

**ОПТИЧЕСКОЕ
И ЛАЗЕРНО-ХИМИЧЕСКОЕ
РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ
В АТОМАРНЫХ ПАРАХ**

П.А. Бохан
В.В. Бучанов
Д.Э. Закревский
М.А. Казарян
А.М. Прохоров
Н.В. Фатеев



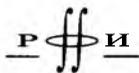
П.А. Бохан, В.В. Бучанов
Д. Э. Закревский, М. А. Казарян
А.М. Прохоров, Н.В. Фатеев

ОПТИЧЕСКОЕ
И
ЛАЗЕРНО-ХИМИЧЕСКОЕ
РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ
В АТОМАРНЫХ ПАРАХ



МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ®
2010

УДК 681.325.67
ББК 22.34
О 62



Издание осуществлено при поддержке
Российского фонда фундаментальных
исследований по проекту 09-02-07024

Авторский коллектив:

Бохан П. А., Бучанов В. В., Закревский Д. Э., Казарян М. А.,
Прохоров А. М., Фатеев Н. В.

Оптическое и лазерно-химическое разделение изотопов в атомарных парах. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 224 с. — ISBN 978-5-9221-1151-5.

В книге представлены материалы, посвященные описанию современных методов разделения изотопов, основанных на оптическом воздействии и, прежде всего, на многофотонных когерентных взаимодействиях и быстрых реакциях с селективно возбужденными атомами. Обобщены результаты теоретических и экспериментальных исследований по лазерному разделению изотопов некоторых важных с научной и практической точек зрения элементов (Pb, Zn, Rb, V, Si, Ti), которые могут быть использованы в фундаментальных исследованиях, при создании квантовых компьютеров, в микроэлектронной, атомной и биомедицинской промышленности. В книге также уделено внимание физико-техническим и химическим аспектам разделения изотопов.

Книга предназначена научным сотрудникам, инженерам, аспирантам и студентам, интересующимся данной темой.

Научное издание

БОХАН Петр Артемович

ЗАКРЕВСКИЙ Дмитрий Эдуардович

ПРОХОРОВ Александр Михайлович

БУЧАНОВ Владимир Васильевич

КАЗАРЯН Мишик Айразатович

ФАТЕЕВ Николай Васильевич

ОПТИЧЕСКОЕ И ЛАЗЕРНО-ХИМИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ В АТОМАРНЫХ ПАРАХ

Редактор *С.А. Тюрина*

Оригинал-макет: *Е.Н. Водоватова*

Оформление переплета: *Н.В. Гришина*

Подписано в печать 22.02.10. Формат 60×90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 14. Уч.-изд. л. 15,5. Тираж 400 экз. Заказ № К-3044

Издательская фирма «Физико-математическая литература»

МАИК «Наука/Интерпериодика»

117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90

E-mail: fizmat@maik.ru, fmlsale@maik.ru;

<http://www.fml.ru>

Отпечатано в ГУП

«ИПК Чувашия», 428019

г. Чебоксары, пр-т И.Яковлева, 13

ISBN 978-5-9221-1151-5

© ФИЗМАТЛИТ, 2010

© Коллектив авторов, 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
Введение	8
Глава 1. Методы лазерного разделения изотопов в атомарных парах	13
1.1. Введение	13
1.2. Краткое описание процесса AVLIS применительно к урану	14
1.3. Общее описание AVLIS процесса	17
1.4. Теоретическое описание AVLIS процесса	19
1.4.1. Теоретическое описание метода в условиях некогерентного взаимодействия излучения с атомами (20). 1.4.2. Особенности когерентного двухфотонного возбуждения (23). 1.4.3. Испарение разделяемого материала, коллимация атомарного пучка, экстракция ионов (23).	
1.5. Фотохимическое лазерное разделение изотопов в атомарных парах	26
1.6. Другие методы	29
Глава 2. Лазерная техника для разделения изотопов	31
2.1. Введение	31
2.2. Основные требования к лазерной системе AVLIS.	32
2.3. Лазерные комплексы	36
2.3.1. Лазеры накачки (36). 2.3.2. Перестраиваемые лазеры (40).	
2.4. Комплексы для лазерного разделения изотопов	41
Глава 3. Химические реакции атомов в возбужденных состояниях	57
3.1. Общие представления о фотохимических реакциях	57
3.2. Общее представление об экспериментальных исследованиях фотохимических реакций атомов с молекулами	60
3.3. Измерение квантового выхода химических реакций лазерно-возбужденных атомов $Zn(4p^3P_1^0)$ и $Rb(11P_{3/2})$ с молекулами в газовом потоке	64
3.4. Тушение атомов $Pb(6p^2\ ^1D_2)$ в столкновениях с молекулами.	75
3.5. Столкновительное тушение возбужденных состояний атомов молекулами	85
3.6. Резонансная передача возбуждения при столкновениях	87
3.7. Описание столкновительных процессов с участием ридберговских атомов	90
3.8. Описание реакций изотопного обмена	94
3.9. Реакции радикалов при столкновениях	96

Глава 4. Однофотонное изотопно-селективное возбуждение атомов	98
4.1. Описание метода	98
4.2. Математическая модель метода	100
4.3. Результаты расчетов по изотопно-селективному возбуждению атомов цинка.	105
4.3.1. Поперечная прокачка газа (106). 4.3.2. Продольная прокачка газа (109).	
4.4. Зависимость выходных параметров от отстройки частоты излучения	111
4.5. Влияние контура линии излучения на выходные характеристики разделительного процесса	113
4.6. Эксперименты по лазерному разделению атомов цинка фотохимическим способом	117
4.7. Эксперименты по лазерному разделению атомов рубидия фотохимическим способом	123
4.8. Получение ртути фотохимическим методом	128
Глава 5. Когерентное изотопно-селективное двухфотонное возбуждение атомов	132
5.1. Краткое описание двухфотонного возбуждения и его математическая модель	132
5.2. Двухфотонное возбуждение атомов свинца	134
5.3. Двухфотонное возбуждение атомов бора и кремния.	137
5.4. Фотохимическое разделение изотопов цинка с использованием двухфотонного возбуждения	142
5.4.1. Описание метода (142). 5.4.2. Поляризации излучений (145). 5.4.3. Математическая модель каскадной суперлюминесценции (147). 5.4.4. Результаты расчетов (151). 5.4.5. Экспериментальные результаты (153).	
5.5. Особенности разделения изотопов цинка при испарении материала со стенок камеры.	156
5.5.1. Постановка задачи (156). 5.5.2. Физический анализ (160). 5.5.3. Результаты численных расчетов и их анализ (166). 5.5.4. Влияние диффузионных процессов на селективность процесса разделения изотопов (169).	
Глава 6. Применение AVLIS метода для мелкомасштабного производства изотопов	172
6.1. Введение	172
6.2. Разделение изотопов таллия	173
6.3. Разделение изотопов палладия	179
6.4. Разделение изотопов иттербия	182
6.5. Разделение изотопов неодима.	184

Глава 7. Перспективные области применения изотопной продукции, полученной методами лазерного разделения в атомарных парах	187
7.1. Свинец	194
7.2. Кремний	202
7.3. Бор	207
7.4. Цинк	213
Список литературы	214

Предисловие

С момента выхода в свет нашей предыдущей книги по лазерному разделению изотопов в атомарных парах прошло 5 лет. Несмотря на такой малый срок, направления, обозначенные в монографии, получили дальнейшее развитие. Имеется в виду, прежде всего, разработка методов фотохимического разделения изотопов.

Широкий спектр современных применений изотопов в таких областях, как атомная и термоядерная энергетика, фундаментальная наука, медицина, биология, изотопная геохронология, мессбауэровская спектроскопия, сельское хозяйство, активационный анализ, экология, получение новых материалов обуславливает повышенный интерес к разработке новых высокоэффективных методов разделения изотопов.

Развитие оптической, и в особенности лазерной, спектроскопии дает возможность получения исчерпывающей информации о структуре и сдвигах спектральных линий, обусловленных изотопными эффектами. Достигнутый в последние годы прогресс в лазерной физике, методах перестройки, контроля и стабилизации частоты лазерного излучения превратил лазерные источники из научных и лабораторных приборов в промышленные устройства. Это значительно упростило использование методов лазерного разделения изотопов и открыло новые возможности для получения как изотопически, так и химически чистых веществ. Появилась уникальная возможность для разделения не только изотопов различных атомов и получения сверхчистых веществ, но и реального осуществления разделения изомеров и изобаров. Все это представляется важным как для промышленного освоения методов лазерного разделения изотопов, так и для развития фундаментальных исследований, включая проблему диагностики при синтезе новых сверхтяжелых элементов.

Развитие методов лазерного разделения изотопов осуществлялось, как правило, в рамках обширных программ во многих странах мира, прежде всего в США, Франции, Японии и др. Доминирующая часть работ была посвящена методу селективной фотоионизации, получившему в этих программах название AVLIS (Atomic Vapour Laser Isotope Separation). Однако в настоящее время созрела необходимость развития более эффективных методов разделения изотопов в расчете на их более выраженную конкурентоспособность с экономической и экологической точек зрения. По нашему мнению это стало возможным благодаря развитию лазерной спектроскопии и лазерной техники, исследованиям в области когерентного взаимодействия излучения с атомами, в частности, двухфотонных когерентных эффектов, нелинейных параметрических процессов и др.

Другой очень важной особенностью развития современных методов следует считать большой успех в исследованиях однофотонных

и многофотонных светоиндуцированных химических реакций, имеющих большие константы скоростей реакций.

С учетом этого в предлагаемой книге общеизвестные и хорошо описанные в многочисленных научных публикациях и книгах исследования по традиционной схеме AVLIS приведены с целью описания общего положения в развитии исследований по проблеме лазерного разделения изотопов в атомарных парах. Основное же внимание уделяется развитию фотохимического метода разделения изотопов, имеющего экономические перспективы для крупномасштабного производства.

Считаем своим долгом отметить особую роль Александра Михайловича Прохорова в развитии этого направления и подготовке данной монографии.

*П. А. Бохан, В. В. Бучанов, Д. Э. Закревский,
М. А. Казарян, Н. В. Фатеев*

Введение

Исследования и разработки в области разделения изотопов и изотопического инжиниринга материалов привели к созданию и промышленному освоению множества способов разделения изотопов: газодиффузионного, центробежного, физико-химических, электромагнитного, оптического, лазерного и др. Каждый из них хорошо зарекомендовал себя для разделения своего определенного класса соединений или элементов, находящихся в различных состояниях (газы, атомные и ионные пучки, жидкости, твердое тело, плазма) и имеющих различную структуру (атомы и ионы, двухатомные и многоатомные молекулы, комплексные соединения, кластеры) [1].

Однако, несмотря на затраченные огромные материальные и интеллектуальные ресурсы, состояние работ в области разделения изотопов в настоящее время трудно признать удовлетворительным. Почти все методы разделения, используемые в промышленности, обладают очень низкой селективностью, что вынуждает для получения нужного изотопического качества продукта использовать многостадийные процессы. Как результат, изотопическая продукция в подавляющем большинстве случаев получается слишком дорогой, а производственные комплексы громоздкими и требующими большого времени для переналадки с одного вида продукции на другой.

Оптические, в том числе и лазерные, методы выгодно отличаются от других (кроме электромагнитного) высокой селективностью процесса (до 10^3) и потенциально являются наиболее недорогими для производства многих продуктов. Стремительное развитие лазерной физики и техники, прогресс в области изучения взаимодействия излучения с веществом привели к тому, что даже на небольших опытных установках производимая изотопическая продукция может быть значительно дешевле, чем полученная другими методами.

Несмотря на то, что первые успешные опыты по разделению изотопов были осуществлены при оптической накачке лампами [2–4], современное состояние развития оптических методов разделения изотопов в основном связано именно с использованием лазерных методов.

Как известно, основы лазерного разделения изотопов (ЛРИ), в том числе разделения в атомарных парах, были заложены в СССР [5–7], где впоследствии проводились теоретические и экспериментальные исследования физических процессов, ответственных за эффективность ЛРИ, а также работы по созданию экспериментальных лазерных комплексов и систем для разделения изотопов [8–20]. Однако, несмотря на это обстоятельство, первые обнадеживающие экспериментальные результаты по ЛРИ в атомарных парах по наработке значительного

количества требуемого изотопа были получены за рубежом [21, 22]. В США в Ливерморской Национальной лаборатории им. Лоуренса и других развитых странах в рамках национальных программ были развернуты широкомасштабные работы по изучению возможности создания первоначально пилотных, а впоследствии полупромышленных лазерных комплексов для обогащения, в первую очередь, урана — изотопа ^{235}U [20–30]. Метод получил название AVLIS (Atomic vapor laser isotope separation). В его основе лежит многоступенчатая ионизация требуемого изотопа настраиваемыми на оптические переходы между атомными уровнями энергии излучениями лазеров на растворах органических красителей. В свою очередь, лазеры на красителях функционируют при их накачке излучением мощных газоразрядных лазеров на парах меди ($\lambda = 510,6$ нм и $\lambda = 578,2$ нм) [31–34] или излучением второй гармоники твердотельных лазеров Nd:YAG, работающими в импульсно-периодическом режиме с частотой следования импульсов 10–20 кГц на $\lambda = 530$ нм.

Наличие в США мощного государственного финансирования исследований в этой области определило их лидирующее положение с середины восьмидесятых годов в мире в области AVLIS. Этот термин сохранился и укрепился в научной литературе [35].

С начала восьмидесятых годов, благодаря достижениям лазерной спектроскопии, физики плазмы, лазерной физики и техники, работы по совершенствованию процесса AVLIS получили дополнительный стимул и вышли на качественно новый этап. Главной причиной ускорения явилось то обстоятельство, что в этот период в США в итоге детального изучения и сравнения всех методов с точки зрения достижимой производительности разделения изотопов урана был сделан выбор в пользу процесса именно фотоионизационного разделения изотопов. В США в течение 80-х годов Ливерморская национальная лаборатория им. Лоуренса в сотрудничестве с рядом крупных компаний в непрерывно растущих масштабах разрабатывала, модернизировала и демонстрировала элементную базу AVLIS процесса. К концу 80-х годов по всем направлениям программы был достигнут существенный прогресс. Это позволило в 1989 г. перейти к развертыванию технологии AVLIS на уровне полномасштабного полупромышленного производства в виде создания экспериментального демонстрационного оборудования — крупномасштабного прототипа оптического завода. Конечной стратегической целью программы AVLIS являлось снижение стоимости обогащения урана за счет внедрения в производство новой, конкурентоспособной технологии. В 1992–1993 годах был завершен важный этап разработки, в результате которого было создано оборудование нового поколения и проведены его демонстрационные комплексные испытания, включая мощные лазерные системы и сепараторы промышленного масштаба, позволяющие обеспечить требуемую производительность процесса обогащения урана и необходимые объемы производства. Мощности производства могли обеспечить получение сотен килограмм

необходимого изотопа. Разработанный комплекс лазеров на парах меди по суммарной средней мощности генерации был доведен до 72 кВт, а комплекс лазеров на красителях по получению перестраиваемой генерации до 24 кВт [20].

В течение более 10 лет финансирование этой программы осуществлялось в объеме до 150 млн долларов в год, так как на тот период процесс AVLIS считался потенциально наиболее дешевой технологией обогащения урана до уровня, превращающего его в ядерное топливо. Прогресс в реализации процесса AVLIS позволил США в начале 1990-х годов начать работы и по новой программе, целью которой была разработка и демонстрация технологических основ процесса обогащения плутония с использованием процесса AVLIS как основного компонента, способного обеспечить получение изотопически обогащенного плутония для военных целей.

Аналогичные AVLIS программы были развернуты во Франции, Японии и Израиле [35]. Большой интерес к практическому освоению лазерного разделения изотопов проявлен также в России, Великобритании, Китае, Индии, Корее и других странах. Частично обзор этих исследований представлен в [1].

По известным сведениям, в связи с процессами разоружения в мире накопилось достаточное количество обогащенного урана, что привело к тому, что проект лазерного обогащения урана в Ливерморской национальной лаборатории был сначала заморожен, а в последующем свернут. Однако известно, что в 2000-х исследования по лазерному обогащению урана были продолжены американской урановой компанией USEC и австралийской Silex Systems Ltd. На сегодняшний день все основные проблемы в технологии обогащения урана преодолены, и появилась информация о том, что Global Laser Enrichment в 2009 г. собирается запустить опытную установку по лазерному обогащению урана. В случае проведения удачных экспериментов, которые должны показать возможность получения коммерчески конкурентного по отношению к другим технологиям обогащения топливного урана, в 2010 г. предполагается создание промышленной установки с запуском ее в эксплуатацию к 2012 г. с проектной мощностью от 3,5 до 6 млн единиц работы разделения (ЕРР).

В Японии также проявлен значительный интерес именно к урану, так как атомные электростанции составляют основу национальной энергетики. Считается, что трудности, сопутствующие развитию ядерной энергетики, связаны с меньшим риском, чем зависимость от импорта нефти. Поэтому в 1990–1995 гг. исследования и разработки новой, отличной от классических способов (центрифугирования, газодиффузионного разделения), технологии лазерного разделения изотопов урана в атомарных парах получили быстрое развитие, а инвестиции в создание AVLIS процесса составили сотни миллионов долларов. В идеале новая технология обогащения урана должна стать технологией XXI века, т. е. компактной, высоко автоматизированной

и максимально безопасной. Фактор радиационной безопасности, с учетом территориальной специфики Японии, имеет особую важность — нагрузка на окружающую среду должна быть максимально снижена и вероятность поражения населения радиоактивными и химическими отходами обогатительных комбинатов минимизирована.

В Японии работы, посвященные процессу AVLIS, начинались в университете г.Осака и в Japan Atomic Energy Research Institute. В настоящее время центром наибольшей активности, наиболее успешным в исследованиях и разработках, связанных с технологией AVLIS, является Laser Atomic Separation Engineering Research Association of Japan.

Соответствующая европейская программа — SILVA. Наиболее активно важнейшие компоненты оборудования для лазерного разделения изотопов разрабатывались во Франции (Jilas Alcatel) и в Англии (Oxford Lasers).

Однако перечисленные выше работы и проведенные в них исследования в основном проходили в пределах метода AVLIS.

Основной сферой применения изотопов (кроме урана) является медицина, биологические исследования, ядерная энергетика и физические исследования. Намечившееся в последнее десятилетие качественное развитие лазерной техники позволяет надеяться на технологический прорыв в работах по созданию промышленных установок для разделения изотопов [36–56]. На основе доступных информационных материалов активные работы по исследованию и получению весовых количеств изотопов проводятся в Корее, Китае, Бразилии и России. Наибольший интерес проявлен к следующим изотопам: ^{130}Ba , ^{176}Yb , ^{43}Ca , ^{48}Ca , ^{70}Zn , ^{150}Nd , ^{25}Mg , ^{203}Tl , ^{87}Rb , $^{155,157}\text{Gd}$ и др.

Как показали проводимые в основном в Российских научных центрах [44, 46, 49, 50, 54–63] исследования последних лет, имеется возможность развития качественно новых подходов к проблеме лазерного разделения изотопов в атомарных парах, которые могут привести к разработке иных более эффективных методов разделения изотопов. Это интересно хотя бы тем, что делает возможным получение изотопически модифицированных материалов доступными техническими средствами и по приемлемым ценам, что значительно расширяет сферы применения различных изотопов.

Представленные в книге материалы посвящены описанию современных методов разделения изотопов, основанных на оптическом воздействии и, прежде всего, на многофотонных когерентных взаимодействиях и быстрых химических реакциях с селективно возбужденными атомами. Обобщены результаты теоретических и экспериментальных исследований по лазерному разделению изотопов некоторых важных с научной и практической точек зрения элементов (Pb, Zn, Rb, B, Si, Tl), которые могут быть использованы в фундаментальных исследованиях, при создании квантовых компьютеров, в микроэлектронной, атомной и биомедицинской промышленности. Выбор элементов для

рассмотрения и экспериментальных исследований, с одной стороны, диктовался потребностями науки и техники, а с другой стороны, потенциальными возможностями современной лазерной техники и конкурентоспособностью лазерных методов в сравнении с другими. В книге также уделено внимание физико-техническим и химическим аспектам разделения изотопов. Все результаты являются логическим продолжением и следствием работ, представленных в предыдущих монографиях авторов [64, 65].

Глава 1

МЕТОДЫ ЛАЗЕРНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ В АТОМАРНЫХ ПАРАХ

1.1. Введение

В последние 30 лет исследования и разработки, направленные на создание новых, высокоэффективных, альтернативных промышленно развитым методам разделения изотопов химических элементов, а также попытки их промышленного освоения активно осуществляются в ряде стран. Особое место в этом ряду занимают методы разделения изотопов, основанные на использовании лазерного излучения. Здесь наиболее известны и хорошо освоены методы атомарного (AVLIS процесс — фотоионизационный метод) и молекулярного разделения изотопов (MLIS).

С начала восьмидесятых годов, благодаря достижениям лазерной спектроскопии, физики плазмы, лазерной физики и техники, работы по совершенствованию процесса AVLIS получили дополнительный стимул и вышли на качественно новый этап. Главной причиной ускорения явилось то обстоятельство, что в этот период в США, в итоге детального изучения и сравнения разных методов с точки зрения достижимой производительности разделения изотопов урана, был сделан выбор в пользу процесса именно фотоионизационного разделения изотопов.

В США в течение 80-х годов Ливерморская национальная лаборатория им. Лоуренса в сотрудничестве с рядом крупных компаний в непрерывно растущих масштабах разрабатывала, модернизировала и демонстрировала элементную базу AVLIS процесса. К концу 80-х годов по всем направлениям программы был достигнут значительный прогресс. Это позволило в 1989 г. перейти к решению следующей задачи — уточнению срока начала развертывания технологии AVLIS на уровне полномасштабного промышленного производства.

В январе 1990 г. Департамент энергетики США представил в Конгресс детальную программу демонстрации, передачи и развертывания технологии AVLIS, включающую порядок, условия и сроки демонстрации оборудования в рабочих режимах, а также передачи созданной технологии и развертывания мощного оптического завода по лазерному разделению и обогащению изотопов урана. После утверждения Конгрессом США в рамках AVLIS в Ливерморе началось создание экспери-

ментального демонстрационного оборудования — крупномасштабного прототипа оптического завода.

Специалистам Ливерморской лаборатории была поставлена задача создания, демонстрации и передачи новой технологии в коммерческий сектор, поэтому период с 1990 по 1995 год был посвящен интенсивной подготовке и проведению финальной серии демонстрационных тестов оборудования, направленных на уточнение эксплуатационных характеристик и стоимости процесса AVLIS в целом, требуемых для экономического обоснования создаваемого полномасштабного производства. Конечной стратегической целью программы AVLIS являлось снижение стоимости обогащения урана за счет внедрения в производство новой конкурентоспособной технологии.

В 1992–1993 годах был завершен важный этап разработки, в результате которого было создано оборудование нового поколения, включая мощные лазерные системы и сепараторы промышленного масштаба, позволяющие обеспечить требуемую производительность процесса обогащения урана и необходимые объемы производства, и проведены его демонстрационные комплексные испытания. Было проведено уточнение ряда имевшихся экономических и технических неясностей, связанных с созданием промышленного производства. Это позволило Департаменту энергетики США принять решение, санкционирующее создание уже оптического завода.

В течение более 10 лет финансирование этой программы осуществлялось в объеме до 150 млн USD в год, так как на тот период процесс AVLIS считался потенциально наиболее дешевой технологией обогащения урана до уровня (т.е. до соотношения изотопов ^{235}U и ^{238}U), требуемого для превращения его в ядерное топливо.

Прогресс в реализации процесса AVLIS позволил США в начале 1990-х годов начать работы и по новой программе, целью которой была разработка и демонстрация технологических основ процесса обогащения плутония с использованием процесса AVLIS как основного компонента, способного обеспечить получение изотопически обогащенного плутония для военных целей.

1.2. Краткое описание процесса AVLIS применительно к урану

Первоначально идеи лазерного разделения изотопов в физическом и промышленном аспектах развивались в рамках национальных AVLIS программ применительно к задачам обогащения урана, некоторые ключевые моменты и этапы отображены в публикациях [66–69]. Кратко остановимся на описании процесса AVLIS применительно к урану.

Известно, что для превращения урана в работоспособное ядерное топливо необходимо произвести его обогащение путем увеличения относительной концентрации атомов ^{235}U с 0,7 % (доля изотопов ^{235}U

в естественной, т. е. природной, смеси с изотопами ^{238}U) до 3% в смеси с атомами ^{238}U .

В основе технологии AVLIS лежит изотопно-селективная многофотонная фотоионизация атомов в потоке паров химических элементов. Атомарные пары урана получают путем электроннолучевого испарения естественной смеси изотопов в специальной высоковакуумной технологической установке. Этот способ применяется к тугоплавким материалам, к которым относится уран. Образованные пары поступают из испарителя в формирователь потока, где им придается необходимая, например, «листообразная» форма, а затем — в зону взаимодействия со световыми пучками, вырабатываемыми лазерной системой на растворах органических красителей. Оптическая накачка каскадов системы лазеров на красителях осуществляется излучением другой мощной системы лазеров — лазеров на парах меди или второй гармоники $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ лазеров. Ионизованные излучением изотопы урана вытягиваются (экстрагируются) из зоны взаимодействия электрическим полем и направляются на пластины коллектора, нейтрализуясь и конденсируясь как конечный продукт разделения. Удельная доля ^{235}U повышается на коллекторе в силу селективной фотоионизации. Нейтральные изотопы проходят рабочую зону, не отклоняясь электрическим полем, и попадают в сборник отходов (рис. 1.1).

Фотоионизация атомарных паров урана осуществляется в зоне взаимодействия по трехступенчатой схеме возбуждения атомных уровней. Спектральная ширина линий излучения, рабочие длины волн λ_1 , λ_2 , λ_3 и средние мощности пучков лазеров на красителях «настраиваются»

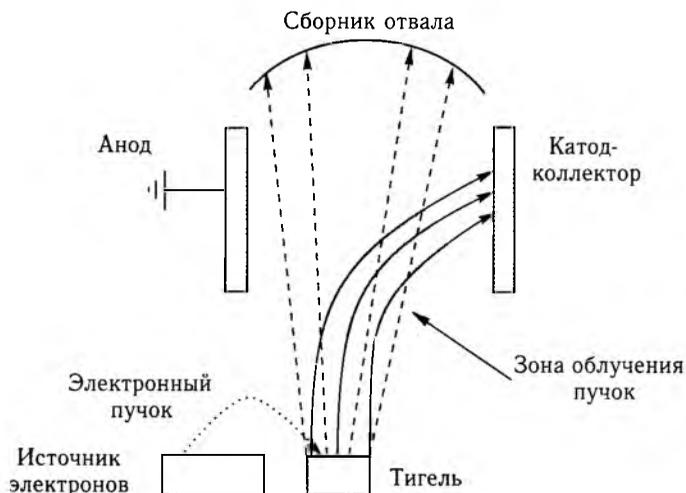


Рис. 1.1. Общая схема AVLIS урана. Сплошные линии соответствуют траекториям ионов, пунктирные — нейтральным атомам

таким образом, чтобы в результате последовательного поглощения трех квантов света на избранных переходах атомов урана обеспечивалось преимущественное возбуждение и фотоионизация атомов изотопа ^{235}U . На рис. 1.2 схематически представлена диаграмма рабочих уровней атома урана. Энергии квантов на каждом переходе находятся на уровне 2 эВ, и этого достаточно, чтобы преодолеть ионизационный порог в 6 эВ, используя излучение лазеров на красителях.

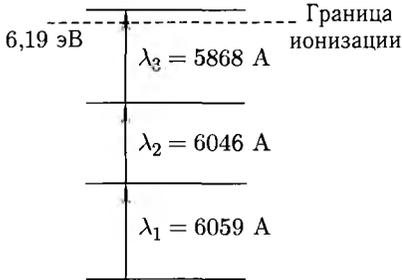


Рис. 1.2. Схема фотоионизации атома урана

Физической основой AVLIS является наличие изотопических сдвигов частоты поглощения излучения для разных изотопов. На рис. 1.3 приведены изотопные сдвиги на частоте излучения с $\lambda = 591,5 \text{ нм}$. Изотопические частотные сдвиги ^{238}U и ^{235}U много меньше частоты излучения и находятся на уровне в несколько гигагерц. Они обуславливаются двумя причинами: абсолютным смещением частоты, вследствие различия масс изотопов, и дополнительными смещениями из-за наличия у изотопа ^{235}U сверхтонкого расщепления уровней, присущего нечетным изотопам.

Выбор конкретных уровней представляет достаточно сложную спектроскопическую задачу. Это обусловлено разветвленной системой уровней атома урана вследствие большого числа валентных электронов. Требования высокой селективности и производительности процесса разделения изотопов не совпадают, и это приводит к необходимости

Выбор конкретных уровней представляет достаточно сложную спектроскопическую задачу. Это обусловлено разветвленной системой уровней атома урана вследствие большого числа валентных электронов. Требования высокой селективности и производительности процесса разделения изотопов не совпадают, и это приводит к необходимости

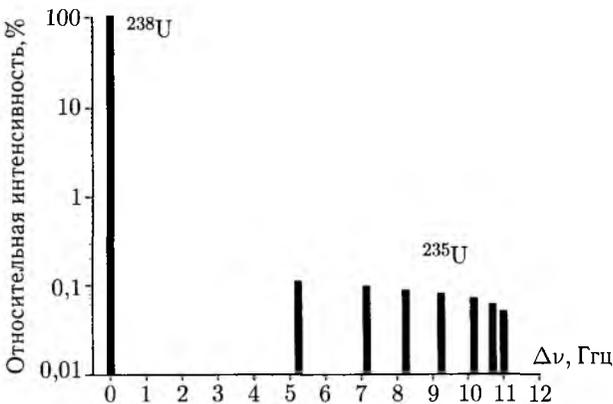


Рис. 1.3. Изотопные сдвиги в атоме урана на длине волны $\lambda = 591,5 \text{ нм}$. На рисунке показаны наиболее интенсивные компоненты сверхтонкой структуры ^{235}U

исследования большого количества различных схем фотоионизации (более 1000). На рис. 1.2 приведены возможные длины волн [65] лазерных источников.

При накачке лазеров на красителях излучением лазеров на парах меди все три длины волны лазеров на красителях выбираются в красно-оранжевой части спектра, так как в атомах урана в этой области (590–600 нм) имеются разрешенные оптические переходы между энергетическими уровнями, подходящими для эффективного каскадного возбуждения. Атом на верхнем автоионизационном уровне трехступенчатой схемы распадается на электрон и ион, обеспечивая фотоионизацию атома, а высокая селективность предпочтительной ионизации требуемых изотопов достигается на всех ступенях каскадного возбуждения за счет точной настройки излучения перестраиваемых лазеров на энергетические уровни атомов урана.

1.3. Общее описание AVLIS процесса

Рассматриваемый метод разделения изотопов имеет уже длительную историю своего развития (более 30 лет). Его описанию посвящена обширная литература, один перечень которой составил бы десятки страниц текста. В данной главе рассматриваются лишь основные особенности метода. Более подробное описание можно найти в [20]. Детальное рассмотрение метода в применении, в частности, к разделению изотопов иттербия приведено в обзоре [19].

В основе метода лежит многоступенчатое изотопно-селективное возбуждение атомов. Самый верхний возбужденный уровень может быть ионизован, вообще говоря, разными способами, но, как правило, для этого используется лазерное излучение. Изотопно-селективное возбуждение атомов стало возможным благодаря получению перестраиваемого по частоте лазерного излучения с шириной линии, меньшей, чем характерные смещения по частоте линий поглощения излучения разными изотопами.

Одна из важнейших задач рассматриваемого метода состоит в выборе подходящей схемы фотоионизации. Схемы могут быть двухуровневыми, трехуровневыми, как на рис. 1.4, а в некоторых случаях и четырехуровневыми. Выбор схемы в значительной мере определяется источниками лазерного излучения. Структура уровней большинства атомов такова, что излучение по первому переходу (с длиной волны λ_1 на рис. 1.4) должно находиться в видимом или ультрафиолетовом диапазоне. По второму переходу возможно применение ИК излучения. Времена жизни уровней обычно небольшие и находятся в диапазоне 3–200 нс (здесь не имеется в виду возбуждение метастабильных и ридберговских уровней).

Чтобы избежать потерь на спонтанное излучение, необходимо использовать импульсно-периодические источники лазерного излучения с длительностью импульсов в указанных диапазонах.

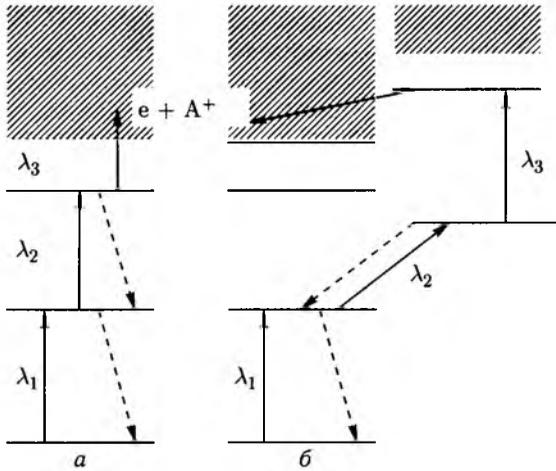


Рис. 1.4. Схемы ступенчатой фотоионизации: а) прямая фотоионизация; б) через автоионизационное состояние. Пунктирными стрелками показаны радиационные распады уровней; сплошной стрелкой помечен распад автоионизационного состояния на электрон и ион

Характерное время возбуждения уровня на более высокий определяется формулой $\tau = (\sigma\Phi)^{-1}$, где σ — сечение поглощения, Φ — плотность потока квантов. При эффективном возбуждении энергии в импульсе, приходящейся на единицу площади, $W = h\nu\Phi\tau = h\nu/\sigma$. Даже в условиях доплеровского уширения σ не ниже 10^{-15} см². Если взять для оценки характерную энергию кванта 2 эВ, тогда $W \sim 320$ мкДж/см². При частоте следования импульсов в 10 кГц (характерная частота следования импульсов накачки) получаем необходимую среднюю интенсивность излучения на уровне 3,2 Вт/см². Достигнутые на сегодняшний день мощности излучения лазерных источников могут превышать указанную величину в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазонах спектра.

Если для возбуждения уровней требуются небольшие энергии, то для прямой фотоионизации необходимы энергии на несколько порядков выше. Это обусловлено низкими сечениями фотоионизации, которые составляют 10^{-17} – 10^{-18} см². Средняя мощность ионизирующего излучения при условиях, описанных выше, оценивается уже на уровне 100–1000 Вт. Низкие сечения прямой фотоионизации вызывают соответственно слабое поглощение ионизирующего излучения. В результате оптическая толщина оказывается на несколько порядков ниже, чем для излучения, возбуждающего уровни. Это создает серьезную проблему согласования оптических путей на разных ступенях в процессе фотоионизации. Энергетика процесса разделения изотопов будет определяться в основном фотоионизирующим процессом.

Вместо прямой фотоионизации можно использовать ионизацию через распад автоионизационных уровней (рис. 1.4, б). Такие уровни находятся выше первого потенциала ионизации. Линии излучения с автоионизационных состояний обнаружены у большинства химических элементов. В настоящее время идут достаточно интенсивные исследования по идентификации автоионизационных уровней, уточнению их положения, определению времени их жизни. Сечение возбуждения этих уровней может достигать 10^{-15} – 10^{-16} см², и указанные выше проблемы в значительной мере смягчаются. Поэтому поиск подходящих автоионизационных уровней является одной из важнейших задач спектроскопии. При сканировании частоты перестраиваемого лазера по выходу электронов в результате ионизации или люминесценции можно судить об эффективности возбуждения автоионизационных уровней. Радиационное время жизни автоионизационных уровней, как правило, на несколько порядков больше, чем время автоионизационного распада атома на электрон и ион. Поэтому потерями, связанными со спонтанным излучением с этих уровней, можно пренебречь.

Во многих случаях изотопная структура со сверхтонким расщеплением линий достаточно плотна и перекрывается доплеровским контуром. В этом случае предлагается путем приложения магнитного поля использовать эффект Зеемана для разведения линий на величину частотного сдвига, достаточного для селективного возбуждения атомов. В частности, такой способ предлагается для изотопов палладия [70].

Другой способ фотоионизации состоит в возбуждении долгоживущих ридберговских состояний, близко прилегающих к границе ионизации. Относительно высокое сечение ионизации, близость к границе ионизации делает возможным применение мощных инфракрасных лазеров (CO₂, СО и др.).

Кроме того, приложение электростатического поля смещает ридберговские уровни. При включении электрического поля высокорасположенные состояния могут оказаться выше границы ионизации и могут распасться на электрон и ион. Недостатком метода ионизации через ридберговские уровни является высокая чувствительность положения уровней к слабым внешним наведенным электрическим полям, которые «размывают» эти уровни и затрудняют их возбуждение.

1.4. Теоретическое описание AVLIS процесса

Выше рассматривались некоторые основные методы фотоионизации. В практике исследования лазерного разделения изотопов встречаются два физически различающихся случая. В первом случае имеет место некогерентное взаимодействие излучения с атомами, в другом случае, напротив, взаимодействие носит принципиально когерентный характер. Некогерентная модель взаимодействия позволяет рассматривать излучение как поток фотонов, которые при соударении с атомами возбуждают или девозбуждают атомные уровни. Как поток частиц

само излучение описывается уравнениями переноса. Это приближение широко используется при расчете лазерной кинетики. Уравнения некогерентного приближения подробно описаны во многих работах и, в частности, в обзоре [19].

В когерентном случае взаимодействие излучения с атомами описывается с помощью аппарата матрицы плотности, а излучение — уравнением для напряженности электрического поля, вытекающим из уравнений Максвелла.

Некогерентное взаимодействие излучения с атомами имеет место, когда время когерентности излучения или время поперечной релаксации уровней много меньше, чем характерное время изменения населенностей атомных уровней (на практике это время соизмеримо с длительностью импульса излучения). В противном случае взаимодействие носит когерентный характер.

Когда изотопные сдвиги находятся в гигагерцевом диапазоне селективность возбуждения атомов обеспечивается излучением с достаточно большой шириной линии излучения 0,5–1 ГГц. Такая ширина линии в соответствии с оценкой $\Delta\nu\tau_c \sim 1$ ($\Delta\nu$ — эффективная ширина линии, τ_c — характерное время когерентности) соответствует $\tau_c \sim 1$ –2 нс. Реальные длительности импульсов перестраиваемого по частоте излучения видимого или ультрафиолетового излучения лежат в диапазоне 5–50 нс. Таким образом, время когерентности оказывается много меньше длительности импульса излучения и можно использовать описание процесса разделения изотопов в приближении некогерентного взаимодействия излучения с атомами. Если изотопные сдвиги меньше 1 ГГц, то приближение некогерентного взаимодействия может быть применимо лишь в редких случаях.

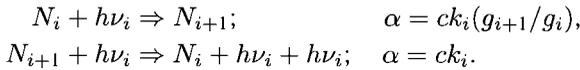
1.4.1. Теоретическое описание метода в условиях некогерентного взаимодействия излучения с атомами. Выше рассматривались некоторые основные методы фотоионизации. Однако физика процессов возбуждения уровней может отличаться в зависимости от ширины линии и длительности импульсов излучения. На ранних этапах исследований использовалось, как правило, достаточно широкополосное излучение. Ширина линии этого излучения превышала обратное время длительности импульса или радиационное время жизни. В этом случае приемлемо использовать при анализе некогерентное приближение взаимодействия излучения с атомами.

Теоретическое описание рассматриваемого метода разделения изотопов в случае некогерентного взаимодействия излучения с атомами может быть представлено в рамках кинетической модели, которая широко используется при анализе физики газовых лазеров. Будем предполагать доплеровское распределение атомов по скоростям. Вначале рассмотрим нульмерную точечную модель без учета пространственного изменения параметров. Для наглядности изложения предположим также, что ширина линии поглощения атома много меньше ширины линии

излучения и ширины доплеровского контура. Далее внесем соответствующие поправки, когда указанные ограничения не выполняются.

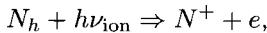
В указанных условиях можно считать, что во время импульса излучения происходят бинарные соударения атомов и фотонов, соответствующих частоте ν . Ниже подразумеваются плотности атомов и фотонов, приходящихся на единичный частотный интервал. Кинетические уравнения могут быть получены автоматически, достаточно лишь указать все процессы в форме химических реакций и их константы скоростей [64]. Приведенные ниже реакции одинаковы для всех изотопов.

Возбуждение и девозбуждение атомных уровней излучением описывается реакциями:



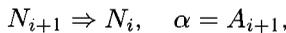
Здесь N_i — обозначает атом на i -м уровне; $h\nu_i$ — излучение на переходе с $(i+1)$ -го уровня на i -й уровень. Справа от записи реакции указана ее константа скорости, где c — скорость света, g_i — статистический вес i -го уровня; $k_i = A_{i+1} \lambda_i^2 / (8\pi)$; λ_i — длина волны; A_{i+1} — коэффициент Эйнштейна на рассматриваемом переходе.

Реакция фотоионизации выглядит следующим образом:

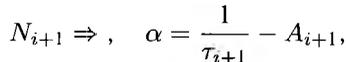


где N_h — верхний уровень в схеме ступенчатой фотоионизации; $h\nu_{\text{ion}}$ — ионизирующее излучение; N^+ и e — обозначают ионы и электроны соответственно. Константа скорости зависит от особенностей возбуждения атома в автоионизационное состояние. Экспериментальные данные представляются более надежными, чем имеющиеся теоретические формулы.

Для спонтанного распада состояния атома можно записать

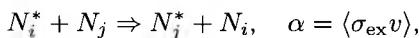


если распад происходит на предыдущий уровень в схеме ступенчатой ионизации и



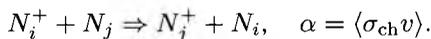
если распад происходит на уровни, которые не учитываются в модели. Здесь τ_{i+1} — полное радиационное время жизни уровня. Отсутствие химического компонента в правой части реакции означает, что в результате реакции не происходит изменение концентраций всех компонент, кроме N_{i+1} .

В некоторых случаях следует также принимать во внимание реакцию передачи возбуждения при соударениях с атома одного изотопа на атом другого изотопа:



где индексы нумеруют разные изотопы. Константа скорости есть результат усреднения сечения σ_{ex} по скоростям, причем распределения по скоростям отличаются в продольном и поперечном направлениях относительно направления распространения атомного пучка.

Ограничение сверху на концентрацию атомов может вызываться реакцией перезарядки ионов



Вышесказанное относительно реакции передачи возбуждения в равной мере относится и к этой реакции.

Приведенные реакции в основном описывают традиционную нульмерную модель во время импульса излучения. Однако эта модель не учитывает возможность развития суперлюминесценции с одного из учитываемых уровней на те уровни, которые прямо не возбуждаются излучением в процессе ступенчатой фотоионизации. Особенно это актуально, когда в качестве верхнего уровня используются ридберговские состояния. Сечения вынужденных переходов между ридберговскими уровнями настолько велики, что суперлюминесценция возникает при плотностях, которые существенно ниже типичных рабочих концентраций атомов. Математическая модель каскадной суперлюминесценции представлена в п. 5.4.3.

Если снять ограничения на ширины линий поглощения атома и возбуждающего излучения, то необходимо сделать некоторые поправки. Они состоят в том, что константы скоростей возбуждения и девозбуждения уровней излучением умножаются на параметры, зависящие от контуров линий.

Пусть контур линии поглощения атома описывается нормированной функцией $L(\nu)$

$$\alpha_N(\nu) = \int_0^{\infty} \frac{n_p(\nu' - \nu)}{n_p(\nu)} L(\nu') d\nu',$$

$$\alpha_S(\nu) = \int_0^{\infty} \frac{N_i(\nu' - \nu)}{N_i(\nu)} L(\nu') d\nu',$$

где n_p — плотность фотонов на соответствующем переходе.

В уравнениях для населенностей уровней константы скоростей возбуждения и девозбуждения уровней излучением умножаются на α_N . В уравнениях для плотности фотонов константы скоростей умножаются на α_S .

В одномерной модели переменные зависят от координаты вдоль лазерного луча. Единственное изменение, которое нужно сделать в записи уравнений, состоит в том, чтобы в уравнении для плотности фотонов

заменить обычную производную на субстанциональную $\frac{d}{dt} = c \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial t}$, где z — координата в направлении луча.

1.4.2. Особенности когерентного двухфотонного возбуждения.

В связи с развитием лазерной техники достигнута предельно узкая ширина линии излучения, ограниченная только длительностью импульса. Типичная длительность импульсов излучения в мощных источниках перестраиваемого излучения лежит в диапазоне 5–50 нс и становится соизмеримой с характерными временами радиационного распада уровней. В этом случае необходимо использовать когерентную модель взаимодействия излучения с атомами. Модель строится на основе уравнения Лиувилля для матрицы плотности многоуровневой системы

$$i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} + \hat{\Gamma} \right) \hat{\rho} = [\hat{H}_0 + \hat{V}, \hat{\rho}], \quad (1.1)$$

где $\hat{\Gamma}$ — оператор, описывающий релаксацию системы; \hat{H}_0 — гамильтониан невозмущенной системы; \hat{V} — оператор, описывающий взаимодействие с электрическим полем излучения

Подробная запись уравнения (1.1) приведена в гл. 5.

В когерентном приближении возбуждение верхнего третьего уровня уже не рассматривается как последовательное возбуждение через промежуточный уровень. Взаимодействие многоуровневой системы с излучением происходит как единый процесс. В оптимальных условиях можно добиться практически 100% возбуждения верхнего уровня при предельно узкой ширине линии возбуждения. Этим двухфотонное когерентное возбуждение выгодно отличается от традиционной схемы возбуждения, которой присущи такие механизмы уширения линии поглощения, как полевое уширение полем излучения и за счет радиационного распада уровней. В когерентном случае путем отстройки частот можно добиться того, что промежуточный уровень реально не влияет ни на эффективность возбуждения, ни на ширину линии поглощения излучения. На конкретных примерах вопрос когерентного двухфотонного возбуждения рассмотрен в гл. 5.

1.4.3. Испарение разделяемого материала, коллимация атомарного пучка, экстракция ионов. AVLIS метод, помимо вопросов, связанных с фотоионизацией, требует решения и других важных проблем. В общих чертах процесс разделения изотопов включает следующие этапы: испарение материала; создание коллимированного пучка атомов; экстракция ионов и накопление определенных изотопов на коллекторах экстрактора; фотоионизацию атомов; сбор и вывод атомов, которые не подвергались фотоионизации (системы отвала и газовой откачки рабочей камеры) (рис. 1.5).

Для легко испаряемых элементов используется источник пара тигельного типа, в котором вещество испаряется в замкнутом объеме и в виде пара выходит через щели. При высоком давлении в испа-



Рис. 1.5. Условная схема установки в поперечном сечении

рительной камере возможно формирование газодинамической струи. В этом случае возможно образование кластеров, которые могут рассеивать и поглощать излучение. При низком давлении используется бесстолкновительное истечение газа. Достоинством тигельного метода испарения является простота конструкции, низкие напряжения на нагревательных элементах.

Альтернативным источником паров может служить электронно-лучевой испаритель. Принцип его действия заключается в том, что электронный луч бомбардирует поверхность испаряемого материала и нагревает ее до высоких температур. В результате образуется газодинамический поток пара. При расширении пар охлаждается и это приводит к низким температурам в зоне облучения (~ 200 K). Такая температура способствует уменьшению доплеровского уширения и концентрации низко расположенных метастабильных состояний атомов. К недостаткам метода относятся высокое напряжение, высокий коэффициент отражения электронов от поверхности и нежелательная ионизация пара.

У большинства атомов изотопная структура линий с учетом сверхтонкого расщепления частично или полностью скрыта доплеровским контуром. Чтобы уменьшить ширину доплеровского уширения, применяется система коллимации атомарного пучка. Для этого на пути потока пара устанавливается система пластин с щелями или трубки. Благодаря этому из потока выделяется достаточно узкий пучок атомов с небольшим разбросом скоростей в направлении луча излучения. Атомы, которые не прошли через щели, уводятся системой газовой откачки. Большим недостатком системы коллимации является то, что лишь незначительная часть потока атомов от испарителя полезно ис-

пользуется в процессе разделения изотопов. Остальные атомы создают нежелательный фон, который уменьшает селективность разделения изотопов из-за попадания атомов на коллекторы для нужных изотопов и требует достаточно громоздкой системы насосов для поддержания вакуума при низком давлении (10^{-6} – 10^{-7} Торр).

Экстрактор служит для извлечения ионов из потока атомов. Существуют различные методы экстракции ионов. Наиболее распространенным является метод электростатической экстракции. На электроды экстрактора подается разность потенциалов, которая обеспечивает извлечение ионов на катод.

В результате фотоионизации образуется квазинейтральная плазма, время проникновения электрического поля в которую зависит от плотности плазмы. При подаче импульсного напряжения вначале плазма поляризуется за счет смещения электронов в сторону анода. У катода обнажается тонкий по сравнению с расстоянием между электродами слой ионов $d = (U/2\pi en)^{1/2}$, где U — разность потенциалов, n — плотность плазмы. В типичных условиях при $n = 10^9$ см $^{-3}$ и $U = 100$ В оценка дает $d \sim 0,3$ см. На этот слой приходится все падение потенциала. Далее этот слой обедняется ионами за счет их ухода на катод. Как следствие, толщина катодного слоя увеличивается, граница квазинейтральной плазмы отодвигается в сторону анода. Эффективная экстракция ионов происходит, когда толщина катодного слоя будет близка к расстоянию между электродами. Необходимо также, чтобы пролетное время плазмы было больше времени экстракции. В работе [71] оценено, что для плазмы плотностью 10^{10} см $^{-3}$ из промежутка между электродами 2 см время экстракции составляет ~ 100 мкс, что значительно больше, чем время прохождения плазмы через электродную зону.

Положение может быть улучшено в условиях, когда напряжение между электродами постоянно, а в промежутке между электродами непрерывно поступает плазма. Такой режим может быть реализован при фотоионизации в области, расположенной ниже по потоку газа, чем область экстракции, и при высокой частоте следования импульсов, когда пролетное время превышает межимпульсный интервал времени. Такой режим осуществим при доступных частотах следования импульсов (≥ 10 кГц). В этом случае устанавливается стационарный слой катодного падения, который расширяется вверх по потоку. Оценки показывают, что при приемлемых промежутках между электродами можно осуществить эффективную экстракцию ионов.

При повышении плотности плазмы существенную роль начинает играть давление электронного газа, которое выше чем у ионов вследствие более высокой температуры электронов [71]. Электронный газ, стремясь расширяться, увлекает за собой ионы, создавая амбиполярный поток на периферию области экстракции. Разлет плазмы происходит со скоростью ионного звука. Время экстракции для межэлектродного

расстояния 2–3 см оценивается на уровне 20–60 мкс, и оно также превышает характерное пролетное время плазмы. Кроме того, разлет плазмы происходит и в продольном направлении, и это уменьшает попадание ионов на электроды. Кроме того, движение ионов навстречу потоку увеличивает вероятность нежелательной перезарядки при соударениях с нейтральными атомами.

Предельная плотность плазмы при экстракции описанными выше методами оценивается на уровне 10^{10} – 10^{11} см $^{-3}$.

В качестве альтернативного метода экстракции предлагается использовать скрещенные электрические и магнитные поля. Как известно,

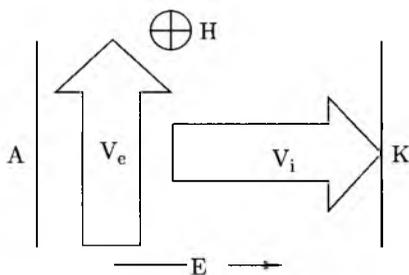


Рис. 1.6. Схема ускорения ионов в скрещенных электрических и магнитных полях (v — дрейфовые скорости)

со скоростью cE/H вдоль эквипотенциальных поверхностей (см. рис. 1.6), образуя холловский ток, а ионы ускоряются в направлении электрического поля, не испытывая действия магнитных сил. Поскольку дрейф электронов в направлении электрического поля отсутствует, оно практически полностью проникает в плазму.

Хотя принцип ускорения ионов достаточно ясен, на практике необходимо решить ряд сложных проблем: замкнуть холловский ток, обеспечить эмиссию электронов, компенсирующую уход ионов на катод, обеспечить согласование геометрии экстрактора с конструкцией раздельной камеры и др. В соответствии с расчетами [71] в холловском экстракторе плотность ионов может достигать 10^{12} см $^{-3}$.

1.5. Фотохимическое лазерное разделение изотопов в атомарных парах

В результате многолетних и интенсивных исследований лазерного фотоионизационного метода разделения изотопов выяснились его основные недостатки при крупномасштабном разделении изотопов:

— необходимость разделительных камер большого объема из-за низкой плотности выделяемого изотопа;

— необходимость поддержания высокого вакуума, чтобы избежать фоновой плотности атомов;

— необходимость создания сложных и громоздких оптических систем для наведения и сведения лучей с длиной оптического пути в десятки и сотни метров;

— необходимость создания сложных систем коллимации атомарных пучков и экстракции ионов;

— необходимость использования течений газа с околосвуковой скоростью потока, приводящая к тому, что атомы облучаются за пролетное время лишь один раз.

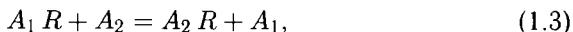
Перечисленных недостатков лишен метод фотохимического лазерного разделения изотопов, хотя и он имеет свои недостатки. Исторически, однако, предпочтение было отдано фотоионизационному лазерному методу разделения изотопов. Фотохимический метод при этом практически не развивался. Лишь в последние несколько лет интерес к этому методу заметно возрос и в настоящее время определяются его перспективы.

Бурное развитие фотохимии выявило большое количество светиндуцированных реакций и можно полагать, что для большинства химических элементов можно найти такой реагент, который связывает возбужденный атом, образуя молекулу. При этом у атома в основном состоянии недостаточно энергии для разрыва химических связей и он в химическую реакцию с реагентом не вступает. Образованные молекулы могут выделяться из смеси газов известными физико-химическими способами.

Лазерная техника достигла такого уровня, что стало возможным изотопно-селективное возбуждение практически любого атомного уровня. Однако для целей лазерного фотохимического разделения предпочтительно использовать долгоживущие (метастабильные) состояния по следующим причинам. Понятно, что вероятность химического взаимодействия возбужденного атома должна превышать вероятность радиационного распада уровня, а это значит, что должно выполняться условие

$$kn > \frac{1}{\tau}, \quad (1.2)$$

где k — константа скорости реакции; n — концентрация молекул реагента; τ — радиационное время жизни. Концентрация молекул ограничена приблизительно уровнем 10^{17} см^{-3} . При более высокой концентрации сказывается нежелательное ударное уширение линий (см. гл. 3), и реакция изотопного обмена



где A_1 и A_2 — два разных изотопа; R — молекулярная группа. Даже при достаточно высокой константе скорости $k = 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ получаем, что должно выполняться условие $\tau \gg 100 \text{ нс}$. Поэтому для

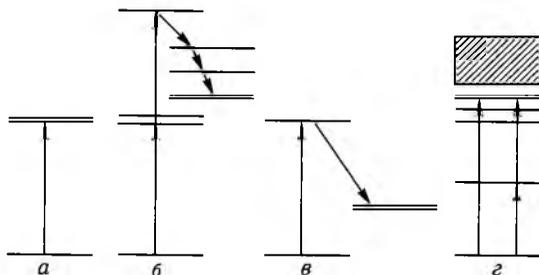


Рис. 1.7. Схемы фотовозбуждения долгоживущих состояний (помечены отрезками с двойной линией)

эффективного фотохимического разделения представляют интерес те возбужденные состояния, которые имеют радиационное время жизни не менее 1 мкс.

Возможные схемы возбуждения долгоживущих уровней показаны на рис. 1.7. Простейшая схема заключается в однофотонном возбуждении долгоживущего уровня (рис. 1.7, а). Если изотопная структура уровней скрыта доплеровским контуром, то изотопная селективность достигается отстройкой частоты излучения от центра доплеровского контура (см. гл. 4).

Другая схема основана на двухфотонном возбуждении высоко лежащего уровня с последующим распадом в долгоживущее состояние (рис. 1.7, б). Распад может осуществляться как за счет спонтанных переходов, так и вследствие развития суперлюминесценции с верхнего уровня. В качестве промежуточного уровня желательно выбирать долгоживущий уровень, поскольку он может заселяться за счет спонтанного излучения с верхнего уровня. Желательно осуществлять когерентное двухфотонное возбуждение верхнего уровня, поскольку оно обладает более высокой селективностью. Используя встречные пучки излучения, можно существенно уменьшить ширину доплеровского контура при двухфотонном возбуждении. Рассмотренная схема использовалась при разделении изотопов цинка (см. гл. 5).

Во многих случаях метастабильные уровни располагаются ниже резонансного (Pb, Ba, Cu, Au, Mn, Eu и др.). Тогда применима схема, показанная на рис. 1.7, в. Желательно также использовать двухфотонное когерентное возбуждение не только по указанному выше причинам, но еще и для того, чтобы подавить суперлюминесценцию с верхнего уровня на метастабильный, поскольку она приводит к уширению линии поглощения и ухудшению изотопной селективности возбуждения.

По своей природе долгоживущими являются ридберговские уровни, проявляющие высокую химическую активность ввиду удаленности валентного электрона от ядра. Могут быть использованы схемы с однофотонным и многофотонным возбуждением ридберговских уровней

(рис. 1.7, *г*). Однофотонная схема была реализована для разделения изотопов рубидия (см. гл. 4).

При разделении изотопов фотохимическим методом концентрация атомов изотопов ограничена процессом резонансной передачи возбуждения от атома одного изотопа к атому другого. Этот процесс действуют заведомо в сторону ухудшения селективности возбуждения. Сечение передачи возбуждения в приближении диполь-дипольного взаимодействия обратно пропорционально времени жизни верхнего уровня [72]. У долгоживущих состояний дипольные моменты невелики и можно надеяться на то, что сечение будет на несколько порядков меньше, чем в типичных условиях передачи возбуждения с резонансного уровня, когда оно находится в диапазоне 10^{-12} – 10^{-13} см⁻² [72]. Полагая для оценки сечение передачи возбуждения с долгоживущих состояний на уровне 10^{-13} см⁻² получим ограничение сверху по концентрации атомов на уровне порядка 10^{13} см⁻³. Эта величина на три порядка выше, чем предельная концентрация атомов, допустимая при фотоионизационном разделении изотопов.

Благодаря высокой концентрации атомов коэффициент поглощения при использовании фотохимического метода оказывается значительно больше по сравнению с фотоионизационным методом. Размеры камеры резко уменьшаются. Появляется возможность прямого возбуждения долгоживущих уровней, включая метастабильные. Становится реальным изотопно-селективное возбуждение атомов при отстройке от центральной части поглощения на несколько доплеровских ширин (см. гл. 4). Скорость потока газа уменьшается до скоростей 1–10 м/с и обеспечивается простой прокачкой газа через камеру. Возможна как поперечная прокачка, так и продольная по отношению к лазерному лучу. Указанные несомненные преимущества фотохимического метода разделения изотопов по сравнению с традиционным фотоионизационным методом стимулировали исследования фотохимического метода. Хотя исследования разделения изотопов лазерным фотохимическим методом на крупномасштабной установке в России начались всего несколько лет назад, тем не менее, полученные результаты дают основание полагать, что этот метод вполне может конкурировать с традиционным фотоионизационным методом.

1.6. Другие методы

Для разделения изотопов в атомарных парах в малых количествах разработаны альтернативные методы. Кратко рассмотрим лишь три из них.

В работе [73] описан метод, основанный на воздействии светового давления на атомы. Лазерное излучение пересекает пучок атомов под прямым углом. Частота излучения настроена на возбуждение одного из изотопов. Поглощая квант света, атом приобретает импульс h/λ в по-

перечном направлении по отношению к атомарному пучку. Спонтанный распад резонансного уровня также придает атому тот же импульс, но уже в произвольном направлении. Однако в среднем атом приобретает импульс Nh/λ , где N — число актов поглощения фотонов. В результате такие атомы выводятся из атомарного пучка и происходит разделение изотопов.

Другой метод основан на известном эффекте отклонения частиц с ненулевым магнитным моментом в неоднородном магнитном поле. Если атом возбудить в состояние с магнитным квантовым числом $m \neq 0$, то он приобретает магнитный момент. Это можно сделать, как известно, используя резонансное излучение с круговой поляризацией. Важно отметить, что при распаде уровня с $m \neq 0$ на метастабильные уровни последние в среднем приобретают ненулевой магнитный момент. Верхний уровень расщепляется в магнитном поле на подуровни

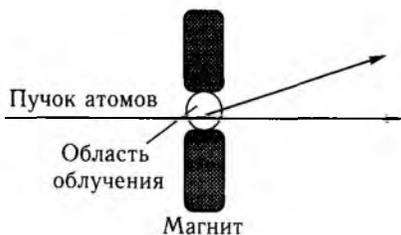


Рис. 1.8. Отклонение поляризованных атомов в неоднородном магнитном поле

с разными числами m . При этом упрощается изотопно-селективное возбуждение атома, так как можно устранить перекрытие линий излучения разных изотопов. Селективно-возбужденные атомы с ненулевым магнитным моментом отклоняются в неоднородном магнитном поле (рис. 1.8) и происходит изменение изотопного состава в пучках атомов. Таким образом, были разделены, например, изотопы бария [74].

Применительно к задачам лазерного разделения изотопов весьма перспективным может оказаться так называемый метод светоиндуцированной диффузии атомов и молекул в поле монохроматической бегущей волны [73–76]. Сущность эффекта состоит в том, что распределение по скоростям возбужденных и невозбужденных состояний становится асимметричным при взаимодействии излучения, частота которого несколько отличается от частоты перехода атома или молекулы вследствие эффекта Доплера. В смеси с буферным газом такая асимметрия приводит к возникновению потока поглощающих частиц либо в направлении излучения, либо в противоположном направлении в зависимости от отстройки частоты. При этом, варьируя условия эксперимента, главным образом отстройку частоты излучения, можно получить существенное пространственное разделение для различных изотопов. В работе [79] сообщалось о достигнутом уровне обогащения около 70% по изотопу ^{13}C при работе с молекулой CH_3F .

Глава 2

ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНИКА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ

2.1. Введение

Основополагающим принципом любого оптического метода разделения изотопов является воздействие только на выбранный сорт атомов за счет селективного поглощения ими узкополосного излучения с последующей экстракцией возбужденных или ионизированных атомов в каком-либо процессе.

Сама идея применить оптическое излучение для селективного возбуждения атомов и молекул определенного изотопного состава с последующим фотохимическим разделением появилась практически вслед за открытием изотопов и изотопического эффекта в спектрах атомов и молекул. По-видимому, первыми успешно проведенными экспериментами являлись опыты по селективному воздействию на определенный изотоп ртути в естественной смеси излучением резонансной линии 253,7 нм ртути, прошедшим через резонансно поглощающий фильтр, и наблюдение фотохимической реакции возбужденных атомов ртути с кислородом, а также возбуждение молекулы фосгена спектральной линией 281,62 нм от алюминиевой искры. Известны успешные опыты и с другими элементами [11]. Но во всех экспериментах использовались случайные совпадения сильных линий спонтанного излучения с линиями поглощения в спектрах атомов и молекул. Так как число таких совпадений ограничено, а интенсивность узких линий спонтанного излучения невелика, то и сам метод оптического разделения с использованием нелазерных источников излучения не мог быть доведен до реального эффективного применения, несмотря на показанные преимущества.

Появление лазеров резко расширило возможности оптических методов разделения изотопов. Как источник оптического излучения, лазер обладает весьма полезными свойствами: стимулированное излучение может быть получено на любой частоте в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазоне спектра. Это дает возможность работать с объектами, имеющими линии поглощения в различных диапазонах спектра. Высокая пространственная когерентность позволяет коллимировать луч для облучения протяженных объемов вещества. Монохро-

матичность и высокая временная когерентность, большая мощность и интенсивность излучения достаточны для насыщения поглощающего перехода, а узкополосность позволяет возбуждать атомы лишь определенного изотопа. Очевидно, что применение лазерных источников позволило проявиться потенциальным преимуществам именно оптического разделения изотопов [80], а именно: высокой селективности элементарного акта разделения, возможности выделения целевого изотопа, бесконтактности способа взаимодействия, низким затратам энергии; универсальности и мобильности метода разделения.

В последние годы достигнут значительный прогресс в развитии лазерной физики, а также методов перестройки, контроля и стабилизации частоты лазерного излучения. Это превратило лазерные источники из научных и лабораторных приборов в промышленные устройства, открыло новые возможности и в настоящее время значительно упростило использование методов ЛРИ для получения как изотопически, так и химически чистых веществ.

Очевидно, что первичным в оптическом способе разделения является воздействие на объект перестраиваемого узкополосного стабильного по частоте и мощности излучения с длиной волны, попадающей или в резонанс или с некоторой отстройкой в линию поглощения выделенного изотопа. Соответственно необходимо использование лазерных источников, генерирующих перестраиваемое когерентное излучение с нужными параметрами в заданном спектральном диапазоне. Для целей ЛРИ интерес, в первую очередь, представляют лазеры на растворах органических красителей, а в последнее время и перестраиваемые по частоте твердотельные (в частности, титан-сапфировые) лазеры. И те и другие для своего функционирования, в свою очередь, требуют оптической накачки, в качестве которой в основном используется когерентное излучение лазеров на парах меди (ЛПМ). В последнее время проявляется интерес и к быстро прогрессирующим твердотельным устройствам. В работе с объектами, требующими для своего возбуждения УФ излучения, применяются системы удвоения на нелинейных кристаллах частоты излучения перестраиваемых лазеров.

2.2. Основные требования к лазерной системе AVLIS

Сформулируем основные требования, предъявляемые к лазерной системе, вытекающие из механизма AVLIS процесса урана и кратко их прокомментируем.

1. В соответствии с выбранной трехступенчатой схемой каскадной фотоионизации излучение каждого из трех лазерных пучков, взаимодействующих с потоком атомов урана, должно лежать в красно-оранжевой части спектра. Излучение всех пучков системы лазеров на красителях должно быть узкополосным, плавно перестраиваемым по длинам волн, а также должно точно фиксироваться и активно стабилизироваться на избранных длинах волн.

Как отмечалось выше, изотопический сдвиг энергетических уровней атомов урана составляет примерно $\Delta\nu > 5$ ГГц. Соответственно требуется, чтобы излучение лазерной системы точно настраивалось таким образом, чтобы последовательное поглощение всех квантов с каждого из выбранных уровней происходило преимущественно в участках спектра, соответствующих изотопам ^{235}U , без перекрытия со спектральными участками, соответствующими изотопам ^{238}U .

Требуемая селективность настройки и рабочие участки длин волн легко реализуются с помощью перестраиваемых лазеров на растворах органических красителей. Имеется целый ряд активных сред (родамины, оксазины) для лазеров на красителях, эффективно работающих в красно-оранжевой области при накачке их в зеленой или желтой части спектра. При использовании газоразрядных лазеров на парах меди в качестве источника накачки эти требования в полной мере удовлетворяются.

2. Лазерная система должна работать в импульсно-периодическом режиме при высокой частоте повторения импульсов излучения, составляющей единицы — десятки килогерц.

Процесс взаимодействия лазерного излучения с атомами во времени должен протекать следующим образом: жестко синхронизованные между собой лазерные импульсы поступают в зону взаимодействия в момент ее заполнения парами невозбужденных атомов урана, т. е. находящихся преимущественно в основном состоянии. Облучение длится до момента, соответствующего достижению максимально возможной степени фотоионизации изотопов ^{235}U , затем облучение быстро прерывается. В последующий интервал времени образовавшиеся ионы изотопов ^{235}U вытягиваются электрическим полем на пластины коллектора. Неионизованные атомы изотопов ^{235}U также покидают (с тепловыми скоростями) область облучения и конденсируются на холодных стенках теплообменника. Затем зона взаимодействия заполняется новой порцией смеси изотопов и весь цикл повторяется сначала. Расчеты показывают, что максимальная производительность процесса разделения изотопов достигается при частотах повторения лазерных импульсов не менее нескольких килогерц. Выбор в пользу ЛПМ, как лазеров накачки здесь также оказывается близок к оптимальному, так как мощные широкоапертурные усилители на парах меди при частотах 4–6 кГц обладают близким к максимальному практическим КПД.

3. Длительность лазерных импульсов должна быть достаточно мала, с характерными значениями, не превышающими 10^{-7} с.

Типичные времена релаксации (девозбуждения) уровней, включенных в избранную схему каскадной ионизации атомов урана и возбуждаемых за счет квантовых переходов, индуцированных поглощением излучения от лазеров на красителях, лежат в интервале ста наносекунд ($\sim 10^{-7}$ с). Учитывая это, фотоионизацию изотопов атомов ^{235}U следует вести с такой скоростью, чтобы не успевали существенно сказываться

ся процессы спонтанной релаксации указанных уровней, приводящие к уменьшению их заселенности и, в конечном итоге, к снижению производительности всего процесса наработки конечного продукта. Согласно оценкам, значение величины $\tau = 150\text{--}200$ нс можно принять как верхний предел для длительности лазерных импульсов. Длительности импульсов излучения ЛПМ достигают 60 нс, что позволяет, при использовании их в качестве источников накачки лазеров на красителях, с высокой эффективностью (при практическом КПД преобразования до 50%) генерировать близкие по длительности импульсы излучения лазеров на красителях. Воздействие столь короткими импульсами света, обеспечивая быструю и эффективную фотоионизацию требуемых изотопов, одновременно позволяет существенно уменьшить диссипативные потери, связанные с влиянием внутриатомной спонтанной релаксации поглощенной световой энергии в промежуточные возбужденные состояния.

Сходные по длительности импульсы генерации имеют вторые гармоники твердотельных лазеров на ионах Nd^{3+} и Yb^{3+} в разнообразных матрицах, включая оптическую керамику. В настоящее время промышленностью освоен уровень средней мощности ~ 100 Вт в единичном приборе при сроке службы до 10^4 ч. Поэтому, несмотря на более высокую стоимость, в конечном итоге твердотельные лазеры в ряде случаев предпочтительнее, чем лазеры на парах меди.

4. Лазерная система должна обеспечивать высокую среднюю мощность излучения при достаточно высоком практическом КПД.

Требования высоких значений средней мощности и КПД особо важны и вполне очевидны: первое позволяет получать большие весовые количества конечного продукта ^{235}U , а второе — снизить эксплуатационную стоимость процесса AVLIS. Для наработки больших весовых количеств конечного продукта лазерная система должна обеспечить высокий уровень выходной средней мощности излучения.

Промышленное разделение изотопов должно быть рентабельным. Проведем ориентировочные численные оценки для промышленного производства урана при различных годовых объемах производства.

Потенциал ионизации атома урана $U_i \approx 6$ эВ (1 эВ = $1,6 \times 10^{-19}$ Дж). В грамме конечного продукта ^{235}U содержится приблизительно $2,56 \cdot 10^{21}$ атомов. Если весь свет, вводимый в зону взаимодействия, используется полностью, то лазерная энергия, затрачиваемая на получение одного грамма продукта ^{235}U составит $W = 6 \times 1,6 \times 10^{-19} \times 2,56 \cdot 10^{21} = 2460$ Дж/г.

Рассмотрим варианты, когда общий вес годового выпуска продукции составляет:

1. $P_1 = 1000$ т = 10^9 г;
2. $P_2 = 200$ т = $0,2 \cdot 10^8$ г;
3. $P_3 = 100$ т = 10^8 г.

Полезные затраты лазерной энергии (т.е. при КПД=100%) на производство годовой продукции составляют: $E = W \times P$.

1. $E_1 = W \times P_1 = 10^9 \cdot 2460 \text{ Дж/г} = 2,46 \cdot 10^{12} \text{ Дж/год};$
2. $E_2 = W \times P_2 = 0,2 \cdot 10^8 \cdot 2460 \text{ Дж/г} = 0,49 \cdot 10^{12} \text{ Дж/год};$
3. $E_3 = W \times P_3 = 10^8 \cdot 2460 \text{ Дж/г} = 2,46 \cdot 10^{11} \text{ Дж/год}.$

Тогда, при работе по 10 ч 250 дней в году ($T = 9 \cdot 10^6 \text{ с}$) ориентировочно получаем, что суммарная минимальная средняя мощность излучения лазерной системы на красителях равна:

1. $W_{\text{крас min}} = \frac{E_1}{T} = \frac{2,46 \cdot 10^{12}}{9 \cdot 10^6} = 270 \text{ кВт};$
2. $W_{\text{крас min}} = \frac{E_2}{T} = \frac{0,49 \cdot 10^{12}}{9 \cdot 10^6} = 54 \text{ кВт};$
3. $W_{\text{крас min}} = \frac{E_3}{T} = \frac{2,46 \cdot 10^{11}}{9 \cdot 10^6} = 27 \text{ кВт}.$

При круглосуточной работе по 300 дней в году ($T = 2,6 \cdot 10^7 \text{ с}$):

1. $W_{\text{крас min}} = 94,6 \text{ кВт};$
2. $W_{\text{крас min}} = 18,9 \text{ кВт};$
3. $W_{\text{крас min}} = 9,4 \text{ кВт}.$

Произведенный расчет дает, очевидно, оценку минимальной средней мощности излучения системы лазеров на красителях, так как не учитывает эффективности процессов фотоионизации, разделения, экстракции, а также потерь лазерного излучения при его транспортировке к зоне взаимодействия.

Для получения реалистического оценочного значения требуемой суммарной выходной мощности излучения лазерной системы на парах меди, накачивающей лазеры на красителях, следует учесть неизбежные потери, связанные с преобразованием излучения накачки (системы ЛПМ) в выходное излучение лазеров на красителях (практический КПД преобразования не превышает 50%), а также потери, возникающие на пассивных элементах оптической системы, транспортирующей пучки от ЛПМ к кюветам красителей. Расчеты, сделанные с учетом всех перечисленных потерь (включая потери в испарителе-сепараторе), показали, что общая эффективность использования энергии излучения лазеров на парах меди составляет не менее $\sim 5\%$.

Отсюда получаем численные оценки для средней мощности излучения ЛПМ.

При 10-часовом режиме работы по 250 дней в году:

1. $W_{\text{ЛПМ}} = 2,7 \cdot 10^5 \text{ кВт} / 5 \cdot 10^{-2} = 5400 \text{ кВт};$
2. $W_{\text{ЛПМ}} = 0,54 \cdot 10^5 \text{ кВт} / 5 \cdot 10^{-2} = 1080 \text{ кВт};$
3. $W_{\text{ЛПМ}} = 2,7 \cdot 10^4 \text{ кВт} / 5 \cdot 10^{-2} = 540 \text{ кВт}.$

При 24 -часовом режиме работы по 300 дней в году:

$$1. W_{\text{ЛПМ}} = 9,46 \cdot 10^4 / 5 \cdot 10^{-2} = 1890 \text{ кВт};$$

$$2. W_{\text{ЛПМ}} = 1,89 \cdot 10^4 / 5 \cdot 10^{-2} = 378 \text{ кВт};$$

$$3. W_{\text{ЛПМ}} = 9,46 \cdot 10^3 / 5 \cdot 10^{-2} = 189 \text{ кВт}.$$

Полученные в рассмотренных примерах значения величин $W_{\text{крас min}}$ и $W_{\text{ЛПМ}}$ реально достижимы, так как в настоящее время существуют ЛПМ с единичной (т.е. с одного активного элемента) выходной средней мощностью на уровне 100–500 Вт и более; кроме того, также отсутствуют принципиальные трудности на пути создания модульных конструкций излучателей на основе ЛПМ с выходной средней мощностью в единицы киловатт.

2.3. Лазерные комплексы

Современные известные нам крупномасштабные комплексы по ЛРИ используют единую концепцию и построены по общей схеме. Для воздействия на вещество используется одночастотное узкополосное излучение лазеров на красителях, которые накачиваются излучением лазеров на парах меди. Для увеличения мощности как первых, так и вторых применяется схема «задающий генератор — предварительный усилитель — оконечный усилитель». Лазерные источники, в свою очередь, могут организовываться в параллельные каналы. Очевидно, что потребности ЛРИ формировали требования к лазерной физике и научному приборостроению и, наоборот, развитие элементной базы устройств определяло возможности комплексов по ЛРИ. Поэтому рассмотрение комплекса в целом невозможно без рассмотрения достижений отдельных его составляющих и компонент. Остановимся на этом подробнее.

2.3.1. Лазеры накачки. С точки зрения использования лазеров накачки основными требованиями, предъявляемыми к ним, являются большая мощность генерации, высокий КПД, характер распределения излучения и ряд параметров, характеризующих стабильность генерации. Современное развитие лазеров позволяет использовать в качестве источников накачки перестраиваемых лазеров мощные твердотельные лазеры и лазеры на парах меди.

Газоразрядные лазеры на парах меди в полной мере отвечают этим требованиям. ЛПМ, имея более чем 30-летнюю историю исследований, продолжают активно совершенствоваться и в свое время явились ключевым инструментом, обеспечившим возможность создания крупномасштабных разделительных комплексов. Известно, что газоразрядные газовые лазеры с активными средами на самоограниченных переходах атомов металлов (Cu, Au, Mn и др.) генерируют в широком интервале длин волн, перекрывая ультрафиолетовую, видимую, ближнюю инфракрасную части спектра, и отличаются: возможностью реализации

достаточно высоких значений средней (десятки и сотни Вт) и пиковой (сотни кВт) мощности излучения; высоким практическим КПД (до 2%); импульсно-периодическим режимом работы с возможностью варьирования частоты повторения импульсов генерации в диапазоне значений единицы–десятки кГц; короткой длительностью импульсов излучения (менее 50 нс); возможностью одновременной реализации многоцветной генерации в различных частях спектра; высокой оптической однородностью активных сред, позволяющей, с применением неустойчивых резонаторов, получать угловую расходимость излучения на уровне дифракционного предела.

В ряду лазеров данного класса, по комплексу выходных энергетических, частотно-импульсных, пространственно-временных, спектральных и других характеристик излучения, выделяется ЛПМ.

Современные представления и достижения в ЛПМ отображены в [32, 33]. Активная среда ЛПМ представляет собой паразоковую смесь неон–водород–медь, которая при возбуждении импульсно-периодическим газовым разрядом генерирует когерентное излучение на двух длинах волн видимого оптического диапазона ($\lambda = 510$ нм и $\lambda = 578$ нм). Со времени открытия ЛПМ [81], получения саморазогревного режима функционирования [31], использования системы «генератор — усилитель» для увеличения мощности излучения [82] ЛМП является привлекательным инструментом в качестве лазера накачки из-за его высоких практических характеристик: высокой эффективности преобразования электрической энергии в световую; высокой энергии кванта излучения; короткой длительности импульса излучения, сравнимой со временем жизни атомов в возбужденных состояниях; большой средней мощности излучения и высокой эффективности преобразования излучения медного лазера в перестраиваемое по частоте излучение. Благодаря уникальному комплексу параметров выходного излучения, ЛПМ и были взяты за основу разработчиками программы AVLIS для создания основного компонента лазерного оборудования процесса AVLIS — мощных лазерных систем на парах меди, предназначенных для высокоэффективного оптического возбуждения второго компонента комплексов ЛРИ — лазерных систем с перестраиваемой длиной волны на основе растворов органических красителей.

Известны максимально достигнутые параметры генерации с единичного образца газоразрядного ЛПМ, интегрированного с газовакуумной системой: средняя мощность генерации — 550 Вт в режиме генератора и 615 Вт в режиме усилителя в ЛПМ с размерами активной зоны: диаметр 8 см и длина 350 см [83, 84]; — 325 Вт в режиме усилителя в ЛПМ с диаметром 8 см и длиной 300 см [85]; — более 250 Вт в режиме усилителя [86]; — 201 Вт с эффективностью 1,9% в максимуме мощности в режиме генератора в гибридном (НuBrID) лазере на парах меди в трубке диаметром 6 см и длиной 200 см [87]. В работах [36, 48] развиты иные подходы в совершенствовании ЛПМ —

разработка и создание отпаянных лазеров с повышенной удельной энергией генерации в трубках небольшого диаметра. Для лазерной трубки диаметром 3,2 см с длиной 126 см получены 55 Вт в режиме генератора и 70 Вт в режиме усилителя с КПД до 1,5 %, а при длине 153 см — 80 Вт. В таком ЛПМ при повышении эффективности накачки за счет увеличения напряжения до 30–35 кВ достигнуты 100 Вт средней мощности и сообщается о получении 120 Вт при КПД $\sim 2\%$ от вложенной энергии. В ЛПМ с диаметром канала 4,5 см при длине 126 см получено 74 Вт, а при длине 152 см — 90 Вт. Преимуществами лазеров [36, 48] являются высокий КПД для стандартных изделий, простота, высокий ресурс работы и достаточно низкая цена.

Несмотря на впечатляющие достижения в развитии лазерных комплексов на ЛПМ, их дальнейшее использование в таком виде, как они развивались в рамках национальных программ в США, Японии и Великобритании, вызывает определенные трудности, по крайней мере, для небольших исследовательских коллективов. Главными из них являются необходимость применения интегрированной вакуумной системы с обновлением рабочей смеси и большой диаметр рабочих труб. Это ограничивает их широкое применение, как из-за больших габаритов, так и высокой стоимости. Другим недостатком является сравнительно низкая частота следования импульсов $f = 4\text{--}5$ кГц, что вынуждает в установках по ЛРИ мультиплицировать число каналов с целью обеспечения непрерывности светового воздействия на пары разделяемого вещества. При типичной скорости струи пара в AVLIS методе $v = 10^5$ см/с расстояние, на которое она распространяется за междуимпульсный интервал, составляет $l = v/f > 20$ см, что неприемлемо для эффективного разделения. Мультиплицирование в соответствующей пропорции увеличивает стоимость комплекса по ЛРИ.

Использование труб большого диаметра приводит к ухудшению качества выходного луча из-за скин-эффекта [88] и вынуждает использовать дорогостоящую оптику для транспортировки и преобразования луча. Вышесказанное вынуждает более внимательно рассматривать перспективы дальнейшего совершенствования ЛПМ с учетом возрастающей конкуренции со стороны твердотельных лазеров.

Перспективным является использование в качестве источников накачки перестраиваемых лазеров излучения второй гармоники твердотельных лазеров с полупроводниковой накачкой. Прогресс в физике твердотельных лазеров в последние годы обусловлен: применением новых активных сред, среди которых следует отметить среды, обладающие большими коэффициентами усиления, например ванадаты, легированные Nd и Yb; применением узкополосных полупроводниковых излучателей для накачки, что привело к значительному росту КПД и снижению тепловых нагрузок активных элементов; использованием монолитных и полумонолитных конструкций, позволивших объединить в одном элементе активную среду, оптический резонатор и (в ряде случаев) элементы управления, что, в свою очередь, привело к зна-

чительному повышению стабильности выходного излучения; высокой надежностью и большим ресурсом полупроводниковых излучателей, превышающим, как правило, $\sim 10^4$ ч. Коэффициент полезного действия твердотельных лазеров с накачкой полупроводниковыми лазерами почти на порядок превышает КПД традиционных твердотельных [89]. Наибольший прогресс достигнут в создании мощных лазеров на $\text{Yb} : \text{YAG}$ и $\text{Nd} : \text{YAG}$ с полупроводниковой накачкой. В [90] в $\text{Nd} : \text{YAG}$ -лазере продемонстрировано получение 451 Вт мощности в инфракрасном диапазоне и 182 Вт средней мощности в зеленой области после получения второй гармоники на кристалле LBO при накачке 355 Вт. Сообщалось о получении 315 Вт средней мощности в зеленой области [91]. Параметры генерации, достигнутые в работах [90, 91], позволили Ливерморской лаборатории создать полностью твердотельную систему для накачки лазеров на красителях. В настоящее время уровень средней мощности ~ 100 Вт в зеленой области является коммерчески доступным [92–94], а стоимость сопоставима со стоимостью лазеров на парах меди. При типичных КПД генерации инфракрасных твердотельных лазеров $\sim 10\%$ и типичной эффективности преобразования на нелинейных кристаллах типа ВВО и LBO $\sim 70\%$ видно, что твердотельные лазеры с полупроводниковой накачкой становятся предпочтительными в качестве источников накачки перестраиваемых лазеров в системах по ЛРИ. Однако сдерживающим фактором для их применения является большая длительность излучения $\tau > 50$ нс, что может быть неприемлемо для эффективного преобразования излучения красителей во вторую гармонику и для разделения изотопов элементов с малыми временами жизни уровней.

Большая длительность обусловлена малым усилением в твердотельных лазерах с полупроводниковой накачкой и необходимостью генерации с высокой пиковой мощностью с целью эффективного внутрирезонаторного преобразования основного инфракрасного излучения во вторую гармонику. Это вынуждает использовать сравнительно плотные резонаторы, что и приводит к удлинению импульса генерации, особенно при частотах следования импульсов выше 5 кГц, когда межимпульсный интервал сравнивается или становится меньше времени жизни верхнего лазерного уровня рабочих ионов.

Для получения коротких (~ 10 нс) импульсов генерации применяется, как и в лазерах на парах меди, МОРА-система (master oscillator — power amplifier), состоящая из задающего генератора с требуемой длительностью импульсов излучения и частотой их следования. Затем в многокаскадной системе усилителей излучение задающего генератора усиливается до требуемых параметров и преобразуется во вторую гармонику. Таким способом можно легко достигнуть киловаттного уровня средней мощности инфракрасного излучения. Однако при усилении в твердотельных системах качество луча ухудшается и, прежде всего, происходит деполяризация, что снижает эффективность преобразования во вторую гармонику. В конечном итоге стоимость стоваттной

системы с внешним преобразованием становятся в несколько раз более высокой по сравнению с системой с внутрирезонаторным преобразованием, что ограничивает их применение. Лучшие результаты можно получить с помощью твердотельных дисковых лазеров, однако они еще не вышли на промышленный уровень. Следовательно, твердотельные лазеры к настоящему времени не достигли того уровня сочетания их параметров и стоимости, которое обеспечило бы широкое применение как в исследовательских, так и в коммерческих проектах по разделению изотопов.

2.3.2. Перестраиваемые лазеры. Вторым важнейшим компонентом в технике ЛРИ являются лазеры на растворах органических красителей, способные эффективно преобразовывать излучение лазеров накачки в собственное излучение (КПД преобразования достигает $\sim 70\%$). При использовании резонаторов на основе дифракционных решеток лазеры на красителях обеспечивают плавную перестройку длины волны излучения в широком (десятки нанометров) интервале спектра; при введении в резонатор дополнительных спектральных фильтров они способны генерировать линии с исключительно малой спектральной шириной (рекордные значения достигают $\Delta\nu \approx 10^2$ Гц при несущей частоте, соответствующей центру линии излучения, порядка $\nu_0 \approx 0,3 \cdot 10^{15}$ Гц). При использовании методов и устройств активной стабилизации длины резонатора реально достижимые с лазерами на красителях значения фактора сужения спектральной ширины линий составляют 10^{-8} , что соответствует 10^{-3} от типичного значения величины доплеровского уширения спектральных линий. В процессе AVLIS излучение лазеров на красителях применяется непосредственно для возбуждения и фотоионизации требуемых изотопов.

Перестраиваемые лазеры на красителях относятся к классу жидкостных лазеров с активной средой — раствором органического красителя, возбуждаемого излучением лазера накачки. В настоящее время насчитывается более 100 видов красителей [95], перекрывающих спектральный диапазон от ультрафиолетового до инфракрасного. Эффективность преобразования излучения накачки для отдельных красителей может достигать 50–70%. Очевидно, что основные требования, предъявляемые к лазерам на красителях, применяемым в комплексах по ЛРИ, — это мощность и эффективность генерации, спектральный состав и ширина линии генерации, долговременная и кратковременная амплитудная и частотная стабильность, большой срок службы красителей [96]. Основные тенденции в развитии этого класса лазеров — получение высокого КПД преобразования в как можно более широком диапазоне спектра; синтезирование новых красителей под заданные линии поглощения и повышение срока службы растворов красителей. Примеры параметров генерации с единичных лазеров на красителях при накачке излучением ЛПМ, освоенных для применения в разделении изотопов урана, представлены в [97]. В режиме генератора для

задающего каскада — 25 мкДж/импульс в диапазоне 560–800 нм при длительности импульса 40 нс и эффективность 5–10 % в зависимости от красителя и 1400 Вт суммарной средней мощности в диапазоне 550–650 нм с четырех усилителей при частоте импульсов генерации 26 кГц и с 50 % эффективностью преобразования.

В последнее время для использования в комплексах ЛРИ проявлен большой интерес и к твердотельным перестраиваемым по частоте лазерам, в частности на титан-сапфире ($Ti^{3+} : Al_2O_3$). Кристалл $Ti^{3+} : Al_2O_3$ имеет максимум кривой поглощения в районе ~ 500 нм, что позволяет его эффективно накачивать излучением ЛПМ и второй гармоникой твердотельных лазеров. Обладая широким диапазоном перестройки длины волны 750–1000 нм вместе с возможностью получения излучения второй гармоники в некоторых задачах ЛРИ лазер на титан-сапфире может конкурировать с лазерами на красителях. Пример параметров, достигнутых в [86], — 43 Вт в непрерывном режиме и 10 Вт средней мощности на $\lambda = 780$ нм с 15 % эффективностью преобразования при накачке ЛПМ при частоте импульсов 8 кГц в [98].

Для получения узкополосной генерации в задающих генераторах возможно применение перестраиваемых по частоте диодных лазеров с преобразованием их частоты излучения во вторую гармонику. Имея возможность электронного управления частотой излучения и ее стабилизации без применения механических систем, диодные лазеры обладают рядом преимуществ по сравнению с жидкостными.

2.4. Комплексы для лазерного разделения изотопов

Как уже было сказано, первоначально идеи ЛРИ в физическом и промышленном аспектах развивались в рамках национальных AVLIS программ применительно к задачам обогащения урана. В последние годы проявился интерес к задачам по ЛРИ других элементов, производство которых либо возможно только методами ЛРИ, либо экономически более привлекательно по сравнению с другими методами разделения изотопов. Продемонстрирован и обозначен интерес к изотопам свинца [99–101], иттербия [19, 102], палладия [102], лития [103], неодима [104], тулия [105], цинка [46] и других [18, 106].

В рамках AVLIS программ по обогащению урана в США, Японии, Франции созданы лазерные комплексы с перспективами промышленного освоения ЛРИ технологий.

По-видимому, рекордными являются параметры для лазерной системы, разработанной в Ливерморской национальной лаборатории им. Лоуренса (США) [21, 35, 37–39, 66]. Лазерный комплекс состоит из 48 каналов ЛПМ (четыре блока по 12 каналов), накачивающих 16 каналов лазеров на красителях. Каждый канал ЛПМ, включающий в себя задающий генератор, предусилитель и три последовательно включенных усилителя, работает с частотой 4,3 кГц и имеет выходную

мощность 1500 Вт. Каналы включаются со сдвигом во времени так, что суммарная частота повторения импульсов излучения системы ЛПМ равна 26 кГц. Суммарная мощность лазеров накачки равна 72 кВт.

Модуль, включающий задающий лазер с последующими несколькими усилителями мощности излучения, называется линейкой (или секцией) ЛПМ и является единичным блоком лазерной системы ЛПМ. Задающий лазер (ЗЛ) лазерной линейки обеспечивает пучок хорошего оптического качества с мощностью, достаточной для полного снятия инверсии с усилителей. ЗЛ состоит из двух лазеров на основе одинаковых активных элементов, один из которых (генератор) служит для инжекционного управления работой другого (усилителя). Оптическая схема ЗЛ представлена на рис. 2.1. Типичные параметры ЗЛ таковы: диаметр разрядного канала 4 см; активная длина рабочей зоны 90 см; потребляемая электрическая мощность 5 кВт на 1 активный элемент; частота повторения импульсов излучения 4,3 кГц; выходная средняя мощность генерации 25 Вт; расходимость излучения 15 дифракционных углов; длительность импульсов излучения 40 нс на полувысоте и 55 нс по уровню 10%.

Блок ЗЛ включает 7 основных компонентов: активные элементы, блок с первичными источниками питания, тиратронные коммутаторы, узел низковольтной электроники для контроля работы тиратронов, компьютер, шасси с системой газовакуумного обеспечения, несущий корпус. Все перечисленные компоненты конструктивно решены на модульной основе и полностью взаимозаменяемы. Конструкция ЗЛ крепится и точно юстируется на кинематической стенке лазерного коридора. Оп-

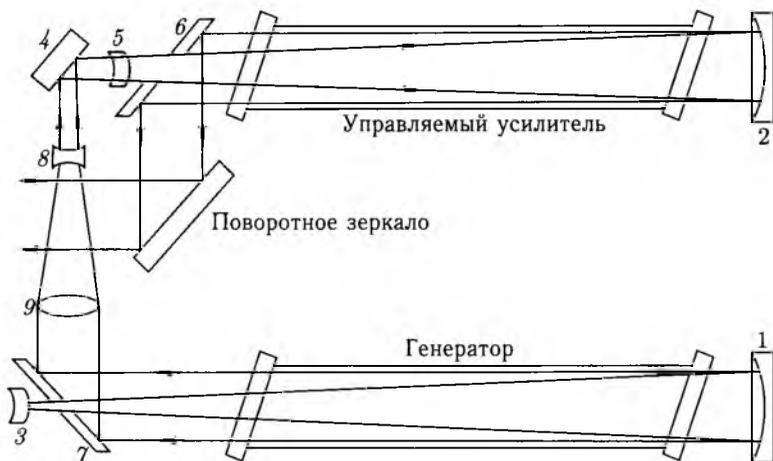


Рис. 2.1. Оптическая схема задающего лазера линейки на парах меди: 1–3 — зеркала неустойчивых резонаторов; 4 — малое поворотное зеркало; 5 — согласующий мениск с частичным пропусканием; 6, 7 — зеркала связи; 8, 9 — линзы сжимающего телескопа

тические элементы, через которые проводится инъекция управляющего сигнала из генератора в управляемый усилитель ЗЛ, также размещены в блоке ЗЛ. Выходной пучок генератора ЗЛ телескопически сжимается до диаметра 2,5 мм и инжектируется в управляемый усилитель через частично пропускающий излучение мениск и отверстие, имеющееся в зеркале связи. Этот мениск выполняет двойную функцию, во-первых, служит отражателем неустойчивого резонатора управляемого усилителя, во-вторых, обеспечивает оптическое согласование волнового фронта инжектируемого входного сигнала от генератора с полем излучения управляемого усилителя. Использование инъекционного управления в ЗЛ является необходимым условием получения высокого оптического качества пучка. Показано, что это позволяет с помощью линзы пропустить через отверстие все 100% излучения генератора, в то время как без инъекции эта доля не превышает 25%. Соответственно, с введением инъекции длительность импульсов, прошедших отверстие, возрастает с 15 нс до 40 нс по полувысоте.

Излучение управляемого усилителя выводится из резонатора и поступает на выходной створ ЗЛ после отражений от зеркала связи и поворотного зеркала. Далее выходной пучок ЗЛ, имеющий диаметр 4 см, телескопически расширяется на входе в первый усилитель мощности линейки до диаметра 8 см для заполнения всей его апертуры, усиливаясь в нем до сотен ватт средней мощности при сохранении высокого оптического качества.

Конструктивно усилительный каскад выполнен аналогично ЗЛ, но содержит только один активный элемент. Для обеспечения потребляемой электрической мощности 30 кВт служат 3 первичных источника питания по 15 кВт каждый, преобразующие напряжение переменного тока ~ 480 В в постоянное напряжение до 10 кВ. Конструкции ЗЛ и усилители содержат все необходимые элементы, и для их запуска следует лишь подать охлаждающую воду, буферный газ (неон), напряжение ~ 480 В, синхроимпульсы, а также подключить их к вакуумной линии медленной прокачки буферного газа.

Для достижения высокого уровня мощности излучения линейки, состоящей из усилителей с приведенными выше параметрами, требуется тщательная взаимная юстировка каскадов, жесткая временная синхронизация их работы, долговременная воспроизводимость параметров излучения каждого из каскадов, минимизация потерь излучения на транспортирующей и пропускающей оптике. В 1986 г. одна линейка лазерного демонстрационного оборудования была запущена на ресурсные испытания в долговременных режимах. К концу 1987 г. удалось стабилизировать выходную мощность излучения каждого усилительного каскада линейки на уровне 300 Вт и набрать суммарное время работы усилителей 60 000 ч. При этом общее время одновременной работы усилителей за неделю эксплуатации составило 2000 ч.

Каждый усилитель и ЗЛ идентичны по конструкции и полностью взаимозаменяемы. Это позволяет сократить до минимума время

остановки системы для ремонта. В случае выхода каскада из строя производится его быстрая замена запасным каскадом. При поломке каскад быстро выдвигается лифтовым устройством, его позицию занимает другой усилитель и разогревается. Через некоторое время новый усилитель выходит на рабочий режим и поставляет свет в систему. Вышедший из строя каскад транспортируется по коридору на ремонтную станцию для диагностики и ремонта. После обнаружения неисправного узла или элемента производится его замена. После термогазозавакуумной тренировки каскад готов к работе и отправляется в лазерный коридор в качестве запасного.

По аналогичной схеме построена и твердотельная система лазеров для накачки лазеров на красителях.

Излучение ЛПМ передается в лазеры на красителях с помощью оптического волокна с коэффициентом передачи 80%. Каждый канал лазеров на красителе, состоящий из задающего генератора и четырехступенчатой системы усилителей, имеет выходную мощность 1,4–1,6 кВт при частоте повторения 26 кГц. Ширина полосы излучения лазера 50 МГц, длительность импульса 32 нс. Общая мощность составляет 24 кВт. Масштаб самого AVLIS комплекса демонстрирует его площадь — 9300 м², из которых лазерная часть занимает примерно половину, а лазеры на красителях 650 м² [42, 107].

До настоящего времени лазерное оборудование AVLIS в Ливерморской национальной лаборатории продолжает оставаться самым мощным в мире источником вынужденного излучения в видимой части спектра.

В Японии лазерный комплекс обеспечивает более 2 кВт мощности накачки с одного канала лазеров на парах меди (500 Вт средней мощности с одного усилителя при 2% эффективности, частота повторения 4–6 кГц) и более 700 Вт в перестраиваемом излучении красителей [24].

В рамках французской программы по обогащению урана SILAX создан комплекс, включающий шестиканальную систему ЛПМ (4 задающих генератора и 16 усилителей мощности) с общей мощностью 2 кВт и четырехканальную систему лазеров на красителях [43].

В России интерес непосредственно к промышленному ЛРИ урана не был проявлен, по-видимому, в связи с развитием других способов его обогащения. В последние годы идеи и подходы, заложенные в классических работах [10, 11, 14, 16–18], были продолжены и развиты, что нашло воплощение в создании небольших лазерных комплексов, производящих весовые количества изотопов [50, 102, 108–110]. Рассмотрим некоторые из них.

В [19, 109] описана система для получения изотопов иттербия. Лазерный комплекс представляет собой следующее: для накачки лазеров на красителях использовались лазеры на парах меди ЛМ-8; ЛМ-25, ЛМ-50 с длительностью импульса на полувысоте 15 нс и частотой повторения импульсов 10 кГц. Первый из лазеров использовался в качестве задающего генератора, а остальные — как усилители. Применение

стабилизированных источников питания и системы LC-обострителей обеспечивало высокую временную и амплитудную стабильность выходных лазерных импульсов, электронного многоканального блока — синхронизацию лазерных импульсов с точностью до 1–2 нс. Средняя выходная мощность на длине волны $\lambda = 510$ нм при использовании усилительных элементов ЛМ-25 и ЛМ-50 составляла 18 и 30 Вт.

Система лазеров на красителях состояла из трех каналов, построенных по схеме «задающий генератор — усилитель». Для увеличения выходной мощности третьего канала, обеспечивающего фотоионизацию, использовался второй усилитель. Для использованных красителей R6G и R110 средние мощности генерации при частоте 10 кГц составляли 1 Вт на длинах волн $\lambda = 555,6$ нм и $\lambda = 581,1$ нм и 3–5 Вт на $\lambda = 582,8$ нм. Полуширина лазерных линий первой и второй ступени, измеренная с помощью интерферометра Физо и сканирующего интерферометра Канна, не превышала 500 МГц. Кратковременная нестабильность длин волн лазеров на красителях составляла ~ 200 МГц, а долговременная нестабильность, определяемая изменением температуры, ~ 400 МГц/ч.

В [110] описана система для получения изотопов палладия. Экспериментальная установка состояла из двухканальной лазерной системы на парах меди и двухканальной системы на красителе. Лазерная система на парах меди включала в себя задающий генератор и пять усилителей на базе лазерных трубок «Кристалл LT-40Cu». Эта система обеспечивала суммарную мощность излучения 50 Вт на длине волны 510 нм при длительности лазерных импульсов на полувысоте 20 нс и частоте следования 10 кГц.

Накачка кювет лазеров на красителях осуществлялась поперечным способом. В первом канале лазерной системы на красителе (роданин 110) формировалось узкополосное перестраиваемое по частоте лазерное излучение в окрестности длины волны 552,78 нм, которое после удвоения частоты использовалось для возбуждения изотопов палладия. Задающий генератор был построен на базе промышленного лазера ЛЖИ-504 с увеличенной базой внутрирезонаторного эталона Фабри–Перо, что позволило уменьшить ширину линии генерации до 700 МГц при средней мощности на выходе генератора 150 мВт.

Для того чтобы сузить спектр лазерного излучения первого канала и устранить уширение спектра, возникающее при последующем удвоении частоты, применялись два узкополосных спектральных фильтра, в качестве которых использовались конфокальные интерферометры с пьезоэлектрической подстройкой. Один из них устанавливался за предусилителем и работал в видимой области спектра. При базе интерферометра 3 см (область дисперсии 2,5 ГГц) и резкости 15 расчетная ширина аппаратной функции фильтра была равна 170 МГц. Реальная ширина спектра лазерного излучения на выходе фильтра, измеренная с помощью сканирующего конфокального интерферометра, не превышала 250 МГц (ширина спектра по полувысоте, измеренная

путем усреднения по 10^3 – 10^4 лазерным импульсам). Снижение мощности компенсировалось затем с помощью усилителя. После удвоения частоты ширина спектра увеличивалась примерно в два раза.

Второй интерферометр был установлен за нелинейным кристаллом и работал в УФ области спектра. Интерферометр имел базу 1,5 см (область дисперсии 5 ГГц) и расчетную ширину аппаратной функции 64 МГц при резкости 78. Реальная ширина спектра выходного УФ излучения была 130 МГц.

Для удвоения частоты в первом канале использовался нелинейный кристалл ВВО длиной 7 мм. Средняя мощность узкополосного УФ излучения на выходе первого канала составляла 5–7 мВт при эффективности преобразования во вторую гармонику до 10 %.

Длина волны лазерного излучения контролировалась только в видимом диапазоне и измерялась с помощью четырехканального измерителя волн с погрешностью $\pm 0,00001$ нм. Абсолютная калибровка измерителя длин волн осуществлялась излучением стабилизированного He–Ne-лазера. Погрешность спектральных измерений длины волны в экспериментах составляла $\pm 0,00002$ нм. Этому значению в УФ диапазоне (на длине волны ~ 276 нм) соответствует погрешность по частоте линий ± 40 МГц.

Уход частоты лазерного излучения, вызванный изменениями температуры установки и давления окружающей среды, периодически компенсировался путем изменения вручную угла наклона внутррезонаторного эталона и постройки длин резонаторов конфокальных интерферометров на максимум пропускания с помощью пьезопроводов.

В задающем генераторе второго канала, аналогичном генератору первого, внутррезонаторный эталон Фабри–Перо не использовался, поэтому ширина спектра лазерного излучения на его выходе достигала 15 ГГц. Отстройка длины волны УФ излучения второго канала, использовавшегося для фотоионизации, от резонансного значения (276,39 нм) возбуждающего перехода была равна 20–30 нм. Удвоение частоты проводилось с помощью кристалла ВВО длиной 10 мм и апертурой 4×5 мм. Эффективность преобразования составляла около 20 %, средняя мощность УФ излучения на выходе второго канала достигала 0,5–0,7 Вт при ширине спектра УФ излучения по полувысоте около 30 ГГц.

Синхронизация прихода лазерных импульсов в зону взаимодействия с атомами пара обеспечивалась с помощью оптической линии задержки с точностью не хуже 1 нс. Плотности мощности лазерного излучения в зоне взаимодействия достигали 10^2 Вт/см² для первого канала и 10^4 Вт/см².

Значительное внимание развитию комплекса «ЛПМ-лазеры на растворах органических красителей» уделялось в РНЦ «Курчатовский институт», что позволило проводить опытные наработки редкоземельных элементов, в частности неодима. Комплекс обеспечивает ~ 300 Вт

средней мощности накачки от ЛПМ и ~ 100 Вт перестраиваемого излучения лазеров на красителях [111]. Задающий генератор лазера на красителе описан в [112]. Использовалась продольная накачка кюветы с красителем от лазера на парах меди через оптическое волокно. Селекция частоты осуществлялась с помощью дифракционной решетки 3000 штр/мм, которая располагалась относительно оптической оси резонатора под углом, близким к скользящему (89,65–89,70 град). Выходное излучение имеет хорошее пространственное качество луча (близкое к TEM_{00}) с шириной линии генерации 140 МГц. Кратковременная стабильность частоты генерации ± 10 МГц.

Лазерный комплекс для разделения изотопов, эксплуатируемый в Институте физики полупроводников СО РАН [50], представляет собой совокупность двух независимых лазерных каналов, каждый из которых излучает на своей длине волны. Функциональная схема представлена на рис. 2.2.

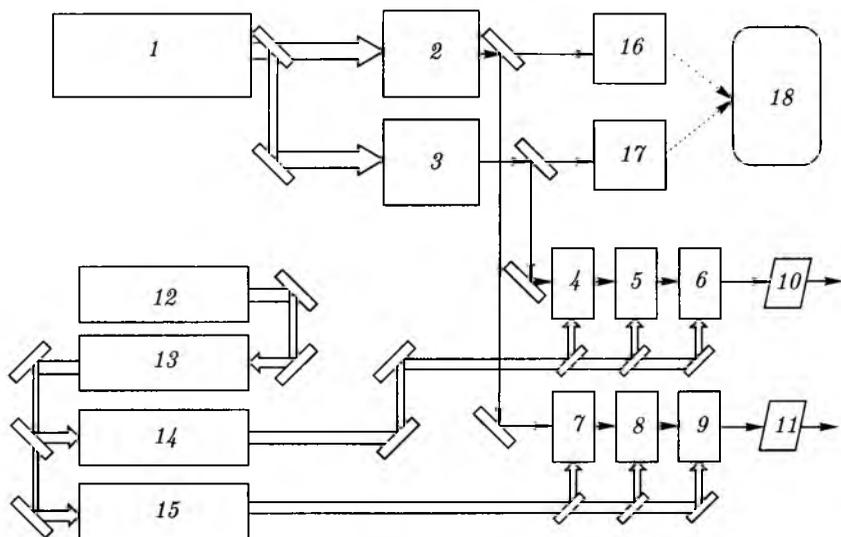


Рис. 2.2. Схема лазерной установки: 1 — Ag^+ -лазер; 2, 3 — непрерывные задающие генераторы на красителе; 4, 5, 7, 8 — предварительные усилители на красителях; 6, 9 — оконечные усилители на красителях; 10, 11 — удвоители частоты; 12 — задающий ЛПМ; 13 — предусилитель ЛПМ; 14, 15 — оконечные усилители ЛПМ; 16, 17 — измерители длины волны; 18 — управляющий компьютер

Задающая система на основе непрерывных лазеров. Источником когерентного излучения, перестраиваемого по частоте, служат непрерывные одночастотные струйные лазеры на растворах органических красителей (как правило, на роданине 6G) с традиционным трехзер-

кальным резонатором [53] с накачкой излучением от непрерывного аргонового лазера. Требуемая суммарная мощность накачки в зеленой линии не превышала 10 Вт, а типичная выходная мощность перестраиваемых лазеров (на длинах волн $\lambda = 607$ нм и $\lambda = 615$ нм) составляла 70 мВт. Резонатор лазеров содержал три селективных элемента — трехкомпонентный двулучепреломляющий фильтр, эталон Фабри–Перо и пленку Троицкого. С помощью электронного блока управления обеспечивался одночастотный режим генерации. Спектр выходного излучения контролировался с помощью сканирующего интерферометра Фабри–Перо. Точные измерения ширины спектра (по спектру биения двух одинаковых лазеров) показали, что ширина линии излучения составляет менее 5 МГц при времени измерения несколько секунд, а дрейфовый уход частоты — несколько сотен мегагерц в час. Контроль центральной частоты каждого лазера осуществлялся с помощью λ -метра. Относительная погрешность измерителя составляла $5 \cdot 10^{-8}$, но из-за несовершенства процедуры калибровки и из-за температурного дрейфа (около 100 МГц/ч) абсолютная погрешность измерения составляла 150–200 МГц. Для точной настройки на резонанс возможно использование системы автоподстройки частоты по сигналу люминесценции.

Излучение от каждого из задающих лазеров усиливалось трехкаскадной импульсной усилительной системой на красителе, состоящей из кювет с поперечной накачкой излучением ЛПМ. Длина пути от задающих лазеров до предварительных усилителей составляла ~ 10 м, что обеспечивало малое влияние спонтанного излучения усилителей на непрерывные лазеры.

Задающая система на основе импульсных лазеров. Для изотопически селективного возбуждения резонансных состояний многих элементов требуются узкополосные лазерные источники в ультрафиолетовой (УФ) области спектра. Для их реализации требуется создание задающего генератора. Поскольку система, описанная в предыдущем пункте, работающая в непрерывном режиме, относительно дорога, то требуется разработка источников с импульсной накачкой от лазера на парах меди. Экспериментальная реализация одного из вариантов узкополосного задающего генератора, обладающего хорошей долговременной стабильностью частоты излучения описана в работе [113]. УФ излучение получается преобразованием излучения лазера на красителе во вторую гармонику в нелинейном кристалле. Дополнительным требованием для эффективного преобразования является необходимость обеспечить высокое пространственное качество пучка лазера на красителе (близкое к гауссовому) и высокую степень поляризации выходного излучения.

В качестве накачки лазера на красителе применялось излучение от лазерного комплекса на парах меди, состоящего из задающего генератора с дифракционной расходимостью пучка, описанного в предыду-

щих пунктах этой главы. Общая средняя мощность излучения составляла 100 Вт с частотой повторения 11 кГц и длительностью импульсов по полувысоте 15 нс.

Лазерная УФ система построена по традиционной схеме (рис. 2.2). Излучение от задающего генератора усиливалось с помощью двух усилительных каскадов, а затем удваивалось в нелинейном кристалле ВВО. Накачка задающего генератора и усилительных каскадов осуществлялась поперечным способом. Такой способ обладает рядом недостатков по сравнению с продольным. Однако важным его преимуществом является более высокая концентрация красителя в растворе. Из-за эффектов выгорания красителя в растворе этанола под действием излучения накачки использование поперечного способа позволяет осуществлять более длительную работу без профилактики, что необходимо для лазерного разделения изотопов. Длина активной зоны всех трех кювет составляла 2 см, зазор между окнами для накачки задающем генераторе и для предусилителя 0,5 мм, а в усилителе 1 мм. Использовалась двухпроходовая схема — излучение накачки фокусировалось в кювету цилиндрической линзой, а затем возвращалось цилиндрическим зеркалом обратно в кювету. Концентрация красителя подбиралась так, чтобы пропускание излучения накачки составляло 30% за проход. При этом 90% мощности поглощалось в растворе красителя и достигалось более равномерное распределение усиления в активной зоне. Вызванная однопроходовой генерацией неселективная фоновая подкладка в спектре задающего генератора отфильтровывалась с помощью дифракционной решетки и диафрагмы. Призма Глана служила для улучшения степени поляризации излучения. Выходное излучение фокусировалось в активную зону усилителей с помощью двухлинзовой системы. Спектр излучения и длина волны излучения лазера на красителе контролировались с помощью сканируемого интерферометра Фабри–Перо (область дисперсии 1,6 ГГц) и измерителем длины волны (ООО «Ангстрем», г. Новосибирск), имеющим абсолютную точность определения частоты 10^{-2} см^{-1} . Задающий генератор построен по схеме (рис. 2.3), подобной [114, 115], с поперечной накачкой кюветы с красителем излучением лазера на парах меди. Выходные окна кюветы располагались под углом Брюстера, что обеспечивало хорошую поляризацию генерируемого излучения. Поперечный размер активной зоны 0,5 × 0,5 мм длиной 2 см служил в качестве внутрирезонаторной диафрагмы.

Резонатор генератора, размещенный на массивной стальной плите, был образован плотным плоским зеркалом и дифракционной решеткой, работающей в качестве предварительного селектора. Отражательная профилированная дифракционная решетка 1200 штрихов/мм с углом блеска 42° устанавливалась в резонаторе по автоколлимационной схеме и настраивалась на 3-й порядок дифракции. В этом случае угол падения для длины волны 553 нм составлял $\Theta = 84,5^\circ$, что близко к скользящему (коэффициент отражения > 10%). В этом режиме

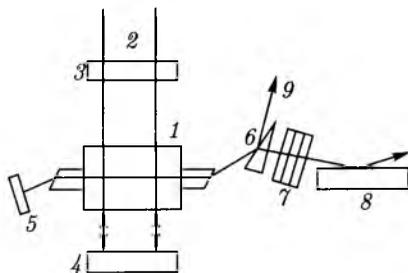


Рис. 2.3. Оптическая схема задающего генератора: 1 — кювета с красителем; 2 — излучение накачки; 3 — цилиндрическая линза; 4 — цилиндрическое зеркало; 5 — плотное зеркало на пьезокерамике; 6 — призмный расширитель; 7 — интерферометр Фабри–Перо; 8 — дифракционная решетка; 9 — вывод излучения лазера на красителе

уменьшаются неселективные потери и возрастает спектральное разрешение резонатора. В настоящее время доступны эффективные голографические решетки с любым заданным числом штрихов/мм, и таким образом, обеспечивается применимость этой схемы в любом диапазоне спектра. Дальнейшее сужение спектра генерации осуществлялось с помощью однопризмного расширителя пучка или зеркально-линзового телескопа с увеличением в 30 раз. Применение вогнутого зеркала на входе телескопа позволяет полностью подавить паразитную широкополосную генерацию на красителе и уменьшить ширину линии генерации по сравнению с призмным расширителем.

Наклонная поверхность призмы (перпендикулярная поверхность была просветлена для области генерации) устанавливалась к оси резонатора под углом больше Брюстеровского. Это приводило к увеличению коэффициента расширения пучка (≈ 10), что увеличивает длину освещаемой части дифракционной решетки ($l \approx 4$ см). При этом увеличивается коэффициент отражения от наклонной поверхности призмы, через которую осуществляется основной вывод излучения из резонатора для его дальнейшего усиления. Суммарная величина неиспользуемой мощности излучения, выводимая в 0-й, 1-й, 2-й порядки дифракционной решетки, не превышала 10%. Фоновая неселективная «подкладка» излучения, выходящая из резонатора при отражении от наклонной поверхности призмы была не выше 5% от лазерной компоненты и в дальнейшем отфильтровывалась перед усилительным каскадом. Расчетная ширина спектра излучения в этой схеме, согласно формуле $\Delta\nu_r = c/\pi l \sin \Theta$ (c — скорость света) [115], составила 2,5 ГГц. Экспериментально измеренная ширина линии выходного излучения с помощью интерферометра Фабри–Перо с базой 1 см составляла менее 7 ГГц (межмодовый интервал резонатора 830 МГц).

Для получения одночастотного режима генерации в резонатор помещался воздушный эталон Фабри–Перо с базой $L = 6$ мм, световым

диаметром 10 мм и коэффициентом отражения зеркал 95%. Зеркала эталона, внешние поверхности которых были просветлены для длины волны генерации, крепились на распорном кольце с помощью оптического контакта. Все элементы интерферометра были изготовлены из кварца КУ-1. Расчетная величина резкости интерферометра $F = 60$, ширина пиков пропускания по полувысоте 400 МГц, область свободной дисперсии 25 ГГц. Общая длина резонатора задающего генератора составляла 18 см с межмодовым интервалом 830 МГц. Эталон в рабочем положении устанавливался под углом порядка $0,5^\circ$ к оси резонатора, при котором отсутствует паразитная генерация от зеркала интерферометра. Применение в качестве основного селектора эталона Фабри–Перо приводит к тому, что частота генерации определяется положением пика его пропускания. Чувствительность положения пика пропускания воздушного эталона к изменению температуры снижается за счет термокомпенсации теплового возмущения противоположными по знаку для кварца и воздуха и составляет величину 260 МГц/К. Стабилизация температуры на 0,1 К приводит к изменению пика пропускания на 30 МГц. При применении в этой схеме сплошного эталона, как это реализовано в [114, 115], за счет добавки от изменения показателя преломления кварца температурный дрейф составляет уже 2,4 ГГц/К. На эталон с воздушным промежутком сильное влияние оказывают колебания давления атмосферы, и изменение частоты составляет при этом 200 МГц/Торр. Суточное колебание величины давления может изменить частоту генерации на несколько ГГц. Устраняется это влияние легко за счет герметизации воздушного промежутка эталона от атмосферы. При этом положение пика пропускания определяется только температурным дрейфом длины эталона и устраняется температурная зависимость показателя преломления воздушного промежутка. Изменение частоты при этом составляет величину 250 МГц/К.

С использованием красителя Руггометхене 556 в этаноле средняя выходная мощность генерации на длине волны 553 нм задающего генератора перед предусилительным каскадом составила 150 мВт при средней мощности накачки 10 Вт линией ($\lambda = 510,5$ нм) лазера на парах меди. При накачке излучением средней мощностью 10 Вт предусилителя лазера на красителе выходная мощность излучения составила 450 мВт, а на выходе конечного усилителя 4,5 Вт при мощности накачки 25 Вт. Выходное излучение обладало хорошей линейной поляризацией, имело однородное пространственное распределение, что обеспечивало коэффициент преобразования во вторую гармонику $\approx 30\%$. Средняя мощность УФ излучения на длине волны 276 нм составила 1,5 Вт.

Величина длительности импульса генерации лазера накачки составляет ≈ 15 нс, лазера на красителе ≈ 10 нс, а УФ излучения 9 нс по полувысоте. При этом число проходов импульса генерации в резонаторе задающего генератора $N \approx 15$.

Расчетная величина ширины спектра генерации лазера на красителе в оптической схеме с эталоном согласно формулы $\Delta\nu = c/2LF\sqrt{N}$ [114], составила 100 МГц. На рис. 2.4 представлен экспериментальный спектр генерации лазера на красителе на выходе лазерной системы, полученный с помощью сканируемого плоского интерферометра Фабри–Перо (межмодовый интервал 1,6 ГГц, резкость не определялась). Спектр зарегистрирован за более чем 100

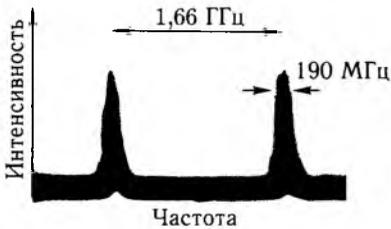


Рис. 2.4. Спектр излучения лазера на красителе, зарегистрированный с использованием сканируемого интерферометра Фабри–Перо. Скорость сканирования 100 МГц/с

импульсов и представляет кратковременную ширину линии генерации, которая составляет 190 МГц. Измерения величины ширины линии ультрафиолетового излучения не проводились. Однако в результате удвоения частоты она составляет величину не более 400 МГц. Диапазон плавной перестройки частоты УФ излучения с плавным шаговым изменением угла наклона эталона к оси резонатора без перескока мод составил величину более 2 ГГц. При использовании зеркально-линзового телескопа линия сужалась до 200 МГц. В течение

длительного времени характер спектра не изменялся. Рабочим режимом работы задающего генератора является совпадение частоты излучения резонатора с положением пика пропускания эталона Фабри–Перо. За счет многих неконтролируемых причин, возникающих в задающем генераторе (температурный дрейф длины резонатора, нестабильность потока жидкости через кювету, изменение температуры активной зоны, изменение давления атмосферы и др.), положение пика пропускания резонатора изменяется. В результате этого иногда через несколько минут возникает генерация соседней моды с более слабой интенсивностью, которая легко подавляется изменением длины резонатора задающего генератора с помощью подачи напряжения на пьезокерамику, на которой расположено плотное зеркало. Долговременную стабильность частоты иллюстрирует рис. 2.5, на котором представлено изменение частоты генерации без активной подстройки частоты за время 2,5 ч, измеренное с помощью измерителя длины волны. Среднее значение частоты генерации изменяется на величину менее чем 10 МГц/ч. Этот лазер использовался в экспериментах с изотопическим селективным возбуждением пучка атомов таллия, которые будут описаны в гл. 6.

Комплекс лазеров накачки. Основной комплекса лазеров накачки являлась система «задающий генератор — усилитель мощности» на основе газоразрядных лазеров на парах меди, которая состояла из

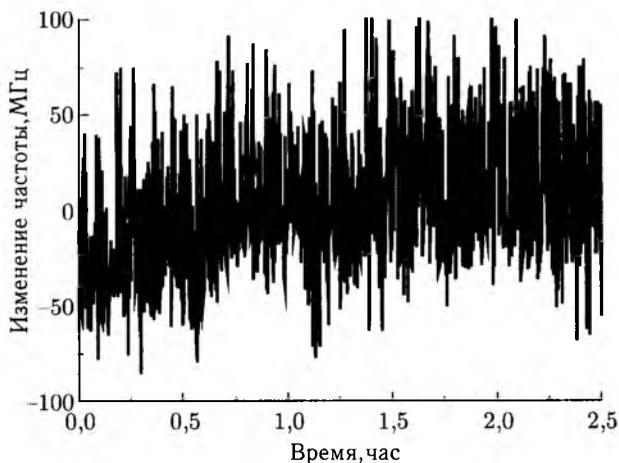


Рис. 2.5. Величина изменения частоты излучения лазера на красителе в зависимости от времени

задающего генератора (ЗГ), предварительного усилителя (ПУ) и двух оконечных усилительных каскадов (УК). Излучатели с водяным охлаждением собраны в едином вертикальном модуле. В качестве активных элементов используются промышленные отпаянные газоразрядные ЛПМ [36, 48] (задающий генератор ЛТ-30Cu или ГЛ-201, а в качестве усилителей — ЛТ-40Cu) с диаметрами разрядного канала 2 см и длинами 93 см и 123 см. Лазерное излучение с расходом, близкой к дифракционной, формировалось ЗГ с неустойчивым резонатором. Выделение ядра излучения осуществляется с помощью зеркального телескопа и пространственного фильтра, расположенного в месте перетяжки излучения в телескопе. Для устранения паразитной сверхлюминесцентной составляющей излучения применяется оптическая система дополнительной очистки излучения. После прохождения излучения через ПУ усиленное излучение с помощью оптической системы заводится на два УК.

Возбуждение медных лазеров осуществлялось импульсными источниками, построенными по схеме с частичным разрядом накопительной емкости [51]. В качестве коммутаторов используются генераторные лампы ГМИ-29А-1 (коммутируемый ток до 280 А, мощность до 5 кВт и длительность импульса возбуждения ~ 50 нс). Заряд накопительной емкости осуществляется от стабилизированного преобразователя напряжения, работающего с частотой преобразования 30 кГц и напряжением на выходе до 30 кВ.

Средняя мощность от ЗГ в неустойчивом резонаторе составляла ~ 15 Вт при длительности импульса генерации 6–7 нс, что было недостаточно для полного снятия инверсии в ПУ. Применение стретчера

(удлинителя импульсов) позволило удлинить импульс ЗГ до ~ 15 нс при средней мощности на входе ПУ ~ 6 –7 Вт, при этом мощность с выхода ПУ возросла на $\sim 30\%$. При мощности на входе ПУ ~ 6 Вт была получена выходная мощность ~ 55 Вт, а после двух каналов УК лазерного комплекса на парах меди суммарная выходная мощность излучения в дифракционном пучке была не менее ~ 150 Вт (по 75 Вт в каждом канале при частоте следования импульсов генерации 10–12 кГц, длительности импульса генерации ~ 18 –20 нс при средней мощности, отбираемой от выпрямителя, $\sim 4,5$ кВт). Применяя зеркала с разными коэффициентами пропускания и отражения, можно в некоторых пределах изменять мощность лазерного излучения на выходе каждого из УК. Поскольку длительность импульса генерации мала (10–13 нс), импульсы питания генератора и усилителя были синхронизованы с точностью лучше 0,5 нс и сдвинуты друг относительно друга на время прохождения света от генератора до усилителя.

Контроль параметров функционирования, управление режимами работы медного комплекса осуществляется с помощью компьютерной системы управления.

Импульсные усилители на красителях. Импульсные усилители на растворах красителей, в свою очередь, представляют собой также двухканальную систему, а каждый из каналов состоит из трех каскадов. Во всех усилительных каскадах на красках чаще всего использовался раствор красителя «Феналемин-512» в этаноле, что позволило использовать обе линии излучения медного лазера почти с одинаковой эффективностью. Расстояния между стенками кювет в предусилителях 0,5 мм, в оконечных усилителях 1 мм, скорость прокачки красителя составляла 12 л/мин. Для накачки использовалась двухпроходовая поперечная схема — излучение накачки фокусировалось в кювету цилиндрической линзой, а затем возвращалось цилиндрическим зеркалом обратно в кювету. Концентрация красителя подбиралась таким образом, чтобы пропускание излучения накачки составляло $\sim 30\%$ за проход. Это позволило добиться высокой (90%) утилизации накачки и более равномерного распределения пучка.

Для подавления усиленного спонтанного излучения использовались дисперсионные призмы в сочетании со щелевой диафрагмой, линзовый телескоп с пространственным фильтром размером 0,2 мм в перетяжке, а также тщательно подбирались задержки между приходом импульса усиленного излучения и импульсом накачки. Оптимальная задержка составила ~ 1 –2 нс. Перед оконечным усилителем была установлена призма Глана, так как для последующего использования необходимо поляризованное излучение. Оптимальный коэффициент усиления первого предусилителя составил 10^4 , что обеспечивало на выходе мощность излучения ~ 50 мВт при накачке 10 Вт. При больших коэффициентах усиления мощность суперлюминесценции превышает мощность усиленного излучения. После второго предусилителя мощность состав-

ляла ~ 450 мВт при накачке 12 Вт. За окончательным каскадом выходная мощность составляла 12 Вт при мощности накачки 48 Вт. Выходное излучение имело почти гауссово распределение. Достижимы и большие мощности излучения, но при этом распределение ухудшалось, что приводило к падению мощности ультрафиолетового излучения, получаемого удвоением частоты излучения на нелинейных кристаллах ВВО. Поэтому оптимизация всей лазерной системы производилась по излучению второй гармоники.

Система удвоения частоты излучения. Ультрафиолетовое излучение было получено путем удвоения излучения лазера на красителе на нелинейном кристалле. Излучение усилителей на красителях фокусировалось на кристалл ВВО длиной 7 мм линзой с фокусным расстоянием 8,5 см. Кристалл располагался на расстоянии 40 см от центра кюветы выходного каскада. При используемых параметрах комплекса мощность лазеров на растворах органических красителей составила 12 Вт в диапазоне длин волн 600–615 нм, что дало возможность получить путем удвоения излучения лазера на красителе вторую гармонику 300–308 нм со средней мощностью ~ 3 Вт с длительностью импульса по полувысоте 9 нс (рис. 2.6) с каждого из каналов с хорошим пространственным распределением, близким к гауссовому (рис. 2.7).

На рис. 2.8 представлена зависимость мощности второй гармоники от мощности первой, позволяющая оценить эффективность преобразования излучения во вторую гармонику. Эта зависимость практически линейная на всем рабочем диапазоне, что означает уширение спектра излучения второй гармоники вдвое по сравнению с основной.

Комплекс перестраиваемых лазеров совместно с системой преобразования излучения во вторую гармонику позволяют получить предельно узкий спектр выходного излучения. В нашем случае, при длительности импульса на полувысоте $\tau = 10$ нс, предельная ширина спектра окончательного усилителя на красителе $\Delta\nu_{\text{пред}} \approx (2\pi\tau)^{-1} = 16$ МГц, а во второй гармонике — $\Delta\nu_{2\text{пред}} = 2\Delta\nu_{\text{пред}} \approx 32$ МГц, что подтверждается экспериментами. Экспериментально измеренная ширина линии излучения второй гармоники оказалась порядка 50 МГц.

В процессе длительной непрерывной эксплуатации до 100 ч спектральные и энергетические характеристики всего лазерного комплекса хорошо поддерживались и воспроизводились.

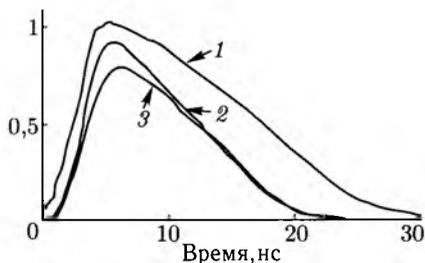


Рис. 2.6. Осциллограммы импульсов генерации: 1 — лазера накачки; 2 — лазера на красителе; 3 — второй гармоники

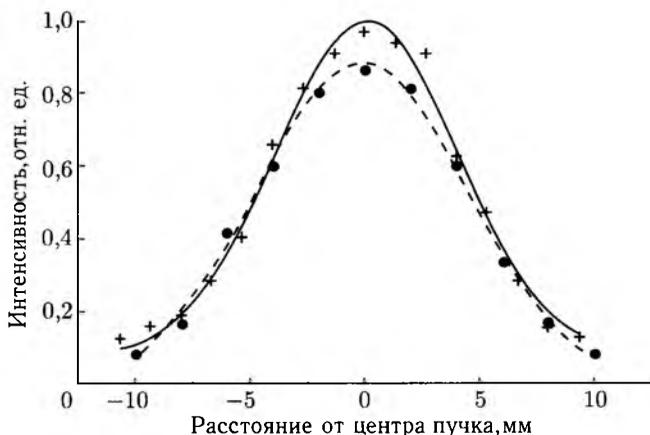


Рис. 2.7. Пространственное распределение излучения: + — лазера на красителе на выходе оконечного усилительного каскада; • — второй гармоники. Сплошной и пунктирной линиями показано гауссово распределение



Рис. 2.8. Зависимость мощности второй гармоники от мощности излучения накачки

Вышеописанный лазерный комплекс является в своей сути универсальным и позволил проводить широкий набор исследований по возбуждению паров различных веществ с использованием разных схем и условий возбуждения и по наработке весовых количеств изотопов. Конкретные результаты по экспериментам и наработке изотопов свинца, цинка, рубидия и таллия представлены в гл. 4, 6.

На цветной вклейке представлены фотографические изображения фрагментов лазерного разделительного комплекса.

Глава 3

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АТОМОВ В ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ

Атомно-молекулярные процессы, протекающие при тепловых энергиях сталкивающихся частиц, имеют место в любом методе разделения изотопов. Целью данной главы является обобщение результатов исследований по определению характерных величин скоростей таких процессов. Анализ проведен на основе имеющихся экспериментальных результатов и теоретических моделей. Среди полезных процессов, играющих важную роль в лазерном разделении изотопов, имеет место ряд других, протекание которых уменьшает селективность, эффективность возбуждения и производительность разделения. Мы не стремились полностью охватить все исследованные к настоящему времени реакции, а лишь акцентировали внимание на тех, которые оказывают заметное влияние на процесс разделения изотопов.

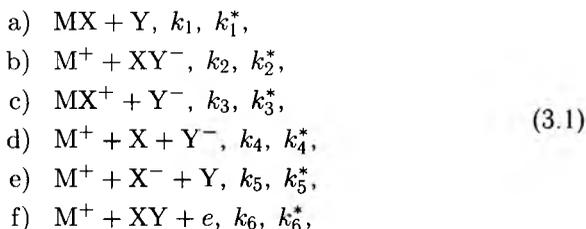
3.1. Общие представления о фотохимических реакциях

Экспериментальные результаты, представленные в монографиях [72, 116] и в работах, выполненных к настоящему времени и посвященных исследованию столкновений электронно-возбужденных атомов с молекулами и атомами, основываются на выводах, сформулированных еще в 1952 г. на основе результатов немногочисленных исследований [117]. Скорость протекания таких процессов зависит от разности энергий ΔE между начальным и конечным состояниями и имеет резко выраженный резонансный характер. Почти точному совпадению соответствуют весьма большие сечения ($\sim 10^{-13}$ см²). Умеренные сечения ($\sim 10^{-16}$ см²) получаются при разности энергий в несколько kT (k — постоянная Больцмана, T — температура газа), а для разностей энергии, превышающих несколько десятых эВ, сечения становятся значительно меньше.

Химические реакции электронно-возбужденных атомов с молекулами с образованием устойчивого комплекса играют большую роль в лазерном разделении изотопов. Они могут исключить из процесса

одну либо две ступени возбуждения атомов. Это позволяет существенно упростить и удешевить процесс разделения изотопов.

Когда атом M в основном или в возбужденном состоянии сталкивается с молекулой XY , ($M, M^* + XY \rightarrow M^+(XY)^-$), то возможны следующие каналы реакции, приведенные в порядке возрастания эндотермичности:



где M, M^* — атом в основном и электронно-возбужденном состоянии соответственно; XY — молекула; k_i, k_i^* ($i = 1-6$) — константы скоростей реакций в основном и возбужденном состоянии. Ионные каналы б)–ф) обычно сильно эндотермичны и открываются при больших энергиях возбуждения и для быстрых атомов. Кроме того, необходимо прикладывать электрические поля для экстракции ионов. Это создает ряд проблем, описанных в гл. 2. Значительно проще проводить процесс разделения в условиях газовой ячейки в газовом потоке атомов с буферным газом в присутствии газа-реагента (XY). В этом случае основным является канал а). При этом появляются новые трудности (описанные ниже) для реализации лазерного разделения изотопов.

Если скорость реакции (3.1) для возбужденных атомов больше, чем для невозбужденных (т. е. $k_1^* \gg k_1$), то устойчивые либо долгоживущие продукты реакции могут осаждаться на стенках реакционной камеры. В то же время непрореагировавшие атомы могут собираться в другом месте. Таким образом, если будет обеспечена селективность возбуждения, то можно осуществить разделение изотопов.

Основные требования к параметрам полезных реакций (3.1), применяемых для разделения изотопов, следующие:

1) скорость реакций для невозбужденных атомов (фоновая реакция) мала, т. е. выполняется условие $k_i \cdot n \ll 1/t$, где n — концентрация молекул XY в области столкновений, t — время пребывания атомов в области столкновений;

2) все возбужденные атомы должны вступить в химическую реакцию за время их жизни, т. е. $k_i^* \cdot n > 1/\tau$, где τ — время жизни возбужденного состояния;

3) продукты реакции MX должны хорошо аккомодироваться на стенках реакционной камеры; образующиеся радикалы Y должны быть мало реакционно-способными с атомами M .

Выбор молекул газа-реагента для конкретного атома, удовлетворяющий этим условиям и обеспечивающий необходимую селективность

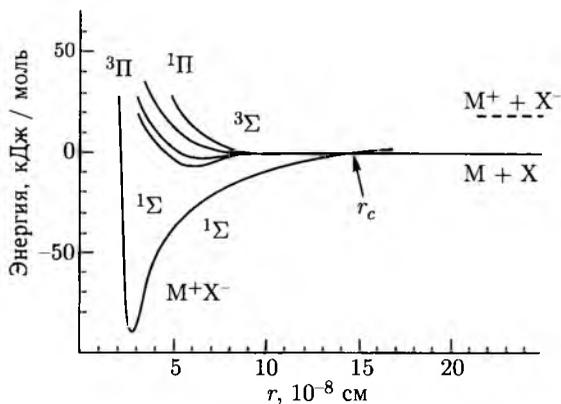


Рис. 3.1. Кривые потенциальной энергии для щелочно-галогидных молекул (показано для KBr), показывающих пересечение ионных и ковалентных состояний [118]

разделения, является трудной задачей, поскольку для сложных молекул в реакционной камере реализуется множество самых разнообразных вторичных физико-химических процессов, приводящих к потере селективности возбуждения и разделения, а также к потере продукта. Однако, как показывают эксперименты, для большинства атомов можно подобрать соответствующий газ-реагент, для которого обеспечивается необходимая селективность возбуждения. Как будет показано ниже, большинство фотохимических реакций имеет значения сечений $10\text{--}100 \text{ \AA}^2$, т. е. они значительно превосходят газокинетические. Такие большие скорости были объяснены в рамках «гарпунной модели» [118]. В основе этого механизма лежит представление о том, что при сближении атома и молекулы происходит пересечение ковалентного термина в точке r_c (рис. 3.1) (в общем случае поверхности потенциальной энергии). В точке пересечения возможен неадиабатический переход: атом М «забрасывает» свой валентный электрон (гарпун) на ближайший к нему атом молекулы и затем подтягивает его к себе силами кулоновского притяжения. Т. е. реакция (3.1) происходит через образование промежуточного комплекса $M^+(XY)^-$. Для больших значений r справедливо выражение:

$$r_c = e^2 / \Delta E, \quad (3.2)$$

где ΔE определяется разностью между потенциалом ионизации атома М и энергии срoдства молекулы XY к электрону.

$$E = I(M) - \Delta EA(XY). \quad (3.3)$$

Сечение реакции при этом определяется соотношением:

$$\sigma \approx \pi r_c^2. \quad (3.4)$$

Энергия сродства $EA(XY)$ для большинства молекул не превышает одного эВ. Электронное возбуждение атома существенно снижает потенциал ионизации $I(M)$, и, таким образом резко увеличивает r_c . Это приводит к большим значениям сечения реакции. Например, если $\Delta E = 3$ эВ, что типично для большинства столкновений, то $\sigma \approx 60 \text{ \AA}^2$, что согласуется с экспериментальными данными.

В других, более точных моделях [119, 120] процесс переноса электрона к молекулам включает большое число ковалентных и ионных электронно-колебательных потенциальных поверхностей. Каждая поверхность характеризуется колебательными квантовыми числами молекул XY и XY^- . Эти поверхности пересекаются, образуя решетку с большим числом узлов. В результате, в процессе столкновения $M + XY$ система движется по довольно сложной траектории, проходя большое число пересечений, пока не произойдет переход электрона на поверхность, соответствующую энергетически наиболее выгодной. При этом в зависимости от энергетики реакции продукты могут находиться в возбужденных электронных или колебательных состояниях. В этом случае сечение реакции может быть рассчитано по формуле [121]:

$$\sigma = 2\pi r_c^2 p(1 - p), \quad (3.5)$$

где p — вероятность неадиабатического перехода в точке пересечения, рассчитанная по формуле Ландау–Зинера. Определенные таким образом сечения хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Существует ряд других моделей [121], описывающих реакцию атомов с молекулами.

3.2. Общее представление об экспериментальных исследованиях фотохимических реакций атомов с молекулами

В данном параграфе рассматриваются фотохимические реакции электронно-возбужденных атомов с молекулами, приводящие к образованию долгоживущих продуктов. К настоящему времени выполнено большое количество экспериментальных работ, посвященных исследованию химических реакций возбужденных атомов. Возбуждение атомов осуществлялось за счет взаимодействия их с резонансным излучением импульсных перестраиваемых по частоте лазеров, либо отдельные электронно-возбужденные состояния образовывались за счет фотоллиза молекул излучением ламп-вспышек или мощного лазера, работающего в ультрафиолетовой области спектра. Во многих случаях использовалось возбуждение в плазме газового разряда. Измерение абсолютных значений константы скорости осуществлялось по регистрации временного спада люминесценции возбужденного состояния при различных давлениях газа-реагента. Более информативным является измерение временного поведения продуктов реакции с использованием

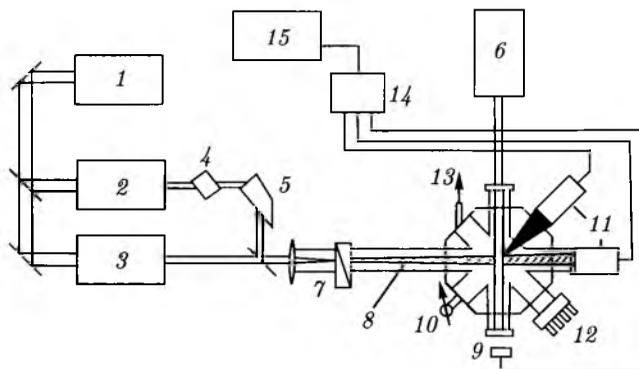


Рис. 3.2. Схема экспериментальной установки по исследованию реакции $O(^1D)$ с молекулой HD [122]. 1 — XeCl-лазер ($\lambda = 306$ нм); 2 — лазер на красителе А ($\lambda = 425$ нм); 3 — лазер на красителе В ($\lambda = 845$ нм); 4 — нелинейный кристалл ВВО; 5 — призма Пеллина-Брока; 6 — ArF-лазер ($\lambda = 193$ нм); 7 — смесь Кг/Ар; 8 — излучение ($\lambda = 121,6$ нм); 9 — фотодиод; 10 — датчик давления; 11 — фотоумножители; 12 — подача газов; 13 — откачка; 14 — боксаг интегратор; 15 — компьютер

перестраиваемого по частоте лазера, частота которого совпадает с линией поглощения исследуемых продуктов. Пример экспериментальной установки, на которой проводились измерения абсолютных значений констант скорости реакции $O(^1D)$ с молекулой HD [122] приведен на рис. 3.2. Под действием излучения эксимерного ArF-лазера (193 нм) молекула N_2O диссоциировала с образованием $O(^1D)$ атомов. Излучение в вакуумной ультрафиолетовой области спектра лаймановских линий H_α с $\lambda = 121,567$ нм и D_α с $\lambda = 121,343$ нм использовалось для возбуждения люминесценции. По регистрации этой люминесценции детектировались продукты реакций:



Эксперименты были проведены при комнатной температуре. Для реакции (3.6) получено значение константы скорости $1,3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, а для (3.7) — $1,0 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Интенсивно исследовались реакции атомов щелочных металлов в возбужденных электронных состояниях с молекулами водорода. Столкновения атомов в высоколежащих электронных состояниях с H_2 энергетически выгодны и приводят к химической реакции:



Реакция атомов Cs (8P, 9P) [123] приводит к образованию CsH преимущественно в первых $v = 0$ и 1 колебательных состояниях. В ре-

в результате реакций атомов калия в $5P$ -, $6S$ -, $6P$ -, $7S$ - и $7P$ -состояниях образуются молекулы KH ($v = 0-3$) и наблюдается сильная зависимость сечения реакции от спин-орбитальной симметрии возбужденных атомов [124]. Исследованы также реакции $\text{Na}(4P, 3P)$ и $\text{Rb}(5D, 7S)$ с H_2 [125, 126]. Общим для этих экспериментов является гарпунный механизм реакции, описанный выше, приводящий к большим значениям сечений $\approx 10^{-15} \text{ см}^2$. Наряду с химической реакцией эффективно протекает процесс тушения возбужденных атомов. В [125] найдено, что половина столкновений $\text{Na}(4P)$ с H_2 приводит к тушению, а другая половина к химическим реакциям.

Для разделения изотопов фотохимическим способом необходимо, чтобы за время жизни возбужденного атома произошла химическая реакция, т. е. $k_i^* n > 1/\tau$. Константа скорости k_i^* для атомов щелочных металлов составляет $\sim 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, время жизни возбужденных состояний в описанных выше экспериментах не превышает 100 нс. Максимальная концентрация газа-реагента составляет $\sim 10^{16} \text{ см}^3$, иначе, как будет показано в гл. 4, трудно осуществить процесс разделения изотопов. Таким образом, в этом случае химическая реакция будет неэффективной, так как вступить в нее успевают менее 10% возбужденных атомов. Поэтому необходимо осуществлять возбуждение в состоянии с большим временем жизни и производить поиск газа-реагента, для которого константа скорости превышает $10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. В условиях отсутствия метастабильных и долгоживущих состояний для атомов щелочных металлов единственным способом реализовывать перечисленные условия является возбуждение в долгоживущие ридберговские состояния.

В [127] проведено измерение констант скорости химической реакции атомов Rb , возбужденных в ридберговское $11P_{3/2}$ -состояние, имеющее время жизни 0,6 мкс, с молекулами диэтилового эфира $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ и метанола CH_3OH . Соответствующие константы скорости равны $k^* = 8,4 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и $k^* = 147 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Константа скорости фоновой реакции k более чем на 3 порядка меньше k^* . Измерения проводились по регистрации временного спада видимой люминесценции, возникающей после импульсного возбуждения Rb из основного состояния в ридберговское излучением на $\lambda = 311 \text{ нм}$ при различных концентрациях газа-реагента. Наиболее вероятной схемой протекания этой экзотермической химической реакции, что также регистрировалось по скорости уменьшения концентрации атомов Rb в области взаимодействия, является:



Следовательно, использование ридберговских состояний является вполне приемлемым для лазерного разделения изотопов фотохимическим методом. Для случая Rb вероятность вступления в реакции (3.9)

на порядок превышает вероятность спонтанного распада состояния $11P_{3/2}$ при концентрации газа-реагента $n_p = 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Реакции элементов второй группы исследовались с различными молекулами. Для H_2 проводились измерения с $\text{Mg}(3s\ 3p^1P_1)$ [128], $\text{Mg}(3s\ 4s^1S_0)$ [129], $\text{Hg}(6^3P_1)$ [130, 131], $\text{Zn}(4s\ 4p^1P_1)$ [132], $\text{Zn}(4s\ 4p^3P_1)$ [132]. Продуктами этих реакций являются МН и Н, причем МН образуется в возбужденных состояниях с большими значениями вращательного квантового числа, а сечения реакций превышают газокинетические. В фотохимических реакциях атомов $\text{Zn}(^1P_1)$ [132, 134–137] и $\text{Cd}(5^3P_j)$ [134, 138] с насыщенными углеводородами (алканами) образуются гидриды этих металлов в возбужденных вращательных состояниях и радикалы. Сечения реакций при этом превышают сечения с H_2 .

В работах [134, 138, 139, 140] исследовалась реакция $\text{Cd}(5^3P_j)$ с различными кислородосодержащими молекулами. В этом случае сечения реакций имеют порядок газокинетических. Реакция $\text{Cd}(5^3P_j)$ с H_2O дает продукты CdOH и Н [140]. Реакция же $\text{Mg}(3s\ 3p^1P_1)$ с CO_2 [141] приводит к преимущественному образованию MgO . Столкновения $\text{Zn}(4p^1P_1)$ с H_2O дают выход ZnH в возбужденном вращательном состоянии [142]. В работе [127] измерена константа скорости реакции $\text{Zn}(4p^3P_1^0)$ с молекулами диэтилового эфира $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ по скорости спада люминесценции в зависимости от концентрации газа-реагента. На рис. 3.3 приведен экспериментально регистрируемый сигнал люминесценции после импульсного возбуждения верхнего состояния резонансным излучением на длине волны $\lambda = 307 \text{ нм}$, имеющего длительность 10 нс. Продуктами этой реакции является ZnO и радикал, абсолютное значение константы скорости $k^* = 1,61 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Исследовались также реакции атомов $\text{Ca}(^1D_2, ^3P_j)$ [143, 144] и $\text{Ba}(6s\ 5d^3D_j)$ [145] с молекулами RX , где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$, и $n - \text{C}_3\text{H}_7$, а $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{F}$. Продуктами этих реакций являются MX и радикал R .

Реакции возбужденных атомов Al с молекулами H_2, CH_4 [146] ведут к образованию радикала AlH_2 и протекают с малой эффективностью. В тоже время, как показано в работе [147], для большинства элементов III группы, в частности Al , реакция с кислородосодержа-

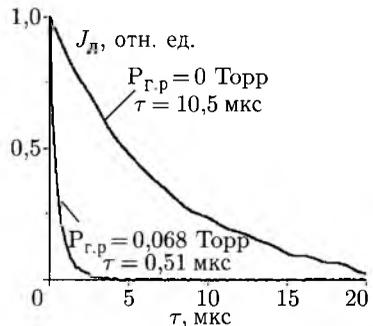


Рис. 3.3. Временной спад сигнала люминесценции $\text{Zn}(4p^3P_1)$ при различных давлениях газа-реагента $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ [127]. $T = 570 \text{ К}$

Таблица 3.1. Абсолютные значения сечения реакций возбужденных атомов с молекулами, 10^{-16} см²

Молекула	Атом			
	Ca(¹ D ₂)	Cd(³ P ₁)	Rb(5d)	Na(4p)
CH ₃ I	8,0 [143]	—	—	—
C ₂ H ₅ I	4,3 [143]	—	—	—
C ₃ H ₇ I	2,4 [143]	—	—	—
H ₂	—	12,3 [132]	10 [129]	9 [125]
CH ₃ CH ₂ CH ₃	—	6,6 [134]	—	—
(CH ₃) ₂ CHCH ₃	—	1,3 [134]	—	—

щими молекулами эффективно протекает уже и с невозбужденными атомами. Этот вывод справедлив для реакций многих невозбужденных атомов с большим числом молекул, даже если реакция проводится при комнатной температуре [148]. Поэтому такие реакции не пригодны для разделения изотопов.

Столкновения атомов четвертой группы, в частности, C(¹D) с H₂ [149], приводят к образованию CH с большим значением константы скорости, превышающей газокинетические. Реакции атомов Ge(4p²¹S₀) с молекулами CO₂ и SF₆ [150] приводят к образованию GeO и GeF соответственно. Табл. 3.1 содержит абсолютные значения сечений для некоторых реакций.

3.3. Измерение квантового выхода химических реакций лазерно-возбужденных атомов Zn(4p³P₁⁰) и Rb(11P_{3/2}) с молекулами в газовом потоке

Процессы неупругих столкновений электронно-возбужденных атомов с молекулами уже долгое время являются предметом исследований химической кинетики и физической химии [116]. Для высоколежащих энергетических состояний атомов они становятся выгодными для протекания химической реакции, наряду с тушением энергии возбуждения при столкновениях. Соотношение скоростей этих каналов и их абсолютные значения определяются рядом индивидуальных свойств молекул, таких как поляризуемость, величина межатомной энергии связи, спиновое состояние и орбитальная симметрия возбужденных атомов и т. д. Фотохимические реакции, протекающие с величинами сечений, превосходящих газокинетические, представляют практический интерес для разделения изотопов. Например, получены высокообогащенные изотопы ртути в весовых количествах [151].

Большинство экспериментальных работ по исследованию столкновений выполнено путем измерения интегральной флуоресценции атомов в присутствии и отсутствии постороннего газа [116]. Далее на

основе формулы Штерна–Фольмера вычисляется значение константы скорости. Этот метод определяет только суммарное значение константы скорости тушения возбуждения, обусловленное различными процессами (химические реакции, столкновительное тушение и др.).

В гл. 4 описана экспериментальная реализация лазерного разделения изотопов атомов цинка и рубидия фотохимическим способом, впервые сообщенным в работе [127]. В данном параграфе приведены результаты измерений абсолютных значений констант скоростей реакций возбужденных атомов этих элементов с некоторыми молекулами, применяемых для разделения изотопов в весовых количествах, представленных в [152]. Также представлено описание методики и результаты измерений величин скоростей фотохимических реакций в газовом потоке, протекающих при возбуждении долгоживущих состояний атомов цинка и рубидия импульсным резонансным излучением перестраиваемого по частоте лазера. Интерес представляют результаты измерений лишь для реакций, имеющих величины констант скоростей, значительно превышающие (более 3 порядков) фоновые (с атомами в основном состоянии). В отличие от ранее используемых методик регистрируется уход атомов в стабильные соединения, поскольку возбужденные продукты фотохимической реакции могут эффективно распадаться за короткое время.

Возбуждение электронных состояний атомов цинка и рубидия осуществлялось в результате резонансного поглощения излучения от импульсного лазерного источника, описанного в разд. 2.4 и [50]. В качестве задающего генератора лазерной системы использовался одночастотный непрерывный перестраиваемый по частоте лазер на красителе, накачиваемый излучением Ag^+ -лазера. Узкополосное излучение с шириной линии менее 5 МГц усиливалось далее в трехкаскадной системе усилителей, накачиваемых излучением импульсного лазера на прах меди. Усиленное таким образом излучение удваивалось в нелинейном кристалле ВВО. Длительность импульса выходного ультрафиолетового лазерного излучения составляла 10 нс, ширина линии $\Delta\nu \approx 40$ МГц, частота повторения $f = 12$ кГц и средняя мощность до 2 Вт.

Частота лазерного излучения настраивалась на центр интеркомбинационного перехода атома цинка $4s^2 1S_0 \rightarrow 4p^3 P_1^0$ ($\lambda = 307,5$ нм) (см. разд. 4.6). Суммарный контур является смесью поглощения изотопов (^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{68}Zn), поскольку изотопические сдвиги (≈ 660 МГц) меньше, чем доплеровская ширина перехода ($\approx 1,5$ ГГц) при рабочей температуре. Для атомов рубидия возбуждение в ридберговское $11P_{3/2}$ -состояние осуществлялось из основного $5S_{1/2}$ резонансным излучением на длине волны $\lambda = 311$ нм. Рубидий состоит из нечетных изотопов ^{85}Rb , ^{87}Rb . Спектр поглощения монохроматического излучения представляет собой 4 пика, принадлежащие компонентам сверхтонкой структуры. Частота излучения настраивалась на центр

доплеровско-уширенной компоненты сверхтонкой структуры ($F = 2 \rightarrow F' = 1, 2, 3$) изотопа ^{85}Rb . Длина волны излучения контролировалась во время измерений с помощью измерителя длины волны с точностью $2 \cdot 10^{-4}$ нм.

Эксперименты были проведены на установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 3.4. Возбуждение атомов цинка и рубидия и их реакции с газом-реагентом проводились в камере взаимодействия. Камера взаимодействия представляла собой цилиндр из кварца диаметром 3 см и длиной 60 см, а для атомов рубидия из стекла диаметром 2 см и длиной 80 см. Исследуемые атомы поступали с потоком аргона в область взаимодействия из отдельного резервуара, нагреваемого внешней печью. В экспериментах использовались цинк и рубидий с остаточными примесями других элементов менее $10^{-4}\%$ и аргон высокой частоты с примесями менее $2 \cdot 10^{-3}\%$ (основная примесь N_2 ($10^{-3}\%$)). Выбором температуры стенок резервуара можно было регулировать величину концентрации атомов в области взаимодействия. Посредством вакуумного натекавателя, изготовленного из нержавеющей стали, осуществлялась подача газа-реагента в камеру взаимодействия. Откачка газовой смеси со скоростью $G = 0,5$ л/с производилась форвакуумным насосом, а давление присутствующих газов в камере взаимодействия измерялось с помощью манометра Маклеода. Величина давления атомов аргона в камере взаимодействия устанавливалась на уровне 1–5 Торр. Перед измерениями производилось тщательное обезгаживание внутренних стенок камеры при ее откачке магниторазрядным насосом с нагревом стенок до температуры выше рабочей, которая для цинка составляла 270°C , а для атомов рубидия 120°C . Лазерное излучение с диаметром пучка $d = 1$ см распространялось по оси камеры взаимодействия.

Вероятность электронного возбуждения атома за время одного лазерного импульса определяется выражением:

$$W = \sigma_0 \Phi \beta / S_L, \quad (3.10)$$

где σ_0 — сечение поглощения атомами излучения в центре доплеровского контура поглощения; Φ — число фотонов в импульсе; S_L — площадь поперечного сечения лазерного излучения; β — доля атомов, взаимодействующих с монохроматическим лазерным излучением. Величину β с хорошей точностью можно определить, как отношение ширины линии лазерного излучения к доплеровской ширине перехода, поскольку, как это показано в [153], однородная ширина перехода почти на порядок меньше ширины линии лазерного излучения. Расчет по формуле (3.10) дает значение $W \approx 2,5 \cdot 10^{-2}$ при экспериментальных условиях возбуждения атомов цинка $\Phi \approx 1,3 \cdot 10^{14}$ фотонов, $S_L = 0,8$ см², $\sigma_0 \approx 8 \cdot 10^{-15}$ см², $\beta \approx 2 \cdot 10^{-2}$. Для атомов рубидия $W \approx 10^{-3}$ на переходе $5S_{1/2} - 11P_{3/2}$ $\lambda = 311$ нм при $\sigma_0 \approx 5 \cdot 10^{-16}$ см², $S_L = 0,8$ см², $\Phi \approx$

$\approx 0,8 \cdot 10^{14}$, $\beta \approx 2 \cdot 10^{-2}$. Поглощенная мощность при настройке частоты излучения на центр доплеровского контура составляет менее 10% от входной. Следовательно, среду следует считать оптически тонкой. Рабочая концентрация атомов в области взаимодействия составляла величину 10^{12} – 10^{13} см $^{-3}$, которая на 3 порядка меньше рабочей концентрации молекул реагента. В этих условиях убыль молекул реагента вдоль потока пренебрежимо мала.

Скорость прокачки G рабочих атомов в потоке инертного газа в присутствии молекул реагента определялась посредством измерения скоростей падения давления в калибровочном объеме (метод постоянного объема). Используя эту величину, можно определить среднюю скорость движения частицы в потоке из формулы $v = G/S_0$, где S_0 — площадь поперечного сечения камеры взаимодействия. Если длина области взаимодействия лазерного излучения в потоке с атомами составляет величину L , то время движения атомов через камеру взаимодействия равно:

$$T = \frac{L}{v} = \frac{LS_0}{G}. \quad (3.11)$$

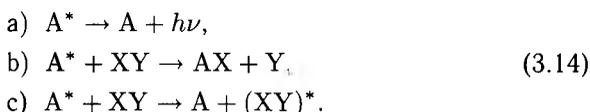
Время пребывания атома в освещенной области уменьшается до значения:

$$T_L = \frac{LS_L}{G}. \quad (3.12)$$

Соответственно число лазерных импульсов, воздействующих на атом равно:

$$M = fT_L = \frac{fLS_L}{G}. \quad (3.13)$$

После импульсного лазерного возбуждения электронных состояний атомов А они девозбуждаются в основном в результате трех процессов:



Реакция (3.14а) представляет собой спонтанный распад возбужденного состояния со временем τ_0 . Реакция (3.14б) описывает столкновение атомов A^* с молекулами газа-реагента XY , приводящие к химической реакции со скоростью k_1 (химическое тушение). Соответственно реакция (3.14с) — передачу энергии возбуждения во внутренние и поступательные степени свободы постороннего газа со скоростью k_2 (физическое тушение). Здесь не учитываются другие процессы, например, связанные с тушением возбужденных атомов на стенках камеры взаимодействия, а также перепоглощение излучения атомами. Это связано с тем, что поперечный размер пучка лазерного излучения в два-три раза меньше, чем диаметр камеры взаимодействия. При этом прежде, чем достичь стенок, возбужденные атомы испытывают боль-

шое количество столкновений, приводящих к релаксации возбуждения либо химической реакции. Концентрация и сечения поглощения на используемых в работе оптических переходах малы ($\approx 10^{-14}$ – 10^{-15} см²), поэтому влияние перепоглощения излучения атомами можно не учитывать.

В результате протекания процессов (3.14) концентрация возбужденных атомов $N^*(t)$ в некотором объеме потока и соответственно интенсивность спонтанной эмиссии I_s после импульса возбуждения убывают со временем по закону:

$$N^*(t) = WN \exp \left\{ - \left[\frac{1}{\tau_0} + (k_1 + k_2) n \right] t \right\}, \quad I_s = CN^*(t), \quad (3.15)$$

где N — концентрация атомов в некоторой области реакции; n — концентрация газа-реагента; C — константа, зависящая только от геометрии эксперимента. Измерения зависимости сигнала люминесценции от времени при различных давлениях газа реагента и в отсутствие его определяют значения τ_0 и $(k_1 + k_2)$ из формулы (3.15). Измерение временного поведения сигнала люминесценции производилось с помощью ФЭУ в поперечном направлении к потоку (рис. 3.4) с временным разрешением ≈ 4 нс. Для атома цинка измерения люминесценции производились на той же длине волны, что и возбуждение. Измерение временного спада сигнала люминесценции атомов рубидия осуществлялось в диапазоне спектра 400–800 нм, возникающем за счет каскадной люминесценции из возбужденного $11P_{3/2}$ состояния. Сигнал с ФЭУ поступал на вохсаг-интегратор, с выхода которого регистрировался через АЦП компьютером.

Данная методика позволяет определить только суммарное значение $(k_1 + k_2)$ химического и физического тушения возбужденных атомов с молекулами газа-реагента. Поэтому для определения абсолютных

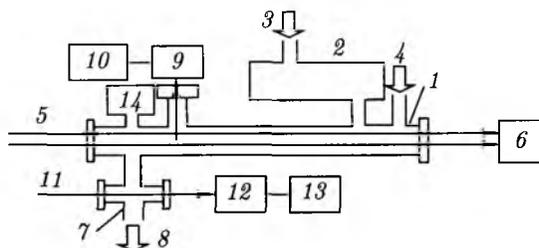


Рис. 3.4. Экспериментальная установка для исследования реакций атомов с молекулами. 1 — камера взаимодействия; 2 — резервуар с атомами металла; 3 — подача буферного газа; 4 — подача газа-реагента; 5 — резонансное лазерное излучение; 6 — измеритель мощности лазерного излучения; 7 — коллекторная камера; 8 — откачка газовой смеси; 9 — фотоэлектронный умножитель; 10 — система регистрации импульсного сигнала; 11 — зондирующее лазерное излучение; 12 — фотодиод; 13 — осциллограф; 14 — измеритель давления

значений либо их соотношения в работе применялся другой способ, который заключается в регистрации концентрации атомов в коллекторной камере, куда поступает поток после взаимодействия с лазерным излучением (рис. 3.4). Определение величины концентрации атомов осуществлялось с использованием закона Ламберта Бера:

$$S = S_0 \exp(-\sigma_0 Nl), \quad (3.16)$$

где S — сигнал, пропорциональный интенсивности пробного излучения, прошедшего через исследуемую область длиной l , частота которого настроена на центр линии исследуемого перехода; S_0 — то же, но частота отстроена от линии поглощения. Величина сечения поглощения в центре линии σ_0 рассчитывается из известных спектроскопических параметров атомов и условий эксперимента. Для цинка регистрация концентрации осуществлялась с помощью резонансного поглощения того же излучения, что и для возбуждения атомов в камере взаимодействия, но с такой средней мощностью, при которой выжиганием в измерительной камере можно было пренебречь. Для регистрации концентрации атомов Rb использовалось непрерывное излучение полупроводникового лазера мощностью менее 0,5 мВт ($\Delta\nu = 80$ МГц, $\lambda = 780$ нм), частота которого настраивалась на оптический переход $5S_{1/2}-5P_{3/2}$ (D_2 линия). Частота излучения медленно сканировалась. В результате регистрировался разрешенный по компонентам сверхтонкой структуры спектр поглощения.

Вводится безразмерная величина δ -степень выжигания атомов, которая определяется как отношение изменения величины концентрации атомов ΔN в конце потока за счет химической реакции к концентрации N_0 при отсутствии в области взаимодействия лазерного излучения. Значение δ может быть определено с использованием (3.16) из формулы:

$$\delta = \frac{\Delta N}{N_0} = \frac{\ln(S_1/S_2)}{\ln(S_1/S_0)}, \quad (3.17)$$

где S_1 и S_2 — экспериментально измеряемые сигналы, пропорциональные интенсивностям пробного резонансного излучения, прошедшего через исследуемую область в коллекторной камере в отсутствие и в присутствии возбуждающего атомы излучения. Заметим, что использование (3.17) для определения δ исключает определение расчетного значения сечения σ_0 и длины поглощения l . Это увеличивает точность определения степени выжигания δ .

Скорость изменения концентрации атомов в камере взаимодействия за послеимпульсный период в результате химической реакции (3.14) определяется выражением:

$$\frac{dN}{dt} = -N^*(t) k_1 n. \quad (3.18)$$

Отсюда можно получить величину уменьшения концентрации атомов в потоке ΔN_i в некотором объеме области взаимодействия атомов с излучением после одного импульса возбуждения:

$$\Delta N_i = -W\theta N_i, \quad (3.19)$$

где N_i — предимпульсная концентрация атомов в этом объеме, а

$$\theta = \frac{k_1 n\tau_0}{1 + (k_1 + k_2) n\tau_0} \quad (3.20)$$

представляет собой эффективность (квантовый выход) образования химически устойчивого продукта за счет процесса (3.14b). Она определяется как отношение скорости химического тушения электронно-возбужденного атома к сумме всех скоростей тушения (3.14). Эта величина может принимать значения: $0 \leq \theta \leq 1$. Единица означает, что химическое тушение является единственным каналом, а ноль — полное отсутствие химического канала в процессе девозбуждения.

Для определения интегральной величины ΔN в конце области взаимодействия необходимо решение уравнения переноса и кинетических уравнений численным интегрированием нескольких тысяч импульсов в разных точках области взаимодействия. Это требует учета ряда экспериментальных параметров, многие из которых определены приближенно. На основе полученных экспериментальных результатов определяются величины констант скоростей и их соотношений с помощью следующей модели. В формуле (3.19) величина $W \times \theta$ означает вероятность образования устойчивого соединения за счет протекания фотохимической реакции отдельного выбранного атома в потоке за межимпульсный интервал. Отдельные атомы цинка и рубидия, согласно формуле (3.11), находятся в области взаимодействия со светом в течение среднего времени соответственно $T \approx 0,9$ с и $T \approx 0,48$ с. В течение этого времени через область взаимодействия проходит $\approx 1,1 \times 10^4$ и $5,8 \cdot 10^3$ лазерных импульсов. Учитывая относительную долю объема потока, занятого лазерным излучением, среднее число импульсов лазерного излучения, взаимодействующих с отдельными атомами цинка и рубидия, согласно формуле (3.13), составляет $M \approx 1,1 \cdot 10^3$ и $M \approx 1,6 \cdot 10^3$ соответственно. Путем суммирования ΔN_i , определяемой по формуле (3.19), за M лазерных импульсов находится выражение для δ :

$$\delta = 1 - (1 - \theta W)^M. \quad (3.21)$$

Как следует из определения δ (3.17), она характеризует долю атомов, убывающих за счет химической реакции (3.14b). Убывающие атомы превращаются (выжигаются) в другие химически устойчивые соединения, которые осаждаются на стенках камеры взаимодействия либо распространяются вместе с потоком. Диапазон изменения δ варьируется от нуля (химической реакции нет) до единицы, что означает

полное выжигание атомов в потоке. Расчетная зависимость функции δ от параметра $W \cdot \theta$ приведена на рис. 3.5. Степень выжигания δ существенно образом зависит от величины плотности мощности лазерного излучения. В случае малой вероятности θ при значительном увеличении мощности лазерного излучения можно достичь практически полного выжигания всех возбуждаемых атомов за счет их многократного возбуждения. Для малых величин W можно ослабить скорость потока и тем самым увеличить величину M . При этом степень выжигания δ существенно увеличивается, что также регистрируется экспериментально. Однако в основном измерении проводились при фиксированных величинах мощности лазерного излучения. В этом случае информация об абсолютных значениях констант скоростей процессов (3.14b), (3.14c) либо их соотношений получается из измерений δ при разных давлениях реагента.

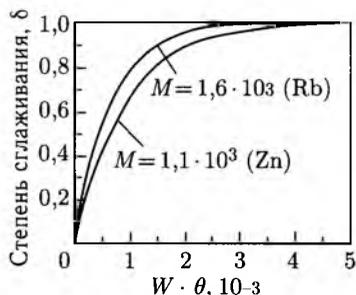


Рис. 3.5. Зависимость степени выжигания δ от параметра $W \cdot \theta$

На рис. 3.6 приведены экспериментальные зависимости от времени интенсивности люминесценции атомов цинка из $4p^3P_1$ и рубидия из $11P_{3/2}$ состояний от давления диэтилового эфира $(C_2H_5)_2O$ в камере взаимодействия. Временное поведение сигнала люминесценции хорошо аппроксимируется согласно формуле (3.15) экспоненциальной зависимостью и скорость спада линейно зависит от давления газа-реагента. Из обработки зависимостей этих измерений были определены значения $k = (k_1 + k_2)$, результаты которых приведены в табл. 3.2. Сечения

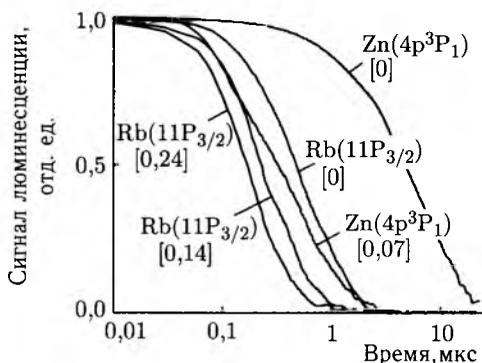


Рис. 3.6. Зависимость интенсивности люминесценции от послеимпульсного времени возбуждения атомов при различных давлениях диэтилового эфира в камере взаимодействия ($P_{Ar} = 1$ торр). В квадратных скобках приведены давление газа-реагента в торрах

Таблица 3.2. Константы скорости и сечения столкновений возбужденных атомов с молекулами. Точность 30%

Столкновение	Константа скорости, $k, 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$	Сечение, $\sigma, 10^{-14} \text{ см}^2$
$\text{Zn}(4p^3P_1) + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	16,1	2,8
$\text{Rb}(11P_{3/2}) + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	8,4	2,1
$\text{Rb}(11P_{3/2}) + \text{CH}_3\text{OH}$	14,7	2,7

столкновений вычислены по формуле: $\sigma = k/\bar{v}$, где $\bar{v} = \sqrt{\bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2}$ — среднее значение относительной скорости частиц в газе. Результаты этих измерений дают значения суммарной величины константы скорости, обусловленные процессами химического и физического тушения, а также сечения столкновений.

Для определения вклада химического канала реакции проводятся измерения степени выжигания δ . Далее из формул (3.20), (3.21) находят значения k_1 и k_2 . Для этого необходимо определить τ_0 — время распада возбужденного атома в отсутствие газа-реагента в камере взаимодействия. Измерением зависимости временного спада интенсивности люминесценции от атомов цинка из $4p^3P_1$ в присутствии аргона ($P \approx 1$ Торр) получено значение времени жизни 10,5 мкс (рис. 3.6), которое слабо зависело от давления в пределах 0,5–4 Торр. Время жизни состояния $\text{Zn}(4p^3P_1)$ измерялось различными методами. Основная трудность точного определения — это большая его величина, вследствие чего за время жизни возбужденный атом может пролетать расстояния, большие, чем поперечный размер ячейки. В работе [154] методом двойного резонанса получено значение 20 мкс. В последующих работах определенное значение колебалось в диапазоне 20–43 мкс. В работе [152] контрольные измерения τ_0 с использованием отдельной ячейки были проведены при различных давлениях буферного газа аргона. Измерения показали, что полученная величина времени жизни в отсутствие аргона очень сильно зависит от вакуумных условий эксперимента. Например, при тщательном обезгаживании измерительной ячейки в условиях хорошего вакуума (лучше 10^{-6} Торр) время жизни составило 41 мкс. Напротив, при форвакуумной откачке эта же величина уменьшается до 2,3 мкс. Сечение перемешивания компонент тонкой структуры 3P_j атома цинка аргоном мало ($7,7 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$) и поэтому соседние подуровни не заселяются в процессе столкновений, а следовательно, этот процесс мало влияет на абсолютное значение времени жизни $4p^3P_1$ состояния. Подобного поведения величины τ_0 заключается в том, что происходит проникновение из форвакуумной системы откачки небольшого количества примеси в область взаимодействия против потока атомов аргона, это приводит к тушению возбужденных состояний в результате процессов (3.14), что подтверждается небольшим

подъемом величины τ_0 при увеличении давления аргона. Поскольку эксперименты по исследованию фотохимических реакций проводились именно в этих экспериментальных условиях, то для атома цинка было принято значение $\tau_0 = 10,5$ мкс. Подобная ситуация реализуется и при определении времени жизни $11P_{3/2}$ состояния рубидия. Экспериментальное значение $1,44$ мкс, полученное в работе [155], более чем в два раза превосходит результат измерений из работы [154] $\tau_0 = 0,63$ мкс в потоке с аргоном при давлении 5 Торр. Для ридберговских $11P_{3/2}$ состояний рубидия также могут быть существенны столкновительные процессы снятия возбуждения, сечения которых превосходят 10^{-15} см².

Для атомов Rb($11P_{3/2}$) в смеси с молекулами $(C_2H_5)_2O$ измеренная степень выжигания составила $\delta \approx 0,5$ при давлении газа реагента ≈ 1 Торр. Из графика рис. 3.5 и расчетной величины W следует, что $\theta \approx 0,44$. На основе данных табл. 3.2 при экспериментальных параметрах $(k_1 + k_2)n\tau_0 \gg 1$, поэтому согласно (3.20), $\theta \approx k_1/(k_1 + k_2)$. Отсюда находим значения k_1/k_2 и k_1 , которые приведены в табл. 3.3. Для реакции атомов Rb($11P_{3/2}$) с молекулами CH_3OH экспериментально определенная степень выжигания составила $\delta \approx 0,8$ при $P_g = 1$ Торр. В этом случае $\theta \approx 1$, далее из (3.20) получаем $k_1 \gg k_2$, т. е. рассматриваемая реакция протекает преимущественно по химическому каналу.

Столкновения атомов Zn($4p^3P_1$) с молекулами $(C_2H_5)_2O$ приводят к практически полному выжиганию атомов $\delta \approx 0,99$ при давлении газа реагента 1 Торр. В этом случае, как и для атомов рубидия, $(k_1 + k_2)n\tau_0 \gg 1$ и $\theta \approx k_1/(k_1 + k_2)$. Из графика рис. 3.5 находится $\theta \approx 0,2$, и соответственно k_1 и k_1/k_2 .

На рис. 3.7 приведены результаты измерений степени выжигания δ атомов Zn($4p^3P_1$) другими молекулами для различных давлений. Аппроксимация поведения представленных данных согласно формуле

Таблица 3.3. Результаты экспериментов по выжиганию атомов Rb($11P_{3/2}$) и Zn($4p^3P_1$) молекулами

Collision	$\delta (P_g = 1 \text{ Торр})$	$\theta (P_g = 1 \text{ Торр})$	k_1/k_2	$k_1, 10^{-11}$ см ³ /с	$\sigma_1, 10^{-16}$ см ²
Rb($11P_{3/2}$) + $(C_2H_5)_2O$	0,5	0,44	0,8	40	100
Rb($11P_{3/2}$) + CH_3OH	0,8	1	> 10	150	300
Zn($4p^3P_1$) + $(C_2H_5)_2O$	0,99	0,2	0,25	30	50
Zn($4p^3P_1$) + H_2	0,1	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	0,1	$4 \cdot 10^{-2}$
Zn($4p^3P_1$) + N_2O	0,17	$6 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Zn($4p^3P_1$) + C_2H_5OH	0,86	$9 \cdot 10^{-2}$	0,1	0,1	0,16
Zn($4p^3P_1$) + SF_6	0,82	0,17	0,2	$5 \cdot 10^{-2}$	0,1
Zn($4p^3P_1$) + $C_3H_{12}O$	0,7	0,057	$6 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	0,14

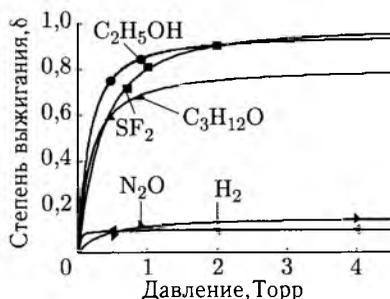


Рис. 3.7. Экспериментальные зависимости степени выжигания δ для $Zn(4p^3P_1)$ от давления газа-реагента для различных молекул. Сплошные кривые — аппроксимация экспериментальных данных по методу наименьших квадратов

(3.21) по методу наименьших квадратов (рис. 3.7) позволяет определить значения k_1 и k_2 , которые представлены в табл. 3.3. Суммарная величина сечения тушения состояния $Zn(4p^3P_1)$ молекулами H_2 оказалось равной 10^{-15} см². В результате столкновений атомов цинка в $4p^3P_1$ состоянии с молекулами H_2 образуются молекула ZnH в возбужденных колебательно-вращательных состояниях и радикал H [128]. Молекула ZnH при этом распадается за несколько миллисекунд, поэтому в течение времени дрейфа (~ 1 с) вдоль потока продукты столкновений (3.14) успевают диссоциировать. Следовательно, мы регистрируем малое значение отношения констант скоростей химического и физического тушения возбужденных атомов. Подобная ситуация вероятно реализуется и для молекул N_2O , для которых экспериментальные данные столкновительного тушения атомов $Zn(4p^3P_1)$ в литературе отсутствуют. Для молекул C_2H_5OH , SF_6 и $C_3H_{12}O$ реализуются более высокие значения констант скоростей фотохимических реакций.

Точность результатов, представленных в табл. 3.6 определяется в основном точностью определения величины вероятности возбуждения атома за один импульс W . В данной работе она рассчитывалась. Однако она может зависеть от многих экспериментальных параметров (влияние внешних полей на энергетический уровень, распределение интенсивности лазерного излучения в камере взаимодействия и др.). Для определения абсолютной точности измерения необходимо экспериментальное определение W . Тем не менее, сравнительные значения величин скоростей фотохимических реакций позволяют выбрать наиболее предпочтительные молекулы для реализации эффективных фотохимических реакций.

Величина вероятности образования химически устойчивого продукта реакции может быть определена также из результатов измерений зависимости степени выжигания δ от средней входной мощности резонансного излучения. Это иллюстрируется рис. 3.8 для реакции атомов

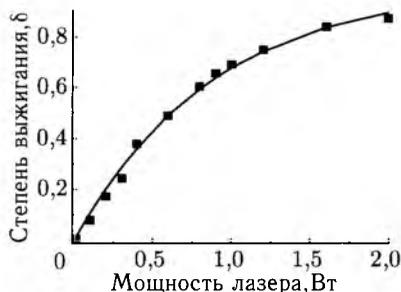


Рис. 3.8. Зависимость степени выжигания δ от средней входной мощности резонансного излучения для реакции атомов рубидия с молекулами диэтилового эфира при $P_g = 0,3$ Торр, $P_{Ar} = 1$ Торр. Сплошная кривая — аппроксимация экспериментальных данных методом наименьших квадратов по формуле (12)

рубидия с молекулами $(C_2H_5)_2O$ при $P_g = 0,3$ Торр, $P_{Ar} = 1$ Торр. Аппроксимация экспериментальных данных методом наименьших квадратов по формуле (3.21) (сплошная кривая) позволила определить величину $\theta \approx 0,446$, которая хорошо согласуется со значением $\theta \approx 0,44$, приведенным ранее.

Таким образом, исследование столкновений возбужденных атомов с молекулами в потоке с буферным газом позволяет определять скорости фотохимических реакции, позволяющие осуществлять их выбор для эффективного лазерного разделения изотопов.

3.4. Тушение атомов $Pb(6p^2 \ ^1D_2)$ в столкновениях с молекулами

В работе [156] экспериментально исследовались столкновения метастабильных атомов свинца в состоянии $6p^2 \ (^1D_2)$ с различными молекулами. Использование методики измерения в газовом потоке, описанной в разд. 3.3, позволило разделить каналы физического и химического тушения и измерить константы этих процессов тушения. Интерес к химическим реакциям с образованием стабильных продуктов реакции обусловлен, в частности, их использованием для лазерного разделения изотопов фотохимическим способом. Изотопы ^{206}Pb с содержанием 95 % являются перспективным материалом в качестве хладагента, а изотопы ^{208}Pb в качестве материала мишени иblankета в реакторах на быстрых нейтронах [157].

Методику измерений иллюстрирует схема эксперимента (рис. 3.9) и схема рабочих уровней атомов свинца (рис. 3.10). Эксперименты проводились с потоком атомов свинца с буферным газом аргоном, который распространялся через кварцевую цилиндрическую трубку диаметром 2,9 см. Атомы свинца поступали в область потока из нагреваемого резервуара. Поверхность кварцевой трубки нагревалась внешней печью

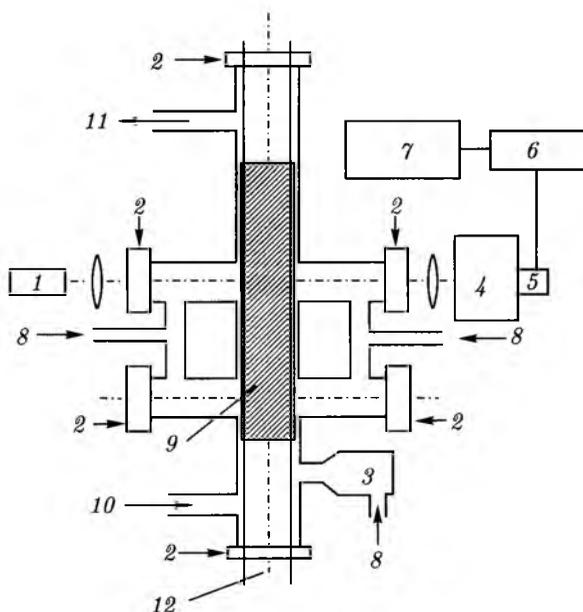


Рис. 3.9. Схема экспериментальной установки: 1 — лампа с полым катодом; 2 — кварцевые окна; 3 — контейнер со свинцом; 4 — монохроматор; 5 — фотоэлектронный умножитель; 6 — box-car интегратор; 7 — компьютер; 8 — подача Ar; 9 — область разряда; 10 — подача газа-реагента; 11 — откачка; 12 — излучение Рb-лазера

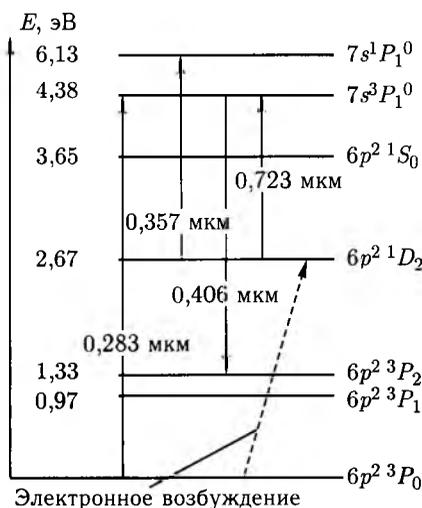


Рис. 3.10. Схема рабочих уровней атома свинца

для предотвращения осаждения атомов свинца на ее стенках. В поток также вводились различные газы-реагенты через натекаТЕЛЬ. Откачка смеси производилась форвакуумным насосом после тщательного обезгаживания трубки в условиях вакуума не ниже 10^{-5} Торр. Давление газов измерялось с помощью масляного манометра. Атомы свинца возбуждались в метастабильное состояние $6p^2 \ ^1D_2$ электронным ударом в газовом тлеющем разряде смеси газов.

Концентрация атомов свинца в основном и возбужденных состояниях в газовом потоке определялась методом поглощения излучения от лампы полого катода, работающей на изотопе ^{208}Pb , с использованием закона Ламберта Бера (3.16). Измерения проводились в поперечном направлении к потоку с длиной пути поглощения $l = 2,9$ см через оптические окна из кварца. Регистрация атомов в основном состоянии осуществлялась на резонансном переходе $6p^2 \ ^3P_0 \rightarrow 7s^3P_1^0$ ($\lambda = 0,283$ мкм), а в метастабильном $6p^2 \ ^1D_2$ на переходе $6p^2 \ ^1D_2 - 7s^1P_1^0$ ($\lambda = 0,357$ мкм). Расчетные значения сечений поглощения получены из величин сил осцилляторов [158] и составляют соответственно $\sigma_0 = 3,2 \cdot 10^{-12}$ см² и $1,41 \cdot 10^{-11}$ см² для этих переходов. Измерения проводились в двух областях потока (рис. 3.9) с измеренным временем движения атомов между этими областями ($t = 0,1$ с). Излучение проходило через монохроматор и регистрировалось ФЭУ и осциллографом. Монохроматор служил для выделения нужной линии излучения от лампы полого катода. Температура в области регистрации составляла при этом 930 К, а источника пучка 880 К, давление газа аргона 4 Торр. Для предотвращения осаждения атомов свинца и ограничения длины поглощения диаметром трубки на оптические окна ячейки осуществлялась дополнительная подача аргона в эти области.

На первом этапе работы проводились измерения констант скоростей химической реакции атомов свинца в основном состоянии с различными молекулами. При движении атомов в газовом потоке за время t при протекании химической реакции с молекулами газа-реагента с концентрацией n и величиной константы скорости k_0 концентрация атомов уменьшается до величины:

$$N(t) = N_0 \exp(-k_0 nt), \quad (3.22)$$

где N_0 — концентрация атомов в начале потока. В области потока атомов в поперечном направлении от лампы с полым катодом регистрировались три сигнала интенсивности оптического излучения на резонансной линии $6p^2 \ ^3P_0 \rightarrow 7s^3P_1^0$ ($\lambda = 283$ нм) атома свинца (рис. 3.10). Это S_0 — сигнал в отсутствие атомов свинца в области взаимодействия, S_1 — тот же сигнал в присутствии атомов свинца, S_2 — сигнал в присутствии газа-реагента. На основе этих измерений и определения времени пролета атомов свинца через область взаимодействия, зная

концентрацию газов-реагентов, можно определить абсолютное значение констант скоростей k_0 исследуемых реакций по формуле:

$$k_0 = \frac{1}{nt} \ln \left(\frac{a}{b} \right), \quad \text{где } a = \ln \left(\frac{S_1}{S_0} \right), \quad b = \ln \left(\frac{S_2}{S_0} \right). \quad (3.23)$$

Данная методика позволила исключить из расчета величины сечений поглощения на переходе $6p^2 \ ^3P_0 - 7s^3 P_1$, что увеличивает точность определения k_0 .

Измерение скорости релаксации метастабильного состояния $Pb(6p^2 \ ^1D_2)$ при столкновениях с молекулами проводилось в послесвечении импульсного разряда (частота повторения 100 Гц, длительность импульса тока по полувысоте 4 мкс). После окончания импульса возбуждения концентрация возбужденных атомов $N^*(t)$ уменьшается во времени t по закону по аналогии с (3.15):

$$N^*(t) = N_0^* \exp \left(-t(k_1 + k_2)n + \frac{1}{\tau} \right), \quad (3.24)$$

где N_0^* — начальная концентрация возбужденных атомов; k_1 и k_2 — константы скорости химического и физического тушения соответственно; τ — время жизни метастабильных атомов в отсутствие газа-реагента. За процесс, ведущий к образованию стабильных химических соединений, осаждающихся на стенках реакционной камеры (химическое тушение), ответственна величина k_1 . За процесс потери энергии возбуждения при столкновениях возбужденных атомов с молекулами газа-реагента (физическое тушение) отвечает величина k_2 .

Для измерения относительной величины $N^*(t)$ поток освещался в продольном направлении излучением импульсного лазера на парах свинца, работающего на длине волны 0,723 мкм с длительностью импульса генерации ~ 10 нс и энергией 10 мкДж. Излучение лазера переводит часть атомов с уровня $6p^2 \ ^1D_2$ на $7s^3 P_0$. Импульсы излучения лазера можно было сдвигать относительно импульсов возбуждения газового разряда в пределах 0–10 мс. После возбуждения лазером состояние $7s^3 P_0$ быстро, по сравнению со временами релаксации метастабильных атомов, за время 10 нс распадается на ряд низколежащих уровней (рис. 3.10). В экспериментах осуществлялась регистрация сигнала с ФЭУ $S(t)$ из области разряда, который пропорционален интенсивности люминесценции на $\lambda = 406$ нм (переход $7s^3 P_1 - 6p^2 \ ^3P_2$), и соответственно населенности $6p^2 \ ^1D_2$ состоянию в момент воздействия излучения Pb-лазера. Величина $S(t)$ определяется соотношением:

$$S(t) = CN_0^*(t) = CN_0 \exp(-knt), \quad (3.25)$$

где C — постоянная, не зависящая от времени, а $k = k_1 + k_2$.

Величина k определялась из измерения величины сигнала $S(t)$ с помощью box-sag интегратора и компьютера при различных значениях концентрации молекул газа-реагента и в зависимости от величины задержки излучения лазера на парах свинца относительно импульса разряда.

Для определения абсолютных значений k_1 и k_2 использовалась следующая методика эксперимента. Проводилось возбуждение метастабильных состояний атомов свинца в непрерывном разряде (ток разряда около 50 мА). Лампа полого катода работала в импульсном режиме с длительностью импульсов излучения 5 мкс. В условиях газового потока атомов свинца, возбуждаемых газовым разрядом в смеси Рb с атомами инертного газа в присутствии газа-реагента, концентрация атомов свинца убывает по закону:

$$N(t) = N_0 \exp(-k_0nt + Wt\theta), \quad (3.26)$$

где $N(t)$ — концентрация атомов свинца в потоке, прошедших за время t область взаимодействия; N_0 — концентрация атомов в начале потока; W — вероятность возбуждения метастабильных атомов за 1 с в условиях газового разряда; θ — величина вероятности образования химически устойчивого продукта реакции, определяемая формулой (3.20).

Измерением величины концентрации атомов свинца в области разряда можно определить значение θ , а из измеренных ранее значений $k = k_1 + k_2$ величины k_1 и k_2 . Вероятность возбуждения W в метастабильных $6p^2 \ ^1D_2$ состояниях определялась из измерений стационарных концентраций атомов в метастабильном N^* и основном N_0 состояниях в начале области взаимодействия и скорости релаксации возбужденных атомов $\nu = (1/\tau + knt)$ из формулы:

$$W = \frac{N^*}{N_0} \nu. \quad (3.27)$$

Поскольку при введении в область потока газов-реагентов изменяются условия устойчивого поддержания разряда вследствие электроотрицательных свойств молекул, то в процессе эксперимента приходилось варьировать величину напряжения и его длительность. Для каждого газа-реагента в этом случае проведены отдельные измерения величин N^* и N_0 . Например, для молекул N_2O с концентрацией $n = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при величине тока разряда 50 мА $N^* = 1,7 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$, $N_0 = 0,98 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$. При этих условиях $\nu = 2,03 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ и согласно (3.27) $W = 35 \text{ с}^{-1}$. Из проведенных измерений по формуле (3.20) находится величина θ , а из (3.26) и измененных ранее значений k величины k_1 и k_2 . Значение $\tau = 853 \text{ мкс}$ получено в результате измерений в отсутствие газа-реагента.

Физической характеристикой процесса является степень выжигания $\delta(t)$, определяемая как отношение изменения величины концентрации

атомов, прошедших область потока за время t , к их концентрации в отсутствие химической реакции. Величину δ можно определить по аналогии (3.17) из формулы:

$$\delta(t) = \frac{N_0 - N(t)}{N_0}. \quad (3.28)$$

В табл. 3.4 приведены результаты экспериментов по измерению констант скоростей химической реакции атомов свинца в основном $6p^2 \ ^3P_0$ состоянии с различными молекулами. Такие реакции являются фоновыми по отношению к реакциям атомов в возбужденных состояниях. Из (3.25) следует, что для того чтобы вклад такой реакции был значительно меньше, чем вклад от реакций возбужденных атомов, должно выполняться условие $k_0 n \ll W \cdot \theta$. Отсюда при типичных значениях $n \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $\theta \approx 1$ и $W \approx 10 \text{ с}^{-1}$ $k_0 \ll 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Как следует из результатов табл. 3.4, такому условию удовлетворяют все исследованные молекулы. В частности молекулы с номерами 15–18

Таблица 3.4. Абсолютные значения констант скоростей химической реакции атомов свинца в основном $6p^2 \ ^3P_0$ состоянии с различными молекулами

Номер молекулы	Молекула, (химическая формула)	Константа скорости, k_0 , $\text{см}^3/\text{с}$
1	Неон (Ne)	$< 2 \cdot 10^{-17}$
2	Этиловый спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	$3,3 \cdot 10^{-17}$
3	Пропан (C_3H_8)	$3,8 \cdot 10^{-17}$
4	Водород (H_2)	$4,5 \cdot 10^{-17}$
5	Вода (H_2O)	$< 6 \cdot 10^{-17}$
6	Аммиак (NH_3)	$6 \cdot 10^{-17}$
7	Ацетон (CH_3COCH_3)	$8 \cdot 10^{-17}$
8	Диэтиловый эфир ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$)	$9 \cdot 10^{-17}$
9	Шестифтористая сера (SF_6)	$1,6 \cdot 10^{-16}$
10	Углекислый газ (CO_2)	$2,5 \cdot 10^{-16}$
11	Изобутиловый спирт ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)	$4,3 \cdot 10^{-16}$
12	Бензол (C_6H_6)	$5,5 \cdot 10^{-16}$
13	Метанол (CH_3OH)	$6,6 \cdot 10^{-16}$
14	Закись азота (N_2O)	10^{-15}
15	Амиловый эфир ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$)	$> 10^{-14}$
16	Кислород (O_2)	$> 10^{-14}$
17	Бромид меди (CuBr)	$4,5 \cdot 10^{-13}$
18	Хлористый метилен (CH_2Cl_2)	$8,2 \cdot 10^{-13}$

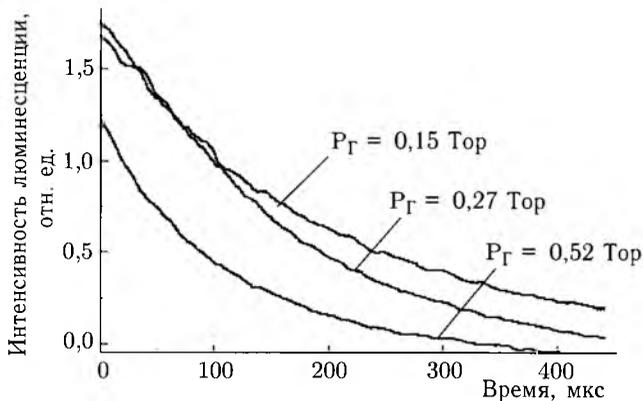


Рис. 3.11. Зависимость временного спада сигнала люминесценции для различных давлений газа реагента H_2O

(табл. 3.4) приводят к практически полному выжиганию атомов свинца за время 0,1 с уже при их концентрации $n = 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

На рис. 3.11 приведена типичная зависимость временного спада сигнала люминесценции на $\lambda = 406 \text{ нм}$ (переход $7s^3P_0 - 6p^2 \ ^3P_2$), возникающая после действия излучения Pb-лазера, полученная для молекул H_2O . Обработкой таких зависимостей для различных молекул определены значения констант скоростей тушения k ими $6p^2 \ ^1D_2$ состояния атомов свинца, приведенные в табл. 3.5. Существенное различие измеренных величин констант скоростей тушения атомов свинца в $6p^2 \ ^1D_2$ молекулами H_2 , SF_6 и CO_2 (более чем на 2 порядка) со значениями, полученными в [159, 160], может быть связано с различными методиками измерений. Наиболее вероятными причинами являются следующие: во-первых, наши эксперименты проведены при температуре в области столкновений 930 К, в то время как в [159, 160] измерения осуществлялись при комнатной температуре. Наличие небольшой величины энергетического барьера приводит к большим изменениям величины константы скорости в зависимости от температуры. Во-вторых, измерения скорости релаксации метастабильных состояний в [159, 160] проводились по поглощению излучения в ультрафиолетовой области спектра ($\lambda = 0,374 \text{ мкм}$, переход $6p^2 \ ^1D_2 \rightarrow 7s^3P_2^0$) от лампы полого катода. В этой области могут быть расположены интенсивные полосы поглощения частиц, образующихся в результате реакций радикалов и промежуточных короткоживущих комплексов, которые приводят к систематической ошибке измерений. Такие эффекты сильного поглощения в разряде излучения лампы полого катода на некоторых ультрафиолетовых линиях поглощений часто происходят.

В работе [156] для диагностики использовалась инфракрасная линия излучения лазера на парах свинца ($\lambda = 0,723 \text{ мкм}$), которая на-

Таблица 3.5. Константы скорости тушения атомов свинца в $6p^2\ ^1D_2$ состоянии с различными молекулами

Молекула, (химическая формула)	Константа скорости, k , $\text{см}^3/\text{с}$	Литературные данные k , $\text{см}^3/\text{с}$
Этиловый спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	$(8 \pm 0,6) \cdot 10^{-11}$	
Пропан (C_3H_8)	$(5,7 \pm 1,1) \cdot 10^{-12}$	
Водород (H_2)	$(0,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-12}$	10^{-14} [160]
Вода (H_2O)	$(6 \pm 1,2) \cdot 10^{-12}$	
Аммиак (NH_3)	$(4,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-12}$	
Ацетон (CH_3COCH_3)	$(2 \pm 0,4) \cdot 10^{-12}$	
Диэтиловый эфир ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$)	$(3 \pm 0,6) \cdot 10^{-11}$	
Шестифтористая сера (SF_6)	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-11}$	$< 10^{-15}$ [159]
Углекислый газ (CO_2)	$(3 \pm 0,6) \cdot 10^{-12}$	$< 10^{-14}$ [159]
Изобутиловый спирт ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)	$(5,1 \pm 1) \cdot 10^{-12}$	
Бензол (C_6H_6)	$(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-11}$	
Метанол (CH_3OH)	$(1,3 \pm 0,26) \cdot 10^{-11}$	
Закись азота (N_2O)	$(4,3 \pm 0,9) \cdot 10^{-12}$	$4,5 \cdot 10^{-12}$ [159]
Этил бромид ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$)	$(3,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-12}$	
Хлористый метилен (CH_2Cl_2)	$(3,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-10}$	
Бромид меди (CuBr)	$(1,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-9}$	

ходится далеко от широких линий поглощения радикалов и промежуточных комплексов. Подтверждением этому служат совпадения результатов работы [159] с результатами [156] для столкновений с молекулами N_2O .

В табл. 3.6 приведены результаты экспериментов по выжиганию атомов свинца, возбуждаемых газовым разрядом, различными реагентами. Для других исследованных реагентов степень выжигания не зафиксирована в пределах ошибки измерений, несмотря на высокие значения констант скорости тушения k . Это означает, что процесс столкновения метастабильных атомов свинца с этими молекулами приводит к эффективному тушению энергии электронного возбуждения без заметной химической реакции ($k_1 \ll k_2$). Наиболее эффективные химические реакции осуществляются с молекулами закиси азота (N_2O) и хлористого метилена (CH_2Cl_2), для которых $k_1 \gg k_2$, т. е. константа скорости химического взаимодействия значительно превосходит скорость физического тушения.

Энергетический баланс рассматриваемых химических реакций (3.1) определяется из формулы:

$$\Delta E = E_{\text{в}} - D(\text{XY}) + D(\text{MX}) = \delta E + D(\text{MX}), \quad (3.29)$$

Таблица 3.6. Результаты экспериментов по выжиганию атомов свинца в метастабильных состояниях молекулами при $t = 0,1$ с

Молекула	Степень выжигания $\delta(t)$ (давление газа-реагента, Торр)	Квантовый выход θ	k_1/k_2	Активационный барьер δE , эВ	Энергетический баланс ΔE , эВ	η
N_2O	0,19, (0,02)	1	> 10	1	4,9	≈ 1
CH_2Cl_2	0,43, (0,0027)	1	> 10	-0,6	2,5	≈ 1
SF_6	0,37, (0,068)	0,71	2,3	-0,63	3	0,7
$CuBr$	0,7, (0,00045)	0,26	0,35	-0,72	1,75	0,26

где E_a — энергия возбуждения атома; δE — энергетический барьер реакции; $D(XY)$ и $D(AX)$ — энергии диссоциации соответствующих соединений. Результаты расчетов этих величин, вычисленные на основе данных из [161], приведены в табл.3.6. Для всех исследованных в данной работе столкновений реакции являются экзотермическими. Активационный барьер отсутствует $\delta E > 0$ лишь для столкновений метастабильных атомов свинца с молекулами N_2O .

В условиях газового разряда, кроме метастабильных, возбуждаются также высоколежащие электронные состояния с гораздо большей энергией, которые могут дать вклад в процесс выжигания атомов в потоке. Чтобы влияние этих состояний по сравнению с метастабильными было мало, должно соблюдаться необходимое условие, вытекающее из формулы (3.20), $kn\tau \leq 10$. Времена жизни этих состояний τ не превышают нескольких десятков наносекунд. Отсюда при типичных концентрациях газа реагента $n \leq 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $k \leq 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ (табл.3.5) это условие заведомо выполняется.

Большой вклад в выжигание атомов свинца в потоке также могут дать метастабильные состояния $6p^2 \ ^3P_1$ и $6p^2 \ ^3P_2$. Они эффективно возбуждаются в газовом разряде (со стационарной концентрацией до 10% от основного состояния) и обладают большими временами жизни по отношению к спонтанному распаду. Однако энергия возбуждения их меньше, чем $6p^2 \ ^1D_2$ состояния, а соответственно величина δE — энергетического барьера реакции больше, что может приводить к их незначительному вкладу в химическую реакцию. Подтверждение этому иллюстрирует рис. 3.12, на котором представлены результаты измерений величины k_1 , представленные в зависимости от величины энергетического барьера δE . Как известно, константа скорости химической реакции характеризуется экспоненциальным поведением и зависит от величины δE . На этом же рисунке представлены результаты измерений величины k для молекулы N_2O из [162]. Как следует из этого рисунка, величины k несколько превосходят значения, полученные от линейной (в логарифмическом масштабе) зависимости k_1 от δE . Полагая, что отклонения обусловлены физическим тушением для этих состояний

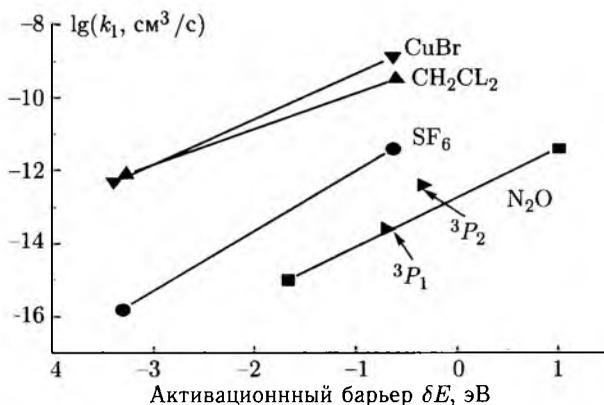


Рис. 3.12. Зависимости скорости химических реакций атомов свинца в $6p^2(^1D_2)$ -состоянии с различными молекулами в зависимости от величины активационного барьера ΔE . Экспериментальные значения k β для $6p^2\ ^3P_1$ и $6p^2\ ^3P_2$ состояний из [276]

(с вычетом k_2), можно с вычетом k_2 оценить величину k_1 . На основе этих данных определен вклад метастабильных состояний $6p^2\ ^3P_1$ и $6p^2\ ^3P_2$ в точность определения величины k_1 . Для состояний $6p^2\ ^1D_2$ она оказалась во всех экспериментах не выше 15%. Эта величина и определяет точность данных, приведенных в табл. 3.6.

Можно ввести величину квантовой эффективности химической реакции, т.е. вероятности химической реакции за одно столкновение возбужденного атома с молекулой, определяемой из соотношения $\eta = k_1/(k_1 + k_2)$, которое следует из (3.20) при $kn\tau \gg 1$. Эти значения приведены в табл. 3.6.

Таким образом, представленная методика позволяет получить данные о величинах констант скоростей реакций атомов свинца с молекулами, приводящих к образованию устойчивых соединений. Это дает возможность выбрать подходящие газы-реагенты, с которыми реализуются химические реакции метастабильных атомов свинца в $6p^2\ ^1D_2$ состоянии с эффективностью столкновений близкой к единице. Такие реакции представляют интерес для лазерного разделения изотопов фотохимическим способом [64, 65]. Метастабильное состояние $6p^2\ ^1D_2$ атома свинца может быть изотопически селективно возбуждено по двухступенчатой схеме $6p^2\ ^3P_0 \rightarrow 6p^2\ ^3P_2 \rightarrow 6p^2\ ^1D_2$ излучениями от полупроводниковых лазеров, работающих на длинах волн $\lambda_1 = 0,939$ мкм и $\lambda_2 = 0,925$ мкм. Условия газового потока позволяют осуществлять многократное взаимодействие излучения с атомами с высокой эффективностью и со слабыми интенсивностями линий поглощения.

3.5. Столкновительное тушение возбужденных состояний атомов молекулами

Тушение возбужденных состояний атомов, не сопровождающееся химической реакцией при столкновениях с молекулами, играет отрицательную роль в лазерном разделении изотопов. В результате такого процесса происходит возбуждение колебательно-вращательных состояний молекулы. Во-первых, этот процесс приводит к уширению резонансов поглощения света атомами, что во многих случаях приводит к уменьшению изотопической селективности и сечений оптического возбуждения. Во-вторых, процесс тушения удаляет из зоны реакции нужные возбужденные атомы, тем самым уменьшая квантовый выход реакции. В-третьих, обмен возбуждения между изотопами приводит к потере изотопической селективности возбуждения.

Наиболее распространенным методом определения относительной доли химической реакции в результате столкновений является измерение концентрации атомов либо продуктов реакции до и после импульсного возбуждения атомов. При этом также измеряется общая скорость тушения возбужденного состояния, обусловленная присутствием молекул. Как показывают эксперименты, скорости протекания такого процесса в большой степени зависят от индивидуальных особенностей сталкивающихся партнеров. Например, табл. 3.7 иллюстрирует результаты измерений абсолютных значений сечений тушения и относительный выход образования CdH при столкновениях возбужденных атомов Cd (3P_2) с алканами [138]. Как следует из результатов, приведенных в этой таблице, относительный выход химической реакции, приводящей к образованию устойчивого соединения CdH, в зависимости от

Таблица 3.7. Сечения тушения и относительный выход образования CdH при столкновениях Cd(3P_2) с различными гидрокарбонатами при $T = 553$ K. ΔE — дефект энергии образования CdH [138]

Молекула	ΔE , эВ (CdH образование)	Полное сечение тушения, 10^{-16} см ²	Относительный выход CdH
H ₂	+0,0	12,3	1,0
CH ₄	≈ 0	0,0041	< 0,2
CH ₃ CH ₃	-0,22	< 0,016	> (0,3 ± 0,1)
CH ₃ CH ₂ CH ₃	-0,35	0,0082	0,8 ± 0,3
(CH ₃) ₂ CHCH ₃	-0,48	0,011	1,2 ± 0,3
c-C ₆ H ₁₂	-0,35	0,19	0,4 ± 0,1
CH ₂ = CHCH ₃	-0,61	185	0,0

Таблица 3.8. Абсолютные значения константы скорости распада возбужденного состояния и относительная доля химического тушения Ga($5^2S_{1/2}$) при столкновениях с различными молекулами [145]

Молекула	Константа скорости распада Ga($5^2S_{1/2}$), $10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	Относительная доля химического тушения процесса
CH ₄	$3,8 \pm 0,4$	0,27
C ₂ H ₆	4 ± 1	0,33
C ₃ H ₈	5 ± 1	0,26
N ₂ O	$4,8 \pm 0,6$	0,96
CO ₂	5 ± 1	0,55
C ₂ H ₄	4 ± 1	0

сорта молекулы может колебаться от 0 до 100%. Аналогичная ситуация возникает при столкновениях атомов Ga ($5^2S_{1/2}$) с различными молекулами (см. табл.3.8) [145]. При столкновениях Hg(3P_1) с H₂ наряду с образованием HgH эффективен канал с диссоциацией H₂. В этом случае величина квантового выхода образования HgH составляет 0,8 [116]. Поэтому в каждом конкретном случае для того, чтобы обеспечить преимущественное протекание реакции по химическому каналу, необходим тщательный выбор молекулы газа-реагента.

В табл.3.9 приведены абсолютные значения сечений некоторых процессов тушения возбужденных атомов молекулами. Средняя величина сечения тушения соответствует газокинетическим значениям,

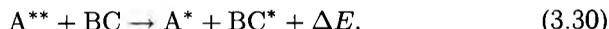
Таблица 3.9. Абсолютные значения сечения тушения возбужденных атомов молекулами, 10^{-16} см^2

Атом	Партнер по столкновению					
	Ar	He	N ₂	CH ₄	H ₂	O ₂
Cd(5^3P_3)	$< 8 \cdot 10^{-1}$ [134]	$< 3 \cdot 10^{-1}$ [134]	$2,4 \cdot 10^{-2}$ [138]	$4 \cdot 10^{-3}$ [134]	12,3 [138]	—
Cd(5^1P_1)	1,1 [139]	$< 3 \cdot 10^{-2}$ [128]	48,5 [139]	—	24 [128]	—
Hg(3P_3)	$< 6 \cdot 10^{-1}$ [134]	—	0,9 [72]	0,2 [134]	22 [72]	57 [72]
Zn(1P_1)	—	—	19 [132]	43 [132]	38 [132]	—
Zn(3P_3)	—	—	0,2 [132]	0,5 [134]	8,6 [116]	—
Kr($5p^3 D_3$)	—	—	10 [147]	—	—	—
Rb($5P$)	—	—	22 [72]	—	3 [72]	84 [72]
Co(b^4F, a^2F)	—	—	24 [150]	—	—	20 [151]

хотя в некоторых случаях они пренебрежимо малы. В следующем параграфе будут описаны примеры, когда сечения резко увеличиваются при равенстве частот электронных переходов атома и колебательно-вращательных переходов молекулы.

3.6. Резонансная передача возбуждения при столкновениях

Резонансными столкновениями называются процессы, протекающие по схеме:



В этом случае энергия возбуждения от одного из сталкивающихся партнеров переходит в энергию другого. Данный тип столкновения отличается от процессов тушения, рассмотренных ранее, наличием дополнительного условия $\Delta E \leq kT$ (дефект энергии реакции должен быть мал или сравним с относительной энергией сталкивающихся частиц). В качестве партнера BC по столкновению электронно-возбужденного атома A может выступать тот же атом или его другой изотоп. Важным свойством таких резонансных процессов является возможность реализации большого значения сечения $\sim 5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ [117], значительно превышающего газокинетическое.

Резонансные процессы могут создавать значительные трудности для экспериментальной реализации лазерного разделения изотопов. Как это было акцентировано в предыдущем разделе, в результате может уменьшаться селективность и эффективность возбуждения, сокращаться время взаимодействия возбужденных атомов с молекулами газа-реагента при фотохимическом разделении. Вероятность точного совпадения энергии атомных состояний с колебательно-вращательными уровнями молекул возрастает при увеличении номера главного квантового числа, поскольку при этом возрастает плотность близлежащих уровней. Например, в работе [163] экспериментально исследованы процессы передачи энергии возбуждения от селективно возбужденных атомов Na ns ($n = 5-11$) в колебательно-вращательное возбуждение ν_3 полосы CH_4 и CD_4 . Измерялась интенсивность люминесценции по различным каналам распада после импульсного возбуждения исследуемого состояния. Когда ΔE оказывалось малым, сечение передачи возбуждения увеличивалось. Резонансное увеличение сечения наблюдалось при изменении углового момента атома натрия с $\Delta l = 1$ и 2 и было малым при $\Delta l = 0$. Эффективность процесса (3.31) была велика только для фундаментальных основных колебаний и пренебрежимо мала для составного колебания $\nu_1 + \nu_4$ молекулы CD_4 , хотя колебательные частоты находились в точном резонансе с переходом $5s-4p$ атома натрия. В табл. 3.10 приведены результаты некоторых этих измерений величины сечения возбуждения.

Таблица 3.10. Сечения передачи возбуждения различных состояний атома натрия при столкновениях с молекулами CH_4 и CD_4

Состояние атома Na	$\sigma_{cs}(\text{CH}_4)$, 10^{-16} см^2	$\sigma_{cs}(\text{CD}_4)$, 10^{-16} см^2
5s	113(23)	35(5)
6s	230(22)	71(10)
7s	96(13)	344(39)
8s	76(5)	105(11)
9s	121(9)	148(25)
10s	155(20)	129(34)
11s	136(10)	167(24)
4p	72(10)	71(10)
5p	51(7)	49(7)
5d	—	43(14)

Уширение двухфотонного резонанса в атоме цинка на переходе $4s^1_2S_0-6s^3S_1$ при столкновениях с молекулами CO_2 , CO и NO , несущее прямую информацию о сечениях столкновений, экспериментально исследовано в работе [164]. На рис. 3.13 представлен спектр двухфотонного поглощения, регистрируемый по сигналу люминесценции, возникающей за счет каскадного распада верхнего уровня. Интерес к данному переходу вызван тем, что он вовлечен в маршрут возбуждения атомов Zn при лазерном фотохимическом разделении его изотопов (см.

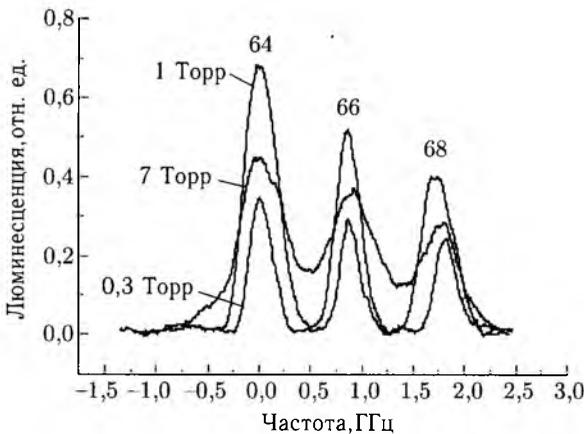


Рис. 3.13. Спектры двухфотонного поглощения в атоме цинка на переходе $4s^1_2S_0-6s^3S_1$ при различных давлениях молекул CO_2 . Вверху над пиками цифрами указан номер изотопа

гл. 5). Из результатов измерения ширины резонансов в зависимости от давления молекулярного газа в области возбуждения определены значения сечения уширения. Для молекул CO_2 , CO , NO они составляют 9,4 (2,4), 6,5 (1,6), 3,9 (1) в единицах 10^{-14} см^2 соответственно. Такие большие сечения, значительно превышающие газокинетические, объясняются реализацией точного резонанса перехода $6s^3S_1 - 5p^3P^0$ в атоме цинка с колебательно-вращательными полосами поглощения составного колебания $\nu_1 + \nu_3$ CO_2 и обертонов 2ν молекул CO и NO .

Большое число экспериментальных и теоретических работ посвящено исследованию передачи энергии от возбужденных атомов на близлежащие уровни при столкновении с собственными атомами в ос-

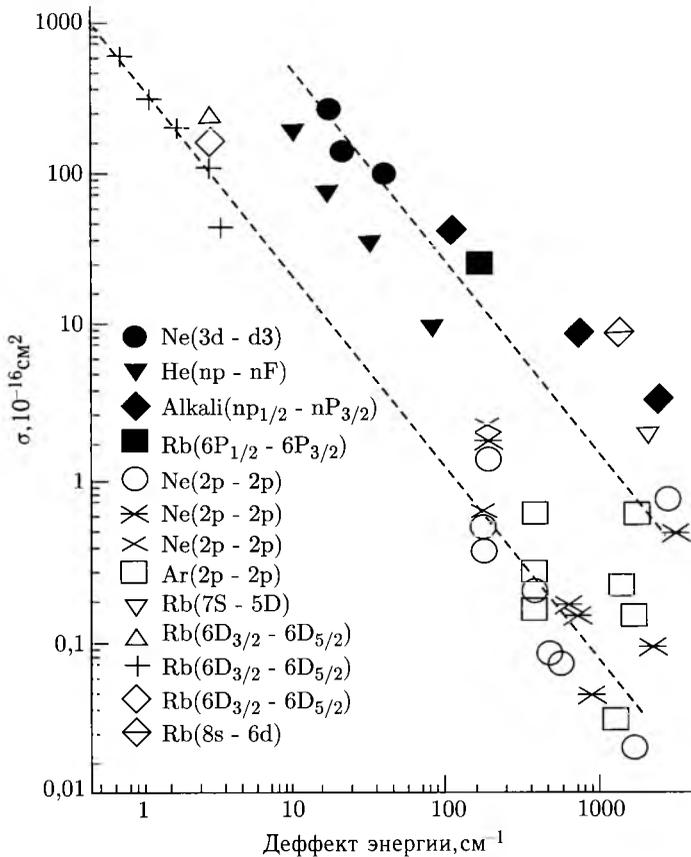


Рис. 3.14. Зависимость нормированного на статистический вес конечного состояния сечения передачи энергии возбуждения при столкновении одинаковых атомов в зависимости от дефекта энергии

новном состоянии. На рис. 3.14 приведены экспериментальные данные из работы [165], полученные для различных атомов разными авторами. Из них следует, что абсолютные величины сечений передачи возбуждения велики в области малых значений энергии переходов (дефекта энергии) между первоначально возбужденным состоянием и состоянием, в котором оказывается один из сталкивающихся атомов. Из представленных результатов следует, что сечение передачи энергии возбуждения приблизительно в 40 раз больше для резонансных состояний и уменьшается вне зависимости от вида состояний обратно пропорционально дефекту энергии реакции.

В случае точного резонанса, реализуемого при передаче возбуждения в то же состояние либо другому изотопу, при столкновении двух одинаковых атомов сечения передачи возбуждения значительно превышают значения, приведенные на рис. 3.5. Например, в [72] оценка максимальной величины сечения передачи резонансного возбуждения дает значение $\sim 10^{-11}$ см² при столкновениях атомов цезия в основном $6^2S_{1/2}$ и резонансно-возбужденном $6^2P_{3/2}$ состояниях для скорости сталкивающихся частиц $3 \cdot 10^4$ см \cdot с⁻¹, отвечающей комнатной температуре. Рассматриваемый переход имеет силу осциллятора порядка единицы. Поскольку сечение резонансной передачи пропорционально квадрату дипольного момента, то для слабых переходов с силой осциллятора $\sim 10^{-5}$ величина сечения должна быть гораздо ниже.

Рассмотренные в этом параграфе процессы ограничивают концентрацию атомов и молекул газа-реагента в области взаимодействия и, следовательно, ограничивают производительность лазерного разделения изотопов. Приведем в качестве примера условия разделения атомов цинка, рассмотренного в гл. 4. Возбуждение атомов в этом случае осуществляется на интеркомбинационном переходе $4s_2^1S_0-4p^3P_1^0$ имеющего силу осциллятора $1,4 \cdot 10^{-4}$, среднюю скорость $4 \cdot 10^4$ см \cdot с⁻¹ ($T = 550$ К). Для наработки продукта, обладающего степенью загрязнения других изотопов менее 1%, концентрация атомов цинка в области разделения должна, по крайней мере, быть меньше, чем $5 \cdot 10^{13}$ см³.

3.7. Описание столкновительных процессов с участием ридберговских атомов

Высоковозбужденные (ридберговские) состояния атомов [166] представляют большой интерес для лазерного фотохимического разделения изотопов. Время жизни этих состояний растет с увеличением номера главного квантового числа ($\sim n^3$). Например, состояние атома рубидия $11P_{3/2}$ имеет время жизни $\sim 1,5$ мкс. Такие большие времена позволяют проводить эффективные химические реакции. Кроме этого, ридберговские состояния рассматриваются как промежуточная ступень для фотоионизационного метода разделения изотопов (см. гл. 2). Большие

размеры (порядка величины $a_0 n^2$) и слабая связь внешнего электрона с остовом ($\leq 0,1$ эВ) приводят к тому, что на свойства этих атомов сильное влияние оказывает любое внешнее возмущение, в частности столкновение с другой частицей.

Уширение и сдвиг линий возбуждения ридберговских атомов при столкновениях с другими атомами и молекулами исследовались в многочисленных работах. В первоначальном варианте исследования проводились с использованием ксеноновой лампы высокого давления в качестве источника света, а для регистрации профиля линии поглощения применялся спектрограф с высокой дисперсией [167]. Для того чтобы избежать эффектов доплеровского уширения, эксперименты проводятся при высоких давлениях (~ 1 атм). Позднее стали применять метод, основанный на одновременном поглощении атомом двух фотонов с приблизительно одинаковой энергией и противоположно направленными импульсами. В этом случае профиль линии поглощения определяется только однородным уширением. Отсутствие доплеровского уширения позволяет проводить эксперименты при сравнительно низких давлениях (порядка нескольких тор). За счет столкновений атомов с другой частицей происходит значительное уширение и сдвиг линии возбуждения. Полученный результат объясняется сильным взаимодействием практически свободного электрона в ридберговском атоме со сталкивающейся частицей (см., например, [166]). Результаты некоторых исследований, выполненных в работах [168, 169], приведены в табл. 3.6.

Для изучения профиля линий используется также метод фотонного эха. На рис. 3.6 приведены результаты измерения, полученные этим методом для сечений уширения двухфотонных резонансов $3S-nS$, $3S-nD$ в атоме натрия при столкновениях с атомами Хе [170].

Рассматриваемый процесс уширения вообще говоря не приводит к распаду состояний, если он не сопровождается различными другими каналами релаксации или ионизации возбуждаемых состояний. Однако, как это продемонстрировано результатами табл. 3.11 и рис. 3.15, абсолютные значения сечения уширения очень велики и приводят к уменьшению селективности и эффективности возбуждения. Значения их сильно растут при увеличении номера главного квантового числа возбужденного состояния, а также при столкновениях атомов одного и того же сорта. При выборе условий для лазерного разделения изотопов это следует, несомненно, учитывать.

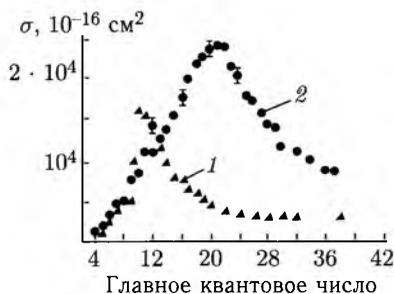
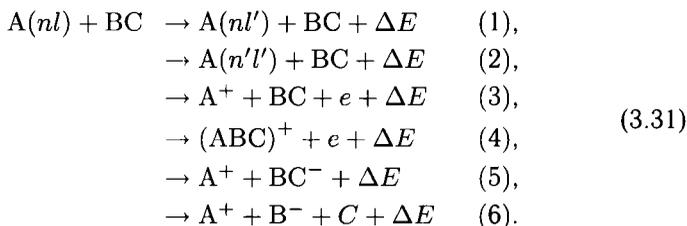


Рис. 3.15. Зависимость сечения уширения двухфотонных резонансов $3S-nS$ (1) и $3S-nD$ (2) в атоме натрия при столкновениях атомами Хе в зависимости от главного квантового числа

Таблица 3.11. Сдвиг Δ (МГц/Торр) и уширение γ (МГц/Торр) переходов двухфотонного поглощения в атоме рубидия в присутствии различных газов [181, 182]

Переход Rb	Kr		H ₂		Rb(5S)	
	Δ	γ	Δ	γ	Δ	γ
5S → 10S	-75	240	—	—	110	320
→ 15S	-420	240	110	78	360	150
→ 20S	-485	155	135	76	127	261
→ 25S	-495	120	145	66	171	254
→ 30S	-500	115	150	65	198	252
→ 35S	-480	105	150	60	220	214
→ 9D	80	235	—	—	160	480
→ 10D	140	350	—	—	180	660
→ 15D	380	270	130	63	500	1730
→ 20D	445	150	140	65	970	2600
→ 25D	460	105	145	67	1770	2540
→ 30D	460	105	150	60	2020	2220

Столкновения атомов в ридберговских состояниях с молекулами при тепловых энергиях могут приводить к следующим дополнительным процессам [166]:



В результате двух первых (1) и (2) происходит перемешивание угловых моментов и изменение значения главного квантового числа в ридберговском атоме. Рассматриваемые столкновения проходят с большой эффективностью [166], что иллюстрирует рис. 3.16, представляющий результаты исследований столкновений атомов Na(n^2D) с молекулами N₂ и CO [171]. Если при таких столкновениях не происходит передачи возбуждения на другие изотопы, то они не играют заметной отрицательной роли в лазерном разделении изотопов, поскольку абсолютные значения константы скорости фотохимических реакций и сечения фотоионизации относительно слабо зависят от l и n .

Ионизационные каналы с участием ридберговских атомов (3)–(6) тоже оказываются очень эффективными. Например, константа скорости хемионизации, т. е. процессов (3) и (4) при столкновениях атомов

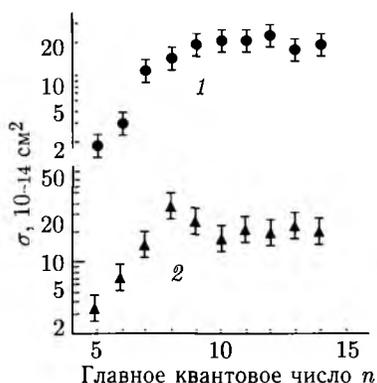


Рис. 3.16. Сечение перемешивания угловых моментов атомов $\text{Na}(c^2D)$ при столкновениях с молекулами N_2 (1) и CO (2) в зависимости от главного квантового числа

$\text{Rb}(n^2P)$ с $\text{Rb}(5^2S)$ [159] (см. табл. 3.12) сильно зависит от n и имеет максимальное значение при $n = 11$, что соответствует сечению ионизации, равному примерно 10^{-14} см^2 .

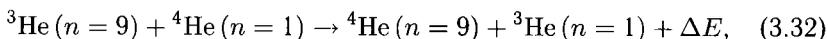
Еще более эффективным оказывается процесс (5), обусловленный столкновениями ридберговского атома с молекулами, обладающими большой величиной сечения прилипания медленных электронов. Абсолютные значения константы скорости ионизации с молекулой SF_6 [166] составляют около $3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и обычно не зависят от сорта атома, а обусловлены лишь величиной энергии связи электрона в атоме. Такие быстрые ионизационные процессы сами по себе могут быть полезны для селективной по изотопам ионизации с дальнейшей экстракцией ионов на коллектор в электрическом поле. Однако при фотохимическом

Таблица 3.12. Константы скорости хемионизации при столкновениях $\text{Rb}(n^2P)$ с $\text{Rb}(5^2S)$; $T = 520 \text{ K}$

Номер уровня n , $\text{Rb}(n^2P)$	Константа скорости, $10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$
7	$\leq 6 \cdot 10^{-2}$
8	3
9	7
10	9
11	14
12	12
13	11
14	9

разделении они играют отрицательную роль, так как часть энергии лазерного возбуждения уходит в бесполезный канал.

Наиболее серьезным процессом, способным значительно ухудшить селективность разделения и абсолютный выход разделения с участием ридберговских атомов, является передача возбуждения между изотопами. Например, в работе [173] сообщается об измерении константы скорости передачи возбуждения между ^3He и ^4He в следующей реакции:



где $\Delta E \approx 1,5 \text{ см}^{-1}$. Использовалось селективное импульсное лазерное возбуждение из метастабильного состояния при комнатной температуре. Регистрировались сигналы флуоресценции с временным и спектральным разрешением, позволяющие получить константу скорости процесса (3.33). Измеренная скорость $(5,7 \pm 1,0) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ оказалась почти равной скорости процесса перезарядки $5,3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ $^3\text{He}^+$ на ^4He . Авторами был сделан вывод, что основным механизмом протекания процесса типа (3.33) является взаимодействие между остовом высоковозбужденного атома и нейтральным атомом без участия ридберговского электрона. Т. е. передача возбуждения между изотопами протекает как реакция резонансной перезарядки положительного иона на собственном атоме. Как известно [174], сечения таких реакций значительно превышают газокинетические. Например, для рубидия при энергии иона 0,1 эВ сечение перезарядки составляет $4,5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$.

Положение энергетических уровней в ридберговских атомах очень чувствительно к влиянию внешних полей. Поляризуемость к влиянию электрического поля оказывается пропорциональной s^7 . Например, в электрическом поле напряженностью $E = 7 \text{ кВ/см}$ для основного состояния ($3s$) атома натрия сдвиг составляет 1 МГц. Для состояния $30s$ такой же по величине сдвиг можно получить при $E = 1 \text{ В/см}$. Для магнитного поля поляризуемости гораздо меньше. Поэтому в лазерном разделении изотопов с участием ридберговских атомов требуется устранение влияния внешних полей.

3.8. Описание реакций изотопного обмена

Реакцией изотопного обмена называется такая реакция, при которой изотопы одной молекулы либо атома обмениваются местами при взаимодействии с другой частицей, т. е. протекают по схеме:



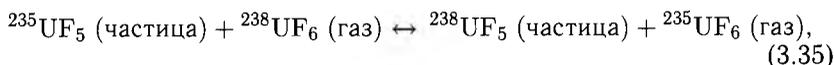
где молекулы либо атомы находятся в газообразном, жидком, твердом агрегатном состоянии либо представляют собой кластеры, или находятся в адсорбированном состоянии на поверхности камеры разделе-

ния. Процессы изотопного обмена (3.34) играют отрицательную роль в лазерном разделении изотопов, поскольку уменьшают селективность процесса. Действительно, для давления реагирующих частиц 1 Торр, времени взаимодействия 1 с и вклада в нарушение селективности менее 1 % константа скорости реакции (3.34) не должна превышать значения $k \approx 10^{-19} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Константы скорости реакции изотопного обмена во многих случаях зависят от температуры и описываются формулой [175]:

$$k = A \exp(-E_a/kT), \quad (3.34)$$

где A — постоянный коэффициент, зависящий от сорта сталкивающихся частиц; E_a — энергия активации процесса, значение которой обычно составляет несколько десятых эВ. Как показывают экспериментальные результаты [175], абсолютные значения константы скорости большинства реакций при температурах, близких к комнатной, находятся на уровне $\sim 10^{-20} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Например, в работе [176] при экспериментальном исследовании реакции обмена наночастиц с газом, протекающей по схеме:



константа скорости реакции составила $k = 5,5 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Скорость протекания реакций изотопного обмена возрастает с увеличением температуры, а также в присутствии поверхности катализатора [177], роль которой могут выполнять стенки камеры взаимодействия. Реакция также протекает быстро в случае, когда процесс включает в себя эффективную химическую реакцию с образованием промежуточных комплексов. Это было продемонстрировано в [178] при исследовании обмена изотопов атомов азота ^{13}N и ^{14}N при взаимодействии молекул NO_2 и N_2O_5 . В результате этого с большой вероятностью устанавливается обмен через обратимый химический распад N_2O_5 на NO_2 и NO_3 . Обратная реакция при этом дает меченую пятиокись азота. Константа скорости такой реакции составляет величину порядка $10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

При исследовании реакции обмена между OH^- и D_2 , а также OD^- и H_2 [179] обнаружена значительная роль вращательной энергии возбуждения сталкивающихся молекул. Скорость протекания обменных реакций также значительно увеличивается в присутствии газового разряда с участием реагирующих частиц. Это было экспериментально продемонстрировано на примере реагирующих молекул (H_2O , D_2) и (D_2O , H_2) [180]. В реакции изотопного обмена [181] в потоке с электрическим разрядом получены абсолютные значения константы скорости при температуре 298 К ^{18}O с NO $k = 3,7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и $k = 2,9 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ ^{18}O с O_2 . Такие высокие значения константы

скорости обусловлены дополнительными процессами, происходящими в плазме газового разряда, например электронным и колебательным возбуждением, ионизацией и диссоциацией и т. д. Экспериментально наблюдается также увеличение скорости реакции в присутствии микроволнового излучения [182].

В настоящее время нам не известны эксперименты по исследованию реакций изотопного обмена в присутствии селективно возбужденных электронных и колебательных состояний реагирующих частиц. Однако следует предположить на основании представленных экспериментальных результатов, что константы скорости таких процессов могут быть во многих случаях сравнимыми с величинами, представленными в предыдущих разделах этой главы.

Таким образом, можно сделать вывод, что реакции изотопного обмена (3.13) могут играть значительную отрицательную роль при реализации лазерного разделения изотопов фотохимическим способом. Это приводит к уменьшению селективности процесса и объясняет результаты неудавшихся экспериментов. Для реализации большей величины селективности разделения требуется выполнение определенной исследовательской работы для выбора газа-реагента, с участием которого рассматриваемые реакции играют очень малую роль.

3.9. Реакции радикалов при столкновениях

В результате фотохимической реакции возбужденного атома с молекулами образуются свободные радикалы. При столкновениях с молекулами или атомами они дают вторичные реакции, которые могут привести к уменьшению селективности и производительности процесса лазерного разделения изотопов. Наблюдающаяся высокая химическая активность радикалов обусловлена незаполненностью электронных оболочек соответствующих атомных групп, благодаря чему их свойства приближаются к свойствам атомов, обладающих тем же количеством внешних электронов, что и данная атомная группа. Характерна аналогия между химическими свойствами гидридов углерода, азота, кислорода и фтора и химическими свойствами атомов с тем же числом электронов [183]. Так, радикал CN является химическим аналогом атома N , радикалы CH_2 и NH — аналогами атома O . Из-за химической ненасыщенности радикалов энергия активации процессов, протекающих с их участием, имеет порядок величины энергии активации атомных реакций. Поэтому эти процессы, как правило, идут приблизительно с такой же скоростью, с какой идут атомные процессы. Кроме того, радикалы, образующиеся в результате фотохимической реакции, могут обладать электронным и колебательно-вращательным возбуждением, что может резко увеличивать их химическую активность. Возможно также образование вторичных радикалов, хотя они и обладают меньшей химической активностью [183].

Реакции радикалов с другими частицами длительное время исследуются с применением различных методик [184]. Характерные значения константы скорости таких реакций лежат в диапазоне от 10^{-14} до 10^{-10} $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ с энергией активации от нескольких десятых до 1 эВ [185, 186]. Один из наиболее химически активных радикалов СН имеет значение константы скорости при столкновениях с молекулами CH_4 и H_2S соответственно, 0,76 и 2,8 в единицах 10^{-10} $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [187]. Значительное увеличение скорости протекания реакции также наблюдается при столкновении двух радикалов друг с другом. Это экспериментально было продемонстрировано на примере реакции $\text{OH}(X^2\Pi)$ и $\text{NH}(a^1\Delta)$ [188], константа скорости которой составляет величину $1,2 \cdot 10^{-9}$ $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Таким образом, можно заключить, что реакции образующихся свободных радикалов могут осложнить лазерное разделение изотопов фотохимическим способом. Значительного влияния этих процессов при разделении изотопов можно избежать путем тщательного подбора реагентов, у которых радикалы, образующиеся в результате химических реакций, обладают малой активностью при столкновениях с другими частицами в области разделения. Другим способом является добавление специальных акцепторов, связывающих образующиеся свободные радикалы, как это экспериментально реализовано при фотохимическом разделении изотопов ртути [189] и в методе многофотонной диссоциации [190].

Глава 4

ОДНОФОТОННОЕ ИЗОТОПНО-СЕЛЕКТИВНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ АТОМОВ

4.1. Описание метода

Задолго до открытия лазеров, в 1932 г. была высказана идея разделения изотопов фотохимическим методом [2]. Было предложено облучать смесь паров ртути с кислородом с помощью ртутной лампы, излучение которой с помощью магнитного поля настраивалось на преимущественное возбуждение атомов одного из изотопов ртути. В конце 1950-х годов было найдено достаточно большое количество молекул, которые вступают в химическое взаимодействие с возбужденными атомами ртути в резонансных состояниях. Список реагентов включает такие газы, как N_2O , H_2O , O_2 , HCl , CH_3Cl , CCl_4 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl_3 и др. [191]. Использовались бутadiен, пропилен и бензол как акцепторы свободных радикалов. На установке «Фотон-М», разработанной в Российском научном центре «Курчатовский институт» [151], получены количества изотопов ртути, превышающие потребности России.

Однако метод разделения изотопов с помощью ламп имеет свои серьезные ограничения. Этот метод подходит лишь для ограниченного числа химических элементов. Идеальным элементом в этом смысле является ртуть. Ртутные лампы на резонансной линии ($\lambda = 253,7$ нм) имеют достаточно высокую эффективность излучения. Относительно высокое время жизни резонансных уровней (более 100 нс) по сравнению с атомами других химических элементов позволяет рассчитывать на эффективную химическую реакцию. Кроме того, из-за высокой стоимости изотопов ртути и низкой потребности на втором плане остаются проблемы производительности и экономичности процесса разделения изотопов.

Использование перестраиваемого по частоте лазерного излучения с узкой линией и высокой плотностью мощности позволяет селективно возбуждать изотопы в протяженных камерах с производительностью на несколько порядков выше, чем производительность установок по разделению изотопов с ламповой накачкой. С помощью лазерного излучения могут эффективно возбуждаться долгоживущие уровни атомов (в том

числе ридберговские состояния атомов) со временем жизни до 100 нс и более. В таких условиях облегчается выбор подходящей химической реакции.

Лазерное разделение изотопов традиционными методами [18] для многих элементов, в частности для атомов цинка, встречает большие затруднения. Во-первых, для них изотопическое расщепление оказывается скрытым доплеровским контуром линии поглощения. В этом случае для повышения селективности фотовозбуждения используют известные методы сужения контуров поглощения: метод атомного пучка и метод двухфотонного возбуждения в стоячей световой волне. Для ряда атомов использование этих методов неэффективно. С одной стороны они плохо аккомодируются даже на холодных поверхностях, в результате чего трудно получить хорошо коллимированный атомный пучок [192]. С другой стороны, использование метода двухфотонного возбуждения требует наличия двух мощных перестраиваемых источников излучений в ультрафиолетовой области спектра [46], что усложняет и удорожает экспериментальную установку по лазерному разделению изотопов. Во-вторых, даже при хорошей селективности и эффективном возбуждении нижних рабочих состояний из-за отсутствия близлежащих автоионизационных состояний не всегда удается подобрать приемлемые маршруты ионизации или перекачки нужного изотопа на следующие возбужденные уровни.

Применение лазерного излучения в фотохимическом методе оказывается эффективным для ряда элементов, даже если их изотопная структура скрыта доплеровским контуром. В этом случае метод использует свойство доплеровского контура, которое заключается в том, что с увеличением отстройки частоты одновременно от частот линий всех изотопов возрастает селективность возбуждения. На рис. 4.1 изображены доплеровские спектры двух изотопов, смещенные друг относительно друга на половину ширины доплеровского контура ($\Delta\nu_D$). Приблизительно такие изотопные сдвиги встречаются довольно часто. Как видно из графиков, отношение вероятностей возбуждения атомов разных изотопов линией излучения с узким спектром возрастает по мере увеличения отстройки. Так при отстройке на половину ширины доплеровского контура это отношение уже около 10. Интересно отметить, что у лоренцевского контура, напротив, селективность асимптотически падает.

Обычно излучение лазера имеет меньшую ширину линии излучения, чем неоднородная доплеровская ширина перехода. За один

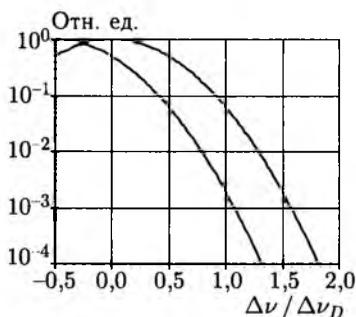


Рис. 4.1. Смещенные доплеровские контуры

импульс излучением с узким спектром, особенно если воздействие осуществляется на краю доплеровского контура, возбуждается малая доля атомов. Тем не менее, за многократное количество импульсов можно полностью возбудить и «выжечь» тот изотоп, положение линии которого наиболее близко к частоте излучения. При этом можно создать условия, при которых концентрация атомов остальных изотопов уменьшится незначительно. Чтобы обеспечить многократное воздействие излучения на атомы, используется продольный или поперечный режим относительно слабой прокачки смеси исходного изотопа, газа-реагента и буферного инертного газа. Во многих случаях за один проход смеси газов через активную зону можно «выжечь» за счет химической реакции одновременно несколько изотопов, сохранив при этом нужные изотопы.

4.2. Математическая модель метода

Будем предполагать далее некогерентный характер взаимодействия излучения с атомами. Это означает выполнение хотя бы одного из двух условий:

- ширина линии излучения много больше обратной длительности импульса;
- характерное время поперечной релаксации (деполяризации среды) много меньше длительности импульса.

Кроме того, мы будем рассматривать режим возбуждения с частотой следования импульсов в диапазоне от 1–20 кГц с длительностью импульсов от 10 до 100 нс. Такой режим характерен при накачке перестраиваемых лазеров на красителях излучением лазера на парах меди. Возможна также накачка второй гармоникой лазера на Nd : YAG.

Для эффективной химической реакции необходимо достаточно длительное пребывание атома в возбужденном состоянии, чтобы за это время произошло соударение с молекулой, приводящее к химической реакции. При концентрации молекул реагента на уровне 10^{16} см⁻³ характерные времена жизни уровней лежат, по меньшей мере, в микросекундном диапазоне. Спонтанным распадом уровней во время импульса излучения можно пренебречь.

Исходные уравнения в период импульса излучения сводятся к известным уравнениям переноса излучения и кинетическим уравнениям. В качестве основных переменных рассматриваются спектральная плотность интенсивности потока фотонов I_ν , т.е. число фотонов на частоте ν , приходящаяся на единицу частоты, пересекающих за 1 с площадку в 1 см², и спектральная плотность атомов $n_\nu = n(\nu) \cdot c/\nu_0$, где $n(\nu) d\nu$ — концентрация атомов в интервале скоростей $d\nu$, ν_0 — частота рассматриваемого перехода. Чтобы избежать излишней громоздкости в приведенных ниже уравнениях у основных переменных и других, связанных с ними, индекс ν опущен. Исходные уравнения

в несколько видоизмененной форме выглядят следующим образом:

$$\frac{\partial I}{\partial t} + c \frac{\partial I}{\partial z} = -cI \sum_i k_i m_i, \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial m_i}{\partial t} = \beta_i k_i I m_i, \quad (4.2)$$

$$n_i = \frac{m_i + (\beta_i - 1) n_{0i}}{\beta_i}, \quad (4.3)$$

$$\beta_i = 1 + \frac{g_{1i}}{g_{2i}}, \quad (4.4)$$

где m_i — величина, связанная с изменяющейся во время импульса населенностью основного состояния n_i и суммарной концентрацией уровней n_{0i} i -го изотопа по формулам (4.3); (4.4) (g_{1i} и g_{2i} — статистические веса нижнего и верхнего уровня соответственно).

Коэффициент k_i определяется по формуле:

$$k_i = \frac{1}{8\pi} \frac{\lambda^2}{\tau_{si}}, \quad (4.5)$$

где τ_{si} — радиационное время жизни уровня по рассматриваемому переходу, λ — длина волны.

Контур линии $I(\nu)$ представляет собой свертку контура линии излучения и соответствующего лоренцевского контура в случае столкновительного или полевого уширения линии поглощения.

Интегрирование дифференциальных уравнений (4.1) и (4.2) приводит к системе уравнений

$$\frac{dW(z)}{dz} = \sum_i \frac{1}{\beta_i} (1 - \exp(1 - k_i \beta_i W)) n_{0i}, \quad (4.6)$$

$$n_i(z) = n_{0i}(z) \exp(-\beta_i k_i W(z)), \quad (4.7)$$

где $W(z)$ — число фотонов в импульсе в единичном частотном интервале, прошедших через сечение с координатой z и приходящихся на площадку в 1 см^2 . Существенно то, что после прохождения импульса состояние среды не зависит от формы импульса, а только от энергии излучения. Уравнения (4.6) и (4.7) использовались в приведенных ниже расчетах.

Заметим, что величины β и k могут несколько различаться только у компонент сверхтонкой структуры. Во многих случаях эти различия несущественны для процесса разделения изотопов. Например, у цинка основные изотопы не имеют сверхтонкой структуры, а у бора расстояние между компонентами сверхтонкой структуры примерно на порядок меньше изотопного сдвига. Кроме того, процесс селективного возбуждения, в первую очередь, зависит от отстройки частоты излучения от

частоты перехода и в незначительной степени от различий в сечениях поглощения и отношения статистических весов. Если предположить, что указанные величины одинаковы у всех изотопов, то можно получить точное аналитическое решение уравнений (4.6), (4.7). Используя приведенное в [193] решение для m и формулу (4.3), можно получить выражение для изменения концентрации атомов в основном состоянии некоторого фиксированного изотопа (индекс i для простоты записи опущен)

$$\Delta n = -\frac{1}{\beta} n_0 f(z), \quad (4.8)$$

где

$$f(z) = \frac{\exp(\beta k W_0) - 1}{\exp(k p(z)) + \exp(\beta k W_0) - 1}, \quad (4.9)$$

$$p(z) = \sum_i \int_0^z n_{0i}(z) dz. \quad (4.10)$$

В формуле (4.9) W_0 является числом фотонов в импульсе в единичном частотном интервале, приходящихся на единицу площади поперечного сечения. Суммирование предполагается по всем изотопам. Таким образом, исчезает необходимость решения уравнений переноса и кинетических уравнений во время импульса. Межимпульсный период описывается системой кинетических уравнений обычного вида. Эти уравнения должны учитывать химические реакции, спонтанный распад уровней и обменные реакции. Необходимость воздействия на атом на краю доплеровского контура, вытекающая из требования высокой селективности, приводит к тому, что за время импульса возбуждается лишь незначительная часть атомов каждого изотопа:

$$\Delta N = -\frac{1}{\beta} \alpha f_0(z) N_0. \quad (4.11)$$

Поэтому необходимо просчитывать несколько тысяч импульсов, определяя изменения населенностей уровней в разных точках и на разных частотах излучения. Все это требует значительных затрат машинного времени, когда необходимо рассчитывать многочисленные интегральные характеристики или проводить оптимизацию. При некоторых условиях, однако, удастся существенно упростить положение. Для этого перейдем к интегральным по частоте концентрациям атомов на основном уровне. Проинтегрированное по частотам изменение населенности основного состояния в сечении с координатой z удобно представить в виде (4.11), где f_0 рассчитывается по формуле (4.9)

на центральной частоте контура излучения. Введенный в формулу коэффициент α отражает степень возбуждения изотопа

$$\alpha = \frac{\int_0^{\infty} f_{\nu} n_0(\nu) d\nu}{f_0 N_0}. \quad (4.12)$$

При условии насыщения коэффициента поглощения $\alpha = 1$. Если степень возбуждения у изотопа мала, то α близка к нулю.

Предположим далее, что существенное влияние на населенности уровней оказывают только химическая реакция с атомами в возбужденном состоянии с характерным временем τ_{ch} и спонтанное излучение со временем жизни τ_s и при этом выполняется условие, что эти времена много меньше межимпульсного интервала времени τ_f , т. е. имеет место соотношение $\tau_{ch}, \tau_s \ll \tau_f$. Тогда, к началу очередного импульса излучения концентрация атомов изменится на величину несколько меньшую, чем по формуле (4.11), так как часть возбужденных атомов высветится в основное состояние. В этом случае имеем:

$$\Delta N = -\frac{1}{\beta} \alpha N_0 f_0(z) \frac{\tau_s}{\tau_{ch} + \tau_s}. \quad (4.13)$$

Поскольку, как указывалось выше, за время импульса возбуждается лишь незначительная часть атомов, эволюцию N в масштабах времен много больших, чем межимпульсный интервал τ_f , можно представить в дифференциальной форме:

$$\frac{\partial N}{\partial t} + V \frac{\partial N}{\partial z} = -\frac{1}{\beta \tau_f} \alpha N_0 f_0(z) \frac{\tau_s}{\tau_{ch} + \tau_s}, \quad (4.14)$$

где V — скорость потока газа. Уравнение (4.14) учитывает перенос атомов за счет продольного потока газа. Однородный плоский поперечный поток будет описываться тем же уравнением, только вместо продольной координаты z в левой части уравнения (4.14) следует подставить поперечную координату. В этом случае имеет место двумерное распределение концентрации атомов. Время установления стационарного уровня концентраций порядка времени прохода газа через активную среду и много меньше технологического времени процесса, поэтому производной по времени в (4.14) можно пренебречь.

Уравнение (4.14) справедливо для концентрации атомов любого изотопа. Селективность разделения обеспечивается различием α для разных изотопов. Если в уравнении (4.14) перейти к безразмерным координате $z' = z/L$ и приведенной концентрации атомов $\eta = N(z)/N(0)$, где L — длина активной зоны ($N(0)$ — концентрация атомов фиксированного изотопа у входа потока в активную зону), то можно видеть, что решение уравнений зависит от параметров $LN(0)$ и V/L (в случае

поперечного потока только от V). Это означает, что концентрацию атомов в подобных режимах можно варьировать, изменяя соответствующим образом L , а для продольного потока еще и V .

Выбор энергии излучения для эффективного разделения изотопов должен удовлетворить следующим требованиям. Энергия излучения не должна превышать уровня насыщения среды по всей длине активной зоны. В этом случае среда становится прозрачной, и излучение больше не возбуждает атомы выделяемого изотопа. При этом энергия излучения не только бесполезно теряется, но и ухудшает селективность, возбуждая еще ненасыщенные атомы нежелательных изотопов. Чем меньше энергия излучения, тем выше селективность возбуждения. С другой стороны, требование высокой производительности вынуждает повышать энергию излучения в ущерб селективности. В каждом отдельном случае нужно выбирать компромисс между двумя противоречивыми требованиями улучшения селективности и повышения производительности.

Изменение селективности в случае низких и высоких энергий излучения можно продемонстрировать на примере слабо поглощающей среды (оптически тонкий слой). В пределе низких энергий $f_0(z)$ в уравнении (4.9) является величиной постоянной и равной βkW_0 . Параметр α формуле (4.12) задает степень перекрытия контура излучения и контура поглощения фиксированного изотопа и пропорционален коэффициенту поглощения слабого сигнала. В уравнении (4.14) α становится величиной, не зависящей от координаты. Тогда в стационарном случае можно получить следующее соотношение между приведенными концентрациями i -го и j -го изотопов в любой точке активной зоны:

$$\eta_i = \eta_j^{\alpha_i/\alpha_j}. \quad (4.15)$$

В качестве примера положим, что отношение числа возбуждаемых атомов за один импульс у двух изотопов равно $\alpha_i/\alpha_j = 10$ (то же, что и отношение коэффициентов поглощения слабого сигнала). Пусть концентрация атомов j -го изотопа уменьшилась вдвое в конце потока, тогда концентрация атомов i -го изотопа уменьшится в 2^{10} раз. Таким образом, i -й изотоп практически полностью «выжигается», в то время как потери j -го изотопа вполне приемлемы. Если селективность возбуждения 10^3 , что является обычной величиной в AVLIS методе, а потери изотопа 20%, то финальная селективность, согласно формуле (4.15), составляет 10^8 . Для изотопов, у которых перекрытие доплеровских контуров с контуром излучения слабое, возбуждение ненужного изотопа практически не происходит. Описанные условия легко реализуются экспериментально путем выбора достаточно низких концентраций атомов и энергии излучения. Отношение коэффициентов поглощения изменяется в широких пределах при изменении отстройки частоты излучения.

В пределе высоких энергий в уравнении (4.9) и в числителе и в знаменателе доминирует член $\exp(\beta k W_0)$, и тогда можно приближенно считать, что $f_0(z) = 1$. Вследствие этого, согласно формуле (4.12), $\alpha_i = 1$ и $\alpha_j = 1$. В этом случае, согласно формуле (4.15), приведенные концентрации изотопов равны и селекция возбуждения отсутствует.

Таким образом, при заданных геометрических размерах активной зоны селективность разделения изотопов может быть практически сколь угодно велика, но при низкой производительности. При заданной концентрации атомов производительность с заданной селективностью ограничена сверху независимо от скорости потока.

В уравнении (4.14) не учитываются реакции резонансной передачи возбуждения атомов и реакции изотопного химического обмена (см. гл. 3). Эти реакции накладывают ограничение сверху на допустимую концентрацию атомов. Очевидно, что они действуют заведомо в сторону ухудшения селективности возбуждения. Избавиться от влияния этих реакций можно одним способом — путем уменьшения концентрации атомов. Чтобы при этом сохранить достаточно высокое поглощение, необходимо увеличивать длину активной зоны. Сечение передачи возбуждения в приближении диполь-дипольного взаимодействия обратно пропорционально времени жизни верхнего уровня [8]. Поскольку нас интересуют долгоживущие состояния со временем жизни на уровне нескольких микросекунд и более, то можно надеяться на то, что сечение будет значительно меньше, чем в типичных условиях передачи возбуждения с резонансного уровня, когда оно находится на уровне 10^{-13} см^{-2} . Как было показано выше, ограничение сверху по концентрации атомов составляет величину $1-5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ (см. гл. 1). Конкретное значение концентрации атомов зависит от того, какую селективность возбуждения требуется получить.

4.3. Результаты расчетов по изотопно-селективному возбуждению атомов цинка

В настоящем параграфе в качестве примера сделан расчет по лазерному разделению изотопов цинка. Его естественная смесь состоит из четных изотопов — ^{64}Zn (48,6%), ^{66}Zn (27,9%), ^{68}Zn (18,8%), ^{70}Zn (0,6%) и нечетного — ^{67}Zn (4,1%) изотопа. Изотопические сдвиги основных изотопов показаны на рис. 4.2. Доплеровская ширина линии поглощения заметно превышает характерный изотопический сдвиг. Поэтому изотопическая структура скрыта доплеровским контуром (см. разд. 4.6).

Расчеты проводились как для поперечного, так и для продольного потока газа (рис. 4.3) и дали сходные результаты. Контур линии излучения предполагался прямоугольной формы. Результаты расчетов показали высокую эффективность «выжигания» изотопов, чьи линии находятся наиболее близко к линии излучения. Так, при мощности

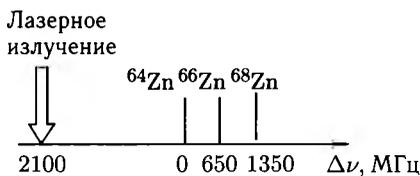


Рис. 4.2. Изотопические сдвиги основных изотопов цинка и сдвиг центра линии излучения относительно резонансной частоты изотопа ^{64}Zn

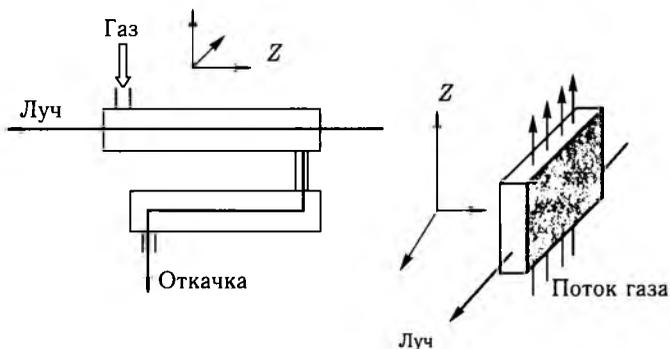


Рис. 4.3. Схемы продольной и поперечной прокачки газовой смеси

излучения 1 Вт для уменьшения концентрации атомов 68-изотопа в 10 раз требуется 2,5 кванта на один выведенный атом, при этом концентрация 66-изотопа уменьшилась на 30%, а 64-изотопа — на 5%.

Метод особенно эффективен, когда стоит задача получения изотопа, чья линия является крайней в спектральном составе излучения. Так в численном эксперименте при мощности излучения 2 Вт был получен 64-изотоп со степенью загрязнения другими изотопами 1%. В этом случае энергетическая стоимость получения изотопа составила 9 квантов на атом. Однако, если линия излучения изотопа расположена в средней части спектра, энергетическая стоимость возрастает, поскольку понадобится несколько циклов разделения. Для получения 66-изотопа с уровнем загрязнения 1%, в соответствии с расчетами, необходимо уже 50 квантов на атом.

4.3.1. Поперечная прокачка газа. Положение атомов вдоль потока газа удобно характеризовать количеством импульсов излучения, которым они подверглись. На рис. 4.4 показаны типичные графики зависимости концентраций атомов изотопов от координаты Z вдоль оси камеры (точнее от $N_0 Z$, где N_0 — полная начальная концентрация атомов) и их изменение от импульса к импульсу (поток направлен перпендикулярно оси Z). Из графиков можно видеть, как происходит деформация координатного профиля концентрации атомов 64- и 66-изотопов через каждые 50 импульсов. На входе потока предполагалось

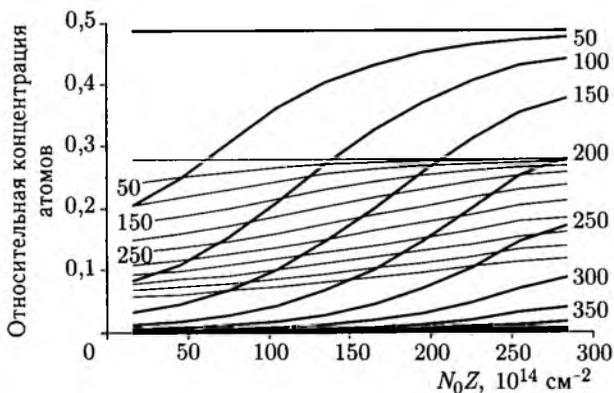


Рис. 4.4. Пространственное распределение атомов 64- (жирные линии) и 66- (тонкие линии) изотопов. Кривые проведены через каждые 50 импульсов. Номера импульсов, соответствующие кривым, возрастают по мере уменьшения концентрации атомов изотопов. Излучение направлено в сторону увеличения координаты и имеет среднюю мощность на входе 3 Вт. Сбоку от линий указано число прошедших импульсов

равномерное распределение атомов. Затем по мере движения газа можно видеть постепенное «просветление» среды за счет «выжигания» атомов 64-изотопа. Преимущественное возбуждение этого изотопа обусловлено тем, что частота излучения отстраивалась от линии 64-изотопа на 2,1 ГГц, а от линии 66-изотопа — на 2,76 ГГц (ширина спектра излучения 500 МГц). Основные характеристики рассматриваемого варианта представлены в табл. 4.1.

Таблица 4.1. Параметры расчета разделения изотопов цинка в камере с поперечной прокачкой газа с односторонним пучком излучения

Мощность излучения, Вт	3
Частота повторения импульсов, кГц	10
Ширина по попу высоте линии излучения, МГц	500
Площадь поперечного сечения облучаемой зоны, см^2	4,5
Параметр $N(0)L, \text{см}^{-2}$	$3 \cdot 10^{16}$
Степень загрязнения 66-изотопа 64-изотопом и 67-изотопом	0,0099
Число импульсов за пролетное время	500
Число квантов, приходящихся на один атом 66 изотопа	20,0
Поглощение в активной зоне, %	52
Выход 66-изотопа (отношение выходного потока к входному), %	31
Производительность, атом/с	$2,3 \cdot 10^{17}$

При ширине облучаемой зоны 2 см приведенным данным соответствует скорость потока на уровне 0,5 м/с.

Недостатком поперечной прокачки газа является то, что имеет место сильно неоднородное распределение вдоль оси камеры остаточного количества «выжигаемого» изотопа. Этого недостатка лишена прокачка газа вдоль оси камеры. В значительной мере этот недостаток может быть устранен с помощью использования встречных пучков излучения.

Возможны два варианта использования встречных пучков. В одном случае достаточно у выходного конца камеры поставить отражающее зеркало, в другом случае можно использовать излучение дополнительного лазера. Второй случай представляется более предпочтительным по следующим соображениям. Зеркало отражает излучение, соизмеримое по мощности с входным излучением в случае просветления среды. Однако просветление среды означает, что «выжигаемый» изотоп в основном исчерпан в той области доплеровского контура, которая находится под воздействием излучения. Тогда отраженное излучение будет, в основном, возбуждать тот изотоп, который предполагается обогатить. В результате производительность процесса разделения изотопов будет падать.

В случае использования независимых встречных пучков излучения интервал времени между импульсами излучения может быть выбран таким, что за этот интервал времени успевают устраниться «дыра» в доплеровском контуре за счет соударений атомов. Для ускорения этого процесса может быть использован инертный буферный газ. Простые оценки показывают, что при частотах повторения импульсов от лазерной системы 10 кГц достаточно иметь концентрацию буферного газа на уровне $2-4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

На рис. 4.5 приведены распределения 64-изотопа и 66-изотопа при тех же геометрических и концентрационных параметрах, что и на предыдущем рисунке. Частота следования импульсов излучения в каждом направлении составляла 10 кГц. Полученные результаты представлены в табл. 4.2.

Таблица 4.2. Параметры расчета разделения изотопов цинка в камере с поперечной прокачкой газа при встречных пучках излучения

Суммарная мощность излучения в противоположных направлениях, Вт	2,3
Степень загрязнения 66-изотопа 64-изотопом и 67-изотопом	0,01
Число импульсов за пролетное время	500
Число квантов, приходящихся на один атом 66-изотопа	13,7
Поглощение в активной зоне, %	62
Выход 66-изотопа (отношение выходного потока к входному), %	35
Производительность, атом/с	$2,6 \cdot 10^{17}$

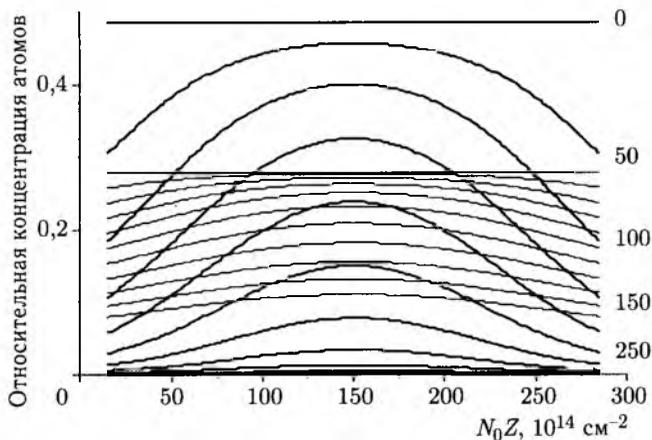


Рис. 4.5. Пространственное распределение атомов ^{64}Zn (жирные линии) и ^{66}Zn (тонкие линии) изотопов при встречных пучках излучения. Кривые проведены через каждые 50 импульсов. Номера импульсов, соответствующие кривым, возрастают по мере уменьшения концентрации атомов изотопов. Излучение направлено в сторону увеличения координаты и имеет среднюю мощность на входе 3 Вт. Сбоку от линий указано число прошедших импульсов

Как видно из таблиц, при меньшей мощности излучения производительность разделения изотопов в случае использования встречных пучков излучения несколько выше, чем при использовании излучения в одном направлении. Результаты расчетов, как было показано выше, зависят от параметра $N(0)L$ (произведение концентрации атомов на длину активной среды). В случае высоких концентраций возможны процессы резонансной передачи возбуждения и обменные химические реакции. Эти процессы уменьшают эффективность разделения. Поэтому необходимо уменьшать концентрацию атомов с одновременным увеличением длины активной зоны. Конкретные значения концентрации атомов зависят от констант скоростей указанных реакций и желаемой степени разделения изотопов. При концентрации атомов 10^{13} см^{-3} длина оптического пути составляет в приведенных расчетах 30 м. В этих условиях желательно использовать многомодульную конструкцию разделительного блока (рис. 4.6).

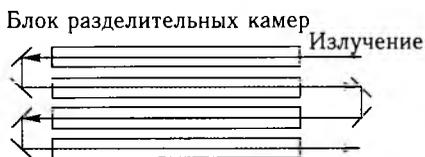


Рис. 4.6. Схема многомодульного разделительного блока

4.3.2. Продольная прокачка газа. Рассмотрим продольную прокачку газа при мощности излучения 2 Вт. На рис. 4.7 представлены

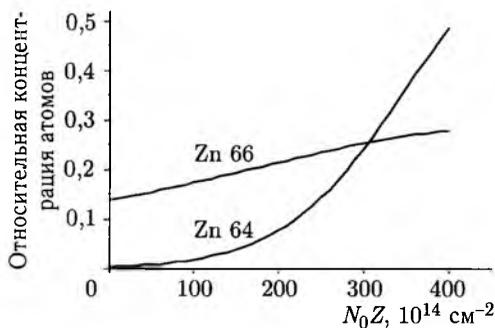


Рис. 4.7. Пространственное распределение изотопов цинка при продольной прокачке газа. Мощность излучения на входе 2 Вт. Излучение направлено в сторону уменьшения координаты (пунктир — концентрация атомов без излучения)

графики распределения двух изотопов вдоль оси трубки. Как видно из графика, на выходном конце трубки ($Z = 0$) имеет место сильное уменьшение почти на два порядка содержания 64-изотопа по сравнению с содержанием в исходной смеси. С другой стороны, содержание 66-изотопа уменьшилось лишь вдвое, т.е. имеет место значительное обогащение цинка 66-изотопом. Основные характеристики рассмотренного режима представлены в табл. 4.3. Характеристики метода довольно резко зависят от частоты отстройки излучения. На рис. 4.5 для условий с поперечной прокачкой газа приведены основные характеристики процесса разделения изотопов. Имеет место сильно выраженный минимум по степени загрязнения 66-изотопа нежелательными изотопами. Это обусловлено тем, что при малых отстройках ухудшается селективность возбуждения, а при больших отстройках падает поглощение излучения.

Таким образом, на примере такого «неудобного» для лазерного разделения элемента как цинк, показано, что предлагаемый метод

Таблица 4.3. Параметры расчета разделения изотопов цинка в камере с продольной прокачкой газа

Мощность излучения, Вт	2
Степень загрязнения 66-изотопа 64-изотопом и 67-изотопом	0,029
Число импульсов за пролетное время	3100
Число квантов, приходящихся на один атом 66-изотопа	6,75
Поглощение в активной зоне, %	71
Выход 66-изотопа (отношение выходного потока к входному), %	49
Производительность, атом/с	$4,6 \cdot 10^{17}$

обладает приемлемой энергетической эффективностью и вполне может конкурировать с другими методами.

Скорость потока при фиксированном числе импульсов излучения в течение времени прохода излучения через активную зону пропорциональна длине активной среды при сохранении всех прочих исходных параметров. При длине 1 м она составляет около 3 м/с. Однако в протяженных средах она может составлять значительную величину в несколько десятков метров в секунду. В этом аспекте разделение изотопов с помощью продольной прокатки паров уступает поперечной прокатке.

4.4. Зависимость выходных параметров от отстройки частоты излучения

С практической точки зрения желательно хорошо представлять чувствительность выходных характеристик к варьированию рабочих параметров. В качестве исходного варианта возьмем набор входных параметров, соответствующий табл. 4.1. В первую очередь, рассмотрим чувствительность выходных параметров к отстройке частоты излучения. Этот параметр легко изменяется и через него можно проводить управление процессом.

На рис. 4.8, 4.9 представлены координатные зависимости концентраций 64- и 66-изотопов при разных отстройках. Полная концентрация атомов на входе составляла $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$; длина активной зо-

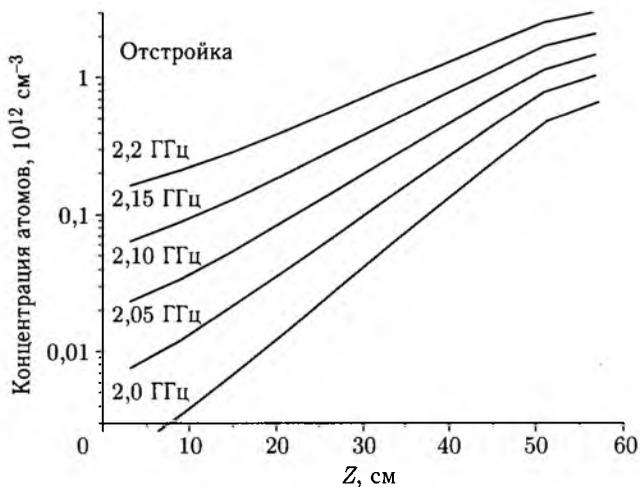


Рис. 4.8. Координатная зависимость концентрации атомов 64-изотопа при разных отстройках относительно его пика. Излучение направлено в сторону уменьшения координаты

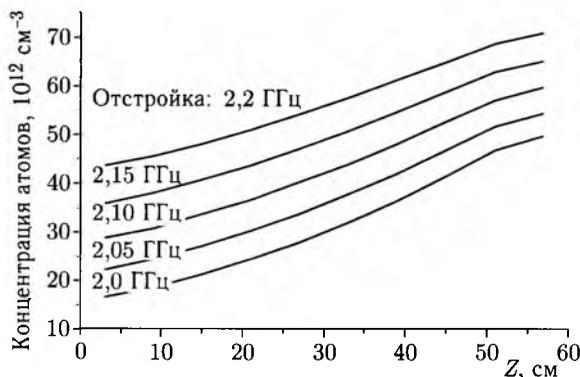


Рис. 4.9. Координатная зависимость концентрации 66-изотопа при разных отстройках. Излучение направлено в сторону уменьшения координаты

ны 60 см. При этом параметр $N(0)L$ составил $300 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, как и в предыдущих вариантах расчетов. Как видно из графиков, имеет место резкая зависимость концентрации 64-изотопа от координаты при относительно слабой зависимости от координаты концентрации 66-изотопа. Следует отметить, что незначительное изменение отстройки на уровне 0,1 ГГц приводит к заметному изменению координатного распределения 64-изотопа и, как следствие, к изменению чистоты материала.

На рис. 4.10 представлены зависимости основных выходных характеристик от отстройки. Наиболее сильно в зависимости от отстройки изменяется степень загрязнения материала 64 и 67 изотопами. Как можно видеть из рис. 4.10, степень загрязнения материала имеет сильно выраженный минимум при отстройке 1,9 ГГц и составляет 0,005. Однако с повышением (по модулю) отстройки возрастает полезный

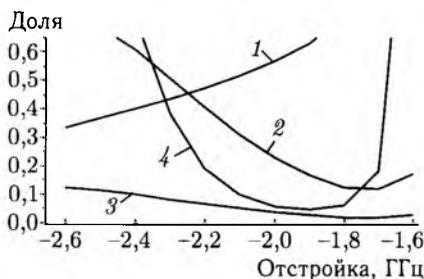


Рис. 4.10. Основные выходные характеристики в зависимости от отстройки. Кривая 1 — полное поглощение; 2 — отношение выходного потока ^{66}Zn к его входному потоку; 3 — выход атомов ^{66}Zn на 1 квант излучения; 4 — $10 \times$ степень загрязнения. (Примечание: в степени загрязнения учитывается загрязнение 66-изотопа 64- и 67-изотопами)

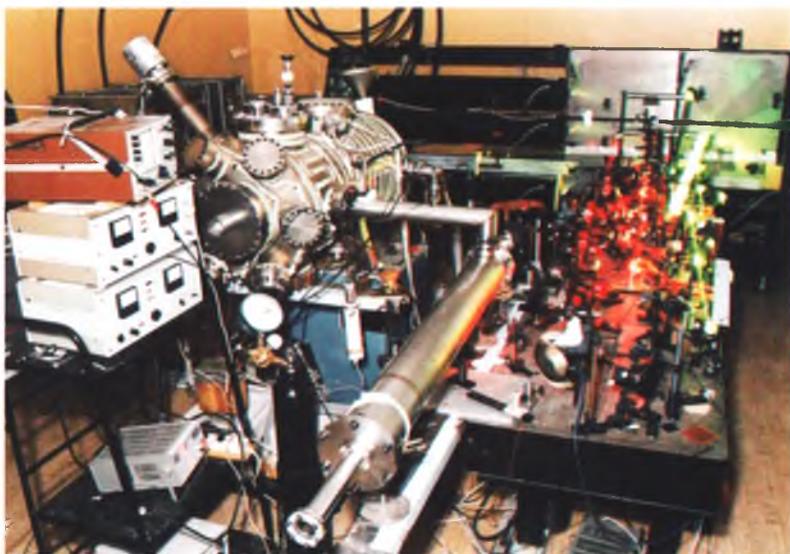


Рис. 1. Общий вид фотохимического разделительного комплекса

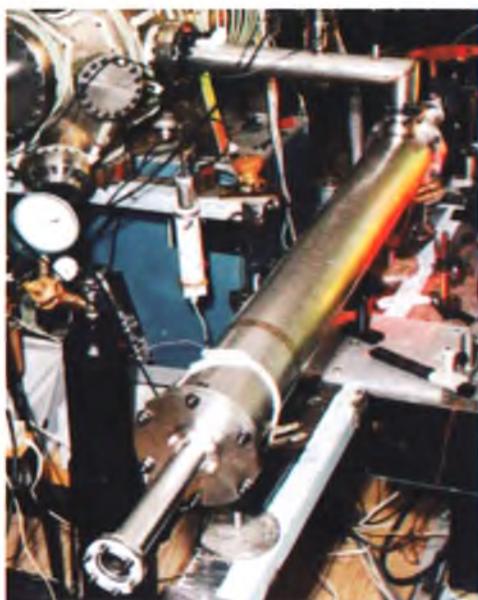


Рис. 2. Фотохимический реактор



Рис. 3. Вакуумная камера для лазерного разделения изотопов (1)



Рис. 4. Вакуумная камера для лазерного разделения изотопов (2)



Рис. 5. Вакуумная камера для мелкомасштабного лазерного разделения изотопов



Рис. 6. Комплекс лазеров на парах меди



Рис. 7. Непрерывные лазеры на красителе (задающий генератор)

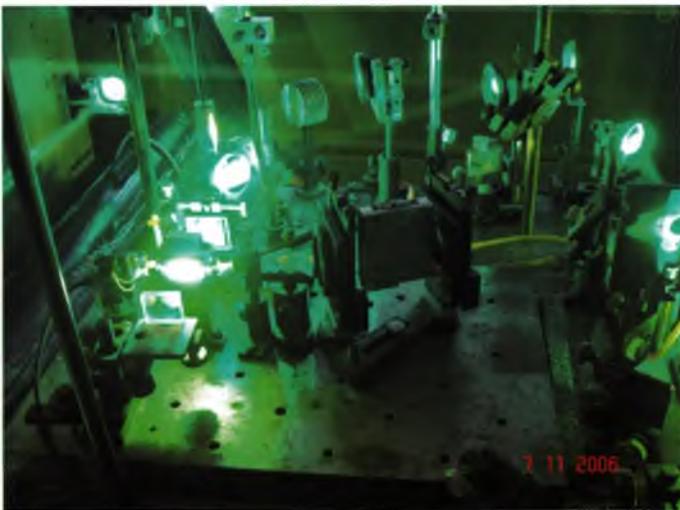


Рис. 8. Импульсный лазер на красителе (задающий генератор)



Рис. 9. Усилительные каскады на основе активных сред на красителях (1)



Рис. 10. Усилительные каскады на основе активных сред на красителях (2)

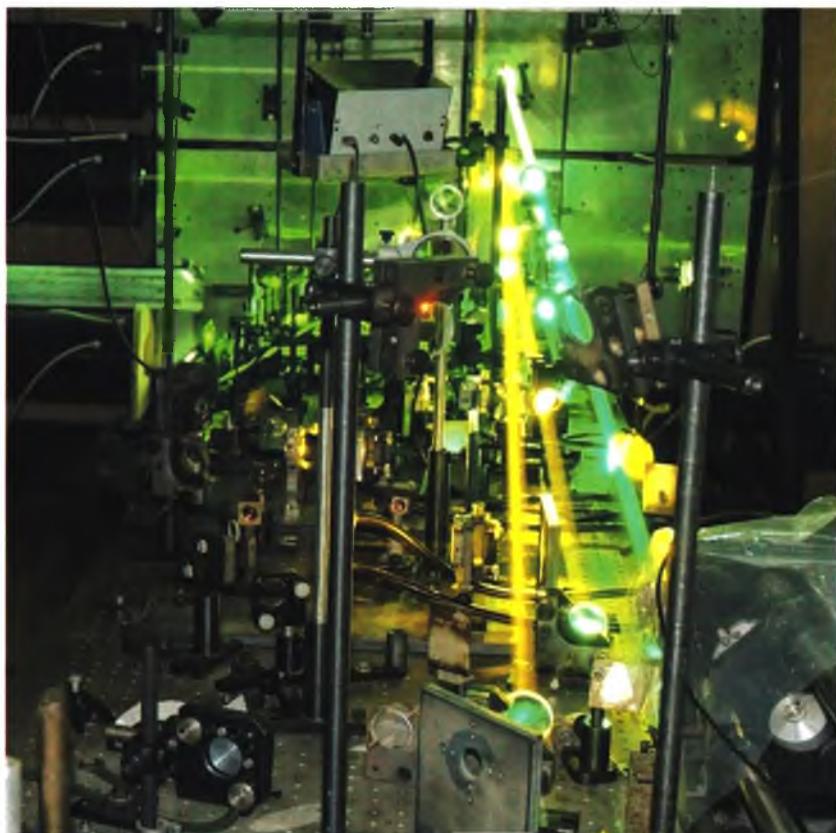


Рис. 11. Общий вид усилительных каскадов на красителях и удвоения частоты на нелинейных кристаллах

выход 66-изотопа и его квантовый выход. Поэтому, по-видимому, целесообразно сместиться в сторону более высоких отстроек. Это к тому же снижает риск попадания на резко возрастающую правую ветвь на графике степени загрязнения. При изменении отстройки с 2,2 ГГц до 2,0 ГГц степень загрязнения упала почти втрое. Однако при этом значительно сокращается выход выделяемого изотопа и растет число квантов, приходящихся на один выделяемый атом ^{66}Zn . Поглощение, как и следовало ожидать, возрастает с уменьшением отстройки.

На рис. 4.11 показано распределение поглощения вдоль потока атомов. Если на «входе» среда практически непрозрачна, то на «выходе» поглощение незначительно. Интегральное по сечению поглощение находится на уровне 0,5.

Таким образом, приведенные результаты расчетов показывают, что благоприятные условия для разделения изотопов существуют в достаточно узком диапазоне отстроек. В качестве критерия правильности выбора отстройки может, по-видимому, служить величина интегрального поглощения. В рассматриваемых условиях она не должна выходить за пределы интервала 0,5–0,6.

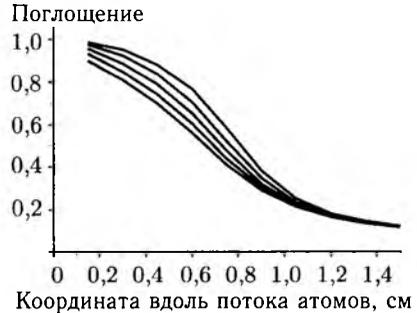


Рис. 4.11. Поглощение излучения в зависимости от координаты вдоль потока атомов. Кривые соответствуют отстройкам (снизу вверх): 2,2; 2,15; 2,1; 2,05; 2,0 ГГц

4.5. Влияние контура линии излучения на выходные характеристики разделительного процесса

В математическую модель заложен учет контура линии излучения. Вопрос о том, какой контур следует задавать, чтобы максимально приблизиться к реальности, довольно сложен. Точная экспериментальная прописка контура с достаточным разрешением хотя и возможна, но представляет значительные трудности. Типичный контур состоит из нескольких пиков, соответствующих разным модам. Количество мод и ширина контура зависят от конкретной конструкции. Существуют средства по селекции мод. Ширина контура может изменяться от 200 МГц (одночастотный режим, где в усилительной линейке в качестве генератора используется лазер на красителе) до 1–2 ГГц. Экспериментально измеренные контуры имеют достаточно сложный вид и изменяются от импульса к импульсу. Сообщается о так называемой подложке в контуре, которая может простирается до 5–6 ГГц.

Разумеется, для рассматриваемого приложения должны быть приняты меры по ликвидации подложки. Ширина отдельного пика в контуре находится на уровне 200 МГц и может быть соизмерима с расстоянием между пиками. Ширина пика обусловлена, в первую очередь, оптическими свойствами резонатора с дифракционной решеткой и активной среды. В рассматриваемых условиях полевое уширение ($\sim 30\text{--}50$ МГц) и уширение, обусловленное конечной длительностью импульса ($\sim 50\text{--}80$ МГц), влияют незначительно.

Не имея точного контура линии, сравним результаты расчетов для трех контуров: прямоугольного, гауссовского и лоренцевского, полагая, что пики в контуре полностью перекрываются. Как и прежде, рассмотрим действие одного излучения, отстроенного в сторону низких частот от пика 64-изотопа. Степень загрязнения выделяемого 66 изотопа будем определять по отношению к содержанию 64- и 68-изотопов. Учет второго излучения не приведет к существенно другим результатам, поскольку его роль в основном сведется к возбуждению относительно небольшого количества атомов 68-изотопа.

Скорость прокачки (прокачиваемый объем пара в единицу времени) будем вычислять через число импульсов возбуждения N за время прохода среды через активную зону. Связь между ними дается соотношением:

$$\text{Скорость прокачки} = \text{Частота следования импульсов} \times \text{Активный объем} / N.$$

Сравним результаты расчетов с разными контурами для одного варианта, который рассматривался выше для поперечной прокачки, с исходными данными, приведенными в табл. 4.1. В табл. 4.4 представлены параметры для разных контуров линии излучения. Отсюда можно видеть, что для лоренцевского контура степень загрязнения выше приблизительно в 4 раза, чем для других контуров. Прямоугольный контур выгодно отличается от остальных тем, что в этом случае почти в 1,5 раза выше квантовый выход и соответственно

Таблица 4.4. Расчетные параметры для разных контуров линии излучения

Параметры	Прямоугольный контур	Гауссовский контур	Лоренцевский контур
Степень загрязнения 66-изотопа 64-изотопом и 67-изотопами	0,0099	0,0088	0,038
Число выделяемых атомов, приходящихся на один квант излучения	0,050	0,036	0,036
Поглощение в активной зоне, %	52	55	61
Выход 66-изотопа (отношение выходного потока к входному), %	31	22	22

производительность. Гауссовский и лоренцевский контуры отличаются существенно только по степени загрязнения. Немного более высокий коэффициент поглощения в случае лоренцевского контура обусловлен поглощением на 68-изотопе. Однако приведенные в таблице данные соответствуют условиям, оптимальным для прямоугольного контура, которые отличаются от оптимальных условий для других случаев.

Ниже представлены графические зависимости выходных характеристик от ширины контура (по полувысоте) при разных профилях контуров. Нас, в первую очередь, интересуют такие исходные параметры и выходные характеристики, при которых достигается низкая степень загрязнения — 1%. Среди исходных параметров легко можно изменить энергию импульсов, концентрацию атомов цинка и скорость прокатки. В расчетах фиксировалась концентрация атомов и определялось число импульсов, соответствующее заданной степени загрязнения. Все приведенные графики соответствуют степени загрязнения выходного потока 1% (усредненной по длине трубки).

Важнейшей характеристикой является квантовый выход 66-изотопа, т.е. число атомов 66-изотопа заданной чистоты, приходящихся на один квант излучения. Производительность системы (атом/с) есть произведение квантового выхода на мощность излучения, выраженную

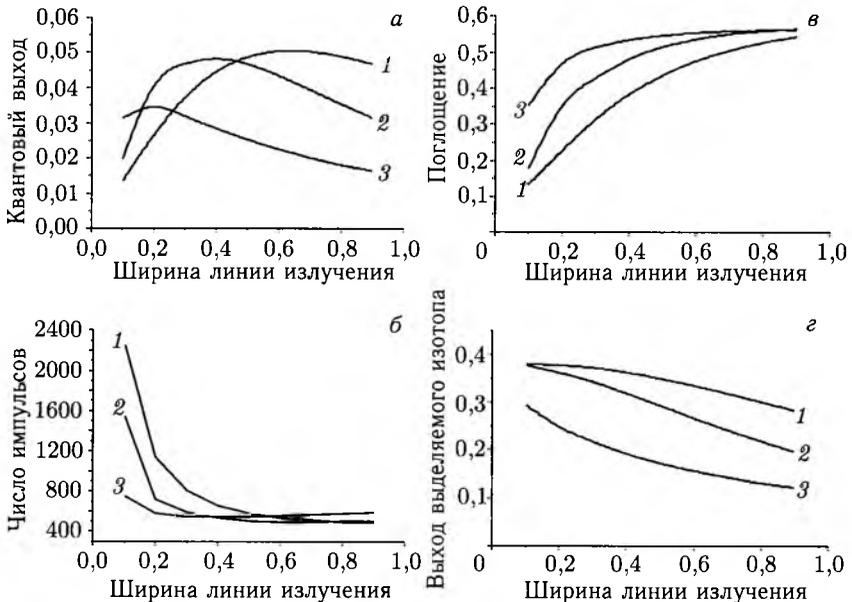


Рис. 4.12. Зависимость выходных характеристик от ширины линии излучения. Кривая 1 — соответствует прямоугольной форме контура спектра излучения; 2 — гауссовской форме; 3 — лоренцевской форме

числом квантов, излученных за 1 с. На рис. 4.12, а показана зависимость квантового выхода от ширины линии излучения для разных контуров спектра излучения. Во всех трех случаях существует максимум квантового выхода. Для прямоугольного и гауссовского контуров он находится на уровне 5%, а для лоренцевского контура — на уровне 3,5%. Существенная разница указывает на большое значение дальних крыльев спектра излучения. Работа по их устранению несомненно оправдана. К положительным моментам можно отнести то, что сам максимум квантового выхода относительно пологий, и не обязательно предпринимать меры по высокоточному заданию ширины линии. Для лоренцевского контура максимум квантового выхода приходится на ширину линии около 200 МГц, что соответствует одночастотному режиму генерации излучения. Для остальных контуров (сглаженных по модам) это может быть генерация излучения на нескольких модах. В этих случаях пологость зависимости квантового выхода от ширины линии обнадеживает в том смысле, что в многомодовом режиме квантовый выход упадет незначительно по сравнению с эквивалентным сглаженным контуром.

На рис. 4.12, б приведена зависимость числа импульсов и квантового выхода, обеспечивающего степень загрязнения 1%, от ширины линии. Из графиков а и б можно видеть, что оптимальный квантовый выход во всех случаях достигается примерно при одном и том же числе импульсов ~ 500 . Однако здесь следует сделать важное замечание. Результаты расчетов показывают, что число импульсов или скорость прокачки должны определяться с высокой точностью на уровне нескольких процентов. Незначительное превышение числа импульсов приводит к сильному уменьшению квантового выхода, так как на последних импульсах возбуждается выделяемый 66-изотоп.

Приблизительно одинаковое поглощение $\sim 50\%$ в точках максимального квантового выхода соответствует всем трем контурам, о чем свидетельствуют графики на рис. 4.12, в. Величина поглощения, как легко измеряемая величина, может служить критерием эффективности процесса. Выработка такого критерия — одна из основных задач теоретического исследования.

Параметр «выход выделяемого изотопа» определяется как отношение входного потока атомов 66-изотопа к выходному потоку и характеризует ту долю атомов, которая полезно может быть извлечена. В рассматриваемых случаях и в оптимальных условиях она близка к 30% (рис. 4.12, г). Большая часть атомов 66-изотопа (70%) возбуждается излучением и выводится с химическими соединениями. Заметно повысить выход выделяемого изотопа можно только за счет сильного ухудшения чистоты конечного материала.

Имея в виду 50%-е поглощение и 30%-й выход выделяемого изотопа, можно определить основное балансовое соотношение между входным потоком атомов и потоком квантов в оптимальных условиях. Учитывая, что возбуждается 70% атомов 66-изотопа и практически

полностью атомы всех оставшихся изотопов, а также 50%-е поглощение, получаем, что поток квантов равняется $1,85 \times$ поток атомов. Указанное соотношение приблизительно одинаково для разных видов контуров спектра излучения.

Таким образом, показано, что использование лоренцевского контура спектра излучения заметно понижает производительность системы по сравнению с использованием прямоугольного и гауссовского контуров. Поэтому целесообразно принятие всех возможных мер по «обрезанию крыльев» контура. Если крылья контура имеют лоренцевский вид или еще более выражены, то необходимо использовать одночастотный режим генерации излучения.

Для гауссовского и прямоугольного контуров ширина контура может варьироваться в пределах 150 МГц относительно оптимальной ширины контура.

Для всех трех видов контуров приблизительно одинаково главное балансовое соотношение между потоком квантов и входным потоком атомов цинка.

Во всех рассмотренных случаях имеет место достаточно эффективное (по сравнению с другими методами) разделение изотопов.

4.6. Эксперименты по лазерному разделению атомов цинка фотохимическим способом

В работе [127] сообщалось об экспериментальной реализации лазерного разделения атомов цинка однофотонным способом. Схема экспериментальной установки по лазерному разделению представлена на (рис. 4.13). Область разделения представляла собой нагреваемую внешней печью кварцевую трубку длиной 60 см, диаметром 3 см, через которую распространялся газовый поток исследуемых атомов с аргоном и молекулами газа-реагента. Скорость прокачки смеси составляла $\geq 0,5 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$, давление аргона составляло 1–2 Торр, а концентрация атомов газа-реагента находилась на уровне 10^{16} см^{-3} . При этих экспериментальных условиях время дрейфа атомов через область взаимодействия составляет порядка 1 с. Атомы исследуемого изотопа поступали в область разделения из резервуара, который нагревался отдельной печью, с температурой, обеспечивающей необходимую концентрацию атомов. Откачка производилась посредством форвакуумного насоса. Излучение силового лазера распространялось вдоль потока, обеспечивая «выжигание» возбужденных атомов за счет химической реакции. Образующиеся при этом продукты осаждались на стенках камеры разделения. Пары оставшихся изотопов конденсировались на стенках коллекторной камеры, поскольку стенки ее находились при комнатной температуре. Необходимая фотохимическая реакция обеспечивалась столкновениями атомов цинка в $4p \text{ } ^3P_1$ состоянии, возбуждаемых лазерным излучением (см. схему рис. 4.14) с молекулами диэтилового эфира (C_2H_5)₂O. Константа скорости этой реакции составляла $k^* = 1,61 \times$

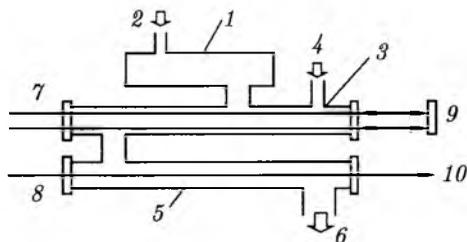


Рис. 4.13. Схема экспериментальной установки по разделению изотопов цинка однофотонным методом. 1 — резервуар с Zn; 2 — подача буферного газа; 3 — камера разделения; 4 — подача газа-реагента; 5 — коллекторная камера; 6 — откачка газовой смеси; 7 — силовое лазерное излучение; 8 — зондирующее лазерное излучение; 9 — зеркало; 10 — фотоприемник

$\times 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Этот газ-реагент был выбран из множества молекул, обеспечивающих большое значение константы скорости и селективность разделения изотопов, соответствующих условиям, сформулированным в гл. 3. Верхняя граница величины константы скорости для атомов в невозбужденном состоянии $10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, что на 5 порядков меньше, чем в $4p \ ^3P_1^0$ состоянии. Эта величина была определена из результатов экспериментов по регистрации концентрации атомов цинка в коллекторной камере в присутствии либо в отсутствие газа-реагента.

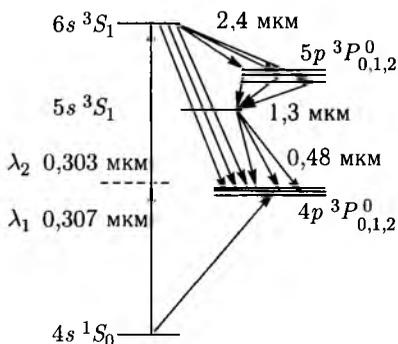


Рис. 4.14. Схема рабочих переходов в атоме цинка

Для элементов, у которых изотопные сдвиги скрыты доплеровским уширением, используется метод селективного по скоростям атомов возбуждения неоднородно уширенных контуров поглощения под действием узкополосного лазерного излучения. В этом случае со световым полем взаимодействуют только атомы, имеющие определенную проекцию скорости v в направлении распространения волны [194]:

$$\left| \nu_0 - \nu + \nu_0 \frac{v}{c} \right| \leq \gamma, \Delta\nu, \quad (4.16)$$

где ν_0 — центральная частота линии поглощения атома; ν и $\Delta\nu$ — частота и ширина линии излучения; γ — однородная ширина линии поглощения атома. В этом случае величина сечения поглощения излу-

ния с частотой ν с уровня 1 на уровень 2 определяется формулой [18]:

$$\sigma(\nu) = \frac{\sigma(\nu_0) a(\nu)}{a(\nu_0)}, \quad (4.17)$$

где σ_0 — сечение поглощения на центральной частоте доплеровского перехода:

$$\sigma(\nu_0) = \frac{c^2 g_2 a(\nu_0)}{8\pi \nu_0^2 \tau_{21} g_1}, \quad (4.18)$$

где $1/\tau_{21} = A_{21}$ — вероятность спонтанного перехода с уровня 2 на 1, g_2 и g_1 — статистические веса верхнего и нижнего состояния. Функция $a(\nu)$ представляет собой нормированную форму линии поглощения. Для случая доплеровского уширения она определяется выражением:

$$a(\nu) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} \Delta\nu_d} \exp \left[-\frac{4 \ln 2 (\nu - \nu_0)^2}{(\Delta\nu_d)^2} \right], \quad (4.19)$$

где $\Delta\nu_d$ — доплеровская ширина линии на уровне половинной интенсивности. Если газ находится при температуре T , а масса атома равна M , то:

$$\Delta\nu_d = 2\nu_0 \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{Mc^2}}. \quad (4.20)$$

Коэффициент поглощения резонансного лазерного излучения при распространении в газе с концентрацией N равен $\alpha(\nu) = \sigma(\nu)N$. В результате частотная зависимость коэффициента поглощения имеет вид:

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp \left[-\frac{4 \ln 2 (\nu - \nu_0)^2}{(\Delta\nu_d)^2} \right], \quad (4.21)$$

где α_0 — коэффициент поглощения в центре линии. Когда атомы состоят из смеси изотопов, то суммарный контур линии поглощения состоит из суммы коэффициентов (4.21) с соответствующими величинами ν_0 и α_0 , пропорциональных их процентному содержанию. На рис. 4.15 приведены расчетные значения поглощения атома цинка на переходе $4s^2 \ ^1S_0 \rightarrow 4p \ ^3P_1^0$ (см. рис. 4.14) для суммарного контура и для основных изотопов атома цинка при температуре 350 °С. Как следует из рисунка, спектры поглощения различных изотопов атомов цинка в газовом потоке сильно перекрываются и ни о какой селективности возбуждения говорить не приходится. Однако, как говорилось в начале этой главы, если отстроить частоту излучения возбуждающего лазера на край суммарного контура поглощения, то коэффициенты поглощения различных изотопов будут сильно различаться. Рис. 4.16 иллюстрирует это для изотопов ^{64}Zn и ^{66}Zn атома цинка. Отношение коэффициентов поглощения составляет более 10 уже при отстройке 2 ГГц. При этом существенно падает и суммарный коэффициент поглощения, однако

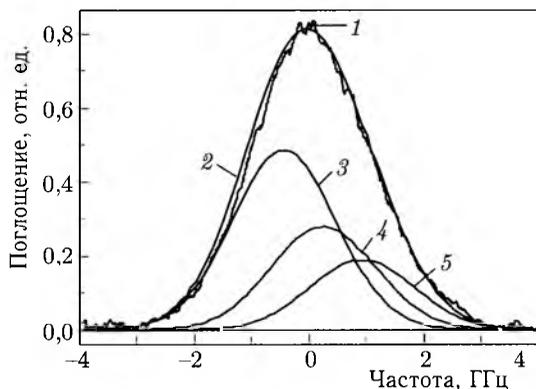


Рис. 4.15. Спектр поглощения Zn на переходе $4s^2 \ ^1S_0 \rightarrow 4p \ ^3P_1^0$: 1 — эксперимент; 2 — расчет по формуле (4.21); 3–5 — расчет для изотопов 64, 66, 68 соответственно

большое время взаимодействия излучения с атомами обеспечивает 100% эффективность возбуждения атомов выжигаемого изотопа при соответствующем выборе экспериментальных параметров (это будет показано ниже). При этом также осуществляется возбуждение других изотопов. Однако их доля составляет небольшую величину. Наряду

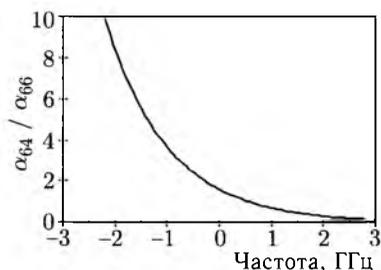


Рис. 4.16. Отношение коэффициентов поглощения для изотопа 64 и 66 атомов цинка в зависимости от расстройки частоты излучения от центра суммарного контура поглощения

с основным изотопом они участвуют в фотохимической реакции и «выжигаются» в камере взаимодействия, что приводит к небольшому уменьшению эффективности процесса разделения.

В экспериментах возбуждение атомов цинка с помощью силового лазера осуществлялось в области разделения вдоль потока на интеркомбинационном переходе $4s^2 \ ^1S_0 - 4p \ ^3P_1^0$ ($\lambda = 307 \text{ нм}$) (рис. 4.14) от источника узкополосного перестраиваемого импульсного излучения, описанного в [50] и в гл. 2. Средняя мощность лазерного излучения, распространяюще-

гося в камере разделения составляла $\sim 2 \text{ Вт}$, диаметр пучка $\sim 1 \text{ см}$ при частоте повторения 12 кГц , длительности импульса 10 нс , ширине линии излучения $\Delta\nu = 36 \text{ МГц}$. Поскольку суммарное поглощение излучения за один проход лазерного излучения составляло малую величину (10–20%), для большей утилизации лазерного излучения (как это обсуждалось в разд. 4.3) оно возвращалось обратно в камеру разделения

зеркалом (рис. 4.13). В данном варианте схемы возбуждения верхнее возбужденное состояние имеет относительно большое время жизни $\tau = 10,5$ мкс. Это значение получено в реальных экспериментальных условиях по измерению времени спада люминесценции возбужденных уровней в отсутствие газа-реагента в области разделения (гл. 3). На рис. 4.15, наряду с расчетными значениями, приведен также экспериментальный спектр поглощения, записанный при той же температуре. Легко видеть, что расчетное значение суммарного контура поглощения хорошо совпадает с экспериментальным.

Когда длительность импульса резонансного лазерного излучения значительно меньше времени жизни верхнего состояния, вероятность возбуждения атома за время импульса определяется выражением:

$$W(\nu) = \sigma(\nu) \Phi / S, \quad (4.22)$$

где Φ — полное число фотонов в импульсе; S — площадь поперечного сечения лазерного излучения. В рассматриваемых экспериментальных условиях при $\nu_0 \approx 10^{15}$ МГц, $\tau_{21} \approx 10^{-5}$ с, $g_2 = 3$, $g_1 = 1$, $\Phi \approx 2,5 \cdot 10^{14}$ фотонов оценки по формуле (4.22) дают значения $\sigma(\nu_0) \approx 10^{-14}$ см² и $W(\nu_0) \approx 2,8$. Это означает, что за время одного импульса возбуждаются практически все атомы, участвующие во взаимодействии с лазерным излучением. При отстройке от центра контура поглощения на 2 ГГц вероятность возбуждения становится малой $W \approx 4,5 \cdot 10^{-2}$. Атомы взаимодействуют с излучением в течение времени дрейфа в газовом потоке ≈ 1 с. За это время через рабочую среду распространяется порядка 10^4 импульсов излучения. Поэтому, несмотря на низкую вероятность возбуждения в одном импульсе, атомы перейдут в верхнее возбужденное состояние за время дрейфа.

Во время действия лазерного импульса возбуждается лишь малая доля атомов, скорости которых вдоль направления распространения лазерного излучения удовлетворяют условию (4.16). Эта величина удваивается за счет излучения, отражающегося от возвратного зеркала и распространяющегося в обратном направлении. Но поскольку время между столкновениями мало ($\sim 10^{-7}$ с), то за межимпульсный период ($\approx 10^{-4}$ с) происходит большое число столкновений, приводящих к восстановлению максвелловского распределения, все нужные атомы участвуют в процессе разделения.

Анализ изотопного состава продуктов разделения, поступающих в коллекторную камеру, осуществлялся с помощью зондирующего излучения от другого лазерного источника, частота которого перестраивалась вдоль всего доплеровского контура поглощения на этом же переходе. Интенсивность его была ослаблена более чем на три порядка по сравнению с интенсивностью силового излучения. Это было сделано для того, чтобы исключить заметные эффекты химической реакции в коллекторной камере. Регистрируя изменения доплеровского контура поглощения в коллекторной камере в присутствии либо

в отсутствие силового излучения в камере взаимодействия, можно наблюдать изменение изотопного состава в коллекторной камере. На

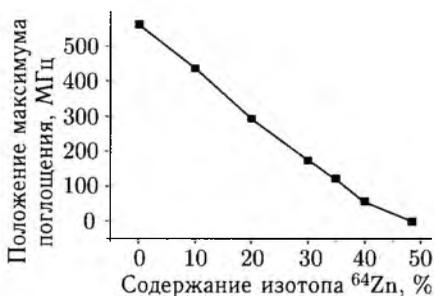
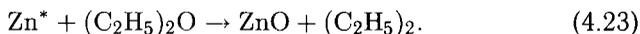


Рис. 4.17. Сдвиг максимума доплеровского контура поглощения атомов цинка в зависимости от содержания изотопа ^{64}Zn в смеси

рис. 4.17 приведен расчет сдвига максимума доплеровского контура поглощения атомов цинка в зависимости от содержания изотопа ^{64}Zn в смеси. Таким образом, регистрируя абсолютное значение положения максимума поглощения, можно регистрировать содержание изотопного состава. Другой метод, который использовался в этих экспериментах, это прямой масс-спектрометрический анализ продуктов, осадившихся на стенках коллекторной камеры.

Когда частота излучения силового лазера настроена на центр доплеровского контура атомов цинка, регистрируется практически 100% «выжигание» атомов в камере разделения. Этот факт свидетельствует об эффективном возбуждении атомов цинка в камере разделения и эффективности химической реакции:



Продукт этой реакции ZnO осаждается на стенках камеры взаимодействия. Достаточно эффективные химические реакции также наблюдаются с рядом других молекул, однако самая высокая степень селективности получена именно с молекулами диэтилового эфира $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Этот факт, по-видимому, обусловлен меньшим влиянием различных вторичных реакций, обсужденных в гл. 3.

При сильной степени «выжигания» возникает проблема недостаточности разделяемых изотопов в зоне реакции. Действительно, за межимпульсный период ($\approx 10^{-4}$ с) атомы не успевают поступить в область взаимодействия за время диффузии $t_d = r^2/D$. Например, при характерных размерах $r \approx 1$ см и средних при атмосферном давлении значениях коэффициента диффузии $D \sim 0,1$ см²/с время диффузии при рассматриваемых экспериментальных параметрах составляет очень большую величину $t_d \sim 10^{-2}$ с. Это наблюдается в экспериментах, когда величина средней мощности лазерного излучения ослабляется механическим прерывателем при сохранении значения импульсной мощности. В этих условиях происходит возрастание величины коэффициента поглощения излучения в камере взаимодействия.

При отстройке частоты излучения лазера от центра доплеровского контура наблюдается деформация контура линии поглощения, регистрируемая в коллекторной камере. На рис. 4.18 приведены результаты

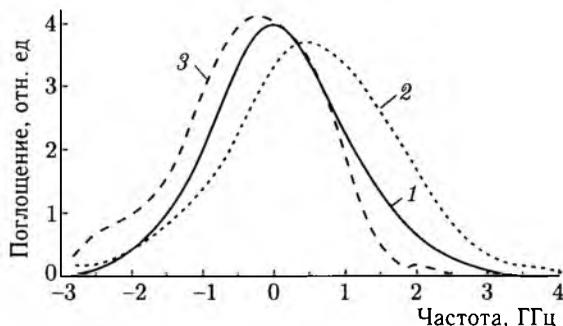


Рис. 4.18. Спектр поглощения Zn в коллекторной камере на переходе $4s^2\ ^1S_0 \rightarrow 4p\ ^3P_1^0$: 1 — доплеровский контур без силового лазера; 2 — силовой лазер настроен на -2 ГГц относительно центра (значения умножены на 8); 3 — силовой лазер настроен на $+2$ ГГц относительно центра (значения умножены на 20)

этих экспериментов, полученных при концентрации атомов $\approx 10^{13}$ см $^{-3}$ в области разделения. Когда частота лазера отстроена от центра на -2 ГГц, максимум доплеровского контура смещается вправо. Это связано с преимущественным возбуждением и последующим «выжиганием» ^{64}Zn . Противоположная ситуация возникает, когда частота излучения отстроена на $+2$ ГГц. Из рис. 4.18 также следует, что число «выжигаемых» атомов, регистрируемое в коллекторной камере, превышает число возбуждаемых в камере разделения. Это связано, по-видимому, с вторичными реакциями образуемых радикалов с невозбужденными атомами. Сопоставление сдвига максимума доплеровского контура с расчетным (см. рис. 4.17) показало, что более 95% изотопа ^{64}Zn «выжигается» в камере разделения. Такие же результаты получены из масс-спектрометрического анализа цинка, оседающего на стенках коллекторной камеры.

Достигнутая наработка продукта составила ~ 1 г вещества при 3-часовой экспозиции под воздействием УФ излучения со средней мощностью 2 Вт и скорости прокачки смеси 100 л/с. Полная стоимость произведенного продукта равна ~ 50 долл/г. Преимуществом описанного метода по сравнению с двухфотонным методом, который представлен в гл. 5, и рядом других состоит в более простой схеме установки. Этот метод применим для многих элементов, изотопическая структура которых скрыта доплеровским контуром поглощения.

4.7. Эксперименты по лазерному разделению атомов рубидия фотохимическим способом

Лазерное разделение изотопов атомов рубидия обычными способами AVLIS наталкивается на затруднения. Во-первых, отсутствует эффективная схема фотоионизации для разработанных в настоящее

время эффективных перестраиваемых лазерных источников. Во-вторых, большое давление насыщенных паров при комнатной температуре приводит к потере селективности.

В работе [127] экспериментально исследован однофотонный метод лазерного разделения изотопов рубидия, основанный на «выжигании» селективно возбужденных ридберговских состояний атомов рубидия

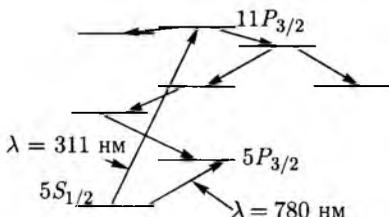


Рис. 4.19. Схема рабочих переходов в атоме рубидия

в состоянии ($11P_{3/2}$) (рис. 4.19) за счет химической реакции. Естественная смесь атомов рубидия состоит из двух нечетных изотопов ^{85}Rb (72,17%) и ^{87}Rb (27,83%). Изотопический сдвиг для атомов рубидия мал, однако можно найти линии поглощения, принадлежащие разным изотопам и отличающиеся друг от друга на величину, превышающую доплеровское уширение. Сила осциллятора перехода

($5S_{1/2}-11P_{3/2}$) мала, поэтому требуются большие плотности мощности лазерного излучения для насыщения перехода. Сечение поглощения (4.16) можно рассчитать из известной силы осциллятора по формуле:

$$\sigma(\nu) \text{ (см}^2\text{)} = 2,7 \cdot 10^{-2} f \cdot a(\nu), \quad (4.24)$$

где ν выражена в Гц.

Для рассматриваемого перехода $5S_{1/2}-11P_{3/2}$ сила осциллятора $f = 7,6 \cdot 10^{-5}$ [191], $\lambda = 311 \text{ нм}$ $\sigma(\nu_0) \approx 10^{-15} \text{ см}^2$. Полученная величина оказывается даже меньше величины сечения поглощения в атоме цинка на интеркомбинационном переходе. Соответственно из формулы (4.22) находим вероятность возбуждения $11P_{3/2}$ состояния за один импульс лазерного излучения с энергией $5 \cdot 10^{-5} \text{ Дж}$ $W(\nu_0) \approx 8 \cdot 10^{-2}$. Полученная величина мала, однако при использовании возбуждения в потоке, где среднее время дрейфа составляет $\sim 1 \text{ с}$, все «нужные» атомы успевают возбудиться в верхнее $11P_{3/2}$ состояние с лазерным источником излучения, обладающим большой частотой повторения импульсов (12 кГц). Использование химической реакции для селективного удаления возбужденных атомов приводит к высокой селективности процесса.

На рис. 4.20 приведена схема экспериментальной установки для разделения изотопов рубидия. Атомы рубидия из нагреваемого резервуара в потоке аргона с давлением около 1 Торр поступали в камеру взаимодействия, где происходило селективное их возбуждение лазерным излучением. Камера разделения представляла собой нагреваемую внешней печью стеклянную трубку диаметром 3 см. Длина области взаимодействия лазерного излучения с атомами составляла 60 см. Скорость прокачки поддерживалась равной 0,5 л/с.

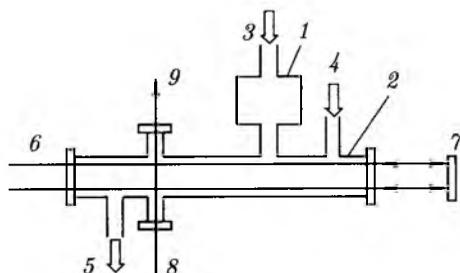


Рис. 4.20. Схема экспериментальной установки по разделению изотопов рубидия однофотонным методом. 1 — резервуар с Rb; 2 — камера взаимодействия; 3 — напуск Ar; 4 — напуск газа реагента; 5 — откачка; 6 — излучение лазера; 7 — возвращающее зеркало; 8 — ввод в камеру излучения полупроводникового лазера; 9 — фотоприемник

Возбуждение атомов на переходе ($5S_{1/2}-11P_{3/2}$) (рис. 4.19) с $\lambda = 311$ нм осуществлялось от такого же источника узкополосного перестраиваемого импульсного излучения, который использовался для лазерного разделения цинка (см. предыдущий раздел). Средняя мощность лазерного излучения в области взаимодействия составляла $\sim 0,6$ Вт при диаметре пучка 1 см. В эту же камеру вводился газ-реагент.

Для анализа изотопного состава возбужденных атомов рубидия, прореагировавших с молекулами газа-реагента в конце камеры взаимодействия в поперечном направлении распространялось излучение перестраиваемого по частоте полупроводникового лазера, работающего вблизи частоты перехода ($5S_{1/2}-5P_{3/2}$) (D_2 -линии рубидия $\lambda = 780$ нм). Ширина линии излучения его составляла величину менее 60 МГц, обеспечивая хорошее спектральное разрешение компонент сверхтонкой структуры.

На рис. 4.21 приведены спектры поглощения атомов рубидия в камере взаимодействия на переходе ($5S_{1/2}-11P_{3/2}$), записанные по поглощению излучения и по сигналу люминесценции, возникающей за счет распада возбуждаемого состояния. При обоих способах регистрации они были идентичны. Вплоть до давлений аргона ~ 5 Торр и концентрации атомов рубидия $\sim 10^{13}$ атомов/см³ не происходит заметного уширения спектров поглощения. Следовательно, сохраняется селективность возбуждения. Тут же приведены расчетные спектры поглощения при рабочей температуре 120 °С. Видно хорошее совпадение расчетных значений с экспериментальными. На этом же рисунке приведены расчетные положения компонент сверхтонкой структуры изотопов ^{85}Rb , ^{87}Rb . Из этих рисунков видно, что использование для возбуждения двух последних пиков дает хорошую селективность процесса выделения одного из изотопов атомов рубидия.

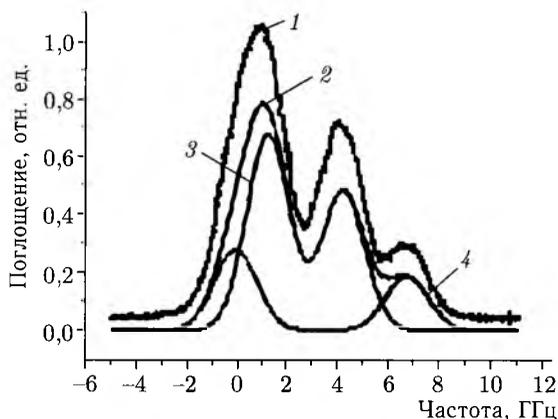


Рис. 4.21. Спектр поглощения атомов рубидия на переходе ($5S_{1/2}-11P_{3/2}$): 1 — экспериментальный спектр поглощения; 2 — расчетный контур поглощения; 3 — расчетный контур только для изотопов ^{85}Rb ; 4 — расчетный контур только для изотопов ^{87}Rb

Использование довольно больших концентраций буферного газа (до 10^{17} см^{-3}), а также импульсного источника возбуждения приводит к тому, что за межимпульсный период происходит большое количество столкновений атомов с другими частицами (в рассматриваемых условиях $\sim 10^3$). Это способствует тщательному перемешиванию компонент сверхтонкой структуры во время между импульсами. Сечения перемешивания между компонентами сверхтонкой структуры были измерены для атома натрия [218] при столкновениях их с атомами He и Ar. Абсолютные значения такого процесса более чем на порядок превосходят газокинетические. В этом случае необходимость применения двухчастотного лазерного излучения для возбуждения всех нужных атомов исключается.

Измерение времени жизни возбужденного состояния $11P_{3/2}$ осуществлялось по сигналу видимой и инфракрасной люминесценции, возникающей за счет каскадного распада $11P_{3/2}$ состояния. Для селективного удаления возбужденных атомов из потока исследовалась фотохимическая реакция с молекулами метанола и диэтилового эфира. После добавления газа-реагента в камеру взаимодействия время жизни возбужденного состояния ($\tau_0 \approx 0,55 \text{ мкс}$) существенно сокращается. Путем измерения зависимости времени спада люминесценции от давления были определены значения константы скорости химической реакции атомов рубидия в состоянии $11P_{3/2}$ с молекулами метанола — $k = 1,47 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и диэтилового эфира — $k = 8,4 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Величины константы скорости этих реакций достаточны для «выжигания» селективно возбужденных атомов за время их жизни. Продуктами, по-видимому, являются молекулы RbO или RbOH, которые хорошо

аккомодируются на стенках реакционной камеры. Реакции возбужденного в $11P_{3/2}$ атома рубидия также эффективно протекают с рядом других молекул, что регистрировалось по убыванию концентрации атомов в конце области взаимодействия. Однако именно с рассматриваемыми атомами наблюдается достаточно хорошая селективность процесса.

На рис. 4.22 приведены спектры поглощения атомами рубидия, регистрируемые в конце камеры взаимодействия по поглощению излучения непрерывного полупроводникового лазера на D_2 -линии рубидия.

Эксперимент проводился при температуре стенок камеры взаимодействия 120°C и концентрации атомов рубидия $\approx 10^{12}\text{ см}^{-3}$. Рабочая концентрация атомов рубидия была ограничена этой величиной, поскольку на длине поглощающей области 3 см, определяемой диаметром стеклянной трубки камеры разделения, при больших значениях происходит насыщение сигнала поглощения на переходе $5S_{1/2}-5P_{3/2}$. Доплеровская ширина перехода на этой частоте примерно в 3 раза меньше, чем для возбуждающего перехода. При этом все компоненты сверхтонкой структуры разрешены. На основе этих спектров можно судить об изотопическом составе атомов рубидия в конце камеры взаимодействия. Экспериментальные результаты (рис. 4.22) показывают, что, когда частота возбуждающего излучения настроена на пик 4 (рис. 4.21 слева), т. е. на пик поглощения изотопа ^{87}Rb , в конце камеры взаимодействия содержание этого изотопа уменьшается до уровня более чем $\sim 90\%$ от первоначальной величины. Осуществляя конденсацию атомов, вышедших из зоны взаимодействия, можно проводить наработку продукта в весовых количествах. Расчетная производительность процесса при реализованных в эксперименте параметрах составляет $\sim 10^{-2}$ г/сутки. Увеличением концентрации атомов, скорости прокачки смеси газа и мощности лазерного излучения можно значительно превысить эту величину. Эксперименты по наработке изотопа с полным технологическим циклом не проводились. Однако, учитывая, что показатель степени в выражении (4.15) достигает 100 на краю компонент сверхтонкой структуры, количество квантов на один атом, требуемых для получения чистого продукта, не превышает 2 для ^{85}Rb и 6 для ^{87}Rb . Отсюда получаем себестоимость разделения на комплексе 52 долл/г для ^{85}Rb и 160 долл/г для ^{87}Rb .

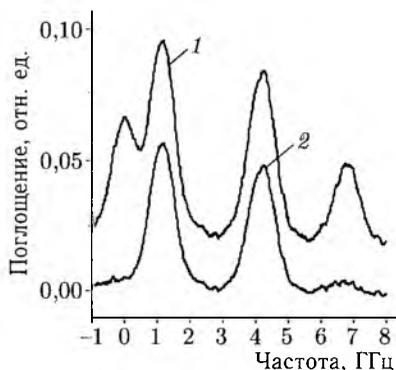


Рис. 4.22. Спектр поглощения рубидия на D_2 -линии: 1 — без силового лазера; 2 — в присутствии силового лазера

4.8. Получение ртути фотохимическим методом

Получение изотопов ртути фотохимическим методом явилось, с одной стороны, первым методом, предложенным для разделения изотопов, а с другой, наверное, единственным из подобных методов, доведенных до реализации в промышленных масштабах и предназначенных для получения изотопов ртути в значительных количествах [151].

Изучая сверхтонкую структуру резонансной линии ртути 253,7 нм, Мрозовский в 1932 г. впервые высказал идею разделения изотопов ртути фотохимическим методом [2]. Было предложено облучать смесь паров ртути с кислородом светом ртутной лампы, прошедшим через магнитный фильтр с парами ртути, при этом возбуждаются и вступают в реакцию окисления только определенные изотопы. В работе [3] идея была экспериментально проверена и установлено, что увеличение концентрации изотопов ртути ^{200}Hg и ^{202}Hg действительно может быть достигнуто. А уже в [4] осуществлена фотохимическая реакция окисления возбужденных атомов ртути. В установке была предусмотрена прокачка смеси паров ртути с воздухом через реактор, где эта смесь облучалась светом ртутной лампы, содержащий изотоп ^{198}Hg . В этих экспериментах была получена ртуть, обогащенная по изотопам ^{201}Hg и ^{204}Hg и обедненная изотопом ^{198}Hg . В дальнейшем, в работах [195] изучались различные аспекты фотохимического разделения изотопов ртути. Авторы исследовали спектры излучения и поглощения компонент сверхтонкой структуры резонансной линии ртути, зависимость поглощения атомами ртути излучения лампы от оптической плотности ртутного пара и т. д. В реакции ртути со смесью кислорода и бутадиена-1,3 была получена окись ртути с концентрацией изотопа ^{202}Hg , равной $\sim 85\%$ [196, 197].

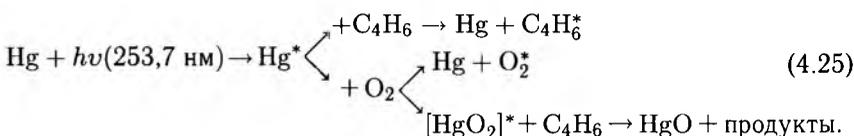
В [198] представлены результаты экспериментов по выделению изотопов ^{202}Hg и ^{198}Hg . В ней изучены реакции возбужденных атомов ртути с N_2O , H_2O , O_2 , HCl , CH_3Cl , CCl_4 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl_3 , $i - \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, BrCl_3 $i - \text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ в присутствии бутадиена, пропилена и бензола как акцепторов свободных радикалов. Наиболее эффективными из хлоросодержащих реагентов оказались хлористый водород и хлористый метил, были определены квантовые выходы реакций с этими веществами, которые оказались равными 0,35 и 0,28 соответственно.

В последующих работах [199, 200] изучались фотохимические реакции возбужденных атомов ртути с HCl и CH_3Cl в присутствии таких акцепторов, как этилен, ацетилен, изопрен. В этих работах было показано, что наилучшим из всех исследованных акцепторов является бутадиен-1,3 и приведены зависимости концентрации изотопа ^{202}Hg от содержания бутадиена в смеси, давления этой смеси, температуры стенки ртутной лампы. В реакции возбужденных атомов ртути с HCl

в присутствии бутадиена была получена ртуть с концентрацией изотопа ^{202}Hg около 84 %.

Обзор этих исследований по фотохимическому разделению изотопов ртути приведен в [201, 202]. В [203–207] приведены результаты исследований по выделению фотохимическим методом изотопа ^{204}Hg из природной смеси. Для опытно-промышленного производства этого изотопа, который планировалось использовать в ядерных реакторах в качестве теплоносителя, предлагалась двухступенчатая схема разделения. На первой стадии смесь паров ртути, хлористого водорода и бутадиена при давлении 50 Торр облучалась светом ртутных ламп, наполненных изотопом ^{204}Hg . Полученный хлорид ртути обогащался изотопами ^{204}Hg , ^{201}Hg , ^{199}Hg . На второй стадии полученная смесь изотопов облучалась ртутными лампами, наполненными природной ртутью, свет которых пропускался через изотопный фильтр, содержащий ртуть, обогащенную по изотопу ^{204}Hg . Но в этих экспериментах не были достигнуты расчетные параметры ни по производительности процесса, ни по концентрации обогащенной ртути, и работы по созданию промышленной установки были прекращены.

Впервые ртуть, обогащенная изотопом ^{196}Hg фотохимическим способом, была получена в 1968 г. [208]. Созданная разделительная экспериментальная установка позволяла получать обогащенный по изотопу ^{196}Hg продукт с производительностью около 1 мг/сут. В этих работах были измерены некоторые основные константы, характеризующие этот процесс. Авторы детально исследовали процесс фотохимического окисления ртути кислородом в присутствии бутадиена-1,3 и пришли к выводу, что образование изотопически обогащенной ртути идет через возбужденный комплекс $[\text{HgO}_2]^*$:



Известны работы [209, 210], в которых также изучались некоторые аспекты получения изотопов ртути с использованием фотохимической реакции окисления ртути в присутствии бутадиена-1,3. В качестве источника света в этих экспериментах была применена лампа низкого давления, наполненная ртутью, обогащенной по изотопу ^{198}Hg . В [211] изучались фотохимические реакции возбужденных атомов ртути с хлористым водородом. Реакция с HCl обладает существенно большим квантовым выходом по сравнению с реакцией окисления, но меньшим коэффициентом обогащения.

В России также в течение ряда лет разрабатываются технологии получения изотопов ртути фотохимическим методом и созданы установки «ФОТОН» и «ФОТОН-М» [151, 213], предназначенные для получения

изотопов ртути в значительных количествах. Основой процесса, применяемого в этих экспериментах, является фотохимическая реакция возбужденных атомов ртути с кислородом в присутствии бутадиена-1,3. Атомы ртути возбуждаются резонансным излучением лампы низкого давления с $\lambda = 253,7$ нм. Эта реакция обладает максимальной селективностью процесса разделения, что особенно важно при обогащении изотопов ртути с перекрывающимися контурами линии 253,7 нм. Кроме того, использование ряда физических и технологических решений позволяет автоматизировать процесс обогащения, вести его круглосуточно с минимальным привлечением обслуживающего персонала.

Первоначально наибольшее внимание было уделено работам, направленным на разработку технологии получения наиболее редкого и дорогостоящего изотопа ртути ^{196}Hg . Дальнейшее развитие фотохимический метод получил при разработке технологии обогащения ртути изотопом ^{202}Hg до концентрации 99,8 %. Разработанные методы и техника позволяют получать не только изотоп ^{202}Hg с указанной концентрацией, но и изотопы ^{196}Hg и ^{200}Hg столь же высокого обогащения.

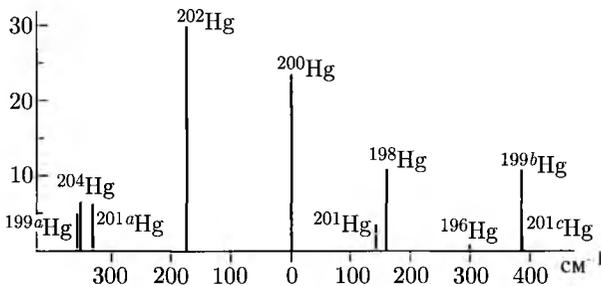


Рис. 4.23. Сверхтонкая структура резонансной линии ртути 253,7 нм [151]

Изотопическая сверхтонкая структура резонансной линии ртути с $\lambda = 253,7$ нм показана на рис. 4.23. Видно, что при реальных условиях ведения процесса обогащения, возбуждая атомы ртути даже достаточно узкой линией излучения, можно выделить из смеси изотопов лишь изотопы ^{202}Hg , ^{200}Hg , ^{196}Hg . Остальные изотопы будут возбуждаться и, следовательно, выделяться группами: ^{199}Hg , ^{201}Hg и ^{204}Hg ; ^{198}Hg и ^{201}Hg ; ^{199}Hg и ^{201}Hg .

Линия излучения ртутной лампы, используемой для возбуждения атомов ртути, не является монохроматичной. Даже если для наполнения лампы взята ртуть, обогащенная по целевому изотопу до 99,8 %, то вследствие нелинейности светоотдачи несколько процентов ее излучения приходится на другие изотопы. Взаимное перекрытие контуров линий излучения лампы и контуров линий поглощения атомов ртути

в реакционной ячейке приводит к тому, что оптическая селективность процесса оказывается ограниченной.

Взаимное перекрытие контуров резонансных линий, соответствующих изотопам ^{198}Hg , ^{199}Hg , ^{201}Hg и ^{204}Hg , делает метод прямого возбуждения целевых изотопов излучением монохроматического источника света недостаточным для обогащения их до высоких концентраций. Существуют методы, позволяющие выделять фотохимическим методом все изотопы ртути. К ним следует отнести фильтрацию излучения источника света с целью подавления излучения, снижающего селективность процесса. Выбрав оптимальный изотопный состав ртути, помещенный в фильтр, вид буферного газа и газа-тушителя, их давление, температуру холодной точки фильтра, можно существенно повысить селективность фотохимической реакции.

Получение высокообогащенных изотопов ртути затруднено, а часто и невозможно, без применения «негативного» обогащения. В отличие от прямого, или «позитивного», обогащения, когда излучением источника света возбуждаются и выделяются целевые изотопы, при обратном, или «негативном», обогащении возбуждаются и вступают в фотохимическую реакцию примесные изотопы, причем в этом случае ценным продуктом является не только обогащенная целевым изотопом ртуть, но и ртуть, обогащенная примесными изотопами.

Для выделения всех изотопов ртути предложены две схемы. В первой ртуть смешанного изотопного состава облучается светом ртутной лампы, содержащей изотопы ^{199}Hg , ^{204}Hg или их смесь. При этом возбуждаются и вступают в фотохимическую реакцию изотопы ^{199}Hg , ^{201}Hg и ^{204}Hg . Облучая светом лампы, содержащей изотоп ^{198}Hg , эту смесь изотопов можно извлечь из нее изотоп ^{201}Hg . Смесь изотопов ^{199}Hg и ^{204}Hg разделяется с помощью лампы, наполненной изотопом ^{196}Hg или ^{204}Hg . Из ртути, обедненной изотопами ^{199}Hg , ^{201}Hg и ^{204}Hg , легко извлекаются изотопы ^{198}Hg , ^{200}Hg и ^{202}Hg с помощью использования соответствующих источников света.

Разделение изотопов ртути по другой схеме осуществляется в несколько этапов. На первом этапе ртуть произвольного состава облучается светом лампы, содержащей изотопы ^{198}Hg и ^{201}Hg и смесь, обедненную этими изотопами. Изотопы ^{198}Hg и ^{201}Hg разделяются с помощью лампы, наполненной изотопом ^{199}Hg или ^{204}Hg , или их смесью. Используя тот же источник света, из ртути, обедненной изотопами ^{198}Hg и ^{201}Hg , извлекают смесь изотопов ^{199}Hg и ^{204}Hg . Изотопы ^{199}Hg и ^{204}Hg можно разделить, используя источник света, содержащий изотоп ^{204}Hg , либо источник света, содержащий изотоп ^{196}Hg .

Подробное описание получения изотопов ртути можно найти в [213, 214].

Глава 5

КОГЕРЕНТНОЕ ИЗОТОПНО-СЕЛЕКТИВНОЕ ДВУХФОТОННОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ АТОМОВ

5.1. Краткое описание двухфотонного возбуждения и его математическая модель

Разделение изотопов осуществляется, как правило, с помощью фотоионизации последовательностью некогерентных однофотонных переходов. Этому методу посвящена обширная литература. Подробно метод рассмотрен в обзоре [19].

Двухфотонное возбуждение атомов через промежуточный уровень состоит в том, что переход в конечное состояние происходит в результате поглощения одновременно двух распространяющихся навстречу фотонов с близкими частотами, когда промежуточный уровень заселяется незначительно [215]. Практическое разделение изотопов с помощью двухфотонного возбуждения стало возможным благодаря

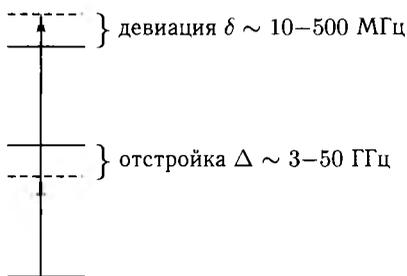


Рис. 5.1. Схема двухфотонного возбуждения атомов

существенному совершенствованию лазерной техники, произошедшему в последнее время. Было получено перестраиваемое УФ излучение, обладающее предельно узкой шириной линии при высоких пиковых и средних мощностях излучения (см. гл. 2). Ширина линии стала меньше характерных изотопных сдвигов частоты, и это позволяет надеяться на эффективное селективное возбуждение атомов большинства химических элементов.

Общая схема двухфотонного возбуждения атомов показана на рис. 5.1. Схема характеризуется наличием отстройки Δ резонансной частоты одного из фотонов от промежуточного состояния и отклонением δ суммы частот излучений от точного двухфотонного резонанса (для краткости будем называть δ девиацией). Оптимальное значение

девиации отлично от нуля [62]. Для рассматриваемых в данной работе атомов свинца, цинка, бора и кремния оптимальное значение $\delta \ll \Delta$ и находится в диапазоне 10–500 МГц при плотности средней мощности излучения на каждом переходе ~ 2 Вт/см² и частоте следования импульсов около 10 кГц. Оптимальная величина отстройки при этом была выше более чем на порядок.

В условиях короткого импульса излучения (времена поперечной релаксации сравнимы или много больше длительности импульса) и узкого спектра излучения (ширина спектра излучения сравнима с обратной величиной длительности импульса) необходимо использовать когерентное приближение для описания взаимодействия излучения с атомами. В соответствии с теоретической моделью [63] динамика трехуровневой схемы может быть описана с помощью аппарата матрицы плотности. В действительных переменных уравнения для элементов матрицы плотности в случае трехуровневой схемы атома в электромагнитных плоскополяризованных полях выглядят следующим образом [62]:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{d}{dt}\right)\rho_{11} &= -2\mu_1 V_1 + A_{21}\rho_{22}, \\
 \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{T_2}\right)\rho_{22} &= 2(\mu_1 V_1 - \mu_2 V_2) + A_{32}\rho_{33}, \\
 \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{T_2} + W_3\right)\rho_{33} &= 2\mu_2 V_2, \\
 \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{2T_2}\right)u_1 &= -\Omega_1\mu_1 - \mu_3 V_2, \\
 \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{2T_2}\right)\mu_1 &= \Omega_1 u_1 + V_1(\rho_{11} - \rho_{22}) + V_2 u_3, \\
 \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{2T_2} + \frac{1}{2T_3} + \frac{W_3}{2}\right)u_2 &= -\Omega_2\mu_2 - \mu_3 V_1, \\
 \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{2T_2} + \frac{1}{2T_3} + \frac{W_3}{2}\right)\mu_2 &= \Omega_2 u_2 + V_2(\rho_{22} - \rho_{33}) - V_1 u_3, \\
 \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{2T_3} + \frac{W_3}{2}\right)u_3 &= -(\Omega_1 + \Omega_2)\mu_3 + \mu_2 V_1 - \mu_1 V_2, \\
 \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{2T_3} + \frac{W_3}{2}\right)\mu_3 &= (\Omega_1 + \Omega_2)u_3 - u_2 V_1 + u_1 V_2,
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

где $V_1 = -d_1 E_1 / 4\pi\hbar$, $V_2 = -d_2 E_2 / 4\pi\hbar$, E_1 и E_2 — амплитуды напряженности электрического поля по первому и второму переходу соответственно; $\Omega_{1,2}$ — отстройки частот переходов; $u_{1,2}$ и $\mu_{1,2}$ соответственно синфазная и сдвинутая на $\pi/2$ компоненты поляризации, нормированные на дипольный момент перехода; u_3 и μ_3 — действительная и мнимая части элемента матрицы плотности ρ_{13} ; $d_{1,2}$ — дипольные моменты переходов; ω_{32} и ω_{21} — частоты переходов; $\omega_{1,2}$ — частоты излучения;

A_{ij} — коэффициенты Эйнштейна; $T_{2,3}$ — времена жизни второго и третьего уровней; W_3 — скорость разрушения верхнего уровня за счет внешних процессов (фотоионизация, суперлюминесценция, химические реакции). Для параллельных пучков излучения $\Omega_1 = \omega_{21}(1 - v/c) - \omega_1$, $\Omega_2 = \omega_{32}(1 - v/c) - \omega_2$, а для встречных пучков $\Omega_2 = \omega_{32}(1 + v/c) - \omega_2$, где v — скорость атома. Предполагается максвелловское распределение атомов по скоростям и доплеровское уширение линии.

Система уравнений (5.1) не описывает динамики электрического поля. Тем самым отбрасываются эффекты, связанные с деформацией формы импульса излучения, разбиением его на солитоны. Однако эти эффекты существенны, когда атомы не только поглощают излучение, но и отдают энергию полю излучения [216]. В задачах разделения изотопов переизлучение атомов нежелательно, так как при этом уменьшается степень их возбуждения, падает селективность вследствие динамического штарк-эффекта. Поэтому будем рассматривать импульсы сравнительно невысоких энергий, но достаточных для того, чтобы переводить на верхний уровень значительную часть атомов.

5.2. Двухфотонное возбуждение атомов свинца

В данном разделе рассматриваются возможности удаления радиоактивного изотопа ^{210}Pb методом фотоионизации. Свинец и свинцово-оловянные сплавы с низкой радиоактивностью необходимы для производства микрочипов с тактовой частотой выше 500 МГц. Природный свинец содержит изотоп ^{210}Pb , появляющийся в результате распада ^{238}U . ^{210}Pb в своем последующем распаде переходит в ^{210}Po , который распадается в ^{206}Pb через α -распад. Быстрые α -частицы, проникая в $p - n$ переход, приводят к сбою в работе чипа. ^{210}Pb может быть удален из свинца только методами разделения изотопов. Для лазерного разделения изотопов эта задача является практически идеальной [56]. Концентрация указанного изотопа в свинце чрезвычайно мала и составляет всего $\sim 10^{-13}\%$. В этом случае поглощение излучения на атомах ^{210}Pb пренебрежимо мало и смягчаются проблемы, связанные с самофокусировкой излучения и пространственно-временным согласованием импульсов излучения. В результате оказывается возможным использовать достаточно протяженные области взаимодействия излучения с веществом (несколько десятков метров).

На рис. 5.2 показана схема уровней атомов свинца, которые могут быть использованы в процессе фотоионизации. Сплошными линиями обозначены возможные каналы фотоионизации, пунктирными линиями — переходы, обусловленные спонтанным распадом уровней. Первый переход с основного на резонансный уровень определяется практически однозначно, так как переходы на более высокие уровни требуют слишком малых длин волн излучения. По второму переходу рассматривались два возможных варианта. В первом случае возбужда-



Рис. 5.2. Схема переходов в атоме свинца

ется уровень $7p\ ^3D_1$ излучением Nd : YAG-лазера. Выбор этого лазера обусловлен тем, что частота его излучения всего на 6 см^{-1} выше, чем частота перехода, и поэтому настраивается на точный резонанс изменением температуры рабочего кристалла. Во втором случае возбуждается уровень $8p\ ^3P_1$ излучением лазера на красителе родамин-6G. Вопрос о выборе фотоионизирующего излучения в значительной степени зависит от структуры автоионизационных уровней и их времени жизни. С помощью описанного выше лазерного комплекса, обеспечивающего широкий диапазон перестраиваемого излучения, были выбраны автоионизационные уровни, сечение возбуждения которых находится на уровне 10^{-15} см^{-2} . В этом случае можно обеспечить превышение вероятности фотоионизации над вероятностью радиационного распада верхнего уровня [17] при сравнительно небольших мощностях ионизирующего излучения.

Основная цель расчетов состояла в том, чтобы определить условия максимальной производительности системы с учетом ограничений на параметры излучения. В чисто радиационной задаче это сводится к тому, чтобы найти условия, при которых за время одного импульса излучения во всем активном объеме образовывалось максимально возможное количество ионов изотопа ^{210}Pb при заданной степени ионизации этого изотопа (не менее 0,9). При этом энергия излучения на одном переходе ограничена уровнем приблизительно 0,5 мДж.

Выбор параметров излучения при фотоионизационном выделении ^{210}Pb обсуждался в работе [56]. Расчеты проводились для условий идеально коллимированного атомарного пучка. Было выяснено, что основное ограничение в производительности системы связано с поглощением излучения атомами всех изотопов, кроме выделяемого ^{210}Pb , которого пренебрежимо мало в смеси. Минимизация поглощения приводит к жестким требованиям на величину отстройки. Последняя зависит от энергий излучения и длительностей импульсов. Для каждой энергии излучения существует своя оптимальная отстройка частоты. При энергиях в 50 мкДж/см^2 она находится в диапазоне 30–60 ГГц в зависимости от формы импульсов.

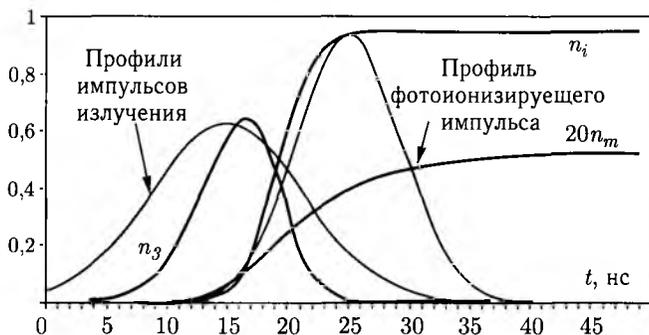


Рис. 5.3. Временные зависимости населенностей верхнего (n_3), метастабильных уровней (n_m) и концентрации ионов (n_i)

На рис. 5.3 показаны результаты расчета с оптимальными отстройками частоты и задержкой ионизирующего импульса для схемы переходов $6p^2\ ^3P_0 \rightarrow 7s\ ^3P_1 \rightarrow 8p\ ^3D_2$. Помимо временных профилей импульсов, на графике приведены кривые для относительной населенности третьего уровня (n_3), метастабильных уровней (n_m) и концентрации ионов (n_i) изотопа ^{210}Pb . Для этого варианта выбирались следующие параметры:

- энергии импульсов на первом и во втором переходах — 50 мкДж/см²;
- длительности импульсов по полувысоте — 15 нс;
- средняя вероятность фотоионизации третьего уровня — $10^9\ \text{с}^{-1}$;
- длительность импульса фотоионизации по полувысоте — 10 нс;
- отстройка резонансной частоты — 47 ГГц;
- девиация — 30 МГц.

Как видно из рисунка, в данном варианте расчетов степень ионизации изотопа ^{210}Pb превышает 0,9. Степень ионизации остальных изотопов составила величину, близкую к 0,001.

В последнее время на рынке материалов для микроэлектроники увеличился спрос на свинец, у которого содержание изотопа ^{210}Pb уменьшено в 100–1000 раз по сравнению с его содержанием в природном свинце. Поэтому необходимо несколько раз провести фотоионизацию. Промежуток в 10 см атомы свинца в коллимированном пучке проходят за время, достаточное для того, чтобы трижды осуществить процесс фотоионизации при частоте следования импульсов в 10 кГц. Однако действие третьего импульса уже не дает желаемого эффекта, так как на метастабильных уровнях накапливается более 2,5% атомов за один импульс (см. рис. 5.3), которые не участвуют в фотоионизации. Поэтому желательно предпринять специальные меры по разрушению метастабильных атомов в интервале времени между импульсами излучения.

При использовании 50% мощности излучения по первому переходу предельная производительность системы в условиях описанного выше лазерного комплекса составляет ~ 1 г/с (около 2 т изотопически измененного продукта в месяц при круглосуточной работе) при себестоимости ~ 40 долл/кг. Получение низкорadioактивного свинца по данной технологии [56] уже является коммерчески выгодным крупномасштабным производством.

5.3. Двухфотонное возбуждение атомов бора и кремния

Успешная реализация разделения изотопов Pb в полупромышленных масштабах стимулирует исследование возможности применения метода для разделения других изотопов. В данном разделе рассматривается изотопно-селективная фотоионизация атомов бора и кремния лазерным излучением с помощью перестраиваемого по частоте лазерного излучения.

Природное содержание стабильных изотопов кремния распределилось следующим образом: ^{28}Si — 92,2%, ^{29}Si — 4,7%, ^{30}Si — 3,1%. В некоторых технологических приложениях, прежде всего, необходима высокая изотопическая чистота кремния, поэтому предпочтительнее выделять изотоп ^{28}Si , имеющий наивысшее содержание в природном кремнии. Природное содержание стабильных изотопов бора распределилось следующим образом: ^{10}B — 19,9%, ^{11}B — 80,1%. Задача состоит в том, чтобы из смеси двух изотопов выделить изотоп ^{10}B для применения в ядерном реакторостроении и получить чистый изотоп бора для уменьшения толщины $p-n$ переходов в полупроводниках.

Для атомов кремния и бора предлагаются сходные схемы фотоионизации с двухфотонным возбуждением одного из высоко лежащих состояний через резонансный уровень. Существенно то, что имеется в виду двухфотонное, а не двухступенчатое возбуждение. Для кремния предложена схема $3p^2\ ^3P_2 \rightarrow 4s\ ^3P_2 \rightarrow 5p\ ^3D_2$, а для бора — $2p\ ^2P_{1/2} \rightarrow 3s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 4p\ ^3P_{1/2}$. Длины волн указанных переходов совпадают для кремния и бора с точностью до 1,5%. Так же близки силы осцилляторов переходов и времена жизни уровней. Поэтому следует ожидать практически совпадающих оптимальных значений плотностей энергий для кремния и бора.

На рис. 5.4 показаны схемы уровней атомов бора и кремния, которые предложено использовать в процессе фотоионизации.

Выбор первого (самого нижнего) уровня неоднозначен. Основное состояние бора является дублетным с расстояниями между уровнями 15 см^{-1} . Энергетические зазоры между этими уровнями значительно меньше тепловой энергии атомов, и можно считать, что они заселены пропорционально статистическим весам. Кроме того, каждый уровень дублета расщеплен на подуровни сверхтонкой структуры, поскольку

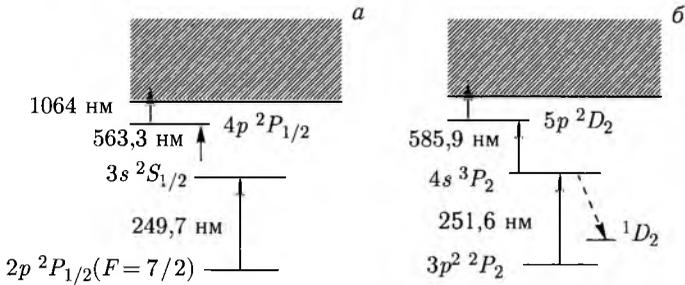


Рис. 5.4. Схемы фотовозбуждения атомов бора (а) и атомов кремния (б)

атомы ^{10}B имеют ядерный спин, отличный от нуля ($I = 3$). Следовательно, уровни дублета $2p\ ^2P_{1/2}$ будут расщеплены на два подуровня сверхтонкой структуры, а $2p\ ^2P_{3/2}$ — на четыре подуровня. Только один из этих шести подуровней может быть выбран в качестве нижнего уровня в схеме двухфотонного возбуждения. В данной работе рассматривались подуровни только нижнего уровня дублета $2p\ ^2P_{1/2}$ с более простой структурой сверхтонкого расщепления.

На рис. 5.5 схематично изображено относительное смещение подуровней двух изотопов. Необходимые данные по сверхтонкой структуре резонансной линии изотопов ^{11}B и ^{10}B приведены в [217, 218]. Однако в этих источниках несколько отличаются величины изотопического смещения. В данной работе использовалась меньшая из этих величин. Селективность возрастает по мере удаленности компоненты сверхтонкой структуры выделяемого изотопа ^{10}B от компонент изотопа ^{11}B . Из рис. 5.5 видно, что компонента с полным вращательным моментом $F = 7/2$ имеет преимущество перед другой компонентой $F = 5/2$. Кроме того, у уровня с числом $F = 7/2$ больший статистический вес. Именно это состояние предполагается в качестве первого нижнего уровня в схеме возбуждения.

В качестве второго состояния выбирается резонансный уровень $3s\ ^2S_{1/2}$, имеющий высокое сечение фотовозбуждения, время жизни которого составляет 4,1 нс [217]. В качестве третьего состояния, напротив, следует выбирать долгоживущий уровень, так как при этом снижаются потери на спонтанное излучение и смягчаются требования к мощности ионизирующего излучения. На роль третьего состояния

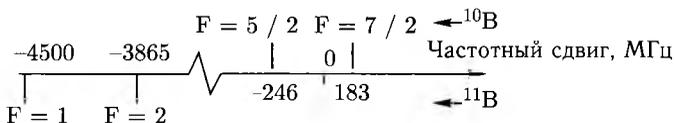


Рис. 5.5. Энергетическое расположение подуровней основного состояния атома бора

подходит уровень $4p^3P_{1/2}$, имеющий время жизни 210 нс [217], выбор которого, однако, отнюдь не единственный и в сильной степени зависит от эффективности ионизации.

Возможно возбуждение долгоживущих ридберговских состояний. В этом случае мощность фотоионизирующего излучения может быть заметно снижена за счет увеличения допустимой длительности импульса.

Основная цель расчетов состояла в том, чтобы определить радиационные параметры, соответствующие максимальной производительности системы. Необходимо было найти условия, при которых за время одного импульса излучения во всем активном объеме образовывалось максимально возможное количество ионов изотопов ^{10}B и ^{28}Si при высокой степени их чистоты. При этом энергия излучения на первом переходе ограничена уровнем приблизительно 0,1 мДж. На остальных переходах она может быть на порядок выше.

Рассматривался случай идеально коллимированного пучка атомов при взаимодействии с излучением. Данные по временам жизни уровней, силам осцилляторов взяты из [217].

Импульсы излучения по первому и второму переходу предполагались прямоугольными длительностью 10 нс. Характерное время ионизации третьего уровня выбиралось равным 10 нс. Ионизирующий импульс излучения начинался сразу по окончании возбуждающего импульса.

Эффективность двухфотонного возбуждения зависит от отстройки резонансной частоты. Но особенно резко она зависит от девиации (отклонения суммы частот переходов от суммы частот лазерного излучения). На рис. 5.6 представлены частотные зависимости степени ионизации изотопов бора. Аналогичные зависимости имеют место для изотопов кремния. Предполагалось, что частота излучения на первом переходе фиксирована, а изменялась частота излучения на втором переходе. Частота, отложенная по оси абсцисс, соответствует девиации. Осцилляции на частотной характеристике как в случае однофотонного, так и двухфотонного возбуждения являются характерными для когерентного взаимодействия излучения с атомами. По логарифмической кривой (рис. 5.6, б) можно сделать оценку сверху степени ионизации атома ^{11}B . При смещении частоты на 4000 МГц степень ионизации будет примерно на четыре порядка ниже, чем в максимуме у ^{10}B .

Для каждого набора энергий излучения существует оптимальная отстройка резонансной частоты и оптимальная девиация. На рис. 5.7 представлены оптимальная девиация и степень ионизации атомов изотопов бора в зависимости от отстройки при оптимальной девиации, которая также представлена на графике. Как можно видеть, степень ионизации атомов ^{10}B имеет максимум по величине отстройки. Нежелательная ионизация атомов изотопа ^{11}B резко падает в области отстроек, меньших, чем оптимальное значение. Поэтому в случае бора

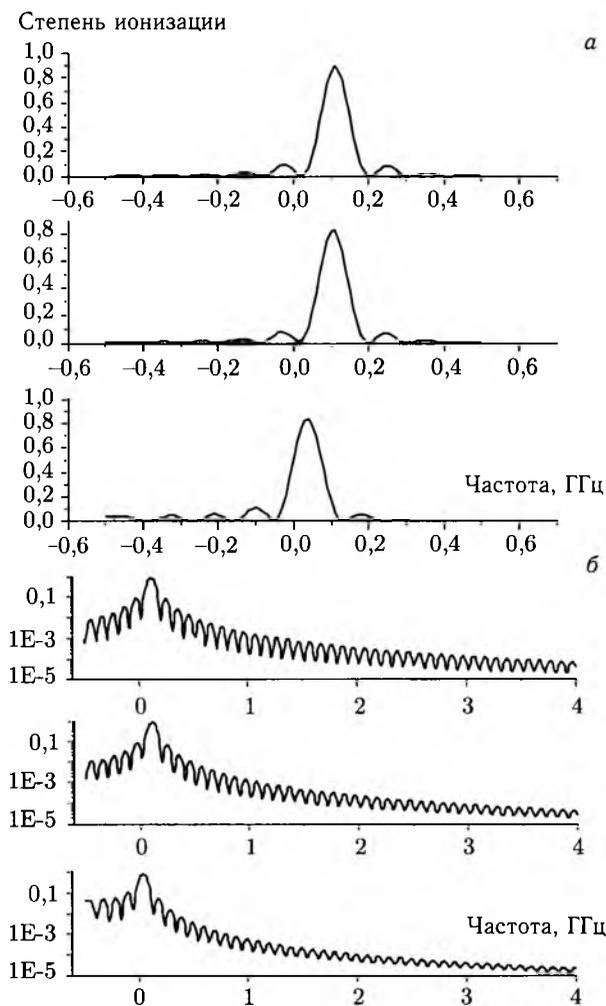


Рис. 5.6. Частотная зависимость степени ионизации: а) линейный масштаб; б) логарифмический масштаб. Верхние, средние и нижние рисунки соответствуют энергиям на первом переходе 30, 15, 3 мкДж/см², на втором переходе — 30, 15, 15 мкДж/см² и отстройкам — 2, 19, 1,1, 0,49 ГГц

отстройка может выбираться равной ее оптимальному значению по степени ионизации. При этом, как можно видеть из рис. 5.7, обеспечивается высокая селективность.

Аналогичные результаты имеют место и для атомов кремния. Спектрограмма кремния при возбуждении четных изотопов практически совпадает со спектрограммой бора, показанной на рис. 5.6. Однако,

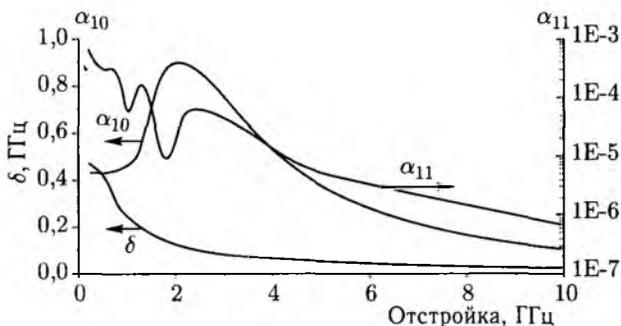


Рис. 5.7. Степени ионизации атомов изотопов ^{10}B (α_{10}) и ^{11}B (α_{11}) и оптимальная девиация δ в зависимости от отстройки при энергиях излучения 30 мкДж/см^2

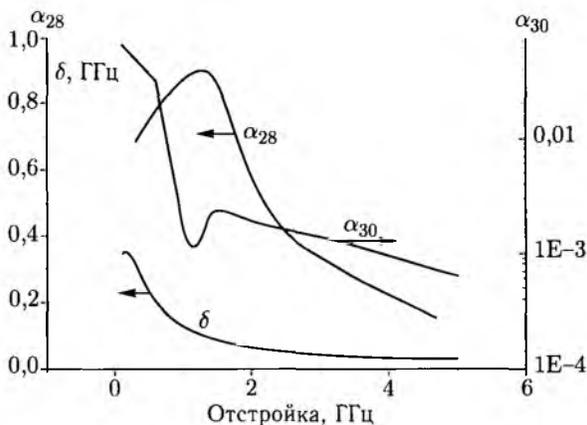


Рис. 5.8. Степени ионизации атомов изотопов ^{28}Si (α_{28}) и ^{30}Si (α_{30}) и оптимальная девиация δ в зависимости от отстройки при энергиях излучения 15 мкДж/см^2

поскольку изотопические смещения у кремния примерно на порядок ниже, то и селективность фотоионизации существенно меньше, чем у бора. Это проиллюстрировано на графиках рис. 5.8. Предполагалось, что линии излучения настроены в соответствии с переходами $3p^2\ ^3P_2 \rightarrow 4s^3\ P_2 \rightarrow 5p^3\ D_2$ для 28 изотопа.

Расчеты показали, что

- степень ионизации может достигать уровня 0,9;
- ширина по полувысоте спектральной зависимости степени ионизации слабо зависит от энергии импульсов при оптимальных отстройке и девиации и составляет величину около 100 МГц;
- оптимальная девиация возрастает с ростом энергий.

Важнейшим результатом является то, что ширина спектральной зависимости степени ионизации составляет ~ 100 МГц, и она оказалась значительно меньше расстояния от возбуждаемой линии до ближайшей линии изотопа ^{11}B . Это обуславливает преимущественную ионизацию атомов ^{10}B .

Высокая степень ионизации атомов бора и кремния на уровне 0,9 может быть достигнута в широком диапазоне энергий за счет соответствующего выбора отстройки и девиации. Расчеты показали, что вполне приемлемыми являются энергии импульсов на уровне 30 мкДж/см². При этом отстройка составляет величину около 2 ГГц, а девиация $\sim 0,1$ ГГц. Вероятности возбуждения атомов ^{10}B и ^{28}Si находятся при этом на уровне 0,9, атомов ^{11}B — на уровне 0,00003, а атомов ^{30}Si — около 0,02. Из этого следует, что степень очистки бора теоретически может быть чрезвычайно высокой, в то время как у кремния она на несколько порядков меньше.

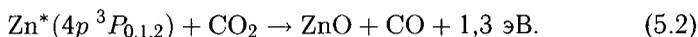
Производительность определяется достижимой мощностью излучения. Как показали расчеты, в идеальных условиях степень ионизации может достигать уровня 0,9. Тогда на один ион приблизительно тратится один квант излучения по каждому каскаду. Зная энергии импульсов можно оценить общее число ионов во всем объеме. Положим для оценки, что на первом переходе, т. е. в области 250 нм достижима мощность 1 Вт при частоте следования импульсов 10 кГц. Этому соответствует образование $1,2 \cdot 10^{18}$ ионов в секунду. При идеальной экстракции ионов получаем предельную производительность $0,07$ г/ч для бора и $0,2$ г/ч для кремния. Однако реально эти цифры будут меньше. В силу продольной и поперечной неоднородности пучка излучения разным участкам в активном объеме будут соответствовать отличающиеся интенсивности излучения, и как следствие, разные степени ионизации. Кроме того, в процессе экстракции ионов часть из них будет теряться на поверхностях элементов конструкции экстрактора, предназначенных для защиты коллекторов от попадания атомов нежелательных изотопов. К уменьшению эффективности двухфотонного возбуждения приводит также различие дипольных моментов по каналам возбуждения с разными числами проекции момента. Все это уменьшает предельную производительность, как минимум, вдвое. Поэтому реально можно рассчитывать на производительность не более $0,03$ г/ч и $0,1$ г/ч на 1 Вт мощности излучения при непрерывной работе.

5.4. Фотохимическое разделение изотопов цинка с использованием двухфотонного возбуждения

5.4.1. Описание метода. Атом цинка, как множество других, относится к числу элементов, разделение изотопов которого в весовых количествах методами селективной лазерной фотоионизации вызывает затруднения. Главными причинами являются плохая аккомодация даже

на холодных поверхностях и отсутствие близлежащих автоионизационных состояний. В работах [46, 47] экспериментально продемонстрировано разделение изотопов для атомов цинка другим способом. В основу метода разделения также положено двухфотонное возбуждение Zn в состоянии $6s^3S_1$, но при поглощении двух встречных фотонов ($\lambda_1 = 307,6$ нм и $\lambda_2 = 303,6$ нм) (рис. 4.14). Для возбуждения использовался лазерный комплекс, описанный в гл. 2. Близость энергии этих фотонов при двухфотонном процессе обеспечивает устранение доплеровского уширения до величины 16 МГц, что существенно меньше изотопных сдвигов. Состояние $6s^3S_1$ затем распадается в $4p^3P_j^0$ в цепочке спонтанных и вынужденных переходов как через промежуточные уровни $5p^3P_{0,1,2}^0$ и $5s^3S_1$, так и напрямую (рис. 4.14). Интеркомбинационные переходы между системами синглетных и триплетных уровней атома Zn очень слабы, поэтому после двухфотонного возбуждения, благодаря быстрым процессам (за времена менее 30 нс), все атомы оказываются в состоянии $4p^3P_j^0$. Для предотвращения изотопически прямого неселективного возбуждения атомов Zn в однофотонном процессе накачки по первому интеркомбинационному переходу частота излучения лазера отстраивалась от точного резонанса с ним на 4–5 доплеровских полуширин, $\delta\nu_1 = 4\text{--}5\Delta\nu_D$.

Для выделения нужного изотопа использовалась экзотермическая фотохимическая реакция:



Измерение константы скорости реакции (5.2) осуществлялось в прокачиваемой газовой ячейке по скорости наработки CO, которая в пределах ошибки измерений (20%) не зависит от температуры и равна $k^* = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Константа скорости реакции атомов цинка, находящихся в основном состоянии с молекулами CO₂, описывается формулой:

$$\kappa (\text{см}^2/\text{с}) = 7,9 \cdot 10^{-8} \exp(-10886/T), \quad T(\text{К}). \quad (5.3)$$

При рабочих температурах ($T \approx 350^\circ\text{C}$) она на 4–5 порядков ниже, чем скорость реакции возбужденного атома. Это обеспечивает высокую селективность процесса. При давлении газа CO₂ 0,1 Торр скорость реакции на порядок превышает вероятность спонтанного распада $4p^3P_j^0$ состояния (10^5 с^{-1}). Квантовая эффективность превышает 50%. Наряду с привлекательностью этой реакции для лазерного разделения атомов цинка, у нее имеются и существенные недостатки. Дело в том, что, как это отмечалось в гл. 3, двухфотонный резонанс в $6s^3S_1$ состоянии имеет аномально большое уширение при столкновениях с молекулами CO₂ —35 МГц/Торр, обусловленное резонансными процессами столкновений. Это соответствует абсолютной величине константы скорости

уширения $k = 6,2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, что превышает величину константы скорости химической реакции. Несмотря на то, что в финале этого процесса атомы находятся в нужном состоянии $4p \ ^3P_j^0$, результатом его является небольшая потеря селективности и, в большей степени, уменьшение эффективности возбуждения за счет уширения контура поглощения.

Продуктом химической реакции (5.2), как и ряда других, является устойчивое соединение ZnO , которое осаждается на коллекторе. Образующиеся молекулы CO выкачиваются из области разделения. Разделение изотопов проводилось в разных схемах продольной и поперечной прокачки газовой смеси (см. рис. 4.2) CO_2 с Zn при относительно высоком давлении CO_2 (~ 1 Торр). Так как концентрация атомов Zn невелика ($\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$), то для повышения производительности при реальной наработке продукта необходима более высокая скорость прокачки Zn через рабочую область разделительного модуля. При поглощенной средней мощности 2 Вт количество прореагировавших атомов N_a , примерно равное количеству поглощенных фотонов (без учета квантовой эффективности и других процессов) $N_a = P_n/h\nu$, где P_n — средняя поглощенная мощность излучения, $h\nu$ — энергия кванта на резонансном переходе. При $P_n = 2$ Вт число прореагировавших атомов $N_a = 3,2 \cdot 10^{18}$ ат/с, что соответствует скорости прокачки 320 л/с. Давление газа-реагента и буферного газа на ~ 3 –4 порядка больше, что вызывает трудности при их прокачке и паров Zn в общем потоке. Поэтому в работе преимущественно использовалась двумерная прокачка рабочей смеси вдоль луча со скоростью ~ 2 л/с и цинка поперек луча от испарителя до холодной стенки. В промежуточной области прокачки Zn находился коллектор для сбора продукта в виде изотопно видоизмененной окиси цинка, которая являлась продуктом. Химические методы затем используются для извлечения изотопно-обогащенного продукта элемента цинка.

Характерным последствием эффективного возбуждения атомов в верхние возбужденные состояния при больших концентрациях и размерах области возбуждения является возникновение свержизлучения (генерации лазерного излучения без резонатора), т.е. возникновение вынужденных переходов на низколежащие уровни. Этот эффект, из-за уширения линии поглощения, ограничивает величину плотности возбуждаемых атомов, а следовательно производительность лазерного разделения изотопов. Экспериментально установлено в разных экспериментах, что такой процесс протекает эффективно при выполнении условия:

$$\sigma \cdot N^* L \geq 10, \quad (5.4)$$

где σ — сечение оптического перехода с возбужденного на нижнее состояние; N^* — концентрация возбужденных атомов; L — характерный размер области возбуждения. Математическая модель данного явления будет описана ниже. В качестве примера приведем оценки

возникновения этого явления в рассматриваемом случае двухфотонного возбуждения атомов цинка в $6s\ ^3S_1$ состоянии. Распад этого состояния с большой эффективностью возможен в $5p\ ^3P_0^o$ и $4p\ ^3P_3^o$ состояния (рис. 4.14). Сечения переходов при этом равны соответственно $4 \cdot 10^{-11}$ см² и $3 \cdot 10^{-13}$ см². В этом случае эффективное возникновение сверхизлучения уже начинается при концентрациях $N^* \geq 5 \cdot 10^{10}$ см³ при $L = 50$ см. Наряду с негативными последствиями возникновения сверхизлучения, оно позволяет по максимуму излучения осуществлять автоматическую привязку частоты излучения одного из используемых лазеров к суммарной частоте двухфотонного возбуждения одного из желаемых изотопов.

5.4.2. Поляризации излучений. Предложенная схема фотовозбуждения $4s\ ^1S_0 \rightarrow 4p\ ^3P_1 \rightarrow 6s\ ^3S_1$ не работает в условиях, когда используются параллельные поляризации излучений. Такой переход запрещен правилами отбора. Для плоскополяризованного света магнитные квантовые числа $M = M'$ и этим выделяются отдельные каналы фотовозбуждения. Однако имеет место запрет на переход, если $M = M' = 0$ и при этом $J = J'$ (J — квантовое число момента импульса). Первый переход в предложенной схеме выделяет единственный канал с $M = 0$, т. е. на всех переходах должно быть $M = M' = 0$, но на втором каскаде $J = J'$ и, следовательно, переход запрещен. В таких случаях запрет может быть снят при использовании света с круговой поляризацией [63], что, однако, вызывает практические трудности. Связаны они с тем, что довольно сложно контролировать степень эллиптичности излучения и качество пластинок $\lambda/4$, используемых для получения круговой поляризации. Экспериментально измеренная эффективность поглощения излучения в активной среде сильно зависела от ориентации пластинок.

Теоретическое рассмотрение показало, что вместо круговых поляризаций можно использовать две плоские поляризации, но скрещенные под углом 90°. На качественном уровне можно дать следующее объяснение такой возможности. Предположим, что на первом и втором переходах плоскости поляризации излучения перпендикулярны друг другу. Рассмотрим две системы координат, у которых оси квантования z направлены вдоль направления поляризации излучения на первом и втором переходах соответственно. При замене одной системы координат на другую состояние с $M = 0$ на втором уровне в соответствии с правилами преобразований ψ -функций [219] перейдет в комбинированное состояние с $M = -1$ и $M = 1$ в новой системе координат (рис. 5.9). С этих состояний плоскополяризованное излучение на втором переходе соответственно возбуждает уровни с теми же значениями M на третьем уровне. Таким образом, возбуждение третьего уровня становится возможным при использовании двух волн со скрещенными плоскими поляризациями.

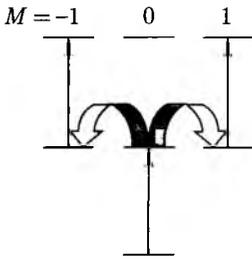


Рис. 5.9. Схема переходов на скрещенных поляризациях. Фигурные стрелки указывают на преобразование состояния при повороте системы координат

Может сложиться впечатление, что в процессе возбуждения участвуют 5 уровней (рис.5.9). Это бы сильно увеличило число уравнений для элементов матрицы плотности. В действительности, эту трудность можно обойти, если воспользоваться следующим формальным приемом.

Из принципов квантовой механики известно [219], что, вместо набора собственных функций вырожденных состояний, можно использовать эквивалентный ортонормированный базис из линейных комбинаций собственных функций. Мы используем при квантовании вдоль направления распространения излучения такой набор собственных функций, при котором поляризованное излучение по оси X возбуждает на втором уровне только одну компоненту базиса. В качестве такого набора можно использовать систему функций:

$$\begin{aligned} \varphi_{-1} &= \frac{i}{2} (\psi_1 - \psi_{-1}) + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_0; \\ \varphi_0 &= \frac{i}{\sqrt{2}} (\psi_1 + \psi_{-1}); \\ \varphi_1 &= \frac{i}{2} (\psi_1 - \psi_{-1}) - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_0; \end{aligned} \tag{5.5}$$

Индексы отвечают значениям магнитного квантового числа. Можно убедиться, что набор функций (5.5) действительно отвечает ортонормированному базису. Если в старом наборе возбуждались две компоненты ψ_{-1} и ψ_1 , то теперь только одна — φ_0 . В самом деле, дипольный момент $\langle \varphi_i | d_x | \psi_g \rangle$, где ψ_g — пси-функция основного состояния, отличен от нуля только для перехода в состояние φ_0 :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_0 | d_x | \psi_g \rangle &= \langle i/\sqrt{2} (\psi_1 + \psi_{-1}) | (d_{-1} + d_{+1})/2 | \psi_g \rangle = \\ &= \langle i/\sqrt{2} \psi_1 | d_{-1}/2 | \psi_g \rangle + \langle i/\sqrt{2} \psi_{-1} | d_{+1}/2 | \psi_g \rangle = \\ &= (i/2\sqrt{2})(d_{-1} + d_{+1}) = i/\sqrt{2} d_{-1}, \end{aligned} \tag{5.6}$$

где d_{-1} , d_{+1} — дипольные моменты для левой и правой круговых поляризаций.

Для остальных состояний (5.5) можно показать, что дипольный момент равен нулю. Аналогично, при возбуждении третьего уров-

ня y -поляризованным излучением отличен от нуля только переход $\varphi_0 \rightarrow \psi_0$, и его дипольный момент равен

$$\langle \psi_0 | d_y | \varphi_0 \rangle = -\frac{1}{\sqrt{2} d_{-1}}, \quad (5.7)$$

здесь ψ_0 — состояние третьего уровня с $M = 0$. Для соответствующих переходов (индексы переходов опущены)

$$d_x = \frac{1}{\sqrt{3} d}; \quad d_y = \frac{1}{\sqrt{3} d}, \quad (5.8)$$

где приведенный дипольный момент считается по известной формуле через силу осциллятора f (по поглощению) [220]:

$$d^2 = \left(\frac{3he^2}{2m_e} \right) \frac{f(2J+1)}{\nu}. \quad (5.9)$$

Таким образом, двухфотонное возбуждение может быть рассчитано по схеме $1\psi_0 \rightarrow 2\varphi_0 \rightarrow 3\psi_0$ без учета дополнительных уровней с разными магнитными числами. Исходная система уравнений для элементов матрицы плотности остается прежней. Понятно, что и уравнения для напряженностей полей излучения не изменятся, поскольку для разных поляризацій они зависят соответственно от d_x и d_y . Нетрудно показать, что матричные элементы возмущений в случае использования круговых поляризацій при одной и той же интенсивности излучения в точности равны матричным элементам при использовании плоских поляризацій. Следовательно, использование линейных поляризацій, не уступая по предельной эффективности использованию круговых поляризацій, имеет преимущество в простоте технического воплощения.

Получить две скрещенные плоские поляризації можно с помощью простой системы оптических зеркал. Практическое применение плоских скрещенных поляризацій упростило оптическую схему и привело к повышению эффективности разделения изотопов.

5.4.3. Математическая модель каскадной суперлюминесценции. Практическая реализация лазерного разделения изотопов показала, что при двухфотонном возбуждении атомов цинка имеет место нелинейная зависимость поглощения излучения от концентрации атомов. Причиной такой зависимости оказалось развитие каскадной суперлюминесценции. Экспериментально было обнаружено несколько линий в области 2,4 мкм, 1,3 мкм и 0,48 мкм. Измеренная мощность в области 1,3 мкм составила около 100 мВт.

Развитие генерации излучения приводит к нежелательному уширению линии поглощения излучения накачки. В результате эффективность двухфотонного возбуждения падает в несколько раз. Обнаруженный эффект вынуждает использовать относительно низкие концентрации атомов.

В результате двухфотонного возбуждения открываются каналы диссипации энергии возбуждения за счет спонтанных и вынужденных переходов. На рис. 4.14 показаны 12 возможных переходов. При этом на одной части переходов возможно образование инверсии населенностей и развитие суперлюминесценции, в то время как на другой инверсия не возникает. Так, суперлюминесценция не наблюдалась на трех линиях по переходам $6s^3 S_1 \rightarrow 4p^3 P_{0,1,2}$.

Указанные переходы образуют достаточно сложную конфигурацию. Формальный расчет требует добавления в систему уравнений для элементов матрицы плотности 12 уравнений для плотностей фотонов и 7 уравнений для населенностей уровней (в некогерентном приближении). Однако в рассматриваемом случае это неоправданно бы усложнило исходную модель и потребовало бы больших затрат машинного времени при компьютерных расчетах.

Для расчета мощностей линий и населенностей уровней пригодна некогерентная модель. Поскольку все атомы доплеровского контура возбуждаются приблизительно одинаково в двухфотонном процессе на встречных пучках излучения, следует ожидать, что ширина линий сверхсвечения будет порядка доплеровской. Время когерентности излучения не может быть больше, чем обратная ширина спектра, и оказывается меньше, чем длительность импульса. Кроме того, время когерентности суперлюминесценции не может превышать времени прохода излучения в активной зоне. Поэтому излучательные переходы можно характеризовать сечениями переходов, как это имеет место в некогерентном случае.

Кинетику населенностей можно рассматривать в приближении насыщенной мощности, когда предполагается, что $N_2/g_2 = N_1/g_1$, где индексы 2 и 1 относятся к верхнему и нижнему уровням соответственно. Однако в нашем случае желательно пользоваться более мягким условием

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{N_2}{g_2} - \frac{N_1}{g_1} \right) = 0, \quad (5.10)$$

т. е. населенности уровней, приходящиеся на единицу статистического веса, могут отличаться на постоянную величину. В самом деле, приближение насыщенной мощности следует из уравнения для плотности фотонов

$$\frac{d}{dt} n_p = P - \frac{n_p}{\tau}, \quad (5.11)$$

$$P = c\sigma n_p g_2 \left(\frac{N_2}{g_2} - \frac{N_1}{g_1} \right), \quad (5.12)$$

$$\sigma = \frac{1}{4} \pi \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{0.5} \frac{A\lambda^2}{\nu_d}, \quad (5.13)$$

где P — скорость прихода фотонов за счет вынужденных переходов; τ — время жизни фотона в активной среде; σ — сечение вынужденного перехода; A — вероятность спонтанного излучения и ν_d — ширина доплеровского спектра. Производная в (5.11) оценивается как n_p/τ_{pulse} , где τ_{pulse} — длительность импульса, и ею можно пренебречь по сравнению с n_p/τ в правой части (5.11), так как $\tau_{\text{pulse}} \gg \tau$ (τ не превышает времени прохода излучения через активную зону). Тогда

$$P = \frac{n_p}{\tau}, \quad (5.14)$$

и как следствие, получаем пороговое условие

$$\frac{N_2}{g_2} - \frac{N_1}{g_1} = \frac{1}{\tau \sigma g_2}. \quad (5.15)$$

Уравнения для населенностей можно записать в виде

$$\frac{d}{dt} N_2 = G_2 - P, \quad (5.16)$$

$$\frac{d}{dt} N_1 = G_1 + P, \quad (5.17)$$

где $G_{1,2}$ — относятся к скоростям изменения населенностей уровней за счет всех процессов, кроме вынужденных переходов по рассматриваемому переходу. Складывая уравнения (5.16) и (5.17), из условия (5.15) получаем уравнения для населенностей, в которых не учитываются вынужденные переходы. Если уравнение (5.16) поделить на g_2 и вычесть из него уравнение (5.14), деленное на g_1 , воспользовавшись условием (5.15), получаем

$$P = \left(\frac{G_2}{g_2} - \frac{G_1}{g_1} \right) \frac{g_1 g_2}{g_1 + g_2}. \quad (5.18)$$

Пороговое условие (5.15) накладывает ограничения на некоторые переходы. Назовем сопряженными каскадами две совокупности переходов, начинающихся и заканчивающихся на одних и тех же уровнях. Из (5.15) следует, что вынужденное излучение возможно по тому сопряженному каскаду, по которому $\Sigma_1/\tau\sigma g_2$ достигает минимального значения (сумма берется по всем переходам каскада). Учитывая, что $A \sim \frac{g_1 f}{g_2 \lambda^2}$, где f — сила осциллятора по поглощению, получим $\sigma g_2 \sim f g_1/\nu_d$. Тогда условие минимальности будет состоять в том, что

$$\Sigma \left(\frac{g_1 f}{\nu_d} \right)^{-1} = \min. \quad (5.19)$$

Условие (5.19) накладывает запрет на развитие суперлюминесценции на переходах $6s \ ^3S_1 \rightarrow 4p \ ^3P_{0,1,2}$. В эксперименте наблюдались линии сопряженных каскадов.

Условие (5.19) превращает граф возможных переходов в «деревцообразный», что существенно упрощает расчет мощностей излучения по разным переходам. Последовательное применение приведенной выше процедуры приводит к системе дифференциальных уравнений для населенности уровней и системе линейных алгебраических уравнений для мощностей излучения. Матрица системы может быть один раз обращена, и мощности излучения могут быть автоматически рассчитаны при каждом значении населенностей уровней. В процессе расчетов должно проверяться условие того, что мощности положительны. Как только мощность станет отрицательной, соответствующий переход из расчета исключается.

В случае, когда кинетика населенностей уровней в каскаде (за исключением самого верхнего уровня) определяется только процессами вынужденного излучения, расчет становится особенно простым. Можно показать, что если имеется неразветвленный каскад переходов, то мощность на любом переходе будет подсчитываться по формуле:

$$P_{i+1} = \frac{P_i g_{\Sigma}}{g_{\Sigma} + g_{i+1}}, \quad (5.20)$$

где P_i — скорость возбуждения за счет вынужденных переходов на i -м переходе; g_i — статистический вес верхнего уровня перехода; g_{Σ} — суммарный статистический вес всех уровней вниз по каскаду, включая нижний уровень перехода. Для самого верхнего уровня скорость возбуждения определяется интенсивностью двухфотонного возбуждения. Рекуррентная формула (5.20) позволяет определить мощности всех остальных переходов.

В другом случае, когда генерация излучения развивается с одного верхнего уровня на несколько нижних, суммарная скорость возбуждения нижних уровней за счет вынужденных переходов рассчитывается по формуле, аналогичной (5.20),

$$P_{\Sigma} = \frac{G g_{\Sigma}}{g_{\Sigma} + g_2}, \quad (5.21)$$

Здесь g_{Σ} — суммарный статистический вес всех нижних уровней; g_2 — статистический вес верхнего уровня. Плотность фотонов распределяется пропорционально статистическим весам нижних уровней.

Рассмотренные два случая позволяют сделать обобщение, заключающееся в том, что при расчете скорости заселения за счет вынужденных переходов на конкретном переходе достаточно рассчитать статистический вес всех уровней вниз по дереву графа переходов и пользоваться формулой либо (5.20), либо (5.21).

Поскольку мы интересуемся суммарной частотой вынужденных переходов с третьего уровня в двухфотонном процессе, то нам достаточно подсчитать скорость возбуждения за счет вынужденного излучения по трем переходам с верхнего уровня и воспользоваться формулой (5.18). В нашем случае $g_{\Sigma} = 21$ и $g_2 = 3$.

5.4.4. Результаты расчетов. С целью теоретической интерпретации результатов экспериментов и оценки разделительной способности метода было проведено численное моделирование динамики населенностей уровней. Радиационные времена жизни рабочих уровней оказались больше, чем длительности импульсов излучения лазеров (5–15 нс). Поэтому для корректных оценок необходимо рассмотрение процессов в приближении когерентного взаимодействия излучения с веществом. Учитывалось доплеровское распределение атомов по скоростям.

В соответствии с расчетами при использовании встречных пучков излучения может достигаться высокая степень возбуждения (0,7) атомов цинка в долгоживущем состоянии $4p\ ^3P_{0,1,2}^0$. Это состояние образуется за счет радиационных переходов, начинающихся с верхнего уровня. Как указывалось выше, для каждой отстройки существует оптимальная девиация. Атомы, движущиеся с разными скоростями, имеют значительно отличающиеся отстройки. Изменение девиации при этом зависит от разности длин волн на первом и втором переходах. Если для разных атомов доплеровского контура девиация будет оставаться близкой к оптимальной, то будет обеспечена высокая степень возбуждения всех атомов. Критерием эффективности применения встречных пучков может служить соотношение $\frac{d\delta_{\text{opt}}(\Delta + \nu - \nu_0)}{d\nu} \sim \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda}$, где ν_0 — центральная частота излучения доплеровского контура, Δ — отстройка частоты для покоящегося атома (предполагается, что $|\lambda_2 - \lambda_1| \ll \lambda$ и ширина доплеровского контура не больше Δ). В случае атома цинка указанное соотношение приблизительно выполняется в области рабочих энергий излучения. Поскольку оптимальная девиация падает с ростом отстройки (см. рис. 5.7, 5.8), желательно иметь отрицательную разность длин волн по второму и первому переходам, что имеет место для атомов цинка.

На рис. 5.10 показаны результаты расчета степени возбуждения изотопа от смещения частоты излучения на втором переходе при разных концентрациях изотопа. Можно видеть, что с увеличением концентрации атомов изотопа форма линии уширяется. Связано это с тем, что с верхнего уровня развивается свержсвечение на несколько нижележащих уровнях, которое приводит к уширению линии. С возрастанием концентрации растет поглощение, увеличивается населенность верхнего уровня и, как следствие, усиливается свержсвечение и соответственно увеличивается ширина линии. Как видно из рисунка, на крыльях линии свержсвечение не развивается и оно не влияет на эффективность возбуждения соседних изотопов, ближайший из которых удален на 660 МГц. Однако селективность падает, поскольку уменьшается степень возбуждения в центре линии.

На рис. 5.11 приведены расчетные зависимости степени возбуждения изотопа, коэффициента поглощения и степени загрязнения возбуж-

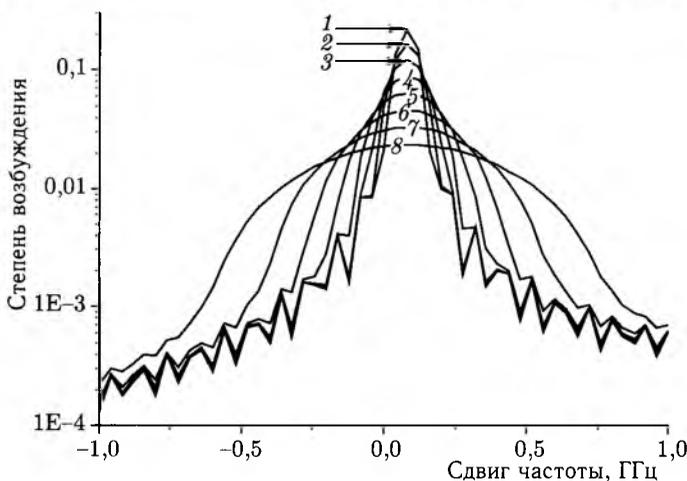


Рис. 5.10. Частотная зависимость степени возбуждения при разных концентрациях атомов выделяемого изотопа. Энергия импульсов 250 мкДж/см^2 , отстройка 7 ГГц . Кривая 1 соответствует концентрации $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, кривая 2 — $4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, кривая 3 — $8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, кривая 4 — $16 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, кривая 5 — $32 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, кривая 6 — $64 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, кривая 7 — $128 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, кривая 8 — $256 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$

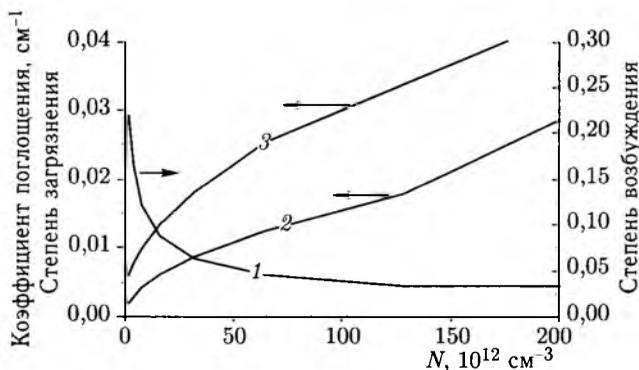


Рис. 5.11. Зависимость степени возбуждения (кривая 1), коэффициента поглощения (2) и степени загрязнения (3) от концентрации атомов изотопа. Энергия импульсов 250 мкДж/см^2 , отстройка 7 ГГц

денных уровней ненужными изотопами в зависимости от концентрации выделяемого изотопа. Как видно из рисунка, поглощение излучения растет нелинейно с увеличением концентрации атомов изотопа. Без учета сверхсвечения поглощение возрастает линейно, а в рассматриваемом случае значительно медленнее. Степень загрязнения растет с увеличением концентрации атомов изотопа вследствие уменьшения

степени возбуждения выделяемого изотопа. Приведенные данные находятся в удовлетворительном согласии с результатами экспериментов.

Результаты расчетов показали, что степень загрязнения в 1% достигается при коэффициенте поглощения, не превышающем $0,004 \text{ см}^{-1}$. Экспериментальные измерения коэффициента поглощения дают близкие цифры.

5.4.5. Экспериментальные результаты. На рис. 5.12 приведены записи сигналов люминесценции при различных экспериментальных параметрах, возникающей после двухфотонного поглощения $4s^1 S_0 - 6s^3 S_1$ в зависимости от отстройки частоты второго перехода ν_2 , демонстрирующие разделение изотопов Zn. При малой концентрации атомов (спектр *a*) и сравнительно небольшой мощности лазеров получается полностью разрешенная изотопическая структура. Предельная ширина спектра отдельного изотопа составляет 70 МГц и обусловлена конечной шириной линии излучения лазеров.

Интенсивность люминесценции, отн. ед.

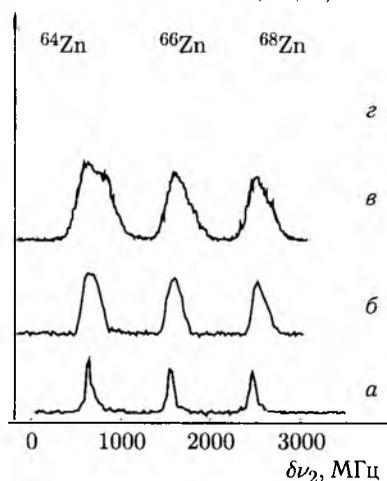


Рис. 5.12. Спектр люминесценции на длине волны 1,3 мкм в зависимости от $\delta\nu_2$ при $\delta\nu_1 = 5 \text{ ГГц}$. *a*) $E_1, E_2 = 150 \text{ мкДж} \cdot \text{см}^{-2}$, $n = 1,6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$; *б*) $E_1, E_2 = 150 \text{ мкДж} \cdot \text{см}^{-2}$, $n = 2,4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$; *в*) $E_1, E_2 = 400 \text{ мкДж} \cdot \text{см}^{-2}$, $n = 1,6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$; *г*) $E_1, E_2 = 550 \text{ мкДж} \cdot \text{см}^{-2}$, $n = 1,6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$

Согласно [194] вероятность двухфотонного перехода после усреднения по скоростям атомов в поле двух встречных волн излучений с частотами ν_1 и ν_2 с малой отстройкой от промежуточного уровня определяется выражением:

$$W = \frac{V_1^2 V_2^2}{4\Delta^2} \frac{\gamma}{[\nu_0 - \nu_1 - \nu_2 - \delta]^2 + (\gamma/2)^2}, \quad (5.22)$$

где для рассматриваемого случая V_1 и V_2 — частоты Раби для однофотонных переходов $4s\ ^1S_0-4p\ ^3P_1^0$ и $4p\ ^3P_1^0-6s\ ^3S_1$ соответственно; γ — ширина линии двухфотонного перехода, величина расстройки частот излучения Δ от промежуточного уровня определяется выражением: $\Delta = \nu_1 - \nu_{4s\ ^1S_0-4p\ ^3P_1} = \nu_{4p\ ^3P_1-6s\ ^3S_1} - \nu_2$, а $\delta = (V_2^2 - V_1^2)/4\Delta$ — полевой сдвиг частоты двухфотонного резонанса, обусловленный сильным взаимодействием излучения с частотой ν_2 с оптическим переходом. Расчетная величина этого сдвига составляет при рассматриваемых экспериментальных параметрах величину $\delta \approx 200$ МГц. На переходе $4s\ ^1S_0-4p\ ^3P_1^0$ сила осциллятора более чем на 2 порядка меньше [218], чем на переходе $4p\ ^3P_1^0-6s\ ^3S_1$. Это означает, что $V_1 \ll V_2$ и переход с основного уровня на промежуточный не надо учитывать при сдвиге резонансов поглощения одинаковыми значениями мощностями излучения при двухфотонном поглощении. Согласно (5.22) форма линии двухфотонного поглощения имеет симметричный вид и ширина его определяется различными процессами, происходящими в области разделения. Однако, как следует из спектров на рис. 5.12, они имеют выраженную асимметрию в сторону больших частот. Этот экспериментальный факт обусловлен флуктуациями импульсной мощности лазерного излучения (до 15%). Действительно, если осуществить регистрацию формы линии двухфотонного поглощения за время одного импульса, то она была бы симметричной согласно формуле (5.22). Однако способ регистрации сигнала люминесценции за большое число импульсов дает асимметричную форму наблюдаемых резонансов за счет полевого сдвига. Этот процесс, несомненно, надо учитывать при эффективном возбуждении атомов для лазерного разделения изотопов, поскольку он приводит к уменьшению селективности возбуждения избранных изотопов. Необходимым условием исключения подобных эффектов является соблюдение экспериментальных условий, при которых реализуется соотношение $V_1 = V_2$, что сформулировано в работах [194, 215]. В этом случае отсутствует сдвиг, обусловленный лазерным излучением. В случае двухфотонного возбуждения атомов цинка выполнение этого условия энергетически не оправдано. На один фотон по второму переходу должно приходиться тогда несколько десятков фотонов по первому переходу. В акте двухфотонного возбуждения на каждом переходе участвует только один фотон. Поэтому оставшаяся энергия остальных фотонов по первому переходу обуславливает значительные энергетические потери. Справедливость формулы (5.22) подтверждается тем, что оценки с ее помощью соответствуют реально наблюдаемой степени поглощения монохроматического излучения в парах цинка. Действительно, для значений средней мощности распространяющегося лазерного излучения порядка 1 Вт при ширине линии поглощения 200 МГц вероятность возбуждения за 1 импульс излучения составляет порядка 0,3. Это соответствует величине поглощенной мощности излучения при плотности атомов в области взаимодействия $\sim 10^{13}$ см².

При большой концентрации атомов Zn (спектр б) или высокой плотности излучения (спектр в) линии двухфотонного резонанса сильно уширены и могут быть полностью перекрыты (запись з). Экспериментальные данные, в соответствии с результатами расчетов, показали, что имеет место эффект увеличения ширины линии поглощения с возрастанием концентрации атомов изотопа или интенсивности излучения. Этот эффект может быть объяснен тем, что с их ростом увеличивается доля поглощенного излучения, что приводит к более высокой мощности сверхсветимости и, как следствие, к увеличению частоты вынужденных переходов. В результате возрастает ширина линии поглощения, что приводит к уменьшению селективности выделения изотопа. При заданной селективности разделения изотопов описанный эффект накладывает ограничение сверху на плотность мощности излучения лазеров и концентрацию атомов выделяемого изотопа. Эффективность процесса разделения изотопов определяется долей излучения, поглощенного в процессе двухфотонной накачки. Следует отметить, что при двухфотонном поглощении двух встречных фотонов в процессе поглощения монохроматического излучения участвуют все «нужные» атомы. Селективность процесса разделения определяется степенью перекрытия линий двухфотонного резонанса. Степень перекрытия зависит от отстройки частоты, энергии излучения и концентрации атомов.

Как отмечалось в гл.3, линии поглощения атомов могут быть значительно уширены за счет столкновений их с молекулами газа-реагента. На рис.5.13 для рассматриваемого двухфотонного перехода $4s\ ^1S_0-6s\ ^3S_1$ в атоме цинка представлены результаты измерения ширины линии поглощения в зависимости от давления для газов CO_2 , CO , NO . Величины уширения составляют соответственно для этих молекул 35, 28, 16 МГц/Торр. Сечения такого процесса более чем на два порядка превосходят газокинетические. Это обусловлено совпадением энергии перехода $6s\ ^3S_1-5p\ ^3P_j$ (см. рис.4.14) с колебательно-вращательными полосами поглощения. Несмотря на то, что в результате подключения этого процесса атомы цинка оказываются в метастабильном $4p\ ^3P_j$ состоянии, происходит уширение линии поглощения. Это ограничивает предельную концентрацию атомов газа-реагента в области взаимодействия.

Требования по эффективности и селективности противоречат друг другу, поэтому для каждой отдельной задачи нужен выбор оптималь-

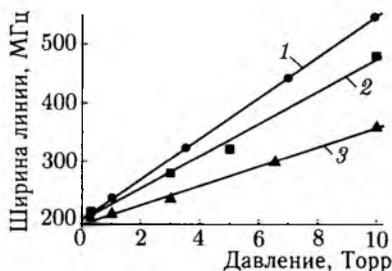


Рис. 5.13. Зависимость ширины линии двухфотонного поглощения на переходе $4s\ ^1S_0-6s\ ^3S_1$ в атоме цинка при столкновениях с молекулами различных газов в зависимости от давления: 1 — CO_2 ; 2 — CO ; 3 — NO

ного компромисса между удельной производительностью, эффективностью и селективностью процесса разделения. Например, при селективности 50–100 плотность энергии излучения E_1 и E_2 не должна превышать $350 \text{ мкДж} \cdot \text{см}^{-2}$ при $\delta = 9 \text{ ГГц}$, а концентрация атомов цинка должна быть не выше $N = 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. В этих условиях достигается эквивалентный коэффициент поглощения для изотопа ^{66}Zn $k_\nu \sim (3-4) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, что позволяет эффективно (до 50%) использовать излучение накачки при умеренных длинах поглощения 150–200 см. Производительность комплекса для этого случая составляет 0,6 г/ч и позволяет нарабатывать коммерческий продукт с чистотой по целевому изотопу не менее 98% при себестоимости на уровне 200 долл/г. Необходимая селективность разделения достигается выбором соответствующих экспериментальных параметров.

Таким образом, использование двухфотонного возбуждения, свободного от доплеровского уширения, с малой отстройкой от промежуточного состояния в сочетании с фотохимической реакцией позволяет проводить эффективное разделение изотопов для случая, когда резонансные переходы всех разделяемых изотопов находятся внутри доплеровского контура поглощения.

Изотопы цинка эффективно разделяются в газовых центрифугах при сопоставимой себестоимости по сравнению с лазерным методом как при однофотонном возбуждении (гл. 4), так и при двухфотонном. Высокая реальная стоимость разделения определяется, в основном, низкой эффективностью ЛПМ, небольшим сроком службы трубок и коммутаторов, а также малыми масштабами установки. В крупных производственных комплексах на основе Nd : YAG-лазеров, как показывают расчеты, для атома цинка можно добиться снижения себестоимости в 3–5 раз.

Особенно выгодно применение двухфотонного возбуждения, когда изотопические линии скрыты доплеровским контуром, для разделения изотопов, не имеющих газообразных соединений, например Pd. Высокая коммерческая цена позволяет в этом случае добиться хорошей рентабельности производства.

5.5. Особенности разделения изотопов цинка при испарении материала со стенок камеры

5.5.1. Постановка задачи. Выше рассматривались схемы разделения изотопов с помощью прокачки газа, когда источник паров материала находился вне рабочей камеры. Альтернативным методом является создание паров внутри камеры с помощью испарения материала, распределенного на стенке камеры. Этот метод успешно используется при создании активной среды в лазерах на парах металлов.

В эксперименте [46] использовалась нагреваемая трубка, внутри которой перед началом работы закладывались гранулы цинка. Через

камеру прокачивался газ-реагент (CO_2) для удаления продукта реакции (CO). Изотопно-обогащенный ZnO осаждался на стенках камеры.

Для того чтобы обеспечить удаление ненужных изотопов, в трубке прорезалась щель. Пройдя через щель, атомы осаждаются на внешней «холодной» коаксиальной трубке. Атомы нужных изотопов в результате селективной химической реакции и осаждения на стенках в составе молекулы ZnO на внутренней трубке с меньшей вероятностью попадают в щель.

Можно показать, что при давлениях газа-реагента и возможно инертного буферного газа в несколько десятых тора и выше имеет место диффузионный механизм формирования профиля распределения по радиусу атомов выделяемого изотопа. Этот механизм обуславливает уменьшение концентрации атомов в центре трубки. Кроме того, необходимо учитывать изменение изотопного состава на испаряемой поверхности. Это изменение происходит вследствие того, что атомы ненужных изотопов участвуют в многочисленных актах испарения с поверхности и осаждения на нее, в то время как атомы нужных изотопов в составе молекулы прочно оседают на поверхности. В результате обедняется нужным изотопом поверхностный слой, с которого происходит испарение. Чтобы выяснить роль указанных процессов, была разработана математическая модель.

Щели на внутреннем цилиндре нарушают аксиальную симметрию. Поэтому задача, вообще говоря, двумерна. Решить двумерную нестационарную задачу с сильно различающимися характерными временами достаточно сложно. Однако проследить все основные закономерности и получить численные оценки можно по одномерной модели.

Будем предполагать, что работа системы происходит в режиме испарения материала с внутренней поверхности рабочей кюветы (рис. 5.14). При этом имеется в виду, что материал занимает не всю внутреннюю поверхность, а лишь часть ее. Атомы цинка частично возбуждаются во время импульса излучения и полностью реагируют с атомами газа-реагента в течение межимпульсного периода, т. е. предполагается, что давление газа, являющегося реагентом, достаточно велико. В случае CO_2 оно должно быть, как известно, больше нескольких десятых тора. Поскольку эффективности возбуждения разных изотопов значительно отличаются, рассматривается диффузия двух компонент: атомов выделяемого изотопа и атомов всех остальных изотопов в совокупности.

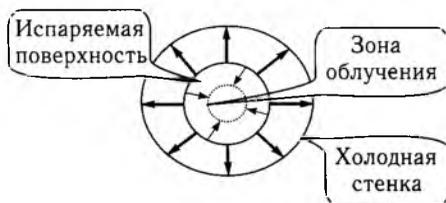


Рис. 5.14. Модельная схема камеры с испарением материала с поверхности внутреннего цилиндра. Тонкие стрелки отражают поток в зону облучения, утолщенные стрелки — поток на внешнюю стенку

Предполагается, что поток, идущий через щель, равномерно распределен по всей поверхности внутреннего цилиндра. Атомы, проходя через поверхность рабочей кюветы, осаждаются на холодной стенке.

Ключевым моментом модели является учет изменения изотопического состава на поверхности испаряемого материала. Испарение происходит с тонкого поверхностного слоя толщиной в несколько атомных монослоев. Учет изотопического состава в слое производится на основе принципа замещения, который можно сформулировать следующим образом: испарившиеся из слоя атомы замещаются таким же количеством атомов изотопов с природным составом. Это значит, что если поверхностный слой обогащен каким-либо изотопом, то в процессе испарения без селективных процессов будет восстанавливаться природный состав изотопов. Как будет показано выше, толщина испаряемого слоя не сильно влияет на выходные характеристики, если, конечно, она изменяется в разумных пределах.

Рассмотрим граничное условие для концентрации атомов i -го изотопа на поверхности материала. Обозначим объемную концентрацию атомов изотопа вблизи поверхности через n_i , а плотность атомов поверхностного испаряемого слоя через N_i (число атомов приходящихся на единицу площади). Введем τ_s — время жизни атома на поверхности по отношению к испарению и коэффициент аккомодации γ — вероятность прилипания атома к поверхности при соударении с поверхностью. Величина τ_s определяется из условия термодинамического равновесия

$$\frac{N_0}{\tau_s} = \frac{\gamma n_0(T)v}{4}, \quad (5.23)$$

где индекс «0» относится к суммарной концентрации атомов; v — средняя скорость атомов. В частности $n_0(T)$ означает концентрацию атомов насыщенных паров, зависящую от температуры T . Имея в виду приходящие и исходящие потоки на поверхность (рис. 5.15), уравнение для поверхностной плотности атомов i -го изотопа N_i можно записать в следующем виде

$$\frac{dN_1}{dt} = -j_1 + \alpha_1 j_1 + \alpha_1 j_2, \quad (5.24)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -j_2 + \alpha_2 j_2 + \alpha_2 j_1, \quad (5.25)$$

$$j_i = \left(\frac{N_i}{\tau_s} - \frac{\gamma n_i v}{4} \right), \quad (5.26)$$

где j_i — суммарный поток атомов i -изотопа, исходящий от поверхности; α_i — доля атомов i -го изотопа в природном цинке. Концентрации n_i берутся вблизи поверхности. Два последних члена в уравнениях (5.24), (5.25) отражают замещение ушедших с поверхности атомов атомами, распределенными в соответствии с природным составом изотопов. Учи-

тывая, что $\alpha_1 + \alpha_1 = 1$, уравнения (5.24), (5.25) можно записать более компактно

$$\frac{dN_1}{dt} = -\alpha_2 j_1 + \alpha_1 j_2, \quad (5.27)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -\alpha_1 j_2 + \alpha_2 j_1. \quad (5.28)$$

Складывая уравнения (5.27) и (5.28), получим что $d(N_1 + N_2)/dt = dN_0/dt = 0$, как и должно быть, так как поверхностная плотность атомов не изменяется.

С другой стороны, исходящий поток равен сумме диффузионных потоков внутрь кюветы и вовне на холодную стенку

$$\delta_s j_i = j_s + j_c = D \frac{\partial n_i}{\partial r} + j_c, \quad (5.29)$$

где D — коэффициент диффузии; τ_c — диффузионное время по отношению к потоку на холодную стенку; δ_s — доля площади поверхности кюветы, занимаемой испаряющимся материалом; j_s и j_c — плотности диффузионных потоков соответственно во внутреннюю и внешнюю области относительно внутренней трубки. В зазоре между внешним и внутренним цилиндрами профиль распределения концентрации практически не зависит от времени. Однако точно определить его аналитически не представляется возможным. Но его можно оценить исходя из решений в предельных случаях. Так, в условиях малого зазора между цилиндрами по сравнению с шириной щели распределение концентрации близко к диффузионному распределению между двумя коаксиальными цилиндрами

$$j_c = \frac{\delta_c D n_i}{r \ln(R/r)}, \quad (5.30)$$

где δ_c — доля площади поверхности кюветы, приходящейся на щелевые отверстия; R и r — радиусы внешнего и внутреннего цилиндров соответственно. Однако нас больше интересует другой предельный случай, когда ширина щели меньше зазора между цилиндрами. Поскольку в реальности имеется одна щель, то поток будет больше, чем по формуле (5.30), и приблизительно соответствует потоку

$$j_c = \frac{2\delta_c D n_i}{h \ln(2d/h)} = \frac{D n_i}{\pi r \ln(2d/h)}, \quad (5.31)$$

где h — ширина щели; d — величина зазора между внешним и внутренним цилиндрами. Эта приближенная формула дает значение потока от источника радиусом $h/2$ на поглощающую поверхность внешнего цилиндра. В численных расчетах величины потоков по формулам (5.30) и (5.31) сшивались таким образом, чтобы при малых зазорах между

цилиндрами работала формула (5.30), при больших — формула (5.31). Если не оговорено особо, в аналитических оценках будем применять формулу (5.31).

Диффузионные уравнения для атомов компонент смеси записываются в стандартном виде

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \frac{1}{rD} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial n_i}{\partial r} \right) - \frac{n_i}{\tau_{\text{conv}}}, \quad (5.32)$$

где τ_{conv} — время конвективного выноса частиц, определяемое как отношение объема камеры к объемной скорости прокачки.

Таким образом, уравнения (5.27)–(5.32) образуют замкнутую систему уравнений для решения поставленной задачи. Напомним, что предполагается частичное возбуждение атомов в течение импульса излучения и их полное связывание в межимпульсный период в результате химической реакции. Для решения задачи был разработан численный метод, сбалансированный по числу частиц.

5.5.2. Физический анализ. Чтобы было легче представить физическую картину в целом, проведем сравнение характерных времен различных физических процессов. Самым быстрым процессом является радиационное возбуждение атомов (~ 10 нс). За время возбуждения атомы практически не успевают сдвинуться с места, и мы полагаем, что этот процесс происходит мгновенно.

Получим условие на концентрацию молекул газа-реагента, при которой большая часть атомов вступит в химическую реакцию за время жизни этого состояния. Исходя из характерной скорости химической реакции $10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и времени жизни возбужденного состояния 10^{-5} , концентрация молекул должна быть $n_b > 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Межимпульсный интервал на порядок продолжительнее времени химической реакции и можно считать, что все возбужденные атомы вступают в химическую реакцию.

В дальнейшем физические оценки и выводы будем иллюстрировать результатами численных расчетов. В качестве отправного варианта расчетов рассмотрим расчет системы с параметрами, приведенными в табл. 5.1. Поверхностная плотность атомов оценивалась по формуле (в системе СГС)

$$N_0 = \left(\frac{\rho N_A}{M} \right)^{2/3}, \quad (5.33)$$

где ρ — удельная масса; N_A — число Авогадро; M — атомный вес. Согласно формуле (5.33) $N_0 = 1,6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Коэффициент аккомодации полагался равным единице.

Следующим наиболее быстрым процессом является установление концентрации атомов вблизи поверхности. Был проведен численный эксперимент, когда в начальный момент полагалось, что концентрации атомов в активной зоне равны нулю. Оказалось, что уже перед вторым

Таблица 5.1. Параметры варианта расчетов

Диаметр внешнего цилиндра, см	8
Диаметр внутреннего цилиндра, см	4
Длина активной зоны, см	100
Радиус зоны облучения, см	1
Давление CO ₂ , Торр	1
Концентрация атомов Zn, см ⁻³	10 ¹³
Температура, К	573
Коэффициент диффузии, см ² ·с ⁻¹	344
Частота следования импульсов, кГц	10
Степень возбуждения	0,1
Отношение площади испаряющейся поверхности ко всей поверхности	0,2
Ширина щели, см	1
Характерное время прокатки, с	50

импульсом концентрация атомов у поверхности составляла 0,92 от концентрации, соответствующей плотности насыщенных паров. В установившемся режиме указанные концентрации совпадают с точностью до долей процента. Изотопический состав паров вблизи поверхности в точности соответствует изотопическому составу испаряемого слоя.

Оценим характерное время установления концентрации атомов паров элемента, соответствующей давлению насыщенных паров. Предположим, что в начальный момент концентрация атомов элемента вблизи поверхности равна нулю. Спустя время τ атомы распространятся на расстояние, оцениваемое как

$$L = (4D\tau)^{1/2}. \quad (5.34)$$

Воспользовавшись условием (5.23) и тем, что оценочно $\frac{\partial n_i}{\partial r} = \frac{n_i}{L}$, соотношение (5.29) можно представить в виде

$$\frac{Dn_i}{L} = \frac{1}{4} \gamma v (n_i - n_{0i}). \quad (5.35)$$

Из (5.34) видно, что если левая часть равенства (5.35) Dn_i/L много меньше $1/4\gamma v n_i$, то можно положить ее в (5.35) равной нулю, и тогда концентрация атомов будет соответствовать концентрации атомов насыщенных паров. В соответствии с формулой из молекулярной теории газов $D = (1/3)\lambda v$, где λ — длина свободного пробега, указанное условие будет соответствовать $\lambda \ll \gamma L$. Полагая для определенности, что λ втрое меньше γL и имея в виду (5.35), получим оценку для характерного времени

$$\tau = 10\lambda/\gamma v. \quad (5.36)$$

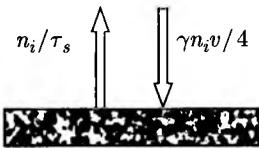


Рис. 5.15. Поток атомов с поверхностного слоя и обратный поток атомов из газовой среды

Если положить коэффициент accommodations $\gamma = 1$, то при давлении 1 Торр характерное время составит величину около $(2-5) \cdot 10^{-5}$ с, что согласуется с результатами численных расчетов.

Следующим по возрастанию идет характерное время установления диффузионного профиля в активной зоне. Характерное время оценивается по известной формуле

$$\tau_{\text{dif}} = \frac{0,17r^2}{D} \tag{5.37}$$

и составляет в типичных условиях $10^{-3}-3 \cdot 10^{-2}$ с. В течение межимпульсного периода профиль, соответствующий режиму без облучения, не успевает установиться. В результате в центральной части образуется провал в распределении концентрации атомов.

Для физического анализа полезно иметь оценку диффузионного времени жизни атома в зоне облучения

$$\tau_g = \tau_{\text{dif}} \left(\frac{r_g}{r} \right)^2 \tag{5.38}$$

Из этой оценки следует, что если атом выделяемого изотопа попал в зону облучения, то он подвергнется воздействию нескольких импульсов излучения, которые пройдут за время τ_g . При степени возбуждения атомов за импульс 0,1 это будет означать достаточно высокую вероятность возбуждения атомов, попавших в зону облучения.

Поток атомов в зону облучения определяет эффективность возбуждения. Оценим этот поток для выделяемого изотопа. Очевидно, что поток зависит от эффективности возбуждения. Будем ее характеризовать эффективным временем жизни атомов по отношению к возбуждению

$$\tau_{\text{ex}} = \frac{1}{f \ln(1 - \delta_{\text{ex}})}, \tag{5.39}$$

где f — частота следования импульсов; δ_{ex} — степень возбуждения за время одного импульса излучения. Именно с этим характерным временем, как не трудно показать, уменьшается концентрация атомов в отсутствие их восполнения. С этим временем связывается диффузионная длина, характеризующая степень проникновения атомов в зону облучения,

$$\Lambda = (D\tau_{\text{ex}})^{1/2}. \tag{5.40}$$

В случае $\Lambda \ll r_g$ поток через границу зоны генерации оценивается просто

$$j_{\text{in}} = \frac{Dn_g}{\Lambda}, \tag{5.41}$$

где n_g — концентрация атомов изотопа на границе зоны облучения. Однако эта оценка несовершенна тем, что поток не зависит от радиуса зоны облучения. Более точная, но громоздкая оценка может быть выполнена по формуле (5.41), но вместо Λ следует использовать

$$\Lambda^* = \frac{\Lambda [\exp(r_g/\Lambda) + \exp(-r_g/\Lambda)]}{\exp(r_g/\Lambda) - \exp(-r_g/\Lambda)}. \quad (5.42)$$

При $r_g/\Lambda \gg 1$ обе диффузионные длины сближаются, но формула (5.42) отражает тот факт, что в противоположном предельном случае поток стремится к нулю. Формула (5.42) при использовании (5.41) является точной для плоского слоя. В аксиально-симметричном случае аналогичная формула выражается сложно, через функции Бесселя много аргумента, но не привносит никакого нового физического смысла.

Чтобы определить поток в зону облучения, свяжем поток из внешней зоны с потоком (5.41)

$$j_{in} = \frac{n_s - n_g}{r_g \ln(r/r_g)}, \quad (5.43)$$

где n_s — концентрация вблизи поверхности.

Из формул (5.41) и (5.42) нетрудно найти значение потока j_{in} на поверхности цилиндра радиуса r_g и пересчитать его на поток с поверхности внутренней трубки

$$j_s = \frac{Dn_s}{r \ln(r/r_g) + \Lambda^*}. \quad (5.44)$$

Отношение потока атомов в зону облучения к суммарному потоку атомов получается из формул (5.31) и (5.44)

$$\frac{j_s}{j_c + j_s} = \left[1 + \frac{\ln(r/r_g) + \Lambda^*/r}{\pi \ln(2d/h)} \right]^{-1}. \quad (5.45)$$

От соотношения этих потоков зависит доля возбуждаемых атомов выделяемого изотопа. Оценка по формулам (5.42) и (5.45) при параметрах, приведенных в табл. 5.1, дает $\Lambda^* = 0,61$ см, $j_s/(j_c + j_s) = 0,81$. Согласно численным расчетам, она составляет 0,69. В силу слабой логарифмической зависимости отношение полезного потока к общему потоку в значительной степени зависит только от диффузионной длины Λ^* . При уменьшении Λ^* возрастает доля полезного потока. Уменьшить Λ^* проще всего за счет уменьшения коэффициента диффузии путем увеличения давления. Однако увеличение давления увеличивает характерные диффузионные времена и снижает суммарный поток, необходимый для высокой производительности системы. Таким образом, существует компромиссный выбор давления.

Характерное время установления изотопического состава в тонком испаряемом слое материала находится в диапазоне нескольких секунд.

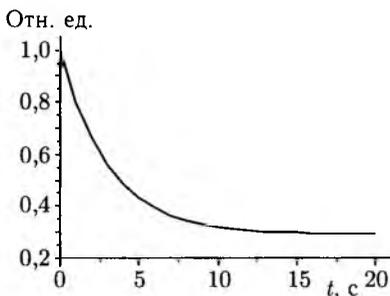


Рис. 5.16. Временное изменение содержания выделяемого изотопа в поверхностном слое

На рис. 5.16 представлена зависимость доли атомов выделяемого изотопа ^{66}Zn в испаряемом слое по отношению к природной доли.

Как видно из рис. 5.16, характерное время установления составляет около 2,5 с (по половине разности между начальным и установившимся значениями). Установившиеся значения изотопических компонент определяются отношением двух потоков атомов выделяемого изотопа. Первый из них направлен к центру и обусловлен возбуждением атомов, второй направлен к холодной стенке и обусловлен выносом атомов через щель на кювете. Оценим вначале установившееся соотношение компонент в поверхностном слое. Предположим, что в установившемся режиме поверхностные плотности компонент не изменяются со временем. Тогда в уравнении (5.27) можно пренебречь производной и

$$\alpha_2 j_1 = \alpha_1 j_2. \quad (5.46)$$

Граничные условия (5.43) позволяют оценить потоки в соотношении (5.46) через диффузионные потоки через щель (5.23) и поток к центру (5.44). Однако, как указывалось выше, соотношение плотностей компонент в поверхностном слое равно соотношению граничных концентраций атомов. В этом случае можно оценить соотношение компонент в поверхностном слое

$$\frac{j_1}{j_2} = \frac{N_1}{N_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \frac{1 + b_2/a}{1 + b_1/a}, \quad (5.47)$$

где

$$a = \frac{1}{\pi r \ln(2d/h)}; \quad b_i = \frac{1}{r \ln(r/r_g) + \Lambda_i^*}. \quad (5.48)$$

С точки зрения адекватности модели важно то, что соотношение концентраций атомов вблизи поверхности не зависит от таких трудно определяемых параметров, как поверхностная плотность атомов или время жизни атомов на поверхности. Численные расчеты полностью подтверждают этот вывод. Однако время установления соотношения плотностей компонент в значительной степени зависит от указанных параметров. С практической точки зрения время установления не играет существенной роли, поскольку оно много меньше характерных технологических времен. Не вдаваясь в подробности, приведем оценку

характерного времени установления изотопического состава при условии, что возбуждается только выделяемый изотоп. Оценка дает

$$\tau_e = 4\tau_{\text{dif}}/\tau_s v \delta_s \gamma, \quad (5.49)$$

где диффузионное время определено ранее по формуле (5.37), время жизни атома на поверхности τ_s — по формуле (5.23); δ_s — степень заполнения поверхности материалом; v — средняя тепловая скорость атомов; γ — коэффициент аккомодации. Из (5.49) следует, что время установления изотопического состава на 2–3 порядка больше характерного диффузионного времени, т. е. в типичных вариантах оно должно находиться в диапазоне 1–10 с.

Теперь оценим производительность системы. Из формул (5.44) и (5.47), с учетом того, что на границе $n_1 + n_2 = n_0$ (n_0 — концентрация атомов насыщенных паров), можно получить выражение для потока выделяемого изотопа (соответствует индексу 1)

$$j_s = Dn_0 \frac{b_1}{1 + \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \left(\frac{1 + b_1/a}{1 + b_2/a} \right)}. \quad (5.50)$$

Для большей наглядности формулу (5.50) для полного потока выделяемого изотопа можно представить в виде

$$J_s = \frac{U}{R_1 + R_2 + R_3 + R_4}, \quad (5.51)$$

где, по аналогии с электрической цепью, «напряжение»

$$U = 2\pi Dn_0 \left(1 + \frac{b_2}{a} \right) \quad (5.52)$$

и «сопротивления» равны соответственно

$$R_1 = \frac{\ln(r/r_g)}{\alpha_1}, \quad (5.53)$$

$$R_2 = \frac{\Lambda_1^*/r}{\alpha_1}, \quad (5.54)$$

$$R_3 = \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right) \pi \ln \left(\frac{2d}{h} \right), \quad (5.55)$$

$$R_4 = \frac{b_2}{b_1} \pi \ln \left(\frac{2d}{h} \right). \quad (5.56)$$

Требование высокой селективности означает одновременно, что поток атомов второго изотопа через щель должен превышать поток в ра-

диационную зону. Это значит, что необходимым условием селективности является $a \gg b_2$, что соответствует

$$\pi \ln \left(\frac{2d}{h} \right) \ll r \ln \left(\frac{r}{r_g} \right) + \Lambda_2^*. \quad (5.57)$$

Тогда «напряжение» (5.52) зависит только от коэффициента диффузии и концентрации насыщенных паров

$$U = 2\pi D n_0. \quad (5.58)$$

Следовательно, производительность будет определяться сопротивлением четырех последовательно подключенных сопротивлений.

5.5.3. Результаты численных расчетов и их анализ. В табл. 5.2 приведены результаты численных и аналитических расчетов контрольного варианта с параметрами, приведенными в табл. 5.1. Напомним, что полная концентрация атомов насыщенных паров предполагается равной $N_0 = 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Степень возбуждения предполагается не зависящей от n_0 . Поэтому все потоки пропорционально увеличиваются с ростом плотности насыщенных паров. Слабой температурной зависимостью коэффициента диффузии в рабочем диапазоне температур можно пренебречь.

Таблица 5.2. Сравнение результатов численных и аналитических расчетов

Параметры	Численный расчет	Аналитический расчет
Приповерхностная концентрация атомов выделяемого изотопа $n_1, \text{ см}^{-3}$	$0,082 \cdot 10^{13}$	$0,066 \cdot 10^{13}$
Поток атомов выделяемого изотопа в зону облучения $2\pi r j_s L_c, \text{ с}^{-1}$	$0,91 \cdot 10^{17}$	$0,93 \cdot 10^{17}$
Поток атомов выделяемого изотопа через щель $2\pi r j_c L_c, \text{ с}^{-1}$	$0,27 \cdot 10^{17}$	$0,21 \cdot 10^{17}$
Поток атомов остальных изотопов через щель $2\pi r j_{s2} L_c, \text{ с}^{-1}$	$3,02 \cdot 10^{17}$	$2,92 \cdot 10^{17}$

На рис. 5.17 приведено радиальное распределение концентрации атомов выделяемого изотопа. Как видно из графика, в зоне облучения (радиус зоны облучения 1 см) имеет место сильный провал в профиле распределения концентрации атомов.

На рис. 5.18 представлены графики скорости образования молекул в зависимости от давления. Как можно видеть из рисунка, имеет место неплохое согласование результатов численного расчета и аналитических вычислений по формуле (5.50). Различие проявляется лишь при низких давлениях. В этом случае атом, попавший в зону облучения,

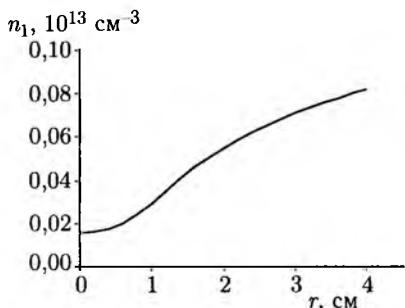


Рис. 5.17. Радиальное распределение атомов выделяемого изотопа



Рис. 5.18. Скорость образования молекул в зависимости от давления

не обязательно возбудится. Поверхность зоны облучения нельзя представить как идеально поглощающие атомы выделяемого изотопа. При низких давлениях существенное влияние оказывает «сопротивление» R_2 (5.54), пропорциональное диффузионной длине Λ^* (5.42), которое становится соизмеримым с «сопротивлением» коаксиальной системы R_1 (5.53). При давлениях в 1 Торр и выше в формуле (5.44) величиной Λ^* ($\Lambda^* = 0,6$ см при давлении 1 Торр) можно пренебречь по сравнению с $r \ln(r/r_g)$. В этом случае полезный поток атомов пропорционален коэффициенту диффузии. Поэтому при высоких давлениях мы имеем строгую обратную зависимость от давления. При низких давлениях поток оказывается несколько ниже, чем следует из обратной зависимости. В действительности, при давлении около 0,1 Торр время жизни возбужденного атома по отношению к химической реакции становится соизмеримым с продолжительностью межимпульсного промежутка времени, и мы будем иметь снижение наработки. При скорости реакции $\sim 10^{-10}$ см³·с⁻¹ оптимальным является давление на уровне 0,2–0,4 Торр. Таким образом, отмечаем весьма сильное возрастание производительности при уменьшении давления. Тем не менее, скорость образования молекул, близкая к максимальной (при заданной геометрии) $3 \cdot 10^{17}$ с⁻¹, все еще мала по сравнению с потоком квантов излучения — $1,6 \cdot 10^{18}$ Вт⁻¹·с⁻¹.

На рис. 5.19 представлена зависимость скорости наработки возбужденных атомов от радиуса внутренней трубки. Как видно из графика, зависимость от радиуса выражена довольно слабо. Лишь когда радиус трубки приближается к радиусу внешнего цилиндра, имеет место возрастание скорости образования молекул. Поведение графика хорошо объясняется формулой (5.51). Из этой формулы следует, что с увеличением радиуса «сопротивление» R_1 между поверхностями кюветы и зоны облучения возрастает, а сопротивления R_2 , R_3 — падают.



Рис. 5.19. Скорость образования молекул в зависимости от радиуса внутреннего цилиндра

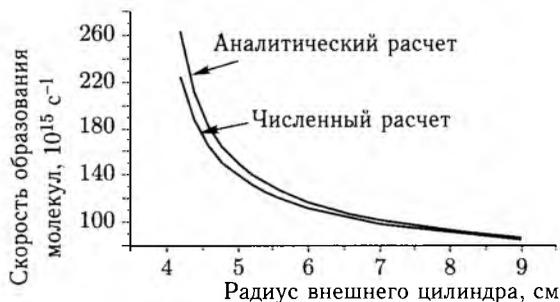


Рис. 5.20. Скорость образования молекул в зависимости от радиуса внешнего цилиндра

При приближении радиуса кюветы к радиусу камеры особенно резко падает «сопротивление» R_3 между поверхностью кюветы и камеры. Это приводит к росту скорости образования молекул.



Рис. 5.21. Скорость образования молекул в зависимости от радиуса зоны облучения

На рис. 5.20 приведена зависимость скорости образования молекул от радиуса внешнего цилиндра. Как и на рис. 5.19, при сближении радиусов внешнего и внутреннего цилиндров скорость образования молекул увеличивается.

На рис. 5.21 приведена зависимость скорости образования молекул от радиуса зоны облучения. Как видно из рисунка, скорость образования молекул довольно резко падает в области радиусов, меньших 1 см. Это объясняется тем, что отношение вероятности попадания атома в зону облучения и в щель падает с уменьшением радиуса, так как ширина щели остается неизменной.

5.5.4. Влияние диффузионных процессов на селективность процесса разделения изотопов. Как показано выше, диффузионные процессы приводят к тому, что концентрация атомов выделяемого изотопа в зоне облучения в типичных условиях оказывается более чем на порядок меньше концентрации других изотопов. Это приводит к тому, что селективность возбуждения, обусловленная радиационными процессами, сильно уменьшается за счет диффузионных процессов и изменения изотопического состава на поверхностном слое. В отличие от предыдущих расчетов будем полагать теперь, что возбуждается и второй ненужный изотоп. При параметрах контрольного варианта (табл. 5.1) будем варьировать радиационную селективность возбуждения, т.е. селективность, которая имеет место без диффузионных

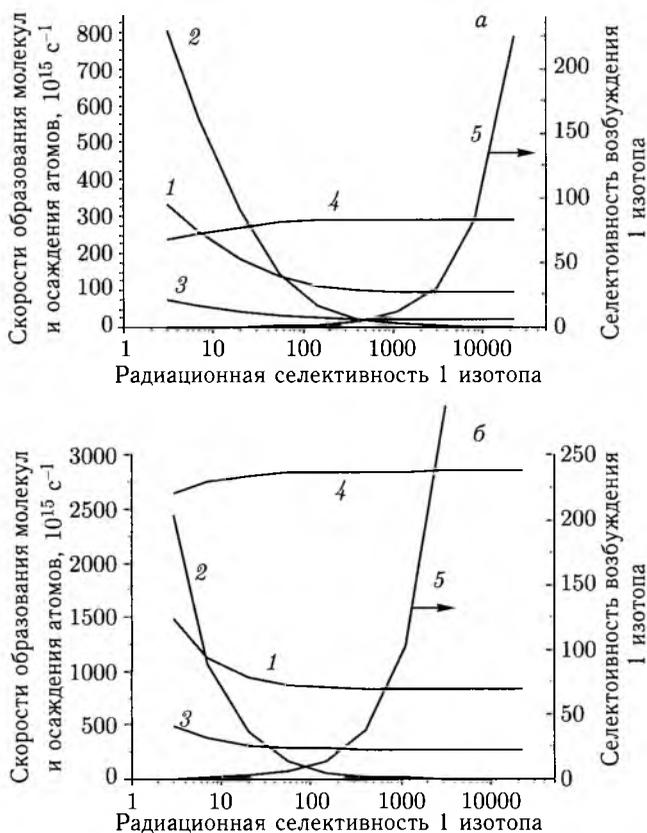


Рис. 5.22. Кривые 1, 2 соответствуют скоростям образования молекул 1-го и 2-го изотопов; кривые 3, 4 — потокам на стенку внешнего цилиндра 1-го и 2-го изотопов соответственно; 5 — конечная селективность процесса, а) давление 1 Торр; б) давление 0,1 Торр

процессов. Как показали предыдущие исследования, радиационная селективность может превышать 100 для 66-изотопа при степени возбуждения атомов выделяемого изотопа на уровне 0,1 и коэффициенте поглощения $\sim 0,004 \text{ см}^{-1}$. При меньшем коэффициенте поглощения можно достигнуть еще большей радиационной селективности. Однако конечная селективность процесса разделения оказывается во много раз меньше. На рис. 5.22, а показаны зависимости полных потоков разных изотопов со всей кюветы длиной 100 см как в зону облучения, так и во внешнюю область. Первый поток соответствует скорости образования молекул, а второй — скорости осаждения материала на холодной стенке внешнего цилиндра. Поведение кривых потоков достаточно хорошо

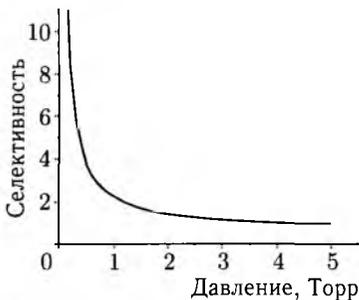


Рис. 5.23. Селективность процесса разделения изотопов в зависимости от давления

описывается с помощью оценок, приведенных в п. 5.5.2. Особое внимание обращает на себя факт сильного уменьшения конечной селективности по отношению к радиационной. Несколько лучше ситуация при низких давлениях. На рис. 5.22, б представлены те же данные, но при давлении 0,1 Торр (далее уменьшать давление нецелесообразно из-за малой скорости химической реакции). Как видно из графика, селективность в этом случае существенно выше. Зависимость от давления конечной селективности при радиационной селективности 100 показана на рис. 5.23. Таким образом, при разумных выборах параметров достижение требуемой селективности довольно проблематично. Она может быть получена лишь при многократной прогонке вещества.

Качественно поведение кривых может быть описано формулой для отношения потоков (селективности)

$$\frac{J_{s1}}{J_{s2}} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \left(\frac{D}{\delta_{\text{ex}2} f} \right)^{1/2} / \left(\pi r \ln \left(\frac{2d}{h} \right) \right), \quad (5.59)$$

которая следует из формул (5.40) и (5.53), предположения о том, что степень возбуждения $\delta_{\text{ex}1} \gg \delta_{\text{ex}2}$ и при некоторых других не столь существенных допущениях. Из формулы (5.59) следует, что уменьшение степени возбуждения ненужного изотопа в 25 раз приводит лишь к пятикратному увеличению селективности.

Таким образом, недостатком рассматриваемого в этом разделе метода является большое время обновления изотопного состава атомов в активной зоне. Это время больше, чем время жизни атомов выделяемого изотопа по отношению к химической реакции. В результате изотопный состав в рабочем объеме и на поверхности внутренней трубки ока-

зывается обеднен выделяемым изотопом. Как следствие, уменьшается производительность и степень чистоты выделяемого изотопа. Несмотря на указанный недостаток, метод, тем не менее, является достаточно привлекательным, прежде всего из-за конструктивной простоты разделительного блока, и может быть конкурентоспособным по сравнению с другими методами для наработки малых количеств изотопов.

Глава 6

ПРИМЕНЕНИЕ AVLIS МЕТОДА ДЛЯ МЕЛКОМАСШТАБНОГО ПРОИЗВОДСТВА ИЗОТОПОВ

6.1. Введение

AVLIS метод, обладая достаточным универсализмом, становится неэкономичным при мелкомасштабном производстве изотопов, например медицинских, потребность в которых находится на уровне ~ 1 кг/год. Для достижения такой производительности достаточно длины рабочей камеры $l \approx 100\text{--}200$ см. Определенным недостатком AVLIS метода является очень сильное различие сечений резонансного возбуждения и фотоионизации ($\sigma_{\text{возб}}/\sigma_{\text{фотоион}} \geq 10^4\text{--}10^8$). При этом сечение фотоионизации на финальной ионизирующей ступени не превышает $\sigma_i < 10^{-16}$ см². Это вынуждает использовать для ионизации неоправданно высокие мощности лазерного излучения [221], подавляющая часть которого будет потеряна из-за малой величины параметра $\sigma_i N l \leq 10^{-2}$. Другое техническое решение — использование многопроходной системы. Это, с одной стороны, усложняет установку, с другой стороны, не эффективно при концентрации возбужденных атомов $N > 10^{10}$ см⁻³ из-за развития сверхизлучения, не позволяющего длительное время, равное времени прохода света через многопроходный резонатор, сохранять атомы в возбужденном состоянии. Положение облегчается при использовании резких автоионизационных уровней. Яркими примерами применения AVLIS является разработка методов разделения дорогих редких изотопов иттербия, палладия и неодима, но для многих элементов автоионизационные состояния расположены в неудобной для их возбуждения области спектра.

Для преодоления этих затруднений AVLIS метод был модернизирован с целью его оптимизации при мелкомасштабном производстве. Назовем его SSAVLIS (Small Scale AVLIS). Его отличием от AVLIS является использование возбуждения на второй ступени в высоковозбужденные (ридберговские) состояния с последующей ионизацией в электрическом поле. Ниже на примере разделения изотопов таллия описаны особенности этого метода.

6.2. Разделение изотопов таллия

Атом таллия имеет два природных изотопа ^{203}Tl (29,5%) и ^{205}Tl (70,5%), имеющих величину ядерного спина $1/2$, принадлежит третьей группе периодической таблицы и является самым тяжелым стабильным элементом, имеющим один неспаренный p -электрон вне заполненных оболочек. Спектр имеет простую структуру, несмотря на сложное строение его остова. Возбуждение в $n^2F_{5/2}$ состояния [222] осуществлялось из основного по двухступенчатой схеме через промежуточное $6^2D_{3/2}$ состояние монохроматическими излучениями двух перестраиваемых по частоте лазеров. На рис. 6.1 представлена схема рабочих уровней. На первой ступени возбуждение осуществлялось излучением второй гармоники лазера на красителе Рурггометене 556 в этаноле ($\lambda = 553$ нм), описанным в гл. 2. На второй — излучением лазера на красителе Styryl 11 ($\lambda = 773\text{--}808$ нм). В качестве накачки лазеров на красителях применялось импульсное излучение лазера на парах меди, работающего с частотой повторения 11 кГц и длительностью импульсов по полувысоте 15 нс. Ширина линии генерации лазера ($\lambda = 553$ нм) составляла менее 200 МГц (второй гармоники 400 МГц), а лазера для второй ступени ≈ 1 ГГц. Длительности импульсов по полувысоте 10 нс (второй гармоники 6,5 нс). Максимальная средняя выходная мощность с двумя усилительными каскадами на длине волны 276 нм составила 1 Вт, для лазера на второй ступени 1,2 Вт.

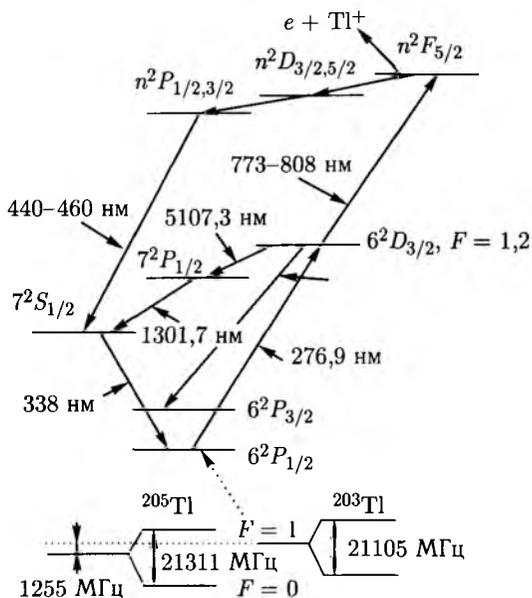


Рис. 6.1. Схема рабочих уровней атома таллия

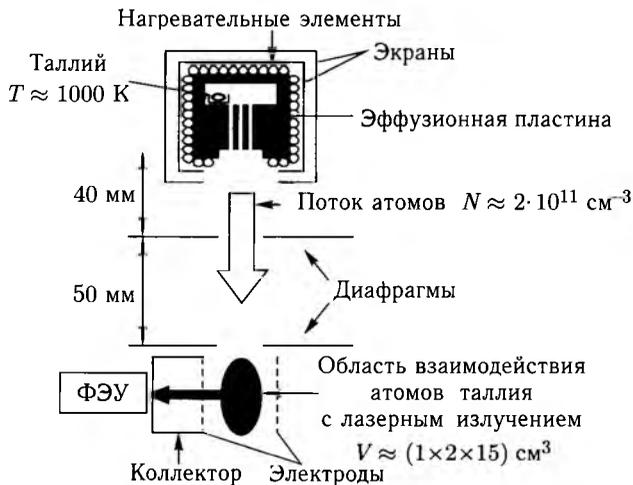


Рис. 6.2. Схема эксперимента

Излучения обеих длин волн совмещались во времени и пространстве и направлялись в вакуумную камеру (рис. 6.2) с остаточным давлением $< 10^{-6}$ Торр, где распространялся эффузионный пучок атомов Тl. Эксперименты проводились при температуре испарителя ≈ 1000 К, при которой концентрация атомов Тl в пучке составила величину $N \approx 2 \cdot 10^{11}$ см $^{-3}$. Это значение было определено из результатов измерения времени испарения определенного количества таллия из испарителя. Расчетная величина степени коллимации атомного пучка — около 10, при которой величина доплеровской ширины перехода на первой ступени составила менее 200 МГц. Величина области взаимодействия с лазерным излучением составляла $(1 \times 2 \times 15)$ см 3 .

Измерение частот излучения лазеров на красителе производилось с помощью двух измерителей длин волн (ИДВ) производства ООО «Ангстрем» г. Новосибирск, имеющих абсолютную точность определения частоты 10^{-2} см $^{-1}$. Точность же измерения разности частот двух близких компонентов в спектре выше чем на порядок.

Настройка частот излучения лазеров на резонансные переходы производилась по регистрации интенсивности люминесценции, возникающей за счет релаксации ридберговских состояний на более низколежащие уровни. Регистрация осуществлялась в поперечном направлении к линии распространения лазерного излучения из области возбуждения с размером $(1 \times 1 \times 3)$ см 3 с помощью ФЭУ-106. Перед входным окном ФЭУ помещались фильтры, отсекающие рассеянное на оптических элементах установки излучение лазеров накачки. Для перехода $6P_{1/2} \rightarrow 6D_{3/2}$ люминесценция регистрировалась на длинах волн $\lambda = 352$ нм и $\lambda = 378$ нм (переход $6d_{3/2} \rightarrow 7^2P_{1/2} \rightarrow 7^2S_{1/2}$) (рис. 6.1).

Настройка частот излучения лазеров для возбуждения в ридберговские $n^2F_{5/2}$ состояния осуществлялась по детектированию излучения, возникающего за счет каскадных переходов в более связанное состояние $7^2S_{1/2}$ в области спектра 440–460 нм (рис. 6.1). Такой метод обладает более низкой чувствительностью по сравнению с методами ионизации электрическим полем, регистрации с помощью термоэлектронного диода и оптогальванического эффекта. Это связано со слабой интенсивностью люминесценции из-за малой вероятности переходов между ридберговскими и слабосвязанными состояниями атома (вероятность уменьшается как μ^{-3}), где $\mu = (n - \Delta)$ — эффективное главное квантовое число. Однако использованный метод обладает и существенным преимуществом — отсутствием электрических полей в области возбуждения и регистрации. Даже небольшая величина электрического поля в области возбуждения может привести к значительному штарковскому сдвигу и расщеплению энергетического положения E_n ридберговских состояний (поляризуемость растет как μ^7 [166]). Настройка частот излучений лазеров на красителях в резонанс оптических переходов производилась по регистрации импульсного электрического сигнала с ФЭУ при помощи осциллографа. Для записи спектров оптических переходов применялся box-car интегратор, аналоговый сигнал с которого подавался на компьютер. Одновременно компьютер фиксировал результаты измерений частот излучения перестраиваемых лазеров от ИДВ. Перестройка частоты излучения лазеров производилась дискретно с шагом около 100 МГц. В каждой точке измерений производилось усреднение величины измеряемого сигнала за более чем $5 \cdot 10^4$ импульсов лазерного излучения. При этом точность измерения амплитуды сигнала с ФЭУ составила менее 10%.

На рис. 6.3 представлен спектр возбуждения атомов Tl на переходе первой ступени $6p_{1/2} \rightarrow 6d_{3/2}$ ($F = 1 \rightarrow F = 1, 2$) ($\lambda = 276,9$ нм),

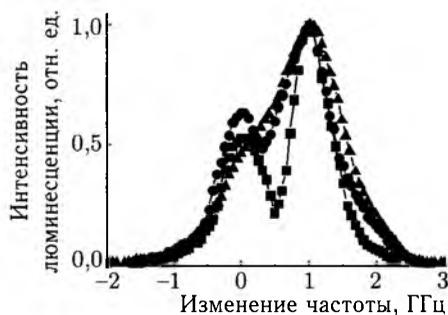


Рис. 6.3. Сигнал люминесценции от атомов таллия на переходе $\lambda = 353$ и $\lambda = 378$ нм в зависимости от изменения частоты излучения лазера возбуждающего переход $6p_{1/2} \rightarrow 6d_{3/2}$ ($F = 1 \rightarrow F = 1, 2$) ($\lambda = 276,9$ нм); ■ — $P_{\text{лестр}} \approx 25$ мВт/см², ● — $P_{\text{лестр}} \approx 70$ мВт/см², ▲ — $P_{\text{лестр}} \approx 90$ мВт/см²

зарегистрированный по сигналу люминесценции с $\lambda = 352 + 378$ нм. Верхнее $6d_{3/2}$ состояние имеет величину сверхтонкого расщепления $\Delta E_{F=2} - \Delta E_{F=1} \approx -85$ МГц ($A \approx -42,5$ МГц) и изотопический сдвиг 216 МГц [280]. В связи с этим сверхтонкое расщепление верхнего состояния на переходах $F = 1 \rightarrow F = 1$ и $F = 1 \rightarrow F = 2$ в спектре (рис. 6.1) не было разрешено при используемом в эксперименте лазерном излучении с шириной 400 МГц. Абсолютное значение энергии уровня $6d_{3/2}$, измеренное в эксперименте от самого нижнего $F = 0$ состояния изотопа ^{205}Tl , составляет величину $(36118,56 \pm 0,02)$ см $^{-1}$ [279]. Изотопическое расщепление в спектре на этом переходе (рис. 6.3) составило $(0,97 \pm 0,03)$ ГГц. Это значение хорошо согласуется с расчетным значением 0,987 ГГц из данных [223]. Вследствие различных величин сверхтонкого расщепления для изотопов ^{203}Tl и ^{205}Tl таллия для другой компоненты сверхтонкой структуры $6P_{1/2} \rightarrow 6D_{3/2}$ ($F = 0 \rightarrow F = 1$) изотопическое расщепление составило величину $(1,21 \pm 0,03)$ ГГц, что хорошо совпадает с расчетным значением 1,193 ГГц из данных работы [223]. Как следует из рис. 6.3, изотопическое расщепление не полностью разрешено. Это обусловлено рядом причин. Во-первых, величины ширины линии лазерного излучения и доплеровская ширина перехода сравнимы с величиной изотопического сдвига. Во-вторых, исследуемый переход $6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2D_{3/2}$ насыщается, а в результате уширяется уже при небольших величинах плотности мощности резонансного излучения, что следует из экспериментальных спектров рис. 6.3. Это ограничивает величину плотности мощности лазерного излучения, прикладываемую к первому переходу, что важно для лазерного разделения изотопов.



Рис. 6.4. Зависимость интенсивности каскадной люминесценции от изменения частоты возбуждающего излучения на второй ступени от центра резонанса $6D_{3/2} - 16F_{5/2}$. Лазер первой ступени настроен на переход $6p_{1/2} \rightarrow 6d_{3/2}$ ($F = 1 \rightarrow F = 1, 2$) изотопа 205

На рис. 6.4 представлен спектр возбуждения $16F_{5/2}$ состояния, полученный при изменении частоты лазера на второй ступени и зарегистрированный по интенсивности каскадной люминесценции. Из энергетического положения уровней таллия следует, что каскадная люминесценция в области спектра 440–460 нм (см. рис. 6.1) может возникать единственно за счет дипольно разрешенных $nP_{1/2,3/2} - 7S_{1/2}$ переходов. Заселенность $nP_{1/2,3/2}$ состояний после возбуждения $nF_{5/2}$ состояния происходит за счет каскадных переходов $nF_{5/2} \rightarrow n_1 D_{3/2} \rightarrow n_2 P_{1/2,3/2}$. Лазер первой ступени при этом настраивался на резонанс $6P_{1/2} \rightarrow 6D_{3/2}$ ($F = 1 \rightarrow F = 1, 2$) изотопа ^{205}Tl . Средняя мощность излучения этого лазера, вводимая в вакуумную камеру, была ослаблена до величины 3 мВт/см², когда отсутствует насыщение, приводящее к уширению резонанса. Ширина резонанса на второй ступени составила 1,1 ГГц. Резонанс асимметричен в длинноволновой стороне, что связано с возбуждением крыла линии соседнего изотопа ^{203}Tl на первой ступени. При настройке лазера первой ступени на изотоп ^{203}Tl асимметрия смещается в коротковолновую область.

В табл. 6.1 представлены результаты измерений абсолютных значений энергии ридберговских $nF_{5/2}$ ($n = 15-17$) уровней [222], а также значения эффективных квантовых чисел. Величины E_n измерены при настройке частоты излучения лазера первой ступени на переход $F = 1 \rightarrow F = 1, 2$ изотопа ^{205}Tl . Зависимость интенсивности каскадной люминесценции от плотности мощности излучения на второй ступени показывает, что для этих состояний величина насыщающей плотности мощности составляет $I_{2\text{cp}} \approx 2$ Вт/см².

Таблица 6.1. Экспериментальные и расчетные параметры ридберговских состояний атомов таллия

Состояние, $nF_{5/2}$	Эффективное квантовое число, $\mu = (n - \Delta)$	E_n (см ⁻¹), точность, $\delta E_n = 3 \cdot 10^{-2}$ (см ⁻¹)	Критическое электрическое поле, эксперимент, $E_{кр}$ (кВ/см)	Расчет по формуле (6.1), $E_{кр}$ (кВ/см)
$15F_{5/2}$	13,96599	48703,93	9,8	8,4
$16F_{5/2}$	14,96578	48776,59	7,3	6,4
$17F_{5/2}$	15,96479	48835,99	5,8	4,9

На рис. 6.5 представлены результаты измерений поведения интенсивности каскадной люминесценции в зависимости от послеимпульсного времени возбуждения $16^2F_{5/2}$ состояния. Представленная зависимость временного спада показывает две эффективные части времени: быструю с $\tau_1 \approx 80$ нс и медленную с $\tau_2 \approx 1400$ нс. Характерные значения времени жизни ридберговских состояний при изучаемых величинах n составляют порядка нескольких микросекунд [166], что

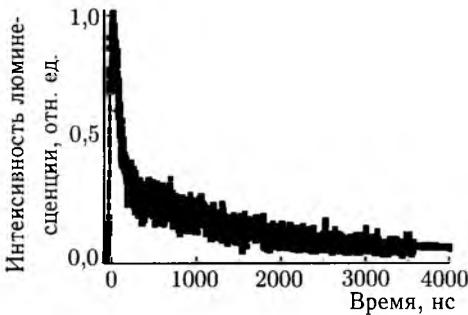


Рис. 6.5. Зависимость интенсивности люминесценции в диапазоне 440–460 нм от послепульсного времени возбуждения $16^2 F_{5/2}$ состояния

ленность ридберговских состояний в зоне возбуждения за короткие времена порядка нескольких наносекунд.

В работе [224] предложена возможность селективной ионизации атома, основанной на селективном возбуждении атомов в состояния (ридберговские) вблизи границы ионизации и последующей ионизации возбужденных атомов электрическим полем. В экспериментах для ионизации ридберговских состояний после импульса лазерного излучения второй ступени на пластины конденсатора, расположенного в области взаимодействия, прикладывались импульсы электрического поля, полученные с помощью тиратронного генератора. Импульсы электрического поля имели время нарастания 50 нс и величину времени спада 300 нс и были синхронизованы во времени с импульсами лазерного излучения. Электрическое поле, образующееся между пластинами конденсатора E , перестраивает электронный спектр ридберговских состояний таким образом, что часть уровней дискретного спектра атома вблизи границы ионизации попадает в континуум, а остальные уровни становятся автоионизационными, и вероятность их автоионизационного распада быстро растет с увеличением главного квантового числа [166, 224]. В результате атом ионизируется с образованием электрона и положительного иона. Состояние с главным квантовым числом n и величиной квантового дефекта Δ попадает в континуум, если выполняется условие

$$E_{кр} \text{ (кВ/см)} \geq 3,2 \cdot 10^5 / (n - \Delta)^4. \quad (6.1)$$

В табл. 6.1 представлены экспериментальные значения величин критических полей необходимых для ионизации $nF_{5/2}$ ($n = 15-17$). Здесь же представлены результаты расчетов по формуле (6.1). Как видно, результаты расчетов и эксперимента удовлетворительно согласуются друг с другом.

соответствует медленной части τ_2 . Быстрая τ_1 часть обусловлена процессом суперлюминесценции, возникающей в плотном и протяженном газе при эффективном лазерном возбуждении. За счет этого возбуждение быстро и эффективно переходит на более низколежащие состояния атома, обладающие более коротким временем жизни. Такой процесс вреден для лазерного разделения изотопов, поскольку эффективно разрушает насе-

Проведенные эксперименты позволили провести опытную наработку изотопов таллия. Использовались зеркально-линзовая телескопическая система сужения спектра генерации лазеров на красителях и ламповый генератор электрического тока с амплитудой импульса до 20 кВ и временем нарастания 20 нс. Получена изотопическая селективность 250 : 1 и изотопическая чистота изотопа ^{203}Tl 97 %.

Оценим производительность установок с полевой ионизацией ридберговских состояний. Рабочее напряжение генератора ионизирующего поля возьмем ≈ 20 кВ, что доступно при использовании недорогих коммутаторов с наносекундными фронтами нарастания. Как уже упоминалось в гл. 1, образование ионов ведет к поляризации плазмы и вытеснению поля в прикатодную область. Для ионизации всех возбужденных атомов поле должно иметь величину

$$E = 2\pi en_i d^2 \quad (6.2)$$

и время его действия τ должно быть таким, чтобы образованные ионы имели преимущественное направление движения к коллектору. Положим, что скорость ионов после окончания импульса имеет величину $v_i \geq 10v_a$, где v_a — скорость атомов в пучке. Величина

$$v_i = \frac{eE\tau}{M} \geq 10v_a, \quad \tau \geq \frac{10Mv_a}{eE}. \quad (6.3)$$

Из (6.2) находим

$$n_i = \frac{E}{2\pi e d^2}, \quad N_i = \frac{u}{2\pi e d^2}, \quad (6.4)$$

где N_i — погонная величина количества ионов в направлении коллектора. Максимальная производительность установки в расчете на единицу длины составляет $P = MN_i v_a$ или с учетом (6.4)

$$P = \frac{Mv_a E}{2\pi e d^2}. \quad (6.5)$$

Для изотопа ^{203}Tl при $d = 2$ см получим из (6.5) $P = 1,07 \times 10^{-7}$ г/см · с или $P = 3,4$ г/см · год. Исходя из этого, общая длина зоны извлечения должна быть $l \sim 3$ м. Так как удобно конструктивно рассчитать зону освещения симметрично относительно оси атомного пучка, то получаем в окончательном виде рабочую зону разделительной камеры равной 1,5 м при годовой производительности 1 кг. Время действия ионизирующего импульса, согласно (6.3), должно превышать 4,5 нс, что очевидно не вызывает серьезных технических проблем.

6.3. Разделение изотопов палладия

Несколько возможных схем фотоионизации [225] представлено на рис. 6.6. Излучательные переходы из основного состояния атома палладия на возбужденные состояния лежат в УФ диапазоне излучения.

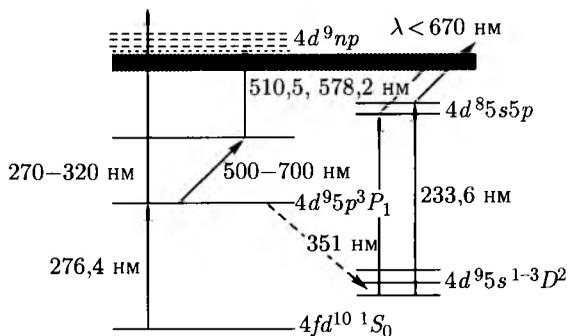


Рис. 6.6. Схема фотоионизации атома Pd

Если используются лазеры на красителе, накачиваемые излучением лазера на парах меди, в атоме палладия может быть использован селективирующий переход $4fd^{10} 1S_0 \rightarrow 4d^9 5p^3 P_1$ на длине волны излучения 276,4 нм в качестве первого перехода в схеме фотоионизации. Первая группа схем основывается на двухступенчатой и трехступенчатой ионизации через уровень $4d^9 5p^3 P_1$. Затем, в случае двухступенчатой ионизации, атомы либо напрямую ионизируются в континуум УФ излучением, либо через автоионизационные состояния $4d^9 np$ и $4d^9 nf$. В случае трехступенчатой ионизации возбуждается один из высокорасположенных уровней (например, $4d^9 5p$). Фотоионизация с этих уровней может быть осуществлена напрямую излучением лазера на парах меди. Вторая группа схем основывается на накоплении атомов в на метастабильных состояниях $4d^9 5sD$. Возбужденное состояние $4d^9 5p^3 P_1$ спонтанно распадается в состояния $4d^9 5s^1 D_2$ и $4d^9 5s^3 D_2$. Затем один из переходов в $4d^8 5s 5p$ может быть использован для селекции изотопов. Ионизация с этих уровней может происходить непосредственно в континуум либо через автоионизационные состояния.

Перекрытие линий изотопов из-за сверхтонкого расщепления уровней изотопов с ненулевым ядерным моментом часто препятствует достижению высокой селективности. В этих случаях, в частности для изотопа ^{102}Pd , предложено использовать зеемановский эффект для того, чтобы сместить перекрывающиеся линии за пределы ширины линии лазерного излучения и доплеровского контура поглощения линий.

Для получения энергий подуровней состояния с моментом J и вероятностей переходов во внешнем статическом магнитном поле необходимо диагонализировать построенную на базе невозмущенных волновых функций матрицу возмущения атома магнитным полем

$$W_{ij} = \langle JF_i M_i | V | JF_j M_j \rangle + \delta_{ij} \epsilon_i, \quad (6.6)$$

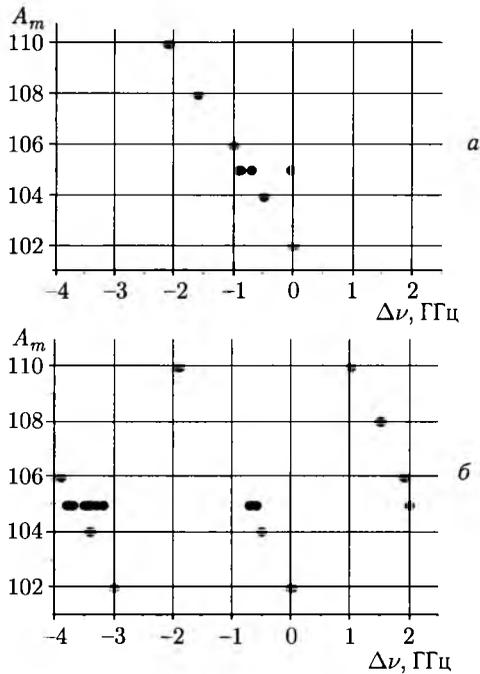


Рис. 6.7. Положения магнитных подуровней состояния $4d^9 5p^3 P_1$ изотопов палладия с массовым числом A_m в отсутствие магнитного поля (а) и во внешнем магнитном поле с $B = 500$ Гс (б). Отстройка частоты $\Delta\nu$ отсчитана от положения магнитного подуровня $4d^9 5p^3 P_1$ изотопа ^{102}Pd при $M_j = 0$

где V — оператор возмущения; индексы i, j нумеруют подуровни сверхтонкой структуры уровня с моментом J (с полными моментами F_i и проекциями M_i); ε_i — энергия i -го уровня сверхтонкой структуры в отсутствие магнитного поля. Полученные в результате расчетов смещения частоты магнитных подуровней состояния $4d^9 5p^3 P_1$ в двух различных полях представлены на рис. 6.7.

Анализ зеемановского смещения показал, что при напряженности магнитного поля более 1500 Гс линии, соответствующие магнитным подуровням ^{105}Pd , которые больше всего препятствуют селективной ионизации ^{102}Pd , смещаются, по крайней мере, на 1000 МГц от частоты рабочего перехода, который обеспечивает ионизацию ^{102}Pd . Для того, чтобы осуществить эффективное возбуждение атомных уровней, вектор электрического поля излучения должен быть параллелен вектору внешнего магнитного поля.

Эффективность двухфотонной ионизации в зависимости от интенсивности лазерного излучения была измерена в работе [226]. Было показано, что эффективная (более 50%) двухступенчатая ионизация

палладия лазерным излучением с длительностью 10 нс и частотой следования импульсов 10 КГц может быть получена, когда средняя интенсивность лазерного излучения превышает 100 Вт/см^2 .

В отсутствие магнитного поля содержание изотопа ^{102}Pd не превышало 3–4 %. Содержание этого изотопа значительно возрастает при включении магнитного поля. Напряженность магнитного поля в области ионизации составляла около 2,4 Гс. Содержание изотопа ^{102}Pd , полученного в присутствии магнитного поля, составляло уже 10–18 % (в природном палладии около 1 %). Другие изотопы также оказались в значительной мере обогащенными: ^{104}Pd — до 70 % (11,4 % в природной смеси изотопов) и ^{105}Pd — до 60 % (22,33 %).

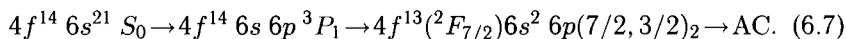
6.4. Разделение изотопов иттербия

Исследования, проводимые в России (ИОФАН и НПФ «ЛАД», Москва), были направлены на получение граммовых количеств высокообогащенного изотопа для медицины [227]. Природное содержание изотопа ^{168}Yb составляет только 0,14 % (табл. 6.2), в то время как имеется потребность в изотопе, обогащенном до 20–25 %. Цена изотопа, согласно окриджскому прейскуранту, превышает 300 тыс. долл/г.

Таблица 6.2. Природное содержание изотопов иттербия

Массовое число	Природное содержание (%)
168	0,14
170	3,03
171	14,31
172	21,82
173	16,13
174	31,84
176	12,73

Схема селективной трехступенчатой ионизации показана на рис. 6.8. Эта трехступенчатая схема привлекательна тем, что селективная ионизация может быть выполнена при помощи видимого излучения лазеров на красителе, накачиваемых лазером на парах меди. Селективное возбуждение проявляется на втором переходе на длине волны излучения 581,067 нм, а ионизация осуществлялась через автоионизационное состояние (АС)



Основное состояние иттербия представляет конфигурацию $4f^{14} 6s \ ^2S_0$ (четный уровень). Переход с этого уровня может быть

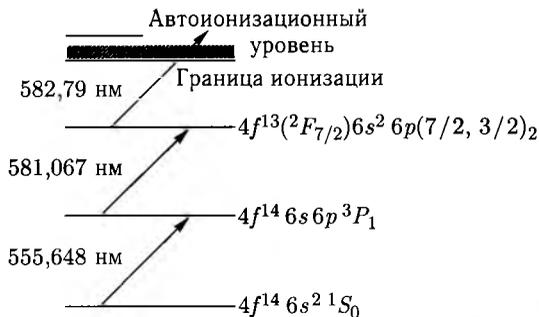


Рис. 6.8. Схема трехступенчатой фотоионизации атома ^{168}Yb

осуществлен на четное состояние с $J = 1$. Энергии четырех нижних возбужденных уровней $4f^{14} 6s 6p^3 P_0$, $4f^{14} 6s 6p^3 P_1$, $4f^{14} 6s 6p^3 P_2$ и $4f^{13} 5d 6s^2 P_1(7/2, 3/2)_2$ составляют 172888,44, 17992,0, 19710,39 и 23188,52 соответственно. Энергии трех из уровней $4f^{14} 6s 6p^3 P_{1,2,3}$ подходят для второго уровня в схеме. Однако, согласно правилам отбора, только $4f^{14} 6s 6p^3 P_1$ может быть использован. Изотопическая и сверхтонкая структура перехода $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ не может обеспечить высокую селективность возбуждения на этом переходе из-за перекрытия линий поглощения ^{168}Yb изотопа с линиями нечетных изотопов.

Третий уровень в схеме фотоионизации должен быть четным и иметь полный момент $J = 0, 1, 2$. Смещения частоты излучения на втором переходе оказываются достаточно большими для того, чтобы обеспечить селективное возбуждение третьего уровня почти для всех изотопов иттербия.

Четвертый автоионизационный уровень должен иметь энергию в диапазоне от 54784 до 53720 см^{-1} (если используется непосредственно излучение лазера на парах меди). Уровень должен быть нечетным и иметь полный момент $J = 0, 1, 2$. Были найдены четыре АС, на которые может быть осуществлен переход с третьего уровня. Были рассмотрены сильные переходы с энергиями 52353 и 52609 см^{-1} . Были измерены сечения фотоионизации для излучения с указанными энергиями квантов. Сечение ионизации на переходе с 52353 см^{-1} составило $\sigma = (6-7) \cdot 10^{-15} \text{см}^{-2}$. Для второго перехода сечение оказалось на порядок меньше. Спектры излучения с автоионизационных уровней изучены недостаточно, и могут быть найдены более предпочтительные схемы фотоионизации.

В работах [19, 227, 228] описаны результаты экспериментальных исследований AVLIS в применении к иттербию. Основные эксперименты были проведены при следующих условиях: ширина линий на первом и втором переходах составляла 500 МГц; выходная мощность

лазеров на первом, втором и третьем переходах составляла 1,1 и 4 Вт соответственно; концентрация атомов иттербия в области ионизации была 10^{11} – 10^{13} см⁻³; площадь поперечного сечения зоны ионизации составляла 1–4 см² и рабочее напряжение на электродах экстрактора было 100–3800 В.

В 1996–1997 гг. на коллекторе были получены ионные токи 0,5–1,5 мА на 1 м активной среды, соответствующие выходу обогащенного изотопа иттербия 3–10 мг/ч. В течение месяца оборудование работало более 200 ч с наработкой обогащенного изотопа 0,5–1 г. Согласно независимому масс-спектроскопическому анализу содержание ¹⁶⁸Yb в материале, осажденном на коллекторе, доходило до 62 %.

Использование AVLIS технологии для эффективного промышленного получения изотопов требует больших объемов зон фотоионизации. Это приводит к необходимости формирования протяженных зон в направлении лазерного излучения. Для того чтобы добиться эффективной фотоионизации, типичная длина оптического пути должна составлять от метров до десятков метров, при этом диаметр лазерного пучка не должен превышать нескольких сантиметров. В работе [227] представлена математическая модель, позволяющая оптимизировать трехступенчатую селективную фотоионизацию атомов изотопа ¹⁶⁸Yb в оптически плотных средах. Принималась во внимание нелинейная деформация лазерного пучка. Было показано, что точная настройка частоты лазерного излучения на частоты линий поглощения на используемых переходах приводит к поглощению лазерного излучения атомами других изотопов и к самофокусировке лазерного луча.

Численные эксперименты привели авторов [228] к выводу о том, что оптимальные отстройки частоты излучений лазеров от частот переходов в двухфотонном возбуждении третьего уровня в схеме фотоионизации могут обеспечить незначительные искажения фронтов поля лазерного излучения. Было показано, что при длине активной зоны 300 см и диаметре пучка 1 см и полной концентрации атомов всех изотопов иттербия в зоне ионизации 10^{14} см⁻³ может быть достигнута производительность изотопа 168-иттербия 0,63 г/ч. Для этого средние мощности лазеров на первой, второй и третьей ступени должны быть 7,7 и 12 Вт соответственно при частоте следования импульсов излучения 30 кГц.

6.5. Разделение изотопов неодима

Актуальность получения изотопа ¹⁵⁰Nd связана с исследованием природы нейтрино. Минимально необходимое количество неодима, обогащенного изотопом ¹⁵⁰Nd, для достоверных измерений оценивается в 10 кг [221].

В работах по разделению изотопов неодима, проводимых в РНЦ «Курчатовский институт», было проведено всестороннее исследование

возможностей получения изотопа ^{150}Nd , результаты которого изложены в работе [221]. Далее будем, в основном, следовать этой работе.

Как указывается в работе [221], обогащение изотопов неодима с применением промышленных методов разделения изотопов (газо-диффузионный, центробежный) невозможно. Анализ результатов по разделению изотопов неодима в атомном паре по AVLIS технологии показывает, что применение этого метода на сегодняшнем уровне его развития не только возможно, но и позволит значительно снизить затраты на получение необходимого количества ^{150}Nd по сравнению с электромагнитным методом.

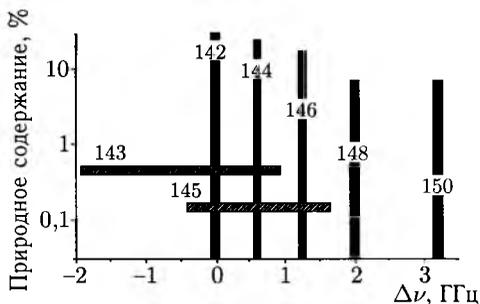


Рис. 6.9. Изотопические сдвиги для неодима на длине волны излучения 5676 Å. Заштрихованные отрезки показывают область расположения сверхтонкой структуры нечетных изотопов. Числа на графике показывают атомный номер изотопов

Необходимая плотность пара для получения весовых количеств ^{150}Nd достигается при температурах испарения 1430–1450 °С. Потенциал ионизации составляет достаточно малую величину около 5,5 эВ, и это позволяет манипулировать удобным набором длин волн, избегая использования коротковолнового излучения. Изотопические сдвиги на длине волны $\lambda = 567,6$ нм представлены на рис. 6.9. Положительным фактором является четность выделяемого изотопа ^{150}Nd и, как следствие, — отсутствие сверхтонкой структуры, а также то, что он является крайним. Изотопические сдвиги оказываются меньше, чем доплеровское уширение. Перечисленные факторы делают изотоп ^{150}Nd привлекательным для получения его с помощью селективного фотовозбуждения.

При невысоком потенциале ионизации атом неодима обладает разветвленной и плотной системой уровней. Существует множество способов трехступенчатой фотоионизации с использованием излучения в желто-оранжевой области оптического спектра. В этой области высокую эффективность проявляют лазеры на красителях, накачиваемые излучением лазеров на парах меди (ЛПМ). Эффективность преобразования излучения ЛПМ достигает 50%. При этом имеются средства

Таблица 6.3. Наиболее интересные схемы фотоионизации неодима

Номер схемы	λ_1 , нм	λ_2 , нм	λ_3 , нм
I	596,6	647,0	634,3
II	596,6	579,4	640,5
III	628,8	590,0	649,1
IV	645,5	634,5	585,6

для уменьшения спектральной ширины излучения лазеров на красителях, вплоть до теоретического предела $\Delta\nu \sim 1/\tau$ (τ — длительность импульса излучения).

Был предпринят поиск эффективной схемы фотоионизации, использующей излучение лазеров на красителях. Было исследовано более 2000 схем. Наиболее интересные, по мнению авторов, схемы представлены в табл. 6.3. Спектроскопические исследования 4 схем фотоионизации показали, что среди них нет особо выделяющейся. Эксперименты показали, что на схеме с $\lambda_1 = 596,6$ нм настройка длины волны излучения λ_2 на второй ступени существенно влияет на селективность, что говорит о значительных изотопных сдвигах на вторых переходах. В случае с неодимом сложилась ситуация, когда есть возможность добиваться требуемых обогащений 60–70%, но при этом эффективность фотоионизации недостаточна для желаемой производительности. С другой стороны, имеются схемы, дающие приемлемую производительность, но на них не удастся обеспечить приемлемую селекцию фотоионизации. Поэтому для разделения изотопов неодима особенно важен правильный выбор подходящей схемы.

Была достигнута производительность 40 мг/ч изотопа ^{150}Nd с концентрацией 60% (в природной смеси 5,6%) и 25 мг/ч при обогащении 65%. При этом мощность лазеров первой и второй ступени составляла 10 Вт при ширине линии генерации 100 МГц, мощность ионизирующего излучения третьей ступени — 80 Вт с шириной линии 1 ГГц.

Из-за того, что неодим обладает высокой смачиваемостью по отношению к тиглю и материалам тепловых экранов, приходилось изготавливать тигли сложной формы, для чего применялись специальные методы обработки материалов. На разделительной установке эксплуатировался тигель длиной 30 см, обеспечивающий скорость испарения 15 г/ч.

Глава 7

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ИЗОТОПНОЙ ПРОДУКЦИИ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДАМИ ЛАЗЕРНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В АТОМАРНЫХ ПАРАХ

Применение изотопов стимулировало прогресс во многих отраслях науки и техники, в методах исследований физических, химических и биологических объектов, открыло совершенно новые области знания и производства. Ввиду широкого использования изотопов разработано множество методов их разделения [1].

Использование стабильных и радиоизотопов началось практически сразу после их открытия и в настоящее время охватывает практически все области человеческой деятельности. Несомненно, наиболее мощным стимулятором для развития методов разделения изотопов, в том числе и ЛРИ, служат потребности в изотопически модифицированных материалах ядерной энергетики, производства вооружений и медицины, а в последнее время и физических исследований. Материалы с измененным изотопическим составом обладают качественно иными свойствами, отличающими их от «натуральных» материалов, что делает их весьма востребованными. Создание изотопически измененных материалов — материалов с заданными новыми свойствами — позволяет говорить уже об изотопической инженерии, как о новом и многообещающем направлении современной технологии [229]. Некоторые области применения достигли уровня использования, превышающего 1 млрд долл в год, и в табл. 7.1 приведены некоторые области гражданского применения изотопов.

Наиболее масштабным является применение изотопов в ядерной энергетике и медицине. На долю последней приходится более половины (в денежном выражении) расходов на использование стабильных и радиоизотопов. Медико-биологические исследования с помощью изотопов, а также их применение для лечения болезней демонстрируют устойчивый ежегодный рост на 5–10% в год в последние 30 лет. В табл. 7.2 приведен список наиболее часто используемых стабильных и радиоизотопов.

Сдерживающим фактором дальнейшего расширения использования изотопов несомненно является их высокая стоимость и трудности пере-

Таблица 7.1. Области и виды применений изотопов

	Область применения	Вид применения
1	Биология, биохимия, биотехнология, физиология	Исследование процессов метаболизма, обмена веществ, структуры и функций биологических молекул, биологические трассеры, мутации живых организмов
2	Космология	Происхождение и эволюция Вселенной, звездных систем и планет
3	Медицина	Ядерная диагностика заболеваний, изучение и функций функционирования органов, позитронная, γ и ЯМР-томографии, радионуклидное лечение избранных органов, исследование функционирования лекарственных препаратов
4	Науки о Земле: геология, геохимия, геофизика, гидрология, науки о море	Определение возраста пород: радиометрический полевой анализ; активационные методы поиска и хранения залежей полезных ископаемых; накопление и миграция подземных вод; динамика озер и водохранилищ; контроль стока рек и океанических течений
5	Питание	Исследование свойств пищи с целью предотвращения онкологических заболеваний, сердечно-сосудистых заболеваний, нарушения пищеварения, нарушений обмена веществ; энергетика метаболизма, включая отдельные органы
6	Промышленное производство и контроль технологических процессов	Материаловедение; определение скорости и расхода материалов; определение толщины и структуры материалов и изделий; дефектоскопия; исследование процессов смешивания, горения, диффузии, фазовых превращений; производство вычислительной техники
7	Сельскохозяйственное производство	Выведение наиболее устойчивых к колебаниям погодных условий высокоурожайных растений; улучшение пород домашних животных; повышение сохранности урожая; изучение процессов фотосинтеза, усвояемости удобрений и микроэлементов
8	Физико-химические науки	Ядерно-физические эксперименты, фундаментальные законы мироздания, активационный анализ, протекание химических превращений и процессов
9	Экология и исследование окружающей среды	Исследование глобальных процессов загрязнения окружающей среды, концентрирования вредных веществ в пищевых цепочках биологических организмов, исследование парникового эффекта и механизма образования озоновых дыр
10	Энергетика	Топливо для ядерных и термоядерных электростанций, конструкционные и вспомогательные материалы для ядерно-энергетических установок

ориентирования «традиционных» мощностей по производству изотопов с одного продукта на другой. Например, этот процесс в центрифужной технологии или в технологии изотопного обмена может занимать месяцы.

Таблица 7.2. Применение отдельных изотопов в медицине, включая радиоизотопы

	Изотоп	Применение (лечение, диагностика, исследования)
1	^{225}Ac	Радиационная терапия
2	^{211}At	Радиационная терапия
3	^{10}B	Маркировка пищи для определения роли бора в метаболизме
4	^{211}Bi , ^{213}Bi	Радиационная терапия
5	^{77}Br , ^{79}Br , ^{81}Br	Радионуклидный индикатор Получение радиоизотопов ^{83m}Kr для медицинского применения; лазерная физика
6	^{11}C	Позитронная томография
7	^{13}C	Изучение реакций в органической химии; изотопные тесты дыхания; изучение молекулярной структуры больших биологических молекул и т. д.
8	^{40}Ca , ^{42}Ca , ^{44}Ca , ^{46}Ca , ^{48}Ca	Метаболизм кальция; роль пищевого кальция при беременности, росте и развитии; болезни костей. Использование в метрологии; получение радионуклидов ^{38}K ; ^{44}Sc , ^{43}K , ^{47}Sc для медицинского применения, синтез сверхтяжелых элементов; ядерный физический эксперимент
9	^{106}Cd , ^{108}Cd , ^{110}Cd , ^{111}Cd , ^{112}Cd , ^{113}Cd , ^{114}Cd , ^{116}Cd	Получение радиоизотопов ^{109}Cd , ^{113m}In , ^{111}Cd , ^{111}In , ^{115m}In медицинского применения, метрология, исследование двойного β^+ распада; физические исследования полупроводниковых кристаллов; лазерная физика; синтез магнитных полупроводников
10	^{35}Cl , ^{37}Cl	получение радиоизотопов ^{36}Cl и ^{38}S для различных применений; изучение токсичности внешних загрязнителей
11	^{50}Cr	Производство ^{51}Cr для диагностики гематологических заболеваний; производство ^{51}Mn для медицинского назначения; физический эксперимент с нейтронными детекторами
12	^{52}Cr	Получение радионуклидов ^{51}Mn , ^{52}Fe для медицинского назначения
13	^{53}Cr , ^{54}Cr	Неинвазивное изучение метаболизма хрома и потребностей человеческого организма в нем; исследование металлов и сплавов методами ЯМР; исследования в области магнитных полупроводников
14	^{63}Cu , ^{65}Cu	Неинвазивное изучение метаболизма меди и потребностей

Продолжение таблицы 7.2

	Изотоп	Применение (лечение, диагностика, исследования)
15	D(H)	человеческого организма в ней; исследование врожденных расстройств; исследование в области прочности тканей, включая миокард; исследования высокотемпературной сверхпроводимости; получение позитронизлучающего радионуклида ^{62}Cu для медицинского применения, большой набор экспериментов с нейтронами и в качестве эталона при элементном анализе по методу вторичной ионной масс-спектрометрии Исследования витаминов, механизмов химическ. реакций
16	^{54}Fe	Получение радиоизотопа ^{55}Fe , детектор нейтронов, в качестве эталона при элементном анализе по методу вторичной ионной масс-спектрометрии; получение позитронизлучающего радионуклида ^{55}Co для медицинского применения Мёсбауэровская спектроскопия; получение позитронизлучающего радионуклида ^{55}Co для медицинского применения, в качестве эталона при элементном анализе по методу вторичной ионной масс-спектрометрии
17	^{56}Fe	
18	^{57}Fe	Индикация процессов кровообращения в организме человека; метаболизм, изучение энергетических затрат и контроль генетических механизмов, исследование и лечение анемии, изучение условий для усвоения железа; метрологическая база и аппаратурное обеспечение ЯГР спектроскопии
19	^{69}Ga	Изучение нейтронного легирования As-Ga; получение позитронизлучающего радионуклида ^{68}Ga для медицинского применения Физические эксперименты; получение позитронизлучающего радионуклида ^{68}Ga для медицинского применения; изучение нейтронного легирования As-Ga
20	^{71}Ga	
21	^{70}Ge , ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , ^{76}Ge	Получение радиоизотопов ^{72}As , ^{75}As ; разработка новых полупроводниковых материалов; криогенные полупроводниковые приборы; ядерный физический эксперимент; медицинские применения
22	^3He	Изучение живых организмов методом ЯМР
23	^{166}Ho	Радиационная терапия
24	^{113}In , ^{115}In	Получение радиоизотопов ^{114m}I , ^{113m}I , ^{115m}I для медицинского применения; радионуклидный индикатор
26	^{111}In	γ -томография
27	^{78}Kr , ^{80}Kr , ^{82}Kr , ^{84}Kr , ^{86}Kr	Диагностика легочных заболеваний; ядерно-физический эксперимент, эксперименты с солнечными нейтрино, спектроскопия, метрология

Продолжение таблицы 7.2

	Изотоп	Применение (лечение, диагностика, исследования)
28	⁸¹ Kr	γ-томография
29	⁶ Li	Физиология почек, мембранная проницаемость, психические заболевания
30	²⁴ Mg, ²⁵ Mg, ²⁶ Mg	Ядерно-физические исследования изотопных эффектов в мезоатомах, механизмах ядерных реакций, структуры атомных ядер и т. д.; неинвазивное изучение требований к человеческому питанию, метаболизм и усвоение пищи; развитие сердечно-сосудистых заболеваний
31	⁵² Mn	Индикатор биологических процессов в организмах
32	⁹² Mo, ⁹⁴ Mo, ⁹⁵ Mo, ⁹⁶ Mo, ⁹⁷ Mo	Внешнее маркирование продовольственных продуктов для определения потребностей человека в пище, ядерно-физический эксперимент
33	⁹⁸ Mo	Материнский продукт для получения радионуклида ⁹⁹ Tc для медицинских применений (диагностика заболеваний внутренних органов)
34	¹⁰⁰ Mo (чистой 99,99%)	Мишень при циклотронном получении ⁹⁹ Tc
35	¹³ N	Исследование двойного β-распада
36	¹⁵ N	Крупномасштабное использование для исследования круговорота и усвояемости азота в сельскохозяйственном производстве; синтез; катаболизм и оборот протеина в организме; метаболизм в тканях
37	⁵⁸ Ni, ⁶⁰ Ni, ⁶¹ Ni, ⁶² Ni, ⁶⁴ Ni	Исследование металлов и сплавов методом ЯМР, нейтронные исследования в физике аморфных металлов, ядерно-физический эксперимент, индикатор биологических процессов в организме человека; получение радионуклида ⁶³ Ni в качестве эталона при элементном анализе по методу вторичной ионной масс-спектрометрии
38	¹⁴ O, ¹⁵ O	Позитронная томография
39	¹⁷ O	Исследования в структурной биологии, изучение катаракты
40	¹⁸ O	Исследование энергетического потребления живыми организмами (от растений до человека, сравнительные и относительные), исследование обмена веществ
41	³² P	Радиационная терапия
42	²⁰³ Pb, ²⁰⁴ Pb, ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb	γ-томография Изотопные эталоны свинца; нейтронно-активационные детекторы; теплоноситель
43	¹⁰³ Pd, ¹⁰² Pd, ¹⁰⁴ Pd, ¹⁰⁵ Pd, ¹⁰⁶ Pd,	γ-томография Получение радионуклида ^{103m} Rh, ^{111m} Cd, ¹⁰⁹ Pd и ^{111m} Cd для медицинского применения

Продолжение таблицы 7.2

	Изотоп	Применение (лечение, диагностика, исследования)
44	^{108}Pd , ^{110}Pd	Использование в методах нейтронно-активационного анализа
45	^{81}Rb ^{82}Rb	Материнский продукт для получения ^{81}Kr Позитронная томография
46	^{85}Rb , ^{87}Rb	Рубидиевые стандарты частоты, получение радиоизотопов $^{87\text{m}}\text{Sr}$; ^{82}Rb ; трассеры натриевого метаболизма; исследование психических заболеваний
47	^{186}Re , ^{188}Re	Ядерно-физический эксперимент, получение радиоизотопа $^{189\text{m}}\text{Os}$
48	^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{34}S	Исследование полупроводниковых кристаллов; исследование генома человека; синтез лекарственных препаратов; получение радиоизотопа ^{33}P ; эталонирование масс-спектрометров; лазерная физика, агрохимические исследования
49	^{73}Se	Радионуклидный индикатор в биологических процессах с участием селена
50	^{74}Se , ^{76}Se , ^{77}Se , ^{78}Se , ^{80}Se , ^{82}Se	Исследование роли селена в биологических процессах в организме человека; ядерный физический эксперимент; исследование двойного β -распада; получение ^{75}Se для медицинского и технического применения
51	^{144}Sm , ^{147}Sm , ^{148}Sm , ^{149}Sm , ^{150}Sm , ^{152}Sm , ^{154}Sm	Получение радиоизотопов ^{145}Sm для медицинского применения; ядерно-физический эксперимент
52	^{117}Sn	Радиационная терапия
53	^{112}Sn , ^{114}Sn , ^{115}Sn , ^{116}Sn , ^{117}Sn , ^{118}Sn , ^{119}Sn , ^{120}Sn , ^{122}Sn , ^{124}Sn	Получение радиоизотопов $^{113\text{m}}\text{In}$, $^{125\text{m}}\text{Te}$ для медицинского применения, ядерно-физический эксперимент, получение радиоизотопов $^{117\text{m}}\text{Sn}$, ^{123}Sn ; химические исследования, метрологическое обеспечение ЯГР измерений, исследование двойного β -распада
54	^{82}Sr	Получение ^{82}Rb
55	^{89}Sr ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{88}Sr	Радиационная терапия Исследования по абсолютной геохронологии и геохимии; получение радиоизотопов ^{85}Sr , $^{87\text{m}}\text{Sr}$, ^{89}Sr для медицинского применения
56	^{90}Sr	Радиопродукт для получения ^{90}Y
57	^{99}Tc	γ -томография
58	^{120}Te , ^{122}Te , ^{123}Te , ^{124}Te , ^{125}Te , ^{126}Te , ^{128}Te , ^{130}Te	Ядерный физический эксперимент; получение радиоизотопов ^{123}I , $^{125\text{m}}\text{I}$, ^{131}I ; исследование двойного β -распада

Продолжение таблицы 7.2

	Изотоп	Применение (лечение, диагностика, исследования)
59	^{201}Tl ^{203}Tl , ^{205}Tl	γ -томография Получение радиоизотопа ^{201}Tl для медицинского применения
60	^{50}V , ^{51}V	Изучение диабета, усвояемости биопродуктов ядерно-физический эксперимент
61	^{180}W , ^{182}W , ^{183}W , ^{184}W , ^{186}W	Получение радиоизотопа ^{188}Re , ^{181}W ; исследование материалов методом ЯГР, химические исследования
62	^{124}Xe , ^{126}Xe , ^{128}Xe , ^{129}Xe , ^{130}Xe , ^{131}Xe , ^{132}Xe , ^{134}Xe , ^{136}Xe	Стандарты изотопного состава; получение радиоизотопов ^{123}I , ^{125m}I , ^{131}I для медицинского применения, лазерная спектроскопия, исследование двойного β -распада; магниторезонансная томография
63	^{90}Y	Радиационная терапия
64	^{64}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn , ^{70}Zn	Неинвазивное определение потребностей организма в цинке; исследование нарушений в метаболизме; заболе- вания печени; исследование усвояемости и потребности в пище; исследование миграции элементов в почве; регистрация малых потоков нейтронов; добавки в водяной теплоносителе энергетических реакторов для снижения дозовой нагрузки от ^{60}Co , получение радиоизотопа ^{67}Ga для медицинского использования
65	^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si	Метрология, нейтронное легирование полупроводниковых материалов, материал для полупроводниковых приборов
66	^{168}Yb , ^{170}Yb , ^{171}Yb , ^{172}Yb , ^{173}Yb , ^{174}Yb , ^{176}Yb	Ядерно-физический эксперимент; получение радио- изотопа ^{169}Yb для медицинского применения и в качестве источника γ -излучения

Лазерные методы разделения изотопов, по-видимому, являются наиболее гибкими и охватывают большинство элементов периодической таблицы Менделеева и, благодаря своим потенциальным преимуществам (универсальности, низким затратам энергии, малым срокам пускового периода и т. д.) [230], являются относительно «дешевыми и простыми» в промышленном производстве изотопов и соответственно перспективными.

Необходимо учитывать, что внедрение изотопически модифицированных материалов осуществляется в высокоразвитые области науки и техники. Из-за высокой конкуренции в индустрии разделения изотопов, отчасти вызванной значительным уменьшением доли военных заказов и развитостью иных технологий производства изотопически измененных материалов, наиболее целесообразно широкомасштабное внедрение ЛРИ проводить для тех элементов и в тех областях, где

преимущества лазерных методов в получении изотопов очевидны (не существует альтернативы их применению либо они экономически более оправданы по сравнению с другими, уже промышленно освоенными методами). Специфика изотопного рынка такова, что определение потребностей в уже производимых изотопах и индикация интереса к новым очень часто сталкиваются с большими трудностями. С одной стороны, необходимо отделить реальный интерес от спекулятивного, обусловленного очень большой ценой на некоторые изотопы, с другой стороны, даже появление интереса к отдельным изотопам может раскрыть новые «know how» в наукоемких технологиях, что является и промышленным, и коммерческим секретом.

В этой главе авторы в основном сосредоточили свое внимание на отдельных (весьма ограниченном ряде) изотопах, имеющих достоверно подтвержденное применение, на основе которых можно построить экономически выгодные производства методами лазерного разделения изотопов. Ниже описываются некоторые перспективные изотопные материалы, которые либо могут быть получены, либо уже получены оптическими методами разделения изотопов в атомарных парах.

7.1. Свинец

Природный свинец имеет следующий изотопический состав: ^{204}Pb — 1,4 %, ^{206}Pb — 24,1 %, ^{207}Pb — 22,1 %, ^{208}Pb — 52,4 %.

Классические технологии разделения изотопов свинца (электромагнитного и центрифужного) известны, хорошо отработаны, но имеют один недостаток — это значительная стоимость изотопического материала, что неприемлемо для современного массового производства. Так стоимость 1 г изотопа ^{206}Pb , получаемого электромагнитным способом, может достигать 5000 долл/г, а центрифужным — 10 долл/г.

Первоначально задача разделения изотопов свинца лазерными методами возникла в связи с необходимостью получения по приемлемым ценам значительных количеств низкорadioактивного свинца (свинец, обедненный изотопом ^{210}Pb), используемого для производства микропроцессоров с тактовой частотой свыше 500 МГц по «flip-chip» технологии.

Причина радиоактивности свинца состоит в том, что все окружающие нас материалы, включая свинцово-содержащие руды, имеют небольшие примеси долгоживущих (миллиарды лет) радиоактивных атомов урана ^{238}U и тория ^{232}Th . Из этих двух изотопов «плохим» является ^{238}U , так как в своей цепочке последовательного радиоактивного распада он проходит стадию радиоактивного изотопа свинца ^{210}Pb . И если все остальные радиоактивные элементы из ряда ^{238}U и ^{232}Th сравнительно недорогими химическими и физическими методами могут быть удалены из конечного продукта, то ^{210}Pb , ввиду идентичности почти всех его свойств с остальными изотопами свинца,

может быть удален только методами разделения изотопов. В результате обычный свинец имеет α -радиоактивность, равную $50\text{--}100 \alpha/\text{г}\cdot\text{мин}$. Воздействие на элементы чипа, главным образом на ячейки памяти, производят α -частицы, покинувшие объем и вышедшие на поверхность. Поэтому в микроэлектронике более распространена поверхностная характеристика α -активности свинца. С учетом длины пробега α -частицы $1 \alpha/\text{г}\cdot\text{мин} \approx 0,2 \alpha/\text{см}^2\cdot\text{ч}$.

На рис. 7.1 приведена схема распада ^{210}Pb до стадии стабильного изотопа ^{206}Pb . В этой цепочке α -активность имеет только изотоп полония ^{210}Po . Обычно после выплавки и проведения обычных методов очистки, например, вакуумной дистилляции, свинец имеет чрезвычайно низкую радиоактивность. Однако вследствие постепенного накопления ^{210}Po его активность повышается и через $\sim 0,5$ года система приходит в так называемое «вековое равновесие» с равным количеством распадов каждого из трех радиоактивных изотопов, т. е. ^{210}Pb , ^{210}Bi и ^{210}Po . Однако заметное воздействие

на элементы памяти начинается значительно раньше, когда активность свинца становится близкой к эквивалентной активности космического фона, равной, по разным оценкам, от $0,0015$ до $0,005 \alpha/\text{см}^2\cdot\text{ч}$. Современный уровень требований по радиоактивности к свинцу, как и к другим материалам, составляет $\sim 10^{-3} \alpha/\text{см}^2\cdot\text{ч}$, чтобы суммарный уровень радиоактивности не превышал эквивалентный уровень космического фона.

Воздействие на элементы памяти проявляется в том, что при своем движении в кремнии α -частицы, появившиеся в результате распада ^{210}Pb в цепи $^{210}\text{Pb} \rightarrow ^{210}\text{Bi} + \beta \rightarrow ^{210}\text{Po} + \beta \rightarrow ^{206}\text{Pb} + \alpha$, генерируют $\sim 1,5 \cdot 10^6$ электронно-дырочных пар. В результате первоначально непроводящее состояние элемента памяти, хранящее бит информации, неконтролируемым образом становится проводящим и может потерять хранимую информацию [231]. Поскольку при этом не происходит разрушения элемента, то происходит так называемый «soft error» (мягкий сбой). Эти сбои более существенное влияние оказывают на чипы, изготовленные по технологии C4 (controlled collapse chip connection), в которой связь чипа с остальными элементами устройства осуществляется через посредство многочисленных «бампов» (бампов), равномерно распределенных по поверхности чипа. В современных микропроцессорах, изготовленных по технологии C4, диаметр «бампов» составляет ~ 100 мкм, а их количество достигает 10^4 . Чем выше плотность упаковки, тем более высокие требования предъявляются к чистоте свинца

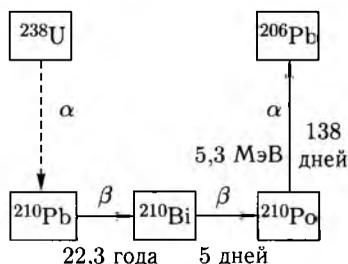


Рис. 7.1. Схема распада ^{210}Pb

по отношению ^{210}Pb , как и к другим конструкционным материалам процессора [232].

Чтобы преодолеть явление «мягких сбоев», последние 25 лет в микроэлектронике прилагались усилия по снижению радиоактивности всех элементов чипов, от собственно кремния до периферийных устройств. Свинец, главным образом в виде сплава Sn–Pb, являлся традиционным проводником в чипах массового производства. Однако вследствие его радиоактивности в последние годы проводятся интенсивные исследования по поиску низкорadioактивных источников сырья для производства свинца; по поиску металлов и сплавов, а также полноценных неметаллических заменителей свинца.

В 1996 г. Ливерморская лаборатория выступила с предложением о применении метода лазерного разделения изотопов для снижения радиоактивности свинца [233], а в феврале 1997 г. компания «Pure Technologies», осуществлявшая технологические работы в области получения низкорadioактивного свинца при научной поддержке Института физики полупроводников СО РАН, объявила о получении первых весовых количеств низкорadioактивного свинца с активностью менее $0,002\alpha/\text{см}^2\cdot\text{ч}$ [100].

Получение малорadioактивного свинца осуществляется в полупромышленных масштабах. Производственный цикл разбит на два этапа. На первом происходит отбор свинцовых руд с низким уровнем природной радиоактивности с последующим выделением минерала PbS (галенит). Далее производится выплавка свинца по технологиям, включающим дополнительное заражение материала радиоактивностью, с последующей очисткой методами вакуумной дистилляции или электрохимической очистки. Такой материал поставляется на мировой рынок корпорациями «Mitsubishi Material» с рекламируемой активностью не выше $0,05\alpha/\text{см}^2\cdot\text{ч}$, «Jonson Mathey Electronics» с активностью $0,02\alpha/\text{см}^2\cdot\text{ч}$ и компанией «Pure Technologies» с активностью свинца $0,001\alpha/\text{см}^2\cdot\text{ч}$.

Начиная с уровня $0,05\alpha/\text{см}^2\cdot\text{ч}$, методы лазерной очистки обычного свинца конкурентны с методами выделения низкорadioактивного свинца из природных руд, а для уровня активности менее $0,01\alpha/\text{см}^2\cdot\text{ч}$ они не имеют альтернативы для получения свинца в промышленных масштабах. Именно такой свинец с качеством лучше $0,005\alpha/\text{см}^2\cdot\text{ч}$ производится компанией «Coherent technologies» (г. Новосибирск).

Прогресс в области лазерной очистки свинца привел к возможности создания лазерных комплексов по получению низкорadioактивного свинца с годовой производительностью $\sim 20\text{--}50$ т.

Уровень цен на низкорadioактивный свинец составляет в зависимости от качества 100–500 долл./кг. К началу этого тысячелетия в мире производится около 10^9 микропроцессоров по «flip-chip» технологии. Ожидается, что к 2015 г. их производство достигнет $\sim 10^{10}$ микропроцессоров в год. Количество «bump» в одном чипе достигает 10^4

при их размерах 50–100 мкм. Это соответствует технологическому расходу свинца ~ 30 мг на чип или 300 т в год. Даже при стоимости ~ 500 долл/кг низкорadioактивного свинца стоимость свинца составит в чипе 0,015 долл на один чип, что есть ничтожная доля его стоимости. Тем не менее, общая стоимость свинца составит ~ 100 млн долл/год, и это является приемлемой цифрой для создания крупномасштабного производства. Однако требования по сохранению окружающей среды являются существенным сдерживающим фактором для применения свинца в изделиях микроэлектроники [234], что соответственно приводит к снижению объемов его производства, и в том числе низкорadioактивного свинца.

Проявлен значительный интерес к применению изотопов свинца в ядерной энергетике. Существует несколько перспективных приложений.

В последнее время принято считать, что в середине XXI века в ядерных реакторах урановое топливо ^{235}U будет заменено уран-плутониевым топливом ($^{238}\text{U} + \text{Pu}$). Для ряда стран, быстро наращивающих ядерные мощности (например, Россия, Япония, Индия, Китай), в период 2030–2040 годов запасов наработанного на тепловых реакторах энергетического плутония может оказаться недостаточно для ввода большого количества реакторов на быстрых нейтронах или так называемых быстрых реакторов (БР). В настоящее время в России энергетический плутоний получают в количестве не более 1 т/год [235]. Во Франции, стране, где 75 % электричества генерируется на атомных электростанциях, из отработанного топлива получают не более 8,5 т плутония в год.

Между тем, требуемая загрузка плутония в быстрый реактор довольно значительна — даже реактор небольшой мощности, например «БРЕСТ» с электрической мощностью 300 МВт, требует начальной загрузки плутония около 2,5 т. Для реактора мощностью порядка 1000 МВт начальная загрузка плутония составляет около 8–9 т плутония. Это обстоятельство может привести к необходимости экономии плутония (или заменяющего его высокообогащенного, до 90 %, ^{235}U) для его начальной загрузки в перспективные БР, пока не заработают реакторы — бридеры с высоким коэффициентом воспроизводства (КВ) плутониевого топлива.

Пути минимизации начальной загрузки топлива в БР со свинцовым теплоносителем хорошо известны — они были частично описаны в работе [236]. Но существует еще одна потенциальная возможность уменьшения начального количества загружаемого в БР уран-плутониевого топлива, связанная с возможностью использования в БР в качестве теплоносителя активной зоны обогащенного изотопа свинца ^{208}Pb взамен природной смеси изотопов свинца — натурального свинца.

Как известно, свинец естественного состава содержит в большом количестве стабильный изотоп ^{208}Pb ($\sim 52\%$ в естественной смеси изотопов свинца), характеризуемый чрезвычайно малым сечением ра-

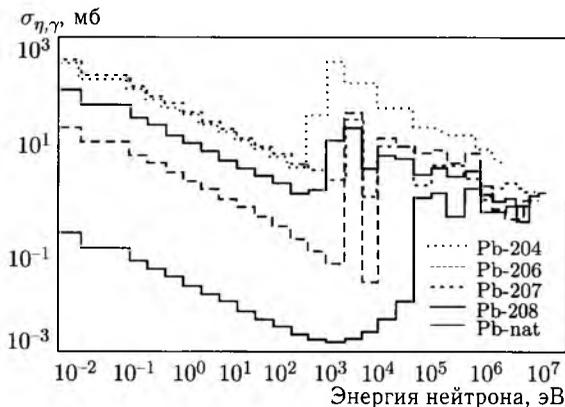


Рис. 7.2. Сечения захвата нейтронов $\sigma_{n,\gamma}$ изотопами свинца и природным свинцом [157]

диационного захвата нейтронов. На рис. 7.2 приведены микроскопические сечения радиационного захвата нейтронов $\sigma_{n,\gamma}$ изотопами свинца и природным свинцом. Видно, что практически на всем диапазоне энергий нейтронов величины микроскопических сечений радиационного захвата нейтронов изотопом свинца ^{208}Pb значительно уступают величинам этих сечений захвата нейтронов для природной смеси изотопов свинца $Pb-nat$. При энергиях нейтронов $E_n < 50$ кэВ эти сечения различаются по величине на 2 порядка.

Макроскопическая величина сечения захвата нейтронов ^{208}Pb , усредненная по нейтронному спектру активной зоны БР со свинцовым теплоносителем, типа «БРЕСТ», примерно в 3,7–4,5 раз меньше макроскопического сечения радиационного захвата нейтронов природным свинцом. Это означает, что при использовании ^{208}Pb в качестве теплоносителя в БР потери нейтронов, рождаемых в реакциях деления ^{235}U или ^{239}Pu , будут меньшими, нежели в реакторах, охлаждаемых природным свинцом, и, следовательно, для выработки тепловой мощности, которая пропорциональна количеству делящегося вещества и действующему в реакторе потоку нейтронов, может понадобиться меньшая начальная загрузка ядерного топлива.

Предложения по использованию расплавов стабильных изотопов свинца — малоактивируемого изотопа ^{206}Pb и малопоглощающего нейтроны изотопа ^{208}Pb в перспективных критических и подкритических БР были сделаны в работах [237–240]. В проведенных расчетах электроядерной установки (ЭЛЯУ) с тепловой мощностью blankets 80 МВт было показано, что использование теплоносителя из ^{208}Pb взамен природного свинца приведет к увеличению потока нейтронов в активной зоне ЭЛЯУ в среднем в 1,5 раза. В этом случае для поддержания номинальной тепловой мощности ЭЛЯУ 80 МВт потребуются исходное

содержание плутония в уран-плутониевом топливе, равное 15% от массы всего топлива.

При переходе на теплоноситель из природного свинца и сохранении остальных технических параметров активной зоны ЭЛЯУ неизменными содержание плутония в топливе следует увеличить до 22,5% для получения заданной величины вырабатываемой мощности. Показано, что при выработке тепловой мощности порядка 80 МВт может быть достигнута экономия энергетического плутония в количестве 370 кг только за счет использования в качестве теплоносителя изотопа ^{208}Pb взамен природного свинца.

В ряде опубликованных проектов по перспективным критическим БР со свинцовым теплоносителем массовая доля плутония в уран-плутониевом топливе составляет от 13,5 до 27%, причем наименьшее обогащение топлива по плутонию 13,5%, приводится в работе [236]. С использованием теплоносителя из ^{208}Pb эта величина, по-видимому, может быть уменьшена, что приведет к существенной экономии энергетического плутония.

В работе [241] показано, что в правильно спроектированном БР малой мощности удельная потребность в свинцовом теплоносителе, отнесенная к тепловой мощности реактора, составляет около 0,65 т/МВт. Тогда для охлаждения активной зоны БР с малой тепловой мощностью, менее 300 МВт, потребуется несколько десятков или сотен тонн высокообогащенного ^{208}Pb .

Другим перспективным применением изотопически модифицированного свинца является использование его в качестве замены свинцово-висмутового теплоносителя.

Россия имеет большой опыт создания быстроходных подводных лодок с реакторами на быстрых нейтронах со свинцово-висмутовым теплоносителем. Эвтектика из 55% висмута и 45% свинца с температурой плавления 125°C была выбрана как замена теплоносителя из натрия, который пожароопасен и неприменим в условиях военно-морского флота. За это время было создано 12 реакторов с теплоносителем из свинца-висмута. В настоящее время разработчики этих реакторов — ГНЦ РФ-ФЭИ и ОКБ «Гидропресс» — предлагают транспортабельный реакторный модуль заводского изготовления с электрической мощностью 100 МВт для многоцелевых применений, в частности, для реновации легководных реакторов мощностью 1000 МВт путем сложения 10 модулей СВБР с использованием основного оборудования заменяемой АЭС и для отдаленных регионов, в том числе и для развивающихся стран, с учетом 7–10 лет продолжительности компании активной зоны, что обеспечит режим нераспространения ядерных материалов.

По мнению разработчиков демонстрационный реактор СВБР-100 мог бы быть построен за 6–7 лет. Недостатком СВБР является необходимость использования в качестве теплоносителя висмута, запас которого ограничен. С целью минимизации количества теплоносителя

в реакторе применено принудительное охлаждение с помощью циркуляционных насосов, а в случае их остановки расхолаживание активной зоны может происходить пассивно через корпус реактора. Такая схема пассивного отвода тепла возможна для реакторов с тепловой мощностью менее 300 МВт, и в этом случае количество свинцового теплоносителя не превысит 180 т (18 м³), что в несколько раз меньше требуемого объема теплоносителя при его естественной циркуляции.

В 2007 г. в Ливерморской национальной лаборатории США обсуждались актуальность и возможности применения демонстрационного реактора на свинцовом теплоносителе, в частности, реактора малой мощности SSTAR (электрическая мощность 45 МВт), разрабатываемого в США, и реактора средней мощности ELSY (600 МВт), разрабатываемый в Европе. Признано, что свинцовые реакторы могли бы внести большой вклад для множественных применений, в частности, в качестве реактора для выжигания младших актинидов (Np, Am, Cm); в качестве реактора для обеспечения энергией развивающихся стран в условиях нераспространения делящихся материалов; в качестве источника тепла для производства высококачественной нефти из битуминозных песков и др. В настоящее время работы по разработке реакторов со свинцовым теплоносителем ведутся в Арагоннской национальной лаборатории США и в Европе (преимущественно в Италии, ENEA) в рамках НИР без конкретной привязки к дате начала строительства таких реакторов. В 2008 г. Франция сообщила о намерении построить к 2020 г. продвинутый быстрый реактор ASTRID на свинцовом теплоносителе вместо выводимого из эксплуатации в 2009 г. натриевого реактора.

В России в конце 90-х годов «НИКИЭТ» им. А. А. Долежала (г. Москва), понимая, что крупномасштабную энергетику нельзя ориентировать на малораспространенный в природе висмут, предложил в качестве теплоносителя использовать свинец, имеющий более высокую температуру плавления, природные запасы которого превосходят запасы висмута. «НИКИЭТ» выступил с предложением построить демонстрационный свинцовый реактор «БРЕСТ-ОД-300» с тепловой мощностью 700 МВт и $KB = 1$ при использовании уран-плутониевого нитридного топлива.

В результате, в мировом масштабе свинцу стали отдавать предпочтение перед свинцом-висмутом, хотя признавалось, что свинцовый реактор еще нигде не построен, а при его сооружении могут возникнуть проблемы, в том числе с коррозией материалов, из-за более высокой рабочей температуры теплоносителя.

Реактор «БРЕСТ-ОД-300» по тепловой мощности 700 МВт в 2,5 раза превосходит СВБР-100 и требует значительно больших объемов свинца, до 8000 т (800 м³), что связано с невозможностью расхолаживания активной зоны большой мощности в случае остановки циркуляционных насосов через пассивную систему охлаждения. Разработчики «БРЕСТА» аргументировали использование свинца

его дешевизной, однако за последние годы цена природного свинца выросла до 2–3 долл/кг, очищенного свинца марки С00 до 4 долл/кг, а марки С0000 до 300 долл/кг. Цена 8000 т свинца реакторной чистоты марки С00 может стоить 32 млн долл США, что составляет не менее 5 % стоимости реакторной установки.

Использование изотопов ^{206}Pb в качестве малоактивируемого теплоносителя (без радиотоксичного ^{210}Po) и ^{208}Pb в качестве малопоглощающего нейтроны теплоносителя позволяет качественно облегчить ситуацию. Благодаря разработкам, выполненным в рамках проекта СВБР-100, удалось существенно понизить требуемое количество ^{208}Pb до 180 т в реакторе малой мощности, с тепловой мощностью ~ 280 МВт тепловых. На их основе могут создаваться реакторы с тепловой мощностью 1500–3000 МВт путем постепенного ввода реакторов-модулей с энергией 280 МВт.

Ограничивающим фактором использования высокообогащенного ^{208}Pb в качестве теплоносителя является его высокая цена на мировом рынке. В проекте МНТЦ № 2573, выполненном в России в 2004–2005 годах, была рассмотрена возможность создания промышленной установки для разделения изотопов свинца с использованием фотохимического метода. В рамках этого проекта в НИИЭФА им. Д. В. Ефремова (г. Санкт-Петербург) и Институте физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН (г. Новосибирск) был проведен комплекс расчетно-теоретических и экспериментальных работ, разработан эскизный проект разделительной установки, сделаны технико-экономические оценки промышленного производства высокообогащенного изотопа ^{208}Pb . Преимущества фотохимического метода разделения изотопов свинца состоят в использовании селективных фотохимических реакций и в возможности использования коммерчески доступных полупроводниковых лазеров. Метод селективных фотохимических реакций оперирует с рабочим веществом в виде паров свинца и не нуждается в конверсии свинца в летучее соединение и обратном его превращении в целевой продукт, как это требуется для газовых разделительных центрифуг. Все это позволяет надеяться на получение в конечном итоге ^{208}Pb по экономически приемлемой цене, вместо цены в 10 000 долл/кг, предлагаемой центрифужной технологией. Разработчики проекта полагают, что в условиях широкомасштабного производства продукта ^{208}Pb фотохимическим способом (например, 150–300 кг/год при мощности лазера ~ 60 Вт) может быть достигнута цена продукта ^{208}Pb с обогащением 95–99 % порядка 200 долл/кг [242]. Для охлаждения реактора с тепловой мощностью около 300 МВт потребуется не более 200 т ^{208}Pb , что при такой цене изотопов свинца будет стоить не более 40 млн долл, т.е. около ~ 10 % стоимости капитальных затрат на создание реактора. При этом часть затрат будет покрываться за счет экономии загружаемого топлива, а часть затрат — за счет повышенного

воспроизводства плутония из ^{238}U за счет более высоких действующих нейтронных потоков в БР.

Перспективы строительства в России свинцовых реакторов еще не определены полностью, и, скорее всего, начало их строительства будет отнесено к периоду после 2010 г.

7.2. Кремний

Кремний имеет следующий изотопический состав ^{28}Si — 92,23 %, ^{29}Si — 4,67 %, ^{30}Si — 3,1 %.

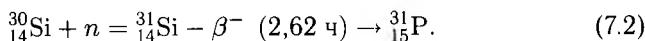
Интерес к изотопически модифицированному кремнию появился в последнее время, в первую очередь, в связи с развитием микроэлектроники.

Изотопически измененный кремний с содержанием более 70 % ^{30}Si (по сравнению с 3,1 % в природном кремнии) необходим для однородного легирования кремния фосфором при облучении массивного образца нейтронами. В реакции $^{30}\text{Si} + n \rightarrow ^{31}\text{Si}$ получается нестабильный изотоп ^{31}Si , который посредством β -распада превращается в фосфор: $^{31}\text{Si} \rightarrow ^{31}\text{P} + \beta$. Если облучение массивного образца кремния равномерное, то в результате получается однородно легированный материал, обладающий повышенными эксплуатационными характеристиками. Данный метод получил название «метод нейтронного трансмутационного легирования кремния» (НТЛ) и основан на ядерных превращениях изотопов полупроводниковых материалов при захвате ими медленных (тепловых) нейтронов [243]. Для проведения НТЛ образцы или целые слитки полупроводниковых кристаллов облучают потоком нейтронов в ядерных реакторах. При захвате нейтрона данный изотоп переходит в другой изотоп с массовым числом на один номер больше:

$$\Phi \sigma_i \frac{A}{Z} \text{N} = \frac{A+1}{Z} \text{N}. \quad (7.1)$$

Здесь Φ (см^{-2}) — интегральный поток (доза) тепловых нейтронов; σ_i (см^2) — сечение захвата теплового нейтрона данным изотопом; $\frac{A}{Z} \text{N}$, $\frac{A+1}{Z} \text{N}$ (см^{-3}) — концентрации исходного и конечного продуктов реакции соответственно; Z — заряд ядра; A — его массовое число. Если полученный изотоп $\frac{A+1}{Z} \text{N}$ является стабильным, то такая ядерная реакция не приводит к легированию. Наибольший интерес представляет случай, когда полученный изотоп является нестабильным. Тогда, после определенного времени полураспада, он превращается в ядро нового элемента: на номер больше $\frac{A+1}{Z+1} \text{N}$ в случае распада или на номер меньше $\frac{A+1}{Z-1} \text{N}$ в случае электронного захвата.

В качестве примера можно привести реакцию, приводящую к появлению в кремнии донорной примеси фосфора:



Интерес к НТЛ обусловлен двумя его основными преимуществами перед обычными металлургическими методами введения примесей. Это, во-первых, высокая точность легирования, поскольку концентрация введенных примесей при постоянном нейтронном потоке пропорциональна времени облучения, которое может быть проконтролировано с большой точностью. Во-вторых, это высокая однородность распределения примесей, что определяется случайным распределением изотопов, малыми сечениями захвата нейтронов σ_i и равномерностью нейтронного потока. Учитывая, что значения σ_i лежат примерно в области 10^{-23} – 10^{-24} см², легко определить, что при максимальных потоках тепловых нейтронов в современных ядерных реакторах и разумных временах облучения концентрация введенных примесей фосфора в кремнии не превысит нескольких единиц на 10^{15} см⁻³. Этого вполне достаточно для целого ряда важных практических применений.

В Европе и США создана промышленная технология получения НТЛ-Si в объеме сотен тонн в год в специальных материаловедческих исследовательских реакторах. В СССР была разработана оригинальная технология промышленного получения НТЛ-Si на базе уже существующего энергетического ядерного реактора большой мощности РБМК-1000.

Процесс НТЛ, однако, не заканчивается облучением образцов или слитков в ядерном реакторе. Наличие в реакторном спектре так называемых «быстрых» нейтронов, обладающих высокой энергией, приводит к появлению в образце радиационных дефектов и даже целых «разупорядоченных областей». Отжиг дефектов является сложной технологической задачей, поскольку дефекты образуют комплексы с примесями, содержащимися в исходном материале, что приводит в результате к необходимости разработки различных режимов отжига (температуры, длительности, атмосферы) для различных полупроводниковых материалов и даже для одного и того же материала с различным содержанием некоторых глубоких остаточных примесей (кислород, углерод).

Как уже отмечалось, одним из преимуществ метода НТЛ является точность легирования, обусловленная линейной зависимостью концентрации введенных примесей от дозы облучения. В качестве примера на рис. 7.3 приведена зависимость концентрации введенной примеси фосфора (измеренной по эффекту Холла) при различных дозах облучения кремния нейтронами в ядерном реакторе.

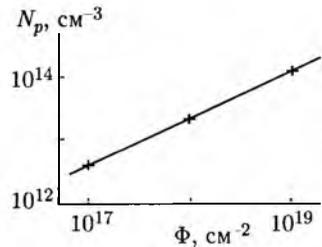


Рис. 7.3. Зависимость измеренной по эффекту Холла концентрации атомов фосфора после облучения кристаллов кремния различными дозами нейтронов и последующего отжига при 800 °С в течение 1 ч

Другим важным преимуществом НТЛ является высокая однородность распределения примесей. При обычном металлургическом легировании полупроводников, когда примесь вводится в расплав с последующим ростом кристалла, трудности получения однородного распределения примесей носят принципиальный характер. Они связаны с неустойчивостью фронта кристаллизации легированных кристаллов, неизбежным градиентом температуры в растущем слитке между его центром и периферией. Эти трудности особенно резко возрастают при увеличении диаметра слитков.

В методе НТЛ однородность легирования обусловлена случайным распределением изотопов в кристаллической решетке, однородностью нейтронного потока (для этого образцы в процессе облучения вращают вокруг своей оси и одновременно «протягивают» через активную зону реактора), а также малой величиной σ_i . Сумма произведений ($\sigma_i \times N_i$) по всем стабильным изотопам данного полупроводника определяет коэффициент линейного поглощения нейтронов γ , т. е. величину «блок-эффекта» — экранирования внутренних частей слитка внешними. Знание величины γ позволяет рассчитать максимальный размер кристалла, который можно легировать методом НТЛ с заданной однородностью. Так, для Si эта величина составляет $\gamma = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, что позволяет обеспечить макрооднородность легирования не хуже 10% даже для крупногабаритного слитка диаметром 200 мм.

Явное преимущество метод НТЛ демонстрирует и при изменении микрораспределения удельного сопротивления даже в сравнении с образцовыми сопротивлениями, изготовленными «металлургическим» методом (рис. 7.4), на примере германия. Именно высокие макро- и микрооднородность легирования обусловили широкое применение НТЛ-Si, в том числе и полученного на реакторе РБМК-1000, в производстве мощных высоковольтных преобразователей. В кремнии возможности изотопной инженерии ограничены тем, что ядерное легирование осуществляется только одним изотопом ^{30}Si , содержание которого в природной смеси составляет $\approx 3,1\%$. Таким образом, обогащение есте-

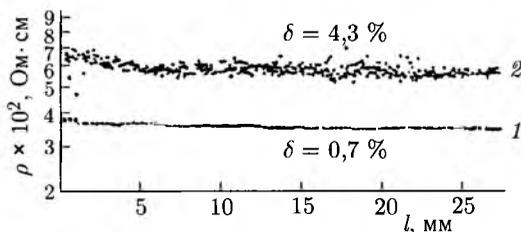


Рис. 7.4. Микрораспределение величины удельного сопротивления образцовых сопротивлений, изготовленных из германия, легированного методом НТЛ (1) и «металлургическим» методом (2)

ственного Si этим изотопом привело бы к 30-кратному увеличению предельной концентрации фосфора, введенной методом НТЛ.

По-видимому, перспективы работ по НТЛ-Si и НТЛ-Ge (в последнее время получили развитие работы и по НТЛ германия с искусственно измененным изотопным составом) связаны с созданием многослойных структур. Основная идея состоит в получении НТЛ-Ge разного типа проводимости и с разной степенью компенсации при сохранении однородного распределения примесей. Рассматривается, например, возможность создания чередующихся слоев из изотопов ^{70}Ge и ^{74}Ge в гетеропереходах $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ или трех изотопов ^{70}Ge , ^{72}Ge и ^{74}Ge в чисто германиевой структуре с последующим проведением НТЛ. Это приведет к получению $p-i-n$ -сверхрешеток, причем основной особенностью является то, что в этом методе разделены процессы роста сверхрешетки и ее легирование. В обычных эпитаксиальных методах эти процессы совмещены, что приводит к взаимному негативному влиянию: размытию границы перехода из-за «всплывания» примесей в процессе роста слоя и росту числа дефектов в растущем слое из-за влияния находящихся в нем примесей. В методе, основанном на использовании материалов с контролируемым искусственно-измененным изотопным составом, слои выращиваются без примесей и должны иметь совершенную структуру, поскольку изотопы в химическом отношении идентичны. Последующее легирование методом НТЛ и отжиг дефектов будут проводиться при сравнительно низкой температуре, что, как ожидается, не приведет к размытию границ переходов и ухудшению структуры слоев.

Актуальными становятся проблемы получения НТЛ-Si в промышленных масштабах и применения НТЛ-Si и НТЛ-Ge в производстве мощных полупроводниковых структур, детекторов ядерных частиц и инфракрасного излучения, глубоко охлаждаемых термисторов и болометров.

В Физико-техническом институте им. Иоффе проведено практическое нейтронное легирование эпитаксиальных слоев ^{30}Si и кристалла ^{30}Si . Были получены необходимо высокие концентрации ^{31}P и, соответственно, активность носителей. На основании спектров электронно-парамагнитного резонанса для монокристаллов кремния до и после нейтронно-трансмутационного легирования оценены концентрации фосфора после НТЛ процесса, которые оказались близки к расчетным [244].

Предполагается использовать высокообогащенные изотопы кремния, в частности ^{28}Si , для получения материала с повышенной теплопроводностью и в разработках квантового компьютера [245–249]. Для этих целей изотопическая чистота материала должна быть на уровне 99,99%. К материалам современной твердотельной электроники предъявляются очень высокие требования, в частности, для обеспечения максимальной электрической мощности приборов необходима макси-

мально возможная теплопроводность. Поскольку полупроводниковые кристаллы отличаются высоким кристаллическим совершенством, оказалось, что на их теплопроводность существенным образом влияет изотопный беспорядок — хаотическое распределение атомов одного элемента, но с различной массой. Действительно, для фононов, которые осуществляют перенос тепла, атомы с другой массой являются дефектами кристалла, на которых фононы рассеиваются. Поэтому моноизотопный кристалл при прочих равных условиях будет лучше проводить тепло. Из экспериментальных измерений зависимости коэффициента теплопроводности от температуры для кремния [250] следует, что при низких температурах изотопически чистый материал действительно демонстрирует существенно лучшую теплопроводность, к сожалению, гораздо меньше эта разница заметна при комнатной и более высоких температурах, а именно при таких температурах работает большинство полупроводниковых приборов [251].

Благодаря развитию методов получения изотопически чистого кремния, появилась интересная возможность отказаться от старого определения килограмма. В настоящее время килограмм определяется как масса международного эталона, хранящегося в Международном комитете мер и весов во Франции. Эталон представляет собой платиноиридиевый цилиндр высотой и диаметром 39 мм, изготовленный в 1889 г. С него сняты копии, используемые как национальные стандарты «эталонного килограмма», который является последней единицей системы СИ, определенной с помощью материального объекта. Точность и стабильность воспроизведения имеющихся в настоящее время эталонов масс на несколько порядков ниже, чем точность эталонов других фундаментальных единиц измерения (длины, времени и др.), кроме того, за последние сто лет эталон массы «похудел» почти на 50 мкг, поэтому создание эталона массы, не зависящего от внешних условий или от времени, является важной задачей. Если удастся уточнить число Авогадро с относительной погрешностью менее, чем $5 \cdot 10^{-8}$, то килограмм может быть определен как масса $N_a/0,0012$ атомов ^{12}C . Это устранил последний артефакт в периодической системе СИ и одновременно установит его значение в атомных весах. Проблема уточнения числа Авогадро была сформулирована в 50-е годы XX века, и в течение 40 лет шло поэтапное уточнение его значения. Одновременно с уточнением величины шло уменьшение погрешности ее определения. В настоящее время рекомендованное Международным комитетом по численным данным в области науки и техники число Авогадро $N_a = 6,0221367(36) \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$. Дальнейший прогресс возможен лишь при создании нового, принципиально более точного эталона массы. Наибольший интерес вызывает проект создания эталона на основе шара, вырезанного из совершенного кристалла кремния — моноизотопа ^{28}Si . Эталон массы должен представлять собой идеальную сферу диаметром примерно 100 мм, изготовленную с точностью до

сотых долей микрона. Размеры эталона могут быть определены с большой точностью. Определение характеристик кристаллической решетки кремния, количества атомов в эталоне и, соответственно, установление массы атома кремния и массы монокристаллической сферы являются сложнейшими, но решаемыми метрологическими проблемами. В ходе проведения этих работ должно быть проведено уточнение фундаментальной физической постоянной — числа Авогадро.

Сложность эталона из природного кремния в том, что он состоит из 3 изотопов: ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si , поэтому для уточнения связи массы эталона с массой атома кремния необходимо измерить природную концентрацию изотопов кремния с точностью до 8 знака. Решения этой задачи в настоящее время не получено, и было предложено использовать высокообогащенный ^{28}Si для изготовления из него нового эталона массы [252].

В настоящее время сформирована международная программа для нового определения массы на основе кристаллов высокообогащенных изотопов кремния. Причем для удовлетворения требований к материалу необходима концентрация изотопа ^{28}Si более 99,99% [253].

Наличие доступных значительных количеств изотопов кремния позволяет выращивать из них совершенные монокристаллы кремния практически электронного качества [254–256] и изотопически-модулированные полупроводниковые структуры кремния — гетероструктуры, сверхрешетки для исследования их физических свойств. Отработаны технологии выращивания моноизотопных эпитаксиальных слоев кремния с высоким качеством. В этих слоях получена резкая граница переходной зоны от природного кремния к эпитаксиальному слою ^{30}Si . Резкость границы характеризует возможности скорости срабатывания полупроводниковых приборов, созданных на основе таких структур. Кристаллическое совершенство полученных слоев не хуже, чем у природного кремния электронного качества. На основе разработанных технологий уже выращиваются сверхрешетки из моноизотопов кремния $^{28}\text{Si}/^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$.

Производство ^{28}Si с высокой изотопической чистотой (от 99,9% до 99,99%) с помощью газовых центрифуг интенсивно развивается в последнее время [257–259]. Ввиду этого лазерные методы могут иметь преимущество, в частности, при производстве высокочистых ^{28}Si на конечной стадии традиционных методов, так как в этом случае очистка производится с небольшой затратой лазерной энергии.

7.3. Бор

Естественный бор имеет следующий изотопический состав ^{10}B — 19,9%, ^{11}B — 80,1%.

Моноизотоп бора, чаще всего ^{11}B , используется при ионной имплантации для получения резкого p — n -перехода. При применении

природного бора длина пробега разных изотопов разная, что и приводит к размытию границы p – n -перехода.

Бор широко используется в микроэлектронной технологии для создания областей p -типа в кремнии. Известны две разновидности бора:

аморфный — порошок бурого цвета; кристаллический — кристаллы белого цвета. При введении в кремний (и германий) бор образует акцепторную примесь с высокой предельной растворимостью. Элементарный металлический бор, из-за низкой упругости паров, непригоден для введения в кремний (например, методом диффузии в потоке газа), поэтому при легировании кремния в качестве источников бора обычно используются его промежуточные химические соединения, такие как: B_2O_3 — борный ангидрид, BF_3 и другие галоиды бора, BN — нитрид бора и т.п. На рис. 7.5 представлены зависимости предельной растворимости примесей в кремнии. Видно, что бор имеет высокую предельную растворимость и его поверхностная кон-

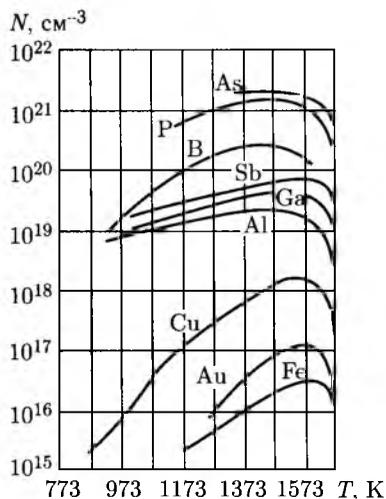


Рис. 7.5. Предельная растворимость примесей в кремнии

центрация может достигать $N_B = 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Тетраэдрический радиус бора в кремнии составляет $0,88 \cdot 10^{-4} \text{ мкм}$, а соответствующий радиус для кремния равен $1,17 \cdot 10^{-4} \text{ мкм}$. Поэтому наличие большого числа атомов бора приводит к возникновению индуцированных механическими напряжениями дефектов, которые, при достижении достаточно больших значений объемной или поверхностной плотности, создают значительные повреждения монокристаллической решетки кремния, и в том числе могут привести к формированию макроскопических дефектов, типа дислокаций с размерами, много большими толщины слоя, содержащего внедренную примесь (атомы бора). Таким образом, чрезмерные концентрации акцепторной примеси бора могут стимулировать существенные нарушения в исходной, достаточно упорядоченной, структуре кремниевого монокристалла. Чтобы избежать этого, концентрацию бора не следует поднимать выше $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Кроме того, следует учитывать, что исходная чистота соединения — источника бора (т.е. содержание в нем примесей других химических элементов) должна быть очень высокой. Даже небольшое количество посторонних примесей в борной лигатуре может привести к значительному неконтролируемому загрязнению монокристалла кремния.

При переходе к монокристаллическим пластинам на основе моноизотопного кремния его решетка, сформированная из атомов (ионов) одинакового размера, приобретает особую степень упорядоченности с очень малой плотностью точечных дефектов. Можно ожидать, что в дальнейшем в столь совершенной решетке удастся обеспечить условия, затрудняющие образование крупномасштабных объемных дислокаций (известно, что в настоящее время именно большая плотность дислокаций является одним из главных факторов, сдерживающих объемы производства кремниевых пластин). Поэтому требования по обеспечению максимально возможной степени совершенства созданной моноизотопной решетки в полной мере относятся и к последующим технологическим операциям с кремниевыми пластинами. В частности, при легировании, т. е. введении акцепторной примеси, также целесообразно использовать свободный от инородных примесей, изотопически чистый бор ^{10}B или ^{11}B , ограничивая его концентрацию в кремнии на оптимальном уровне. Это позволит, во-первых, минимизировать искажения кристаллической структуры кремниевой матрицы, во-вторых, уменьшить толщину слоя, содержащего акцепторную борную примесь (и в целом, толщину $p-n$ -перехода), в-третьих, увеличить коэффициент теплопроводности акцепторного слоя и, за счет этого, повысить эффективность теплоотвода из него на поверхность пластины, а в итоге — коммутируемую транзистором мощность.

В состав природного бора входят изотопы ^{10}B , ядра которых имеют большое сечение поглощения нейтронов. Поэтому борсодержащие стали с присадками в них высококонцентрированного ^{10}B используются для производства хранилищ и контейнеров, для транспортировки и длительного хранения отходов ядерного горючего, а также в составе органов регулирования и управления промышленных ядерных реакторов в качестве выгорающего поглотителя (материал стержней, регулирующих скорость ядерных процессов в реакторах на медленных нейтронах). Известно, что уровень выделяемой в ядерном реакторе АЭС тепловой мощности определяется интенсивностью протекающей цепной реакции, формирующей в нем нейтронный поток заданной плотности. Состояние цепной реакции характеризует специально введенный коэффициент размножения k . При $k = 1$ (критическое состояние реактора) число исчезающих в единицу времени нейтронов (захваченных ядрами делящегося вещества) равно числу нейтронов, рождающихся в актах деления. В этом случае тепловая мощность реактора сохраняется на постоянном уровне. При $k > 1$ (надкритическое состояние реактора) имеет место размножение нейтронов, экспоненциальный рост плотности их потока и, соответственно, увеличение мощности реактора. Режим, при котором $k < 1$ (подкритическое состояние реактора), характеризуется экспоненциальным уменьшением плотности нейтронного потока и сопровождается снижением тепловой мощности реактора.

При наличии технических средств и методов варьирования (регулирования) коэффициента k с заранее заданной точностью появляется

возможность обеспечить управление реактором. Изменяя k в ту или другую сторону, уровень мощности регулируют до некоторого требуемого значения; затем, на новом уровне мощности, восстановив значение $k = 1$, стабилизируют процесс тепловыделения.

Управляемый отклик ядерного реактора на изменение коэффициента k является очень сложной функцией целого ряда параметров (в свою очередь, взаимозависимых) и описывается величиной, называемой реактивностью ρ . В обобщенном виде функциональная зависимость $\rho(k)$ определяется через величину σk — так называемый избыточный коэффициент размножения, обозначающий отклонение коэффициента размножения k от стационарного значения $k = 1$, соответствующего критическому состоянию реактора. Временной ход плотности нейтронов в любой момент времени после скачкообразного изменения k от 1 до $1 + \sigma k$ описывается экспоненциальным уравнением, в котором величина σk есть показатель экспоненты.

При $\sigma k > 0$ имеет место экспоненциальный рост плотности нейтронов. При $\sigma k < 0$ плотность нейтронов экспоненциально снижается, а при $\sigma k = 0$ принимает фиксированное значение.

Изменение знака и значения величины σk в активной зоне реактора производится с помощью средств управления. В целом же, создание высокоэффективных систем контроля, регулирования и защиты является главным средством обеспечения безопасной, надежной и экономичной эксплуатации ядерных реакторов АЭС большой мощности. Активная зона действующего реактора содержит избыток ядерного топлива по отношению к его критической массе, поэтому основная задача систем контроля заключается в обеспечении его гарантированной ядерной безопасности. Для ее решения, при любых условиях и ситуациях, необходимо непрерывно осуществлять компенсацию: избытка ядерного топлива; снижения количества исходно загруженного топлива (обычно окиси урана, UO_2), связанного с его постепенным «выгоранием» в актах деления; накопления осколков деления, сопровождаемого «отравлением» реактора; влияния температурных эффектов, приводящих к изменению температурных коэффициентов реактивности и т. д.

Реактор отличается от других объектов регулирования тем, что при эксплуатации его мощность может изменяться в очень широких пределах (например, в подкритическом состоянии минимальный уровень мощности остановленного реактора может составлять $(10^{-11} - 10^{-10})$ от номинального уровня. Поэтому основной динамической характеристикой реактора как объекта регулирования является характеристика «реактивность — мощность».

Уровень требований, предъявляемый к системе регулирования, очень высок, причем для различных состояний и режимов реактора (подкритическое, реактор остановлен; пуск реактора; регулируемый разгон; работа в номинальном режиме; остановка реактора) используются свои комплексы контролируемых и регулируемых параметров. Соответственно различными оказываются и требования к системе

управления и защиты в перечисленных режимах и состояниях реактора. Например, при работе на энергетических режимах, в частности, вблизи номинального, следует с требуемой точностью поддерживать такие параметры, как мощность реактора и ее распределение по объему активной зоны; температура тепловыделяющих элементов, теплоносителя и конструкционных элементов реактора; расход и давление теплоносителя и т. п.

В этом случае основные требования к системе регулирования сводятся к следующему: высокая точность поддержания установившихся режимов, малые допуски на регулирование, диктуемые тем, что при номинальной мощности значения многих параметров близки к предельно допустимым; в процессе регулирования, отклонения переходных процессов и время установления желаемого режима должны быть минимальными; должна быть обеспечена в целом высокая надежность системы регулирования.

В реакторах большой мощности (например, в РБМК-1000) процесс регулирования осуществляется варьированием коэффициента размножения k путем изменения скорости поглощения нейтронов. В данном случае скорость поглощения регулируется за счет изменения количества (введения/выведения) находящихся в активной зоне поглотителей, содержащих химические элементы, ядра которых имеют большое сечение поглощения нейтронов (без образования вторичных нейтронов).

Поглотитель в результате захвата нейтронов, в свою очередь, испытывает деление с образованием более легких элементов, т. е. «выгорает». Как правило, выгорающий поглотитель конструктивно размещается в стержнях регулирования и управления. Срок службы выгорающего поглотителя должен быть согласован с выгоранием ядерного топлива.

В промышленных ядерных реакторах в качестве твердого материала-поглотителя органов (стержней) регулирования чаще всего применяют бор и его соединения. Как видно из табл. 7.3, при использовании естественной смеси изотопов бора поглощение нейтронов обусловлено преимущественно изотопом ^{10}B , относительное содержание которого составляет около 18% ^{10}B . Бор используют в чистом аморфном или кристаллическом виде в составе таких распространенных соединений, как бура ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), борная кислота (H_3BO_3), карбид бора (B_4C), нитрид бора (BN), а также в виде соединений с металлами. В целях повышения эффективности поглощения естественный бор может быть обогащен до 90%-го (и более) содержания изотопа ^{10}B . Зависимость сечения поглощения нейтронов бором от их энергии приведена на рис. 7.6.

При изготовлении стержней регулирования в качестве конструкционного материала-поглотителя наиболее часто используется карбид бора, спрессованный в таблетки или брикеты из порошковой массы с последующим высокотемпературным спеканием (при $T > 2100^\circ\text{C}$). В 1 см^3 карбида естественного бора, имеющем плотность $2,5\text{ г/см}^3$, содержится $2,3 \cdot 10^{22}$ ядер ^{10}B .

Таблица 7.3. Поглощающие материалы и их характеристики

Материал	Температура плавления, °С	Плотность, г/см ³	Микроскопическое сечение поглощения тепловых нейтронов, σ	Приближенное значение резонансного интеграла, σ
Бор (¹⁰ B)	2300	2,4	3840	—
Бор (естественная смесь)	2300	2,4	755	280
Кадмий	321	8,6	2450	—
Кобальт	1495	8,7	37	48
Диспрозий	1400	8,6	950	1000
Эрбий	1550	9,1	173	—
Европий	900	5,2	4300	1000
Гадолиний	1350	8,0	46000	67
Гафний	2220	13,1	105	1800
Гольмий	1500	8,8	65	—
Индий	156	7,3	196	2700
Иридий	2442	22,4	440	2000
Литий	186	0,5	71	28
Осмий	3000	22,5	15,3	180
Рений	3180	21,0	86	650
Родий	1960	12,4	156	575
Самарий	1052	7,8	5600	1800
Серебро	961	10,5	63	700
Тантал	2996	16,6	21	500
Тулий	1650	9,4	127	—
Вольфрам	3410	19,3	19	170
Циркалой 2*	1852	6,6	0.180	3,5
Железо*)	1535	7,9	2,53	2,3

*Приведено для сравнения с поглощающими материалами (сплав циркалой-2 содержит около 98 % Zr, 1,5 % Sn, 0,15 % Fe, 0,10 % Cr и 0,05 % Ni).

При поглощении нейтрона ядром бора происходит реакция с образованием ядер гелия и лития $^{10}\text{B} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^4_2\text{He} + ^7_3\text{Li}$. Таким образом, облучение стержня регулирования потоком нейтронов сопровождается выходом гелия из порошков или таблеток карбида бора. Этот выход, по отношению к полному числу ядер гелия, образованных в результате указанной реакции, определяется многими факторами, в том числе температурой, степенью обогащения карбида бора изотопом ^{10}B , степенью

выгорания, спектральным распределением нейтронов по энергиям и т. д.

Как ^{11}B , так и ^{28}Si , ^{30}Si в больших масштабах могут быть получены традиционными методами обогащения. Так как ^{10}B широко используется в ядерной энергетике, то разработаны промышленные методы его производства [260]. Хотя на сегодняшний момент существуют проблемы воспроизводства существующих технологий и адаптации их к выделению ^{11}B в больших количествах по приемлемой цене. Как и для кремния, лазерные методы могут иметь преимущество, в частности потому, что в этом случае очистка производится с небольшой затратой лазерной энергии. Другая перспективная область применения — это производство изотопов *on-line*, когда получение изотопически измененного материала входит составной частью в единый производственный цикл.

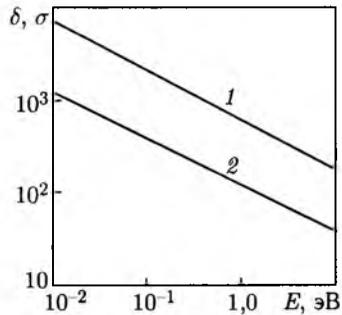


Рис. 7.6. Зависимость сечения поглощения нейтронов изотопом ^{10}B (1) и естественным бором (2) от энергии нейтронов

7.4. Цинк

Изотопический состав цинка: ^{64}Zn ; ^{66}Zn ; ^{67}Zn ; ^{68}Zn ; ^{70}Zn .

Перспективным является применение изотопически измененного цинка на современных АЭС. Была установлена зависимость, которая указывала на то, что присутствие в реакторной воде АЭС ионов цинка ограничивает рост мощности доз облучения от оборудования; наблюдались более низкие мощности доз гамма-излучения, обусловленного ^{60}Co . Инъекция природного цинка привела к снижению содержания ^{60}Co , но увеличила содержание ^{65}Zn , образующегося в потоке тепловых нейтронов по реакции $^{64}\text{Zn}(n, \gamma)^{65}\text{Zn}$. Поэтому применение обедненного по ^{64}Zn цинка приводит к снижению кобальтовой составляющей в мощности доз γ -излучения от 4 до 20 раз для разного вида реакторов [261].

Эксперименты, описанные в гл. 4, демонстрируют возможности оптических методов разделения изотопов цинка.

Список литературы

1. Изотопы. Свойства, получение, применение / Под. ред. В. Ю. Баранова. — М.: ИздАТ, 2000; Изотопы. Свойства, получение, применение: В 2 т. / Под. ред. В. Ю. Баранова. — М.: Физматлит, 2005.
2. *Mrozowski S.* // *Z fur Phis.* 1932. Bd. 78. S. 826.
3. *Zuber K.* // *Nature.* 1935. V. 136. P. 796.
4. *McDonald C. C., Gunning H. E.* // *J. Chem. Phys.* 1952. V. 20. P. 817.
5. *Letokhov V. S., Ambartzumian R. V.* // *IEEE J. Quant. Electr.* 1971. V. QE-7. P. 305.
6. *Ambartzumian R. V., Letokhov V. S.* // *Applied Optics.* 1972. V. 11. P. 354.
7. *Амбарцумян Р. В., Калинин В. П., Летохов В. С.* // *Письма в ЖЭТФ.* 1971. Т. 13. С. 305.
8. *Letokhov V. S.* // *Science.* 1973. V. 180. P. 451.
9. *Letokhov V. S.* // *Optics Commun.* 1973. V. 7. P. 59.
10. *Карлов Н. В., Прохоров А. М.* // *УФН.* 1976. Т. 118. С. 583.
11. *Летохов В. С., Мур Б.* // *Квантовая электроника.* 1976. Т. 3. С. 248.
12. *Летохов В. С., Мур Б.* // *Квантовая электроника.* 1976. Т. 3. С. 485.
13. *Басов Н. Г., Беленов Е. М., Исаков В. А. и др.* // *УФН.* 1977. Т. 121. С. 427.
14. *Летохов В. С., Мишин В. И., Пурецкий А. А.* // *Химия плазмы: Сб.* — М.: Атомиздат, 1977. — Т. 4. С. 3.
15. *Карлов Н. В., Крынецкий Б. Б., Мишин В. А. и др.* // *УФН.* 1979. Т. 127. С. 593.
16. *Летохов В. С.* // *УФН.* 1978. Т. 125. С. 57.
17. *Карлов Н. В.* // *Труды ФИАН.* 1979. Т. 114. С. 3.
18. *Летохов В. С.* *Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах.* — М.: Наука, 1983.
19. *Яковленко С. И.* // *Квантовая электроника.* 1998. Т. 25. С. 971.
20. *Мишин В. А.* // *Изотопы: свойства, получение, применение / Под. ред. В. Ю. Баранова.* — М.: ИздАТ, 2000. — С. 308.
21. *Devis J., Devis R.* *Laser isotope separation program-8.1 Overview // Laser Program Annual Report-1976. UCRL-50021-76 / Ed. P. E. Coyle. Lawrence Livermore Nat. Laboratory, CA, 8/3-8. June 1977.*
22. *Spaeth M.* *Laser isotope separation program-8.1 Overview // Laser Program Annual Report-1976. UCRL-50021-76 / Ed. P. E. Coyle. Lawrence Livermore Nat. Laboratory, CA, 8/29-33. June 1977.*
23. *Shirayama S., Ueda H., Mikatsura T. et al.* // *Proc. of SPIE.* 1990. V. 1225. P. 279.
24. *Morioka N.* // *Proc. of SPIE.* 1993. V. 1859. P. 2.
25. *Camarcat N., Lafon A., Perves J. et al.* // *Proc. of SPIE.* 1993. V. 1859. P. 14.
26. *Haynam C. A., Comaskey B. J., Conway J. et al.* // *Proc. of SPIE.* 1993. V. 1859. P. 24.
27. *Bettinger A., Neu M., Maury J. et al.* // *Proc. of SPIE.* 1993. V. 1859. P. 108.

28. *Forest G.* // *Laser Focus*. 1986. V. 22. P. 23.
29. *Kiernan V.* // *Laser Focus World*. 1977. V. 33. P. 78.
30. *Grant B.* // *Photonics Spectra*. 1997. V. 31. P. 46.
31. *Исаев А. А., Казарян М. А., Петраш Г. Г.* // Письма в ЖЭТФ. 1972. Т. 16. С. 40.
32. *Батенин В. М., Бучанов В. В., Казарян М. А. и др.* Лазеры на самоограниченных переходах атомов металлов. — М.: Научная книга, 1998.
33. *Little C. E.* *Metal Vapour Lasers*. — New York: John Wiley & Sons, 1999.
34. *Солдатов А. Н., Соломонов В. И.* Газоразрядные лазеры на самоограниченных переходах в парах металлов. — Новосибирск: Наука, 1985.
35. *Proc. of SPIE Intern. Soc. Opt. Eng.* 1993. P. 1859.
36. *Лябин Н. А., Чурсин А. Д., Угольников С. А. и др.* // Квантовая электроника. 2001. Т. 31. С. 191.
37. *Grove R. E.* *Copper vapour laser overview: Laser program annual report-1979*. LLNL: Livermore, CA, 1980. P. 9-4-9-5.
38. *Devis J. L., Shore B. W.* *Technical and systems highlights: Laser program annual report-1980*. LLNL: Livermore, CA, 1981. P. 10-13-10-17. UCRL-5002180.
39. *Warner B. E.* *Status of copper vapour technology at Lawrence Livermore National Laboratory, «CLEO'91»*. *Tech. Dig., Opt. Soc. Am. Wasington, DC*, 1991. 516-18.
40. *Kearsley A.* // *Proc. of SPIE*. 1990. V. 1225. P. 270.
41. *Sabotinov N. V., Vuchkov N. K., Asadjov D. N.* // *Proc. of SPIE*. 1990. V. 1225. P. 289.
42. *Blass I. L., Bonanno R. E., Hackel R. P., Hammond P. R.* // *Appl. Opt.* 1992. V. 31. P. 6993.
43. *Doizi D.* *In Pulsed Metal Vapour Lasers*. — Dordrcht: Kluwer Academic Publishers, 1996. — P. 303.
44. *Васильев С. В., Мишин В. А., Шаврова Т. В.* // Квантовая электроника. 1997. Т. 24. С. 131.
45. *Tabuta Y., Hara K., Ueguri S.* // *Proc. of SPIE*. 1992. V. 1628. P. 32.
46. *Бохан П. А., Бучанов В. В., Закревский Дм. Э. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 71. С. 705.
47. *Бохан П. А., Бучанов В. В., Закревский Дм. Э. и др.* // Докл. 5-й Всероссийской (международной) науч. конф. «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», Звенигород. — М.: ЦНИИАтоминформ, 2000. — С. 106.
48. *Лябин Н. А.* // *Оптика атмосферы и океана*. 2002. Т. 13. С. 258.
49. *Maximov O. P., Mishin V. A., Mashkunov A. G. et al.* *Technical Digest of Intern. Conf. «Lasers-97»*, New-Orlean, Lousiana, USA, 1997.
50. *Бохан П. А., Закревский Дм. Э., Кочубей С. А. и др.* // Квантовая электроника. 2001. Т. 31. С. 132.
51. *Мошкунов А. И., Закревский Дм. Э., Рахимов Г. Г. и др.* // Докл. 5-й Всероссийской (международной) науч. конф. «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», Звенигород. — М.: ЦНИИАтоминформ, 2000. — С. 102.
52. *Anderson S. G.* // *Laser Focus World*. 2001. V. 37, № 1. P. 88.

53. *Kobtsev S. M., Korablev A. V., Kukarin S. V. et al.* // Proc. of SPIE. 2001. V. 4353. P. 189.
54. *Бохан П. А., Закревский Дм. Э., Степанов А. Ю. и др.* // Тезисы докл. 6-й Всероссийской (международной) конф. «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», Звенигород. — М.: ЦНИИАтоминформ, 2001. — С. 60.
55. *Бохан П. А., Закревский Дм. Э., Ким В. А. и др.* // Тезисы докл. 6-й Всероссийской (международной) конф. «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», Звенигород. — М.: ЦНИИАтоминформ, 2001. — С. 61.
56. *Бохан П. А., Бучанов В. В., Закревский Дм. Э. и др.* // Докл. 4-й Всероссийской (международной) конф. «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», Звенигород. — М.: ЦНИИАтоминформ, 1999. — С. 86.
57. *Демидова Н. С., Мишин В. А.* // Письма в ЖТФ. 1977. Т. 23. С. 42.
58. *Борисов С. К., Кузьмина М. А., Мишин В. А.* // Докл. 3-й Всероссийской науч. конф. «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», Звенигород. — М.: ЦНИИАтоминформ, 1998. — С. 40.
59. *Vuchanov V. V., Kazaryan M. A., Kalugin M. M. et al.* // Laser Physics. 2001. V. 11. P. 1332.
60. *Бучанов В. В., Казарян М. А., Калугин М. М. и др.* // Докл. 5-й Всероссийской (международной) науч. конф. «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», Звенигород. — М.: ЦНИИАтоминформ, 2001. — С. 111.
61. *Vuchanov V. V., Kazaryan M. A., Kalugin M. M. et al.* Technical digest of Intern. conf. on «Lasers 2001», Tucson, Arizona, 2001. P. 34.
62. *Борисов С. К., Кузьмина М. А., Мишин В. А.* // Квантовая электроника. 1995. Т. 22(7). С. 722.
63. *Борисов С. К., Мишин В. А.* // Труды ИОФАН. 1990. Т. 24. С. 3.
64. *Бохан П. А., Бучанов В. В., Закревский Д. Э., Казарян М. М., Калугин М. М., Прохоров А. М., Фатеев Н. В.* Лазерное разделение изотопов в атомных парах. — М.: Физмалит, 2004. — С. 208.
65. *Vokhan P. A., Vuchanov V. V., Fateev N. V., Kalugin M. M., Kazaryan M. A., Prokhorov A. M., Zakrevskii D. E.* Laser isotope separation in atomic vapor. — Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
66. *Paisner J. A.* // Appl. Phys. B. 1988. V. 46. P. 253.
67. *Greenland P. T.* // Contemporary Physics. 1990. V. 31. P. 405.
68. *Emmett J. L., Krupke W. F., Davis J. I.* // IEEE J. Quantum Electron. 1984. V. QE-20. P. 891.
69. *Davis J. I., Rockower E. B.* // IEEE J. Quantum Electron. 1982. V. QE-18. P. 233.
70. *Ткачев А. Н., Яковленко С. И.* // Квантовая электроника. 2002. Т. 32. С. 614.
71. *Демидова Н. С., Мишин В. А.* // Докл. 3-й Всероссийской (международной) науч. конф. «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», Звенигород. — М.: ЦНИИАтоминформ, 1998. — С. 59.
72. *Смирнов Б. М.* Возбужденные атомы. — М.: Энергоиздат, 1982.
73. *Bernhardt A. F.* // Appl. Phys. 1976. V. 9. P. 19.

74. *Wijngaarden W. A., Li J.* // *Rhys. Rev. A.* 1994. V. 49. P. 1158.
75. *Гельмуханов Ф. Х., Шалагин А. М.* // *Письма в ЖЭТФ.* 1979. Т. 29. С. 773.
76. *Анцигин В. Д., Атутов С. Н., Гельмуханов Ф. Х. и др.* // *Письма в ЖЭТФ.* 1979, Т. 30. С. 262.
77. *Atutov S. N., Charovskiy P. I., Shalagin A. M.* // *Optics Commun.* 1982. V. 43. P. 265.
78. *Баранов В. Ю., Велихов Е. П., Дыхне А. М. и др.* // *Письма в ЖЭТФ.* 1980. Т. 31. С. 475.
79. *Панфилов В. Н., Струнин В. П., Чаповский П. Л.* // *ЖЭТФ.* 1983. Т. 85. С. 881.
80. *Летохов В. С.* // *Изотопы: свойства, получение, применение/Под. ред. В. Ю. Баранова.* — М.: ИздАТ, 2000. — С. 291.
81. *Walter W. T., Piltch M., Solimene N. et al.* // *Bulletin Amer. Phys. Society.* 1966. V. 11. P. 113.
82. *Anderson R. S., Springer L. W., Karras T. W.* // *IEEE J. Quantum Electron.* 1975. V. QE-11. P. 56D.
83. *Konagai C., Kimura H., Aoki N. et al.* // *Proc. of the 15th Ann. Meeting Laser Soc., Osaka, Japan, 1995.* V. 15. P. 112.
84. *Konagai C., Aoki N., Sano Y.* *Pulsed metal vapour lasers.* — Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996. — P. 371.
85. *Chang J. J., Warner B. E., Boley C. D., Dragon E. P.* *Pulsed metal vapour lasers.* — Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996. — P. 101.
86. *Hackel R. P., Warner B. E.* // *Proc. of SPIE Intern. Soc. Opt. Eng.* 1993. V. 1859. P. 120.
87. *Jones D. R., Maitland A., Little C. E.* // *IEEE J. Quantum Electron.* 1994. V. QE-30. P. 2385.
88. *Chang J. J.* // *Appl. Optics.* 1993. V. 32. P. 5230.
89. *Кравцов Н. В.* // *Квантовая электроника.* 2001. Т. 31. С. 661.
90. *Chang J. J., Dragon E. P., Ebbers C. A. et al.* // *An efficient diode-pumped YAG : Nd laser with 451W of CW IR and 182W of pulsed green output.* UCRL-JC-129704. Preprint LLNL. 1998.
91. *Chang J. J., Dragon E. P., Bass I. L.* // *Techn. Dig. «CLEO 98», Washington, D.C., USA, 1998.* P. CPD2-2.
92. [www. leelaser.com](http://www.leelaser.com)
93. [www. thales-laser.com](http://www.thales-laser.com)
94. <http://www.st.northrogrumman.com/ceolaser/product/>
95. *Brackmann U.* *Lambdachrome. Laser Dyes.* — *Lambda Physik, 1996.*
96. *High-power dye lasers/Ed. Duarte F. J.* // *Spinger Series in Optical Sciences.* V. 65. — *Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1991.*
97. *Erbert G., Bass I., Hackel R. et al.* // *J. Techn. Dig. «CLEO-91».* Washington, D.C., USA, 1991. — P. 390.
98. *Wadsworth W J., Coutts D. W., Webb C. E.* // *Applied Optics.* 1999. V. 38. P. 6904.
99. *Scheibner K., Haynam C., Worden E. et al.* *Laser Isotope Purification of Lead for Use in Semiconductor Chip Interconnects.* UCRL-JC-122657. Preprint LLNL. 1996.

100. Бохан П. А. // Докл. 4-й Всерос. (международной) конф. «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», Звенигород. — М.: ЦНИИАтоминформ, 1999. — С. 115.
101. Хоросанов Г. Л., Иванов А. П., Блохин А. И. и др. // Докл. 4-й Всерос. (международной) конф. «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», Звенигород. — М.: ЦНИИАтоминформ, 1999. — С. 262.
102. Яковленко С. И. Лазерное разделение изотопов // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. XI-4. Газовые и плазменные лазеры / Под ред. В. Е. Фортова. — 2005. — С. 803.
103. Григорьев И. С., Гельман Э. Б., Семерок А. Ф. и др. // Докл. 5-й Всерос. (международной) конф. «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», Звенигород. — М.: ЦНИИАтоминформ, 2000. — С. 92.
104. Дьячков А. Б., Ковалевич С. К., Песня А. В. и др. // Докл. 5-й Всерос. (международной) конф. «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», Звенигород. — М.: ЦНИИАтоминформ, 2000. — С. 120.
105. Compte M., De Lamare J., Petit A. et al. // Proc. of SPIE Intern. Soc. Opt. Eng. 1993. V. 1859. P. 79.
106. Григорьев И. С. Разделение изотопов с помощью света. Препринт ИАЭ № 6246/12. 2002. 66 с.
107. Bruesselbach H., Sumida D. S., Mangir M. // Techn. Dig. «CLEO-97», Washington, D.C., USA, 1997. CPD34-2.
108. Кострица С. А., Мишин В. А. // Квантовая электроника. 1995. Т. 22. С. 542.
109. Держиев В. И., Кузнецов В. А., Михальцов Л. А. и др. // Квантовая электроника. 1996. Т. 23. С. 771.
110. Держиев В. И., Дякин В. М., Ильяев Р. И. и др. // Квантовая электроника. 2003. Т. 33. С. 553.
111. Григорьев И. С., Дьячков А. Б., Лабозин В. П. и др. // Докл. 7-й Всерос. (международной) конф. «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», Звенигород. — М.: ЦНИИАтоминформ, 2002. — С. 188.
112. Дьячков А. Б., Ковалевич С. К., Песня А. В., Цветков Г. Щ. // Докл. 5-й Всерос. (международной) конф. «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», Звенигород. — М.: ЦНИИАтоминформ, 2000. — С. 120.
113. Бохан П. А., Закревский Дм. Э., Ким В. А., Кочубей С. А., Фатеев Н. В. // Приборы и техника эксперимента. 2008. № 4. С. 103.
114. Bernhard A. F., Rasmussen R. // Appl. Phys. B. 1981. V. 26. P. 141.
115. Hansch T. W. // Applied Optics. 1972. V. 11. P. 895.
116. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. — М.: Мир, 1981.
117. Мессе Г., Бархон Е. Электронные и ионные столкновения. — М.: Иностран. лит., 1958.
118. Гершбах Д. Рассеяние молекулярных пучков, сопровождающееся реакцией // Исследования с молекулярными пучками. — М.: Мир, 1969. — С. 346.
119. Bauer E., Fischer F. R., Gilmore F. R. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 4173.
120. Gislason E. A., Sachs J. G. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 2678.
121. Зембеков А. А., Никитин Е. Е., Хавеман У. и др. // Химия плазмы / Под ред. Смирнова Б. М. — Вып. 6. — М.: Атомиздат, 1979. — С. 3.

122. *Laurent T., Naik P. D., Volpp H.-R. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 236. P. 343.
123. *Huang X., Zhao J., Xing G. et al.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 1338.
124. *Liu D. K., Lin K. C.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 4244.
125. *Motzkus M., Pichler G., Kompa K. L. et al.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 9057.
126. *Fan L. H., Chen J. J., Lin Y. Y., Luh W. T.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 1300.
127. *Бохан П. А., Закревский Д. Э., Фатеев Н. В.* // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 75. С. 202.
128. *Breckenridge W. H., Wang J. H.* // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 137. P. 195.
129. *Liu D. K., Lin K. C.* // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 304. P. 336.
130. *Nedeles O., Giroud M.* // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 165. P. 329.
131. *Bras N., Butaux J., Jeannet J. C., Perrin D.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 85(1). P. 280.
132. *Breckenridge W. H., Renlund A. M.* // J. Phys. Chemistry. 1979. V. 83. P. 1145.
133. *Breckenridge W. H., Wang J. H.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 87(5). P. 2630.
134. *Breckenridge W. H., Broadbent T. W., Moore D. S.* // J. Phys. Chemistry. 1975. V. 79. P. 1233.
135. *Yamamoto S., Nishimura N.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1982. V. 55. P. 1395.
136. *Umemoto H., Tsunashima S., Ikeda H. et al.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 101(6). P. 4803.
137. *Umemoto H., Matsumoto K.* // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 236. P. 408.
138. *Breckenridge W. H., Renlund A. M.* // J. Phys. Chemistry. 1978. V. 82. P. 1474; 1979. V. 83. P. 303.
139. *Gzajkowski M., Walentynowich E., Krause L.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1983. V. 29. P. 113.
140. *Umemoto H., Ohsako N.* // Chemical Physics. 1997. V. 221. P. 209.
141. *Breckenridge W. H., Umemoto H.* // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 476.
142. *Kuwahara K., Ikeda H., Umemoto H. et al.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 99(4). P. 2715.
143. *Garay M., Orea J. M., Urena A. G.* // Chem. Physics. 1996. V. 207. P. 451.
144. *Husain D., Geng J., Castanon F. et al.* // J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2000. V. 133. P. 1.
145. *Mitchel S. A., Hacked P. A., Rayner D. M.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 6853.
146. *Fang W.* // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 260. P. 565.
147. *Chen K., Sung C. S., Chang J. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 240. P. 17.
148. *Кондратьев В. Н.* Константы скорости газозафазных реакций. — М.: Наука, 1970.
149. *Sato K., Ishida N., Kurakata T. et al.* // Chem. Physics. 1998. V. 237. P. 195.
150. *Husain D., Ioannou A. X., Kabir M.* // J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 1997. V. 110. P. 213.
151. *Вязовецкий Ю. В., Сенченков А. П.* // ЖТФ. 1987. Т. 57. С. 1643.

152. *Бохан П. А., Закревский Дм. Э., Ким В. А., Фатеев Н. В.* // Химическая физика. 2005. Т. 24. С. 21.
153. *Фатеев Н. В.* // Оптика и спектроскопия. 2005. Т. 98. С. 869.
154. *Byron F. W., Dermott M. N., Novick R. et al.* // Phys. Rev. 1963. V. 134. P. A47.
155. *Theodosiou C. E.* // Phys. Rev. A. 1984. V. 30. P. 2881.
156. *Бохан П. А., Закревский Дм. Э., Ким В. А., Фатеев Н. В., Юдин Н. А.* // Химическая физика. 2007. Т. 26. С. 15.
157. *Khorasanov G. L., Ivanov A. P., Blokhin A. I.* // Nuclear Engineering and Design. 2006. V. 236. P. 1606.
158. *Корлис Ч., Бозман У.* Вероятности переходов и силы осцилляторов 70 элементов. — М.: Мир, 1968. — С. 562.
159. *Husain D., Littler G. F.* // J. Chem. Soc. Farad. Trans. II. 1972. V. 69. P. 842.
160. *Husain D., Littler G. F.* // Chem. Phys. Lett. 1972. V. 16. P. 145.
161. *Гурвич Л. В., Карачевцев Г. В., Кондратьев В. Н. и др.* Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. — М.: Наука, 1974. — С. 358.
162. *Husain D., Littler G. F., I.* // J. Chem. Kinetics. 1974. V. 6. P. 61.
163. *Gallagher T. F., Ruff G. A., Safinua K. A.* // Phys. Rev. A. 1980. V. 22. P. 843.
164. *Бохан П. А., Закревский Д. Э., Фатеев Н. В.* // ЖЭТФ. 2004. Т. 125. С. 30.
165. *Boffard J. B., Stewart M. D., Lin C. C.* // Phys. Rev. A. 2002. T. 65. C. 062701.
166. Ридберговские состояния атомов и молекул/Под ред. Стеббингса Р., Даннинга Ф. — М.: Мир, 1985.
167. *Мазинг М. А., Серапинас П. Д.* // ЖЭТФ. 1971. Т. 2. С. 541.
168. *Thompson D. C., Weinberger E., Xu G. X. et al.* // Phys. Rev. A. 1987. V. 35. P. 690.
169. *Thompson D. C., Kammermayer E., Stoicheff B. P. et al.* // Phys. Rev. A. 1987. V. 36. P. 2134.
170. *Kachru R., Mossberg T. W., Hartmann S. R.* // Phys. Rev. A. 1980. V. 21. P. 1124.
171. *Gallagher T. F., Olson R. E., Cooke W. E. et al.* // Phys. Rev. A. 1977. V. 16. P. 441.
172. *Klucharev A. N., Lazarenko A. V., Vujnovic V.* // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1980. V. 13. P. 1143.
173. *Boulmer J., Baran G., Devos F. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 44. P. 1122.
174. *Смирнов Б. М.* Введение в физику плазмы. — М.: Наука, 1982.
175. *Бродский А. И.* Химия изотопов. — М.: Изд-во АН СССР, 1957.
176. *Kuga Y., Takeuchi K.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. P. 4591.
177. *Bertino M. F., Toennies J. P.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 9186.
178. *Ogg R. A.* // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. P. 613.
179. *Viggiano A. A., Morris R. A.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 2748.
180. *Kim H. J., Park Y. D., Lee W. M.* // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2000. V. 20. P. 259.

181. *Anderson S. M., Klein F. S., Kaufman F.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 1648.
182. *Barthez J. M., Filikov A. V., Frederriksen L. B. et al.* // Can. J. Chem. 1998. V. 76. P. 726.
183. *Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. — М.: Наука, 1975.
184. Физическая химия быстрых реакций/Под ред. Заслонко И. С. — М.: Мир, 1976.
185. *Sommar J., Hallquist M., Ljungstrom E.* // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 257. P. 434.
186. *Szilagai I., Dobe S., Beses T.* // React. Kinet. Catal. Lett. 2000. V. 70. P. 319.
187. *Fleurat-Lessard P., Rayes J. C., Bergeat A. et al.* // Chem. Phys. 2002. V. 279. P. 87.
188. *Hack W., Jordan R.* // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 306. P. 111.
189. *Вязовецкий Ю. В.* // Изотопы: свойства, получение, применение/Под ред. В. Ю. Баранова. — М.: ИзДАТ, 2000. — С. 373.
190. *Молин Ю. Н., Панфилов В. Н., Петров А. К.* Инфракрасная фотохимия. — Новосибирск: Наука, 1985.
191. *Ключарев А. Н., Янсон М. Л.* Элементарные процессы в плазме щелочных металлов. — М.: Энергоатомиздат, 1988. — 222 с.
192. *Campbell P., Billowes J., Grant I. S.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1997. V. 30. P. 2351.
193. *Ханин Я. И.* Квантовая радиофизика. Т. 2: Динамика квантовых генераторов. — М.: Сов. радио, 1975.
194. *Летохов В. С., Чеботаев В. П.* Нелинейная лазерная спектроскопия сверхвысокого разрешения. — М.: Наука, 1990.
195. *Osborn K. R., McDonald C. C., Gunning H. E.* // J. Chem. Phys. 1957. V. 26, № 1. P. 124.
196. *Pertel R., Gunning H. E. J.* // J. Chem. Phys. 1957. V. 26, № 2. P. 129.
197. *Pertel R., Gunning H. E.* // Can. J. Chem. 1959. V. 37, № 1. P. 35.
198. *Gunning H. E.* // Can. J. Chem. 1958. V. 36, № 1. P. 89.
199. *McDonald C. C., McDowell J. R., Gunning H. E.* // Can. J. Chem. 1959. V. 37, № 5. P. 930.
200. *McDowell J. R., McDonald C. C., Gunning H. E.* // Can. J. Chem. 1959. V. 37, № 8. P. 1432.
201. *Gunning H. E.* // Can. J. Chem. 1963. V. 60. P. 197.
202. *Gunning H. E., Strausz O. P.* // Advances in Photochemistry. 1963. V. 1. P. 209.
203. *Hann H. T.* Mercury Separation for Power Reactors. HW-54812. 1958.
204. *Voiland E. J.* Separation of Mercury Isotopes by Selective Photoexcitation. HW-59329. 1959.
205. *Ewing R. E.* Photochemical Separation of Mercury Isotope. HW-63177. 1959.
206. *Rohrman C. A.* Estimated Costs for the Production of Pure Mercury-204. HW-71793. 1961.
207. *Cooper D. B., Otto N. P.* // Can. J. Chem. 1959. V. 37, № 1. P. 35.

208. *Morand J. P., Wacogne M., Poth E.* // *Energie Nucleaire*. 1968. V. 10, № 6. P. 362.
209. *Müller G. et al.* // *J. of Photochemistry*. 1980. V. 13, № 2. P. 109.
210. *Müller G. et al.* // *Isotopenpraxis*. 1981. V. 17, № 5. P. 200.
211. *Grossman M., Maya J.* // 13th Intern. Quantum Electronics Conf., Anaheim, California, June 18–21, 1984.
212. *Вязовецкий Ю. В., Сенченков А. П.* // *ЖТФ*. 1998. Т. 68, № 1. С. 67.
213. *Вязовецкий Ю. В.* Получение ртути фотохимическим методом // *Изотопы: свойства, получение, применение: В 2 т./Под ред. В. Ю. Баранова.* — М.: Физматлит, 2005. — С. 487.
214. *Вязовецкий Ю. В.* // *ЖТФ*. 2006. Т. 76, № 7. С. 48.
215. *Василенко Л. С., Чеботаев В. П., Шишаев А. В.* // *Письма в ЖЭТФ*. 1976. V. 12. P. 161.
216. *Аллен Л., Эвели Дж.* Оптический резонанс и двухуровневые атомы. — М.: Мир, 1978.
217. *Salomon E. B.* // *Spectrochimica Acta*. 1990. V. 45B, № 1/2. P. 37.
218. *Физические величины: Справочник/Под ред. Григорьева И. С. и Мейлихова Е. З.* — М.: Энергоиздат, 1991.
219. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика. — М.: Наука, 1974.
220. *Собельман И. И.* Введение в теорию атомных спектров. — М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1963.
221. *Бабичев А. П., Григорьев И. С., Гргорьев А. И. и др.* // *Квантовая электроника*. 2005. Т. 35. С. 879.
222. *Бохан П. А., Закревский Дм. Э., Ким В. А., Фатеев Н. В.* // *Оптика и спектроскопия*. 2008. Т. 104. С. 598.
223. *Hermann G., Latnitschka G., Spengler D.* // *Z. Phys. D*. 1993. V. 28. P. 127.
224. *Иванов Л. Н., Летохов В. С.* // *Квантовая электроника*. 1975. Т. 2. С. 585.
225. *Ткачев А. Н., Яковленко С. И.* // *Квантовая электроника*. 2003. Т. 33. С. 581.
226. *Держиев В. И., Дякин В. М., Илькаев Р. И. и др.* // *Квантовая электроника*. 2002. Т. 32. С. 619.
227. *Борисов С. К., Кузьмина М. А., Мишин В. А.* // *Квантовая электроника*. 1998. Т. 25. С. 177.
228. *Андреев О. И., Держиев В. И., Дякин В. М. и др.* // *Квантовая электроника*. 2006. Т. 36. С. 1.
229. *Плеханов В. Г.* Изотопическая инженерия // *УФН*. 2000. Т. 170, № 11. С. 1245–1252.
230. *Летохов В. С.* Оптические методы разделения изотопов // *Изотопы: свойства, получение, применение/Под ред. В. Ю. Баранова.* — М.: Физматлит, 2005. — С. 357.
231. *Ziegler J. F., Curtis H. W., Muhlfield H. P. et al.* // *IBM J. Res. Develop.* 1996. V. 40. P. 3.
232. *Spectrum Sciences. News and Notes Quarterly*. 1998. V. 1. P. 1.
233. *Scheibner K., Haynam C., Worden E., Esser B.* // *Proceedings of the 46th Conference Electronic Components and Technology*. Orlando, FL, USA, May 28–31, 1996. P. 1074–1077.
234. *Tu K. N., Gusak A. M., Li M.* // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. P. 1335.

235. *Zrodnikov A. V., Poplavsky V. M., Kagramanyan V. S. et al.* Closed Fuel Cycle with Fast Reactors as a Basis for Sustainable Development of Russia // Intern. Workshop on «Fast reactors and liquid metals in power industry of the 21st century» // IPPE, Obninsk, Russia, Oct. 10–11, 2007. Paper 1-1.
236. *Orlov V. V., Filin A. I., Tsikunov V. S. et al.* Tasks and Requirements for BREST-OD-300 Pilot and Demonstration Reactor Design // Proc. of the Conf. «Heavy Liquid Metal Coolants in Nuclear Technology». Obninsk: SSC RF IPPE, 1999. V. 2. P. 411–418.
237. *Khorasanov G. L., Ivanov A. P., Blokhin A. I.* Reduction of the Induced Radioactivity in an ADS Target by Changing the Target Material Isotope Composition // Nucl. Engineering and Design. 2006. V. 236, Nos. 14–16. P. 1606–1611.
238. *Khorasanov G. L., Ivanov A. P., Blokhin A. I.* Neutronic and Physical Characteristics of the ADS Target and Subcritical Core with a Lead-208 Coolant // Proc. of the 14th Intern. Conf. on Nuclear Engineering «ICONE 14», Miami, USA, July 17–20, 2006. Paper # ICONE 89153.
239. *Khorasanov G. L., Ivanov A. P., Blokhin A. I.* Neutronic and Physical Characteristics of an Accelerator-Driven System with a Coolant from the Lead Isotope ^{208}Pb // Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation: Ninth Information Exchange Meeting, Nimes, France, Sept. 25–29, 2006. Published by the OECD Nuclear Energy Agency (NEA). 2007. No. 6282. P. 499–507.
240. *Khorasanov G. L., Korobeynikov V. V., Ivanov A. P., Blokhin A. I.* Reducing the Uranium-Plutonium Loading of a Fast Reactor due to the Use of a Low Neutron Capturing Core Coolant Consisted of Enriched Lead-208 // Proc. of the 16th Intern. Conf. on Nuclear Engineering «ICONE-16», Orlando, Florida, USA, May 11–15, 2008. Paper #ICONE 16-48382. 2008.
241. *Grigoriev O. G., Toshinsky G. I., Leguenko S. K.* Demands for Commercial Usage of SVBR-75 Reactor Installation for Solving Different Tasks // Proc. of the Conf. «Heavy Liquid Metal Coolants in Nuclear Technology», Obninsk, 1999. SSC RF IPPE. V. 2. P. 514–520.
242. *Bortnyansky A. L., Demidov V. L., Motovilov S. A. et al.* Experimental Laser Complex for Lead Isotope Separation by Means Selective Photochemical Reactions // Proc. of the Xth Intern. Conf. «Physical and Chemical Phenomena in Selection of Atoms and Molecules», Zvenigorod, Oct. 3–7, 2005.
243. *Шлимак И. С.* // ФТТ. 1999. Т. 41, № 5. С. 794.
244. *Калитиевский А. К., Годисов О. Н., Сафронов А. Ю.* // Докл. 10-й Всерос. (международной) науч. конф. «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул». — М.: ЦНИИатоминформ, 2005. — С. 208.
245. *Дианов Е. М.* // Вестник РАН. 2001. Т. 71, № 11. С. 1030; 195.
246. *Asen-Palmer M., Bartkowski K., Gmelin E. et al.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 9431.
247. *Такуи К., Итох К. М., Ока К. et al.* // J. Appl. Phys. 1999. V. 38. P. 1493.
248. *Девяткин Г. Г., Гусев А. В., Хохлов А. Ф. и др.* // Докл. РАН. 2001. Т. 376, № 1. С. 62.
249. *Kane B. F.* // Nature. 1998. V. 393. P. 133.
250. *Ruf T. et al.* // Sol. Stat. Commun. 2000. V. 115. P. 234.

251. *Бабушкина Н. А., Баранов В. Ю., Гапонов Ю. В. и др.* // Докл. 7-й Всерос. (международной) науч. конф. «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул». — М.: ЦНИИАтоминформ, 2002. — С. 65.
252. *Tarbeyev Yu. V., Kaliteyevsky A. K., Sergeyev V. I. et al.* Scientific, engineering and metrological problems in producing ^{28}Si and growing single crystals // *Metrologia*. 1994. V. 31.
253. *Калитиевский А. К., Годисов О. Н., Сафронов А. Ю.* // Докл. 10-й Всерос. (международной) науч. конф. «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул». — М.: ЦНИИАтоминформ, 2005. — С. 208.
254. *Muzafarova M. V., Lysin I. V., Mokhov E. N., Baranov P. G., Ber B. Y., Ionov A. N., Kopev P. S., Kaliteevskii M. A., Godisov O. N., Kaliteevskii A. K.* Probing of the wave function of shallow donors and acceptors by EPR in SiC crystals with changed isotopic composition // Proc. of the 5th European Conf. on Silicon Carbide and Materials, Bologna, Italy, August 31 — September 1, 2004.
255. *Годисов О. Н., Калитиевский А. К., Сафронов А. Ю., Копьев В. И., Аруев П. Н., Бер Б. Я., Давыдов В. Ю., Забродская Н. В., Забродский В. В., Калитеевский М. А., Копьев П. С., Коварский А. П., Суханов В. Л., Pohl H.-J.* Получение изотопно-чистых слоев кремния ^{28}Si методом газовой эпитаксии // *Физика и техника полупроводников*. 2002.
256. *Годисов О. Н., Калитиевский А. К., Сафронов А. Ю., Королев В. И., Бер Б. Я., Давыдов В. Ю., Денисов Д. В., Калитеевский М. А., Копьев П. С., Коварский А. П., Устинов В. М., Pohl H.-J.* Получение изотопно-чистых слоев кремния методом молекулярно-пучковой эпитаксии // *Физика и техника полупроводников*. 2002.
257. *Шпилов Ю. Д., Беспалов А. В.* // Докл. 6-й Всерос. (международной) науч. конф. «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул». — М.: ЦНИИАтоминформ, 2001. — С. 58.
258. *Калитиевский А. К., Годисов О. Н., Лисейкин В. П. и др.* // Докл. 6-й Всерос. (международной) науч. конф. «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул». — М.: ЦНИИАтоминформ, 2001. — С. 90.
259. *Калитиевский А. К., Годисов О. Н., Сафронов А. Ю.* // Докл. 10-й Всерос. (международной) науч. конф. «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул». — М.: ЦНИИАтоминформ, 2005. — С. 208.
260. *Андреев Б. М., Сахарновский Ю. А.* // *Изотопы: свойства, получение, применение* / Под ред. В. Ю. Баранова. — М.: ИздАТ, 2000. — С. 167.
261. *Чабак А. Ф., Полевой А. С.* // *Изотопы: свойства, получение, применение* / Под ред. В. Ю. Баранова. — М.: ИздАТ, 2000. — С. 496.



**Прохоров Александр Михайлович
(1916–2002)**

Лауреат Нобелевской премии, академик РАН



Бохан Петр Артемович

Заведующий отделом квантовой электроники Института физики полупроводников Сибирского отделения РАН, доктор физико-математических наук. Автор более 120 статей и двух монографий



Бучанов Владимир Васильевич

Ведущий научный сотрудник Института химической физики им. Н. Н. Семенова, кандидат физико-математических наук. Автор более 50 статей и пяти монографий



Закревский Дмитрий Эдуардович
Заведующий лабораторией Института физики полупроводников Сибирского отделения РАН, кандидат физико-математических наук. Автор более 50 статей и монографии



Казарян Мишик Айразатович
Ведущий научный сотрудник Физического института им. П. Н. Лебедева, академик Национальной академии Армении, автор более 300 научных трудов и восьми монографий. Лауреат Государственной премии СССР



Фатеев Николай Васильевич
Старший научный сотрудник Института физики полупроводников СО РАН, кандидат физико-математических наук. Автор более 70 статей и монографии