

激光分离同位素的进展

徐积仁

(中国科学院物理研究所)

一、引言

在发现同位素和原子及分子光谱具有同位素效应后不久,就有人试图用光化学方法分离氯同位素^[1]。但只有激光器发明后,才实际上提供了用光分离同位素的远景。1967年 A. L. Schaw Low 等人用红宝石激光辐照 Br₂ 的试验是最初的分离尝试^[2],1970年 S. W. Mayer 等人用红外光化学的方法引发 CH₃OH 与 Br₂ 的反应,取得可观测的 CH₃OH 与 CD₃OD 的分离^[3]。此后,在激光分离同位素方向上已取得大量进展,近年来已有若干评述性文章^[4-6]。近两年,我国采用红外多光子法分离 B、S 等同位素也取得实验结果,中国科学院物理研究所与盐湖研究所合作并已取得宏观可称量的 B 同位素^[9]。

激光分离同位素的进展是基于激光器的发展和高分辨率同位素原子及分子光谱学的发展。目前激光器从 0.25 微米至 30 微米的波段已能连续调频,其频宽 ≤ 0.005 厘米⁻¹,为广泛开展原子及分子同位素移位光谱和同位素实际分离创造了条件。为了使激光法能有效地分离同位素,其必需了解的条件是:

(1) 为了获得良好的分离条件,应首先选择相应的具有合适同位素移位光谱的原子或分子。通常,原子光谱的同位素移位,是由于原子的不同的同位素核质量不相同,或核空间体积、形状或自旋不一样等因素引起电子与核间相互作用的微弱差异而产生的。特别对重同位素,

光谱的同位素移位常表现为超精细结构。在电子光谱区域内,同位素移位约相当 10^{-5} — 10^{-8} 的跃迁能量值。在红外波段,分子的振动光谱直接与构成分子的原子核的约化质量有关,其典型的同位素移位值约在 10^{-2} — 10^{-4} 之间。

(2) 确保在激光辐照过程中,激光只对某一确定同位素组分的原子或分子相互作用形成选择性激发,这种激发通常是共振相互作用或近共振相互作用过程。

(3) 选择适当的物理或化学过程,以区分开受激光选择性激发的某一组分的同位素原子或分子与未受激发的原子或分子,最终造成不同组分同位素的空间分离,形成稳定的同位素比例改变或浓缩。

(4) 选择性激发能够高效率地使分离不可逆地进行下去,这还需了解原子或分子光谱能级结构的动态参数,和过程中的能量转移及通道,包括吸收、激发或离化截面,能级寿命、原子或分子内能量转移过程和机率,以及原子间或分子间由于碰撞等相互作用形成的能量转移过程或机率,或电荷的转移、复合等物理动力学及化学动力学过程。

激光分离同位素的迅速发展反映了它的应用前景和经济价值。激光法的广泛适应性,原则可用于周期表的任一元素。它是高效率的分离方法,因为它是以光子数目计算的。以铀为例,用气体扩散法分离一个 U²³⁵ 原子,约需 5 兆电子伏能量,离心法约 450 千电子伏,激光法只需 10 电子伏,若考虑激光器的实际效率,消耗几千电子伏的能量是可能的,则能耗可节约 90%

以上。据美国能源部估计到2000年仅激光分离铀一项,可能节约1千亿以上的美分^[6]。此外,对铀矿物的利用率也有显著提高,从天然铀矿占0.75%的 U^{235} 提高至核电站用3%浓度的燃料,气体扩散法只能提取58%的 U^{235} ,而激光法可望提出全部 U^{235} 。又如用激光法分离氦,可比传统从液氢蒸馏法节约能量2个量级^[10]。其他一些稀有同位素的价格,都可望大幅度下降,使同位素的使用更为普遍化。

激光分离同位素的实际方法,依赖具体分离对象,存在以原子或以分子为主的两类并行体系。各种不同的方法都处于深入发展阶段,认真分析最有前景的方法,仍然是要加注意的问题。

实际计算同位素的分离效果时,常引用浓缩因子 β ,表示在同位素混合物中,同位素分离前后的丰度比。即

$$\beta = \frac{(N_A/N_B)_{\text{浓缩后混合物}}}{(N_A/N_B)_{\text{浓缩前混合物}}}$$

同位素比 N_A/N_B 用克分子分数 X 表示; $N_A/N_B = X_A/(1 - X_A)$ 。通常方法一级浓缩系数往往很低,气体扩散法生产 U^{235} 的一级浓缩系数1.004。因此,要得到一定浓缩的产品,往往要几千级浓缩。而激光法可达很高,对 S^{34} 、 C^{13} 、 N^{15} 的一级浓缩因子 β 已达 10^3 — 10^4 。下面就一些具体进展作介绍。

二、原子选择性光离化

原子的选择性光离化可通过不同的途径实现,最简单的是双阶光离化。即先用一个激光频率,有选择地激发一种同位素原子至某一中间能级,再利用非选择性激发,使处于激发态的原子达到离化。双阶光离化已用于分离原子蒸气同位素。其激发离化的过程由图1(a)表示,在图1的(b),(c),(d)还给出相应的多阶共振吸收离化的过程。在双阶离化时,激光频率与离化能的关系满足: $\hbar\omega_2 < E_i < (\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2)$,其激发速率 $W_B \gg 1/\tau_1$, Q ,其中 τ_1 是能态2的寿命 $\tau_1 = 1/A_{21}$, Q 是同位素原子间的

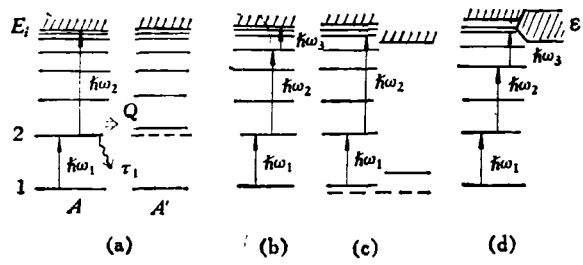


图 1

- (a) 双阶选择性光离化
- (b) 三阶选择性光离化
- (c) 双阶选择性预离化
- (d) 多阶高 n 态 Rydberg 原子自离化

能量交换速率。为了使全部激发态的原子离化,要求泵源的离化辐射功率与共振激发功率之比 $\geq 2(\sigma_B/\sigma_u)$ (假定 $\hbar\omega_1 \approx \hbar\omega_2$), σ_B 、 σ_u 分别为原子的吸收及离化截面。在可见光波段,允许跃迁的 $\sigma_B \approx 10^{-11}$ — 10^{-13} 厘米⁻²,光离化截面 $\sigma_u \approx 10^{-17}$ — 10^{-19} 厘米⁻²,则两个泵源的功率比 $\approx 10^5$ — 10^7 ,有本质的不同。原因在于第一个是共振的,第二个是非共振的吸收。为了增加 σ_u 和减少离化功率,发展成三阶、四阶、多阶光离化,利用原子的自离化态将可能增加原子离化截面。

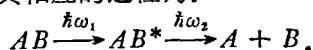
近年来利用高 n 值的 Rydberg 态,已成功用于铀金属元素^[11]及铀的离化^[12]。这些高 n 态的特点是有类氢的光谱结构,能态寿命近似 $n^{4.5}$ 延长,有大的极化及 Stark 位移,低的束缚能($[2n^2]^{-1}$ 原子单位)和大的轨道半径($\sim n^2$ 原子单位),其光谱项值 $W_n = -[2(n^*)^2]^{-1}$,随着主量子数的增长,其隧道自离化场近似 $[16n^4]^{-1}$ 原子单位改变,对 $n = 30$,自离化场的电压 ~ 360 伏/厘米,离化产额 ~ 1 。亦可用大功率 CO_2 激光饱和和离化价,或负电性气体分子碰撞离化等。利用多阶自离化过程和高 Rydberg 态,已实现使离化截面增加4—5个量级^[11]。虽然如此,对很多难熔金属获得高浓度的原子蒸气也还有不少技术困难。为了克服激发态原子与非激发原子的碰撞交换(这种交换截面也可能达 10^{-13} — 10^{-14} 厘米²),在装置方面常采用原子束的技术。

原子的双阶光离化及多阶光离化的方法,

已成功地实现了 Li⁶、Ca⁴⁰、Rb⁸⁵、U²³⁵，以及稀土元素 Nd、Sm、Gd、Dy、Er 等的同位素分离。

三、分子选择性光分解

分子的选择性多阶光分解是与原子的多阶光电离相类似，第一步用激光选择性激发一种同位素分子于振动激发态或电子激发态，然后，在激发态弛豫衰减，或同位素分子间的碰撞损失激发态的选择性之前，再进行第二步的非选择性激发以至分子分解。其激发分解过程由图 2 表示。其相应的过程为：



为了使热激发的非选择性激发影响可忽略，要求 $\hbar\omega_1 \gg KT$ 。为了避免基态分子的直接光分解， $\hbar\omega_2 < E_{\text{分解}} < (\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2)$ 。其次，因为连续谱很宽，其长波长边的特征宽度 $\Delta\omega_{\text{谱}}$ ，满足

$$\hbar\omega_1 > \hbar\Delta\omega_{\text{谱}}.$$

此外，考虑到单色辐射是从振动基态的转动能级上激发的，在转动能级间建立 Boltzmann 分布依赖于一定的转动弛豫，要能避免“窄喉”效应，脉冲时间 $\tau_{\text{脉}} \gg \tau_{\text{转动}}$ ，利用双阶光分解氮分子已获得氮同位素的分离^[13]。相应的实验也用于 BCl₃ 及 HCl。

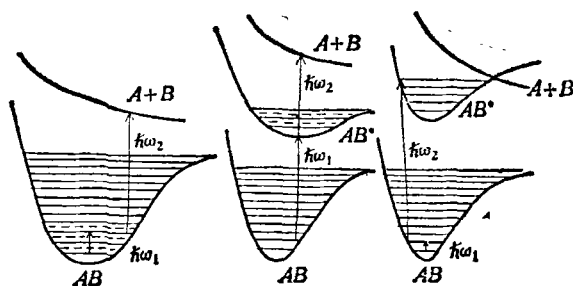
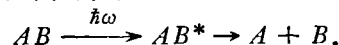


图 2 分子选择性光分解

四、分子选择性单阶预离解

在分子的某些特定能级条件下，可能实现分子选择性的单阶预离解，即利用束缚激发态与排斥离解态的位能曲线交迭。这时，可利用单一的可见或紫外光子来实现分子的分解^[14]，

其对激发分子的主要要求是有可分辨的同位素移位。分子通过解离分成碎片，从而从最初的混合物中分离开；即



其分解态的寿命要足够长，使有限寿命的展宽不至于交迭了两个同位素的光谱；即 $\Delta\omega_{\text{同位素}} \gg 1/\tau$ ， τ^{-1} 代表全部分解过程的速度和。一般要求 $\tau > 10^{-10}$ 秒。同时无辐射分解过程又小于辐射衰减过程 (10^{-5} — 10^{-8} 秒)。分解的量子产额 $\gamma_{\text{分解}}$ 可满足 $0 < \gamma_{\text{分解}} = \tau K_{\text{分解}} \leq 1$ ，其中 $K_{\text{分解}}$ 为分解速率；能有效地进行浓缩某一种同位素。

相应的实验已在若干气体 H₂CO、H₂C₂O₂、Br₂、I₂，气体或固体 C₂H₂N₄ 完成同位素浓缩，从甲醛分子已得到 C¹³、C¹⁴、O¹⁷、O¹⁸ 的浓缩。

单分子异构化过程与光预解离的原理非常接近。但复杂分子的复杂振转结构，使同位素位移很难分辨。该法的主要点是要进行个别分子的光谱结构研究，并找出相应的条件，不如多阶光分解法具有普适性，但一旦建立了光预解离的条件，该法是简单而经济。

五、分子红外多光子分解

多原子分子在强红外共振辐射场作用下引起分子离解的现象，是一个十分引人注目的现象。当红外激光功率大于 $\sim 10^7$ 瓦/厘米²，分子产生多光子分解，伴随着分解碎片的可见荧光行为，证明分子的分解存在无碰撞分解，与碰撞引起分解。多光子无碰撞分解具有很好的同位素选择性，已成功地用于分离硼、硫等同位素，被评价为具有前途的激光分离同位素方法^[5,8,15]。

其典型的装置是用选频 TEACO₂ 激光器，输出 1—2 焦耳，脉宽 100 毫微秒，重复率 1—10 次/秒，聚焦至装有同位素化合物的吸收池，通过分解产物与化学清除剂之间的不可逆化学反应，以分开两种同位素分子。已经在 SF₆、BCl₃、SiF₄、CCl₄、CF₂Cl₂、CD₂Cl₂、OsO₄、H₂CO、CF₃I、SeF₆ 等分子中取得同位素浓缩，在 5000 个脉冲照射下，S³⁴F₆ 的浓度由原来混合物 S³²F₆ 的 4.2%

增长至 99% (在剩余气体中)。已经达到 $\beta \cong 3 \times 10^3$, 实现了高 β 的一级浓缩。

有关多原子分子在强红外共振辐射场作用下引起无碰撞分解的模型, 和同位素选择性分离作用的机理已在大量实验室进行了理论与实验的研究^[8,5,16,17]。唯象的模型和许多重要的结果已经获得。一般认为, 在多原子分子中, 在基电子态内分子的振动模式只有在几个低量子态 ($\nu = 0-4, 5, 6$) 保持分立的能级, 而在高量子态, 由于多自由度及非简谐振动的振转运动的非线性分裂及相互作用, 其能态密度是很大的, 以致进入准连续状态的吸收带, 最后到达完全连续的离解态。其能级由图 3 表示。只要激光功率克服了最初几个振动态的非简谐度, 就可进入无选择性的准连续带内, 激光的选择性作用, 就依赖最初几个低量子振动态保持, 而在以后的串接跃迁中继续下去。由于转动能级的补偿作用, 和功率引起的能级展宽, 已足够补偿最初几个能级的非简谐度。由交流 Stark 效应的功率展宽为

$$\Delta\nu \cong (\bar{\mu}/hc)E_L \cong (\bar{\mu}/hc)I_L^{1/2},$$

$\bar{\mu}$ 是平均跃迁偶极矩, I_L 是产生 $\Delta\nu$ 展宽所必需的激光强度, 当 $I_L = 10^9$ 瓦/厘米², $\Delta\nu \cong 4-5$ 厘米⁻¹。基于上述考虑, 为了保持较高的选择性, 发展了双频多光子分解法。即用一个低功率共振红外激光 ($\sim 10^5$ 瓦/厘米²), 保证有选择地激发同位素。另外, 用一个向红移的高功率红外激光起多光子分解作用, 已使分子分解速率几百倍地高于单频激发, 同时分离系数也有改善^[18]。双频法特别有利于重同位素分离。低

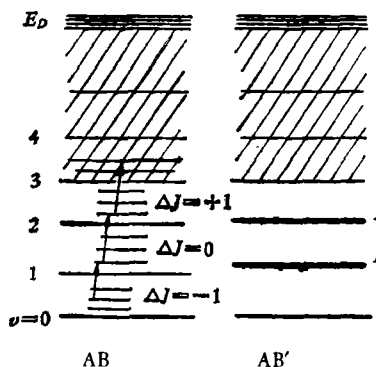


图 3 多原子分子三阶能级示意图

的共振激发功率有利于减少功率展宽。

红外多光子法分解分子具有广泛的适应性, 在泛频、合频、甚至在分子同位素光谱缺少线性位移的情况, 也观察到同位素分离效应。该法更适合浓缩小分量的同位素。但该法的总光子转换效率是较低的 ($\sim 7 \times 10^{-8}$), 最佳参数的研究仍待进行。此外, 发展远红外大功率激光器, 用多频混合共振激发可能是有前途的方案。

六、激光诱导光化学反应

所谓诱导光化学反应, 就是设想利用处于电子激发态的原子或分子的化学反应能力应大于基电子态的同一原子或分子的化学活性, 以分离同位素。选择适当的化学清除剂也是重要的。因为, 在开始必需考虑到清除剂与电子基态不起化学反应, 同时也不与器壁反应, 只与激发态的原子或分子反应。其次, 反应的生成物是稳定的, 即反应产物也不与基态的原子或分子反应, 至少反应速度低到可进行分开产物的程度。否则产物将是可逆的。可惜往往第一级化学产物是不稳定分子或自由基, 这就易于混杂了同位素反应进程, 降低了浓缩因子。两个成功的例子是, 用 0.2 瓦 Ar^+ 激光 5145 埃激发正碘分子和烯的化合物, 观察到正碘分子荧光随时间衰减, 用弱探测激光 5017 埃监视顺碘, 没有观察到荧光变化^[19]。此外, 用 605.3 毫微米激发 I^{37}Cl 与反式 $-\text{ClHC}=\text{CHCl}$ 发生异构化反应, 形成顺式 $-\text{ClHC}=\text{CHCl}$ 产生 Cl^{37} 的 10% 的浓缩^[5]。

比电子激发态进展更迅速的是利用红外激光产生分子振动态激发。振动态的寿命很长, 有足够的反应时间, 挑选清除剂也更灵活, 要求的辐射功率比较低, 在气相反应中可比红外多光子法选用更高的气压。但由于分子之间的能量转移, 可能会降低同位素的选择性。红外诱导光化学反应的实质是加强选定振动模式的活化。一般振动量子 $\hbar\omega$ 是 $\gg KT$, 当激光 $\hbar\omega_i$ 激发分子振动 a_i 态大于分子活化能 ε^* , 则 a_i 分子会

引发化学反应, 而 a_1 分子未受激发, 其能量低于活化能, 则不产生反应 (见图 4)。由于存在交叉弛豫 $a_i \rightarrow a_1$, 则这种反应会降低同位素选择性。因此, 选择性过程依赖于各种过程之间速率之比较。例如, 用 2.7 微米 90 瓦的 HF 激光器, 在 H_3COH 、 D_3COD 及 Br_2 的混合物中, 总气压为 39 托, 连续辐照 60 秒, 发生 H_3COH 与 Br_2 反应, 而 D_3COD 与 Br_2 不反应。在两者浓度相等的条件下辐照获得 95% D 与 5% H, 获得一级分离系数 19^[3]。用 CO_2 激光辐照 BCl_3 与 H_2S 反应, 用钛粉作催化剂在 BCl_3 与 H_2 的反应中均获得 B^{10} 的浓缩。

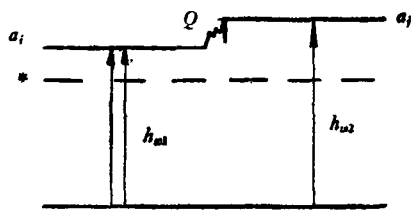


图 4 红外激光诱导光化学反应分离同位素示意图

当红外受激化学反应的活化能有几个 $h\nu$ 的数量级, 则同位素选择性效应必须考虑同位素分子之间的能量交换过程, 激光的作用相当反应剂的振动激发加热, 主要利用非平衡态振动激发热力学反应作用, 原则上不排斥用非激光方法加热分子振动态, 使分子振动态温度与分子平移温度不相一致, 在振动温度 \gg 平移温度的条件下, 分离效率也可以很高^[7]。

利用受激 Raman 散射 Stokes 过程的选择性激发, 也可能用一种激光器来控制同位素化学反应, Raman 过程的主要特点是适用于零偶极矩分子即同极型分子。然而, 利用多级受激 Raman 过程直接引起分子分解的现象尚未观察到。

七、分子振动激发的选择性异相分离

利用选择性振动激发, 在两种介质的界面上分离同位素, 有一定价值。因为, 它打开了一系列表面物理和表面化学的选择性相互作用问题。包括物理吸附及化学吸附, 催化问题, 气体

物理

溶解于液体内, 液体在固体内, 气体在多孔结构中的扩散, 固体及液体表面的蒸发, 气溶胶的弛豫, 离子交换吸附等等。这类问题只涉及分子单振动激发, 其能耗可以很小。与传统气体扩散法相结合, 可能提高单级分离系数^[20]。与离心法结合, 只要两种同位素分子振动温差 10%、有效分离将增加 10 倍^[21]。例如, 利用 30 瓦连续 CO_2 激光通过 30 厘米长, 160K 的不锈钢管激发 BCl_3 分子, 在管子输出端获得 B^{10} 的浓缩, $\beta=1.57$, 2 小时获得 2 毫克产量^[22]。此外, 用选择性蒸发, 低温固体中分子的选择性分解, 选择性激发的分子通过多孔结构过滤器, 都获得一定浓缩效果。

异相分离一般不再需要化学清除剂, 只要一个振动量子激发, 克服了分子振动激发的非谐性问题, 还可能不必考虑气体动力学碰撞及能连续工作。目前分离系数还不高, 实验及理论都待发展。

八、共振辐射压力

利用光压法分离同位素, 是基于原子或分子吸收光子能量的同时也得到动量, 其值为 $h\nu/c$, 例如钠原子从基态吸收一个光子得到速度增加约 2 厘米/秒。此后, 激发态原子以自发辐射的形式无规地、各向同性地发射光子回到基态, 经过多次动作, 从而平均地沿光线方向获得净力, 称为共振辐射压力, 沿光线方向取得加速度。利用共振辐射压力可使有共振吸收的原子产生沿光线方向的定向运动, 从而分开同位素。这是一种物理分离方法。用垂直于原子束的共振吸收激光束, 可使有吸收的同位素运动轨迹形成偏转。为了避免 Doppler 效应引起的不精确共振, 克服偏转过小, 可以采用一组沿原子束运动轨迹相垂直的激光束辐照, 这样偏转角可达很大^[23]。根据上述装置估计, 在完全散射入射辐射的条件下, 运动速度 $v_0 \sim 2 \times 10^4$ 厘米·秒⁻¹ 的钠原子, 在 1 千瓦小时光能照射时, 可获得 ~ 30 毫克同位素。无疑, 这种装置因为采用了环形激光束组而复杂化。用一束激光辐照

Ba 原子,已经得到每天约 1 毫克的产量^[24].

考虑到每次吸收一个光子形成加速度是很小的量,和自发散射形成的动量损耗,有人建议采用受激辐射. 让原子束通过共振吸收激光振荡器,如果采用频率调制激光束,则原子通过激光束每次获得 $2\frac{h\nu}{c}$ 的动量,而没有自发散射的动量损耗,同时光子可再次利用,光子利用效率大为提高. 用原子在共振驻波场中的散射,也有可能获得同位素有效分离^[25]. 光压法分离同位素,因为采用原子束技术,产量是一个待解决的问题.

九、结 束 语

激光分离同位素的迅速发展是与其应用价值及光与物质相互作用的研究分不开的. 其发展大大促进了原子及分子物理研究,促进了激光技术的发展. 同时,对受激化学反应及生物效应有相互渗透作用,当前若干方法已由基础研究转入中间扩大试验. 但是,要使激光分离同位素的方法能在生产上发挥实际作用,仍有大量工作待做,尤其对有前景的方案作出判断,仍需在激光器的研制、光与物质相互作用的深入了解方面作出努力.

参 考 文 献

- [1] H. Hartley, A. O. Ponder, E. J. Bowen, T. R. Meton, *Phil. Mag.*, **43**(1922), 430.
- [2] W. B. Tiffany, H. W. Moss, A. L. Schawlow, *Science*, **157**(1967), 40.
- [3] S. W. Mayer, M. A. Kwok, R. W. F. Gross, D. J. Spencer, *Appl. Phys. Letter*, **17**(1970), 516.
- [4] Н. В. Карлов, А. М. Прохоров, *Успехи Ф. Н.*, Том **118** Вы. 4 (1976), 483.
- [5] В. С. Летохов, С. Б. Мур, *Квант. Элект.*, Том **3**, № 2 (1976), 248.
- [6] R. J. Jensen, J. G. Marinuzzi, C. P. Robinson and S. D. Rockwood, *Laser Focus*, **12-5**(1976), 51.
- [7] Н. Г. Басов, Э. М. Беленов, В. А. Исаков, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, В. И. Романенко, *Успехи Ф. Н.*, Том **121**, Вы. 3 (1977), 427.
- [8] S. Kimel and Speiser, *Chemical Rev.*, **77-4**(1977), 437.
- [9] 第四次全国激光会议文摘,《激光》,5—6(1978), 14.
- [10] G. Maguer, *Opt. Comm.*, **20**(1977), 271.
- [11] G. I. Bekov, V. S. Letokhov and V. I. Mishin, *Opt. Comm.*, **23**(1977), 85.
- [12] R. W. Solarz, C. A. May, L. R. Carlson, E. F. Worden, S. A. Johuson, J. A. Paüsner and L. J. Radziemski Jr. *Phys. Rev.*, **A14**(1976), 1129.
- [13] Р. В. Амбарцумян, В. С. Летохов, Т. Н. Макаров, А. А. Пурецкий, *Письма В ЖЭТФ*, **20** (1974), 597.
- [14] Y. B. Band and K. F. Freed, *J. Chem. Phys.*, **63**(1975), 4479.
- [15] 徐积仁,《物理》, 5—6 (1976), 339.
- [16] M. J. Coggiola, P. A. Schrlz, Y. T. Hee and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, **38-1**(1977), 17.
- [17] P. Kolodner, C. Wintefeld and E. Yablonovitch, *Opt. Comm.*, **20-1**(1977), 119. A. S. Akhmanov, V. Yu Baranov, V. D. Pismenny V. N. Bagratashvili, Yu. R. Kolomisiky, V. S. Letokhov, E. A. Ryabov, *Opt. Comm.*, **23-3**(1977), 357.
- [18] В. М. Акулин, С. С. Алимбиев, Н. В. Карлов, Б. Г. Сартаков, *ЖЭТФ*, Том **74**, Вы. 2 (1978), 490.
- [19] А. А. Пурецкий, Н. П. Фурзиков, *КВАНТ. ЭЛЕКТ.*, **4-7** (1977), 1590.
- [20] В. С. Летохов, В. А. Семцишен, *ДАН, СССР*, **222** (1975), 1071.
- [21] Н. В. Карлов, А. М. Прохоров, *Успехи Ф. Н.*, СССР, Том **123**, Вы. 1 (1977), 57.
- [22] F. Winterberg, *Atomkenergie*, **30-1** (1977), 65.
- [23] К. С. Горелашвили, Н. В. Карлов, А. И. Овренков, А. Н. Орлов, Р. П. Петров, Ю. Н. Гергов, А. М. Прохоров, *ЖЭТФ*, Том **70**, Вы. 2 (1976), 531.
- [24] A. Ashkin, *Phys. Rev. Lett.*, **24**(1970), 156. U. S. Patent, 3.710.279 (1973).
- [25] A. F. Bernhardt, D. E. Duerre, J. R. Simpson, L. L. Wood, *Appl. Phys. Lett.*, **25**(1974), 617. *Opt. Comm.*, **16**(1976), 169.
- [26] А. П. Казаев, *Успехи Ф. Н.*, СССР, Том **124**, Вы. 1(1978), 113.