. ЛАЗЕРНАЯ ХИМИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ДВУХ СРЕД

Непосредственным следствием возможности лазерного управления процессами, могущими идти на поверхности раздела двух фаз, является лазерное стимулирование гетерогенных химических реакций. Очевидно, что и в этих случаях следует рассматривать две существенно различные ситуации. Во-первых, объемное возбуждение газа тех или иных атомов или молекул может активизировать химическую реакцию этого газа с поверхностью конденсированной фазы. Во-вторых, в соответствии с результатами экспериментальных и теоретических исследований, обсуждавшихся в предыдущей главе, непосредственное лазерное воздействие на поверхность может изменить ее химическую активность.

Химические реакции на поверхности, возникающие при объемном возбуждении газа около поверхности, по существу отличаются от гомогенных лазерных химических реакций в газовой фазе <sup>3-8</sup> тем, что в гетерогенной системе именно поверхность твердого тела или жидкости является акцептором, быстро уводящим из газовой фазы возбужденные лазерным излучением частицы. Это обстоятельство существенно при анализе вопроса о том, как сохраняется селективность возбуждения и как происходит набор энергии молекулой при ее возбуждении ИК лазерным излучением.

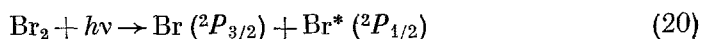
В случае ИК лазерной фотохимии, когда энергия кванта лазерного излучения значительно меньше энергии активации реакции, поверхность раздела фаз должна, по-видимому, препятствовать столкновительному набору энергии, существенному для реализации лазерных реакций в газовой фазе <sup>42</sup> при относительно невысоких уровнях лазерной мощности. Более ясным представляется случай импульсных ИК лазеров высокой мощности, в поле излучения которых может происходить бесстолкновительный, чисто радиационный набор энергии молекулой вплоть до диссоциации и даже выше обычных диссоциационных пределов <sup>43-45</sup>. В этом случае, в силу высокой степени перевозбуждения молекулы, даже в столкновительной фазе, непосредственно следующей за коротким импульсом лазерного возбуждения, сохраняется селективность диссоциации молекулы <sup>46</sup>. Следовательно, сильно возбужденные молекулы выбранного состава и их фрагменты могут активно взаимодействовать с поверхностью раздела газовой и конденсированной фаз, если возбуждение газа происходит вблизи этой поверхности.

Существенно более простым является случай активации поверхностной реакции лазерным излучением, энергия квантов которого достаточно велика. В этом случае исключается вопрос о наборе энергии молекулой или атомом, а вопрос о конкуренции релаксационных процессов в газе с химической реакцией, протекающей на поверхности, решается выбором соответствующей геометрии опыта и давления газа над поверхностью. В этом смысле интересна работа <sup>19</sup>, авторы которой осуществили иницирование поверхностной химической реакции монокристаллического германия с газообразным бромом с помощью мощного аргонового лазера на волне 4880 Å.

Была выбрана реакция травления при фотодиссоциации под действием лазерного излучения. Облучение образца осуществлялось в скользящем свете, чтобы исключить нагрев за счет поглощения света образцом. В замкнутой кювете концентрация молекулярного брома измерялась по поглощению линии 5145 Å того же аргонового лазера. Кинетические исследования процесса убывания молекул Br<sub>2</sub> в зависимости от начального давления брома в кювете показали наличие оптимального давления, при котором реакция протекает наиболее быстро, что свидетельствует

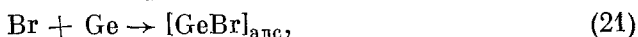
об установлении при этом давлении и заданной мощности лазерного излучения наиболее благоприятного соотношения между скоростями диссоциации, рекомбинации и ухода в химическую реакцию элементарного Br.

Атомарный бром возникает под действием излучения на волне 4880 Å в элементарном процессе



с квантовой эффективностью 1 и сечением  $5 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ .

Первичным процессом, приводящим к убыли брома в кювете, является, по мнению авторов<sup>19</sup>, элементарная поверхностная реакция



где комплекс  $[\text{GeBr}]_{\text{адс}}$  описывает состояние хемосорбированного на поверхности германия атома брома. Энергия адсорбционного комплекса достаточно велика. Поэтому происходит разрыв связи поверхностного атома германия с атомами в объеме кристалла с образованием бромидов по общей формуле  $\text{GeBr}_x$ , где  $x < 4$ .

При мощности лазера на волне 4880 Å в 40 *вт* лазерное воздействие ускоряет реакцию на 3—4 порядка по сравнению с термохимическим травлением.

Целесообразно подчеркнуть важность анализа вторичных реакций на поверхности, следующих за первичными актами лазерного стимулирования гетерогенных процессов.

Стимулирование химических реакций на поверхности раздела двух сред при резонансном лазерном воздействии непосредственно на поверхность конденсированной фазы представляет собой трудную задачу. Известный прогресс в этом направлении был достигнут в экспериментальном исследовании<sup>18</sup>, выполненном в соответствии с идеями теоретической работы<sup>21</sup>, обсуждавшимися в предыдущей главе этого обзора. Авторы<sup>18</sup> осуществили селективную десорбцию соединений, содержащих гидроксильные и аминные группы, химически адсорбированных поверхностью кристаллической окиси кремния, взятой в виде прессованного сильно дисперсного порошка. Был применен  $\text{CO}_2$ -лазер непрерывного действия сравнительно небольшой мощности (плотность потока до  $10 \text{ вт/см}^2$ ), перестраиваемый на частоты излучения  $950 \text{ см}^{-1}$  и  $932 \text{ см}^{-1}$  (резонанс с колебаниями в группах OH и  $\text{NH}_2$ , адсорбированных поверхностью  $\text{SiO}_2$ , соответственно).

Кинетика хемосорбции в отсутствие лазерного излучения в первом приближении описывается теорией Ленгмюра (см., например,<sup>47</sup>). Основным уравнением этой теории является скоростное уравнение

$$\frac{dN}{dt} = \alpha (N^* - N) - \beta N, \quad (22)$$

где  $N$  и  $N^*$  — поверхностные плотности адсорбированных частиц и центров адсорбции соответственно, коэффициент адгезии  $\alpha$  определяется вероятностью прилипания частицы к поверхности, пропорционален давлению газа и зависит от молекулярных параметров, в частности от выбора пары адсорбент — адсорбат,  $\beta$  — коэффициент десорбции.

Существенно, что в широком диапазоне параметров температурная зависимость коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  и числа  $N^*$  является экспоненциальной<sup>47</sup>:

$$\alpha = \alpha_0 e^{-E_1/kT}, \quad \beta = \beta_0 e^{-E_2/kT}, \quad N^* = N_0^* e^{-E_3/kT}. \quad (23)$$

Зависимости типа (23) позволяют предполагать наличие в процессах адгезии и десорбции некоторых потенциальных барьеров, преодоление

которых может быть заметно облегчено резонансным лазерным излучением. Любая химическая реакция на поверхности, стимулированная теплом или лазерным излучением, идет через высоковозбужденные колебательные состояния групп атомов на поверхности. Поверхностная подвижность этих групп много выше, чем невозбужденных. Двумерные столкновения возбужденных групп атомов приводят к химическим реакциям подобно тому, как это имеет место в трехмерном случае<sup>7</sup>. Поверхностную подвижность избранных групп атомов можно селективно стимулировать резонансным лазерным облучением и тем самым осуществлять селективный контроль поверхностных химических реакций. Для того чтобы таким образом можно было в действительности селективно менять кинетику уравнения (22), необходимо, чтобы колебательная энергия в возбуждаемых модах существенно превышала энергию теплового движения. В случае поверхности твердого тела это означает, что колебательная температура возбуждаемых мод должна превышать температуру акустических фононов. Однако оценки времени релаксации возбужденных состояний, выполненные в соответствии со значением ширины линии, дают для твердых тел обычно значения порядка  $10^{-11}$  сек. Это время слишком мало для того, чтобы при лазерных потоках в  $10$  *вт·см<sup>-2</sup>* сколько-нибудь существенно поднять колебательную температуру над температурой фонной. В условиях обсуждаемого эксперимента время термализации колебаний не должно превышать  $10^{-8}$  сек. Тем не менее возможны такие ситуации, когда время релаксации нужного колебания в сложных молекулярных комплексах достаточно велико (см. следующую главу). Известны, кроме того, примеры, когда для простейших молекул, адсорбированных на поверхности, время релаксации велико. Так, молекулы азота  $N_2$  могут жить в возбужденном состоянии на поверхности до  $10^{-3}$  сек<sup>48</sup>.

Два главных вывода следуют из экспериментального исследования<sup>18</sup>. Во-первых, различные реакции химической десорбции происходят, когда различные группы адсорбатов подвергаются резонансному лазерному воздействию. Во-вторых, кинетика лазерной десорбции существенно отличается от кинетики тепловой десорбции.

Если второй из этих результатов и может быть объяснен возникновением градиентов температуры при лазерном нагреве и последующей термодиффузией, ускоряющей десорбцию, то первый из результатов, по-видимому, действительно свидетельствует об успешной реализации селективной лазерной ИК фотохимии на поверхности твердого тела.

Таким образом, эксперименты показывают реальные возможности лазерного управления химическими процессами на границе раздела газовой и твердой фаз в гетерофазных системах при воздействии как на газ над поверхностью раздела, так и непосредственно на поверхность. Целесообразно еще раз подчеркнуть важность этой возможности для каталитической химии.

## 6. ЛАЗЕРНОЕ СТИМУЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ДВУХ ЖИДКОСТЕЙ

Как уже говорилось, практически единственным объектом экспериментальных исследований по селективному лазерному воздействию является газовая среда. Вместе с тем жидкости представляют большой интерес в силу своей существенно более высокой плотности. Специфика жидкостей заключается в большой скорости релаксационных процессов. Характерные времена VT- и VV-процессов, обусловленные как бинарными столкновениями, так и коллективными процессами, составляют в жидкостях

соответственно  $\sim 10^{-9}$  сек и  $\sim 10^{-11}$  сек<sup>49</sup>. В этих условиях энергия лазерного излучения быстро переходит в тепло.

Ввиду быстроты процессов релаксации в жидкости наряду с прямой реакцией нужно учитывать и обратную, т. е. проводить анализ возможности сдвига химического равновесия под действием лазерного излучения<sup>23</sup>. При этом следует иметь в виду, что в жидкостях возможности для сдвига химического равновесия под действием лазерного излучения ограничены. Поэтому для того, чтобы лазерное воздействие на молекулу в жидкой среде было эффективным и селективным, необходимо, в отличие от газа, чтобы непосредственное возбуждение какого-либо колебания существенно меняло химическую реакцию или прочность химических связей, давая заметный сдвиг химического равновесия. Этому условию удовлетворяют координационные (комплексные) соединения, на примере одного из которых была впервые показана возможность нетеплового смещения химического равновесия в растворах при резонансном воздействии ИК лазерного излучения<sup>16</sup>.

Строение и реакционная способность координационных соединений связаны со взаимным влиянием лигандов комплекса. Это влияние экспериментально изучалось с помощью химического замещения отдельных элементов комплексов и оказалось весьма существенным<sup>50-52</sup>. Было показано, что ослабление связи центрального атома комплекса с одним из лигандов приводит к угловым деформациям и изменению прочности связи с другими лигандами<sup>51, 52</sup>.

Как известно<sup>53</sup>, комплексные (координационные) соединения — это соединения, в которых число ближайших соседей центрального атома превышает его валентность. Валентность центрального атома определяется его неспаренными электронами. Свободные орбиты или неподеленные пары электронов создают дополнительные донорно-акцепторные связи. Комплексные соединения легко образуют атомы переходных элементов, редкие земли, актиниды. Ядром комплексного соединения является центральный атом — комплексообразователь и координированные с ним лиганды. Для комплексных соединений характерно наличие внутренней и внешней сфер комплекса, образованных соответственно первичными и вторичными лигандами. Вторичные донорно-акцепторные связи по основному лиганду конкурируют со связями со вторичными лигандами<sup>52</sup>. Поэтому возбуждение колебаний основного лиганда по отношению к центральному атому, ослабляя эту связь, приводит к упрочению связей со вторичными лигандами. Этот существенно внутримолекулярный процесс происходит практически безынерционно, что и позволяет рассчитывать на возможность нетеплового лазерного стимулирования химических реакций в жидкостях.

Действительно, например, для квазиоктаэдрического комплекса  $AXL_5$  связывающие орбитали по оси  $X - A - L$  имеют вид<sup>51</sup>

$$\begin{aligned} \psi_1 &\sim \chi_X + \chi_A^{(s)} + \delta\chi_A^{(as)} + \chi_L, \\ \psi_2 &\sim \chi_X + \delta\chi_A^{(s)} + \chi_A^{(as)} - \chi_L, \end{aligned} \quad (24)$$

где  $\chi_X$ ,  $\chi_L$ ,  $\chi_A$  — соответственно орбитали лигандов  $X$ ,  $L$  и центрального атома  $A$ . В силу различия лигандов  $X$  и  $L$  в молекулярных орбиталях  $\psi_1$  и  $\psi_2$  имеются примеси симметричной  $\delta\chi_A^{(s)}$  и антисимметричной  $\delta\chi_A^{(as)}$  орбиталей. Влияние этих примесей на связи  $A - X$  и  $A - L$  всегда противоположно. Одна связь упрочняется при ослаблении другой. Межъядерные расстояния при этом самосогласованно изменяются и происходит также деформация экваториальных связей. Аналогичная картина наблюдается при возбуждении несимметричных валентных колебаний вдоль

осесимметричной связи ядра комплексного соединения, обладающего развитыми экваториальными лигандами.

Ослабление осевой связи приводит к соответствующему изменению константы химического равновесия реакции комплексообразования, связанной с формированием экваториальных связей. При возбуждении экваториальных лигандов или внутренних колебаний в лигандах ядра комплекса изменение константы равновесия должно быть, по-видимому, значительно меньшим, чем при возбуждении осевых связей центрального атома.

Для существенного сдвига химического равновесия необходима высокая скорость накачки резонансного перехода. Интенсивность лазерного излучения, приводящая к колебательной температуре  $T_{\text{кол}}$  в заданном типе колебаний, дается соотношением

$$I \approx \frac{h\nu}{\sigma\tau} e^{-h\nu/kT_{\text{кол}}}. \quad [(25)]$$

В случае  $\text{CO}_2$ -лазера при характерных значениях сечения поглощения  $\sigma \approx 10^{-18} \text{ см}^2$  и временах VT- и VV-процессов  $\tau = 10^{-9} - 10^{-10} \text{ сек}$  величина  $I$ , необходимая для заметного сдвига химического равновесия, составляет  $10^6 - 10^8 \text{ вт} \cdot \text{см}^{-2}$ . При этом в облучаемой области константа равновесия может измениться на порядок.

В силу аррениусовской зависимости константы равновесия от температуры нагрев уменьшает полезный эффект. В связи с большой величиной  $\sigma$  и соответственно малой глубиной проникновения тепловыделение происходит в малом объеме. В зависимости от концентрации координационных соединений в растворе  $\sigma = 5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ . При энерговыделении 1—2 дж увеличение температуры может составлять  $10 - 100^\circ$ .

Из изложенного вытекает необходимость импульсного облучения, проточного режима и быстрого удаления продуктов реакции.

Результаты экспериментального исследования<sup>16</sup> хорошо соответствуют изложенным выше соображениям.

Объектом лазерного воздействия являлось комплексное соединение, образующееся при экстракции уранилнитрата трибутилфосфатом<sup>54</sup>. Экстракция — это процесс выделения, как правило, с повышением концентрации требуемого вещества из смеси с помощью избирательных растворителей. При экстракции извлекаемое вещество диффундирует из одной жидкой фазы в другую жидкую фазу при их взаимном соприкосновении. Условие экстракционного равновесия, как и любого другого фазового или химического равновесия, — это равенство химических потенциалов распределяемого вещества в обеих фазах. Константа экстракционного равновесия экспоненциально определяется изменением свободной энергии  $\Delta F$  при переходе из фазы в фазу:

$$K = e^{-\Delta F/RT}. \quad (26)$$

Обычно определяющее экстракцию взаимодействие «экстрагируемое вещество — экстрагент» довольно слабо,  $\Delta F = 2 - 10 \text{ ккал/моль} = 10^{-20} - 5 \cdot 10^{-20} \text{ дж/молекула}$ . Заметим, что энергия кванта излучения  $\text{CO}_2$ -лазера составляет  $2 \cdot 10^{-20} \text{ дж}$ .

Такое соотношение энергий позволяет рассчитывать на увеличение глубины экстракции при лазерной селективной активации извлекаемой компоненты или функциональных групп экстрагента.

Экстрагированный трибутилфосфатом нитрат уранила имеет антисимметричное валентное колебание  $\nu_3 = 945 \text{ см}^{-1}$ , эфирные группы трибутилфосфата (ТБФ) характеризуются интенсивным поглощением на частоте  $1040 \text{ см}^{-1}$ <sup>50</sup>. Известно, что уранильная группировка является линей-

ной или почти линейной и что осевые ( $O = U = O$ ) и экваториальные связи в комплексах уранила являются взаимозависимыми<sup>50, 55</sup>. Экстракция осуществляется из водного раствора нитрата уранила, экстрагентом является раствор ТБФ в органическом растворителе.

Эксперимент выполнен с помощью импульсного  $CO_2$ -лазера с энергией в импульсе 2—3 дж, длительностью импульса 200 нсек, длиной волны излучения  $944\text{ см}^{-1}$ . Помещением в резонатор лазера кюветы с газом  $BCl_3$  лазер практически без потерь энергии перестраивался на волну  $1040\text{ см}^{-1}$ . Частота следования импульсов — 1 гц<sup>56</sup>. Экстракция проводилась в проточном режиме. Облучению подвергался тонкий слой экстрагента, протекающий по поверхности водного раствора. Концентрации уранила в водном растворе и экстрагента соответствовали равновесным при температуре эксперимента.

Получено увеличение в два раза экстракционной способности ТБФ при облучении лазерным излучением с  $\nu = 944\text{ см}^{-1}$  слоя экстрагента, протекающего по поверхности водного раствора уранила. Измеренное значение увеличения экстракционной способности относится к среднему во времени и для всего объема протекающего экстрагента. Локальный сдвиг химического равновесия, очевидно, гораздо более значителен. При перестройке лазера на  $\nu = 1040\text{ см}^{-1}$  наблюдалось лишь незначительное изменение ( $\sim 8\%$ ) константы равновесия. При облучении тонкого слоя водного раствора, протекающего по экстрагенту, изменения экстракционной способности не наблюдалось. Повышение температуры ухудшает экстракцию урана ТБФом. Все это свидетельствует о нетепловом характере наблюдавшихся эффектов.

Существенным результатом<sup>16</sup> является, таким образом, наблюдение смещения химического равновесия на границе раздела органического и водного растворов при резонансном воздействии лазерного излучения на осесимметричную связь ядра комплексного соединения трибутилфосфат — нитрат уранила.

Таким образом, экспериментальные результаты и их теоретический анализ указывают на перспективность применения лазеров для селективного управления химическими реакциями в жидкой фазе в случае такого обширного класса реагентов, как координационные соединения, ввиду того, что внутримолекулярные процессы могут протекать в них практически безынерционно, а их прочность изменяется под действием лазерного излучения.

К координационным соединениям относятся многие биологически активные вещества, в частности гемоглобин, хлорофилл, ряд ферментов. Поэтому представляет интерес лазерное управление химическим равновесием при проведении биологических реакций, по крайней мере *in vitro*. Существенным может быть также изменение пространственной структуры комплексов под действием лазерного излучения.

Все это, а также та большая роль, которую играют координационные соединения в химической технологии, в том числе и в ядерной технологии при выделении, очистке и накоплении ядерного горючего и разделении продуктов ядерного горения<sup>57</sup>, делают важным продолжение экспериментальных и теоретических исследований лазерного управления химическими реакциями в жидкостях.

## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К настоящему времени можно, по-видимому, считать, что резонансное воздействие лазерного излучения на вещество и селективное протекание вызванных этим воздействием процессов реализуются в существенно

гетерофазных системах. Селективные гетерогенные процессы в силу своей высокой чувствительности к изменению энергии частиц, находящихся на границе раздела двух сред, обладают несомненными преимуществами. Разработка на их основе лазерных методов разделения изотопов и селективной лазерной фотохимии находится в самой начальной стадии. Получены первые обнадеживающие результаты.

Вместе с тем селективные гетерогенные процессы наиболее трудны при экспериментальном и особенно теоретическом исследовании. В то же время исследования этих процессов, важные сами по себе, имеют большое значение в плане чисто научном, давая важную информацию по физической и химической кинетике существенно неравновесных процессов на границе раздела двух сред, по специфике широкого спектра механизмов взаимодействия возбужденных атомов и молекул в гетерофазных гетерогенных процессах, протекающих под действием резонансного лазерного облучения, стимулирует развитие соответствующих исследований.

Некоторые из селективных гетерогенных методов, например физическая адсорбция, имеют общую применимость, некоторые особенно эффективны при каком-то одном определенном выборе вида взаимодействия и взаимодействующих агентов, например экстракционная химическая адсорбция. Несомненно, следует ожидать предложения и развития новых селективных гетерогенных процессов, эффективных как в общем случае, так и применительно к какому-то одному определенному виду взаимодействия. К числу ранее упомянутых целесообразно добавить, например, электролитические процессы и процессы миграции ионов в гетерофазных системах. Интересной представляется возможность осуществления селективных процессов в условиях невесомости.

\*Физический институт им. П. Н. Лебедева  
АН СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Карлов, А. М. Прохоров, УФН 118, 583 (1976).
2. В. С. Летохов, С. Б. Мур, Квант. электрон. 3, 248 (1976).
3. Н. В. Карлов, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, О. М. Стельмах, Письма ЖЭТФ 11, 220 (1970).
4. Н. Г. Басов, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, А. В. Панкратов, А. Н. Скачков, ДАН СССР 198, 1043 (1971); Письма ЖЭТФ 14, 251 (1971).  
Н. В. Карлов, Н. А. Карпов, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, О. М. Стельмах, *ibid.*, с. 241.
5. С. В. Мооре, Adv. Phys. Chem. 22, 387 (1971).
6. V. S. Letokhov, Science 180, 451 (1973).
7. N. V. Karlov, Appl. Optics 13, 301 (1974).
8. N. G. Basov, A. N. Oraevskii, A. V. Pankratov, in: Chemical and Biochemical Applications of Lasers, v. 1, N.Y., Academic Press, 1974.
9. A. M. Ronn, Spectr. Lett. 5, 303 (1975).
10. F. Klein, F. M. Lussier, J. I. Steinfeld, *ibid.* 8, 247.
11. А. А. Сазыкин, Физ. энцикл. словарь, т. 4, М., «Сов. энциклопедия», 1965, с. 317.
12. К. С. Гочелашвили, Н. В. Карлов, А. Н. Орлов, Р. П. Петров, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, Письма ЖЭТФ 21, 640 (1975).
13. К. С. Гочелашвили, Н. В. Карлов, А. И. Овченок, А. Н. Орлов, Р. П. Петров, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, ЖЭТФ 70, 531 (1976).
14. К. С. Гочелашвили, Н. В. Карлов, Н. А. Карпов, Н. И. Мдина-радзе, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, Письма ЖЭТФ 2, 721 (1976).
15. Н. В. Карлов, Р. П. Петров, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, Письма ЖЭТФ 24, 289 (1976).
16. Е. К. Карлова, Н. В. Карлов, Г. П. Кузьмин, Б. Н. Ласкорин, А. М. Прохоров, Н. П. Ступин, Л. Б. Шурмель, *ibid.* 22, 459 (1975).



17. N. V. Karlov, in: 9th IQEC. Digest of Technical Papers. J2, Amsterdam, North-Holland, 1976, p. 91.
18. M. S. Djidjoev, R. V. Khokhlov, A. V. Kiselev, V. I. Lugin, V. A. Namiot, A. I. Osipov, V. I. Panchenko, B. I. Provotogov, in: Proc. of Conference «Tunable Lasers and Applications» (Loen-Nordfiord, Norway), Berlin-Heidelberg-New York, Springer-Verlag, 1976, p. 100.
19. М. Р. Бакланов, И. М. Бетеров, С. М. Репинский, А. В. Ржанов, В. П. Чеботаев, Н. И. Юршина, ДАН СССР 216, 524 (1974).
20. Г. А. Аскарьян, В. А. Намиот, Письма ЖЭТФ 21, 646 (1975).
21. В. И. Гольдманский, В. А. Намиот, Р. В. Хохлов, ЖЭТФ 70, 2349 (1976).
22. Н. В. Карлов, К. В. Шайтан, ЖЭТФ 71, 464 (1976).
23. Н. В. Карлов, Н. П. Ступин, Л. А. Шелепин, Письма ЖТФ 2, 828 (1976).
24. J. Dawson, J. Naugood, Cryogenics 5, 57 (1965).
25. Ю. В. Бржазовский, Ю. С. Куснер, А. К. Ребров, Б. И. Трошин, В. П. Чеботаев, Письма ЖЭТФ 23, 288 (1976).
26. А. А. Востриков, Ю. С. Куснер, А. К. Ребров, Б. Е. Семечкин, ЖПМТФ, № 2, 34 (1975).
27. В. К. Конохов, В. Н. Файзулаев, Квант. электрон. 1, 2623 (1975).
28. В. К. Конохов, В. Н. Файзулаев, Письма ЖТФ 1, 719 (1975).
29. V. McCarrrol, G. Ehrlich, J. Chem. Phys. 38, 523 (1963).
30. В. Б. Леонас, ЖПМТФ 6, 124 (1964).
31. А. А. Пярнпуу, Изв. физ. ж. 5, 854 (1965).
32. J. A. L. Robertson, in: Research and Development for Canadian Nuclear Power. Отчет организации «Atomic Energy of Canada Limited», No. AECL-5314, Ottawa, Jan. 1976.
33. Е. В. Ступоченко, С. А. Лосев, А. И. Осипов, Релаксационные процессы в ударных волнах, М., «Наука», 1965.
34. А. В. Елецкий, Л. А. Палкина, Б. М. Смирнов, Явления переноса в слабо ионизированной плазме, М., Атомиздат, 1975.
35. Отчет Лоуренсовской Ливерморской лаборатории ЭРДА, США: ERDA UCRL 50024-74 (1974).
36. В. Б. Казанский, Н. Д. Чувылкин, ДАН СССР 223, 910 (1975).
37. а) С. С. Алимпиев, Н. В. Карлов, А. М. Прохоров, Б. Г. Сартаков, Письма ЖЭТФ 21, 257 (1975).  
б) А. И. Лившиц, А. Н. Ораевский, Письма ЖТФ 2, 1013 (1976).
38. а) А. Б. Казанский, Теория фильтрационной диффузии и приложение ее к задачам гидрологии и гидрогеологии, М., «Наука», 1973.  
б) R. T. Raibe, R. S. McDowell, L. V. Asprey, L. H. Jones, J. Chem. Phys. 64, 3081 (1976).  
в) Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурецкий, Н. П. Фурзиков, Письма ЖЭТФ 24, 287 (1976).  
г) R. M. Hochstrasser, D. S. King, Laser Focus 11 (9), 20 (1975).  
д) T. Gangwer, M. K. Goldstein, ibid. 12 (10), 18 (1976).
39. Р. З. Сагдеев, С. В. Камышин, А. А. Обыкновенный, Ю. Н. Молин, Письма ЖЭТФ 22, 584 (1975).
40. Г. А. Аскарьян, В. А. Намиот, ЖЭТФ 69, 1986 (1975).
41. К. В. Шайтан, Вестн. МГУ, сер. «Химия», вып. 1, 42 (1976).
42. Н. Д. Артамонова, В. Т. Платоненко, Р. В. Хохлов, ЖЭТФ 59, 21 (1970).
43. N. R. Isenor, V. Merchant, R. S. Halloworth, M. C. Richardson, Can. J. Phys. 51, 1281 (1973).
44. В. М. Акулин, С. С. Алимпиев, Н. В. Карлов, Н. А. Карпов, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, Л. А. Шелепин, Письма ЖЭТФ 22, 100 (1975).
45. В. М. Акулин, С. С. Алимпиев, Н. В. Карлов, Л. А. Шелепин, ЖЭТФ 69, 836 (1975).
46. В. М. Акулин, С. С. Алимпиев, Н. В. Карлов, Б. Г. Сартаков, Л. А. Шелепин, ЖЭТФ 71, 454 (1976).
47. Ф. Ф. Волькенштейн, Физическая химия поверхности полупроводников, М., «Наука», 1973.
48. G. Black, H. Wise, S. Schichter, R. L. Sharpless, J. Chem. Phys. 60, 3226 (1974).
49. Б. Ф. Гордиец, Ш. С. Мамедов, Л. А. Шелепин, ЖЭТФ 67, 1287 (1974).
50. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, под ред. В. М. Вдовенко, М.—Л., «Химия», 1964.

51. Е. М. Шусторович, Химическая связь в координационных соединениях, М., «Знание», 1975.
52. Комплексные соединения урана, под ред. И. И. Черняева, М., «Наука», 1964.
53. Б. Ф. Журинский, БСЭ, т. 12, М., «Сов. энциклопедия», 1973, с. 587.
54. См. литературу в работе <sup>16</sup>.
55. М. Е. Дяткина, В. П. Марков, И. В. Шапкин, Ю. Н. Михайлов, ЖНХ 6, 575 (1964).
56. Д. Ю. Зарослов, Е. К. Карлова, Н. В. Карлов, Г. П. Кузьмин, Р. П. Петров, в сб. Квантовая электроника, вып. 3, М., «Сов. радио», 1973, с. 116.
57. G. L. De Roorter, C. K. Rafer-De Roorter, Отчет Лос-Аламосских научно-исследовательских лабораторий ЭРДА, США: LA-5630-MS, v. 2, Los Alamos, N. M., USA, 1974.
58. Kazuhiro Wada, Rev. Laser Engineering (Japan) 4 (3), 13 (1976).
59. Kazuhiro Wada, in: Digest of Technical Papers 1977 IEEE-OSA, CLEA, N.Y., IEEE, 1977, p. 9.