

ной рефракции в оптическом диапазоне длин волн. Используя Е-, В-, D-подход, мы обнаружили в материалах с отрицательной рефракцией ряд необычных особенностей, которые возникают при исследовании нелинейных оптических процессов, в частности, таких, как генерация гармоник, стимулированное комбинационное рассеяние и распространение коротких импульсов.

Поясним сказанное на примере генерации гармоник. Так как ЛНМ реализуются обычно в узкой области частот, то, если падающая волна оказывается в этой области частот, ее гармоники оказываются уже в области частот, где среда обладает положительной рефракцией. Это обстоятельство приводит к необычным соотношениям между направлениями распространения падающей волны и гармоник, которые при этом возникают. Оказывается, что гармоники, генерируемые падающим излучением в NRM, основную часть своей интенсивности несут в направлении, противоположном направлению распространения падающего пучка, а не в направлении "на просвет", которое типично для генерации гармоник в обычных материалах.

В заключение мы обращаем внимание на то обстоятельство, что отрицательная рефракция в оптическом диапазоне длин волн может быть реализована в молекулярных кристаллах в области экситонных резонансов с отрицательной эффективной массой экситона, в гиротропных материалах, а также для поляритонов на поверхностях при наличии переходных слоев [17].

Список литературы

1. Веселаго В Г *УФН* **92** 517 (1967)
2. Smith D R, Kroll N *Phys. Rev. Lett.* **85** 2933 (2000)
3. Shelby R A, Smith D R, Schultz S *Science* **292** 77 (2001)
4. Pendry J B *Phys. Rev. Lett.* **85** 3966 (2000)
5. Smith D R, Shurig D, Pendry J B *Appl. Phys. Lett.* **81** 2713 (2002)
6. Parazzoli C G et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 107401 (2003)
7. Houck A A, Brock J B, Chuang I L *Phys. Rev. Lett.* **90** 137401 (2003)
8. Kosaka H et al. *Phys. Rev. B* **58** R10096 (1998)
9. Notomi M *Phys. Rev. B* **62** 10696 (2000)
10. Ochiai T, Sánchez-Dehesa J *Phys. Rev. B* **64** 245113 (2001)
11. Luo C et al. *Phys. Rev. B* **65** 201104(R) (2002)
12. Foteinopoulou S, Economou E N, Soukoulis C M *Phys. Rev. Lett.* **90** 107402 (2003)
13. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Электродинамика сплошных сред* 2-е изд. (М.: Наука, 1982) Гл. 9
14. Agranovich V M et al. *Phys. Rev. B* (2003) (submitted)
15. Мандельштам Л И "Четвертая лекция, прочитанная в Московском государственном университете (05.05.1944)", в кн. *Полное собрание трудов Т. 2* (Под ред. М А Леонтовича) (М.: Изд-во АН СССР, 1947); *ЖЭТФ* **15** 475 (1945)
16. Агранович В М, Гинзбург В Л *Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов* 2-е изд. (М.: Наука, 1979) [Agranovich V M, Ginzburg V L *Crystal Optics with Spatial Dispersion, and Excitons* (Berlin: Springer-Verlag, 1984) p. 252]
17. Agranovich V M, in *Surface Polaritons: Electromagnetic Waves at Surfaces and Interfaces* (Eds V M Agranovich, D L Mills) (Amsterdam: North-Holland, 1982)

PACS numbers: **28.60.+s**, **33.80.Gj**, **33.80.Wz**

Лазерное разделение изотопов на основе ИК многофотонной диссоциации молекул

Е.А. Рябов

1. Введение

Оптическое разделение изотопов, основанное на изотопическом сдвиге электронных переходов в атомах и простых молекулах в видимом и ультрафиолетовом диапазонах, экспериментально было продемонстрировано еще в 20–30-е годы XX века. Хотя было понятно, что инфракрасные (ИК) спектры молекул могут иметь большой изотопический сдвиг, однако на пути использования этого обстоятельства для разделения изотопов лежало существенное принципиальное ограничение. Оно заключается в малом изменении химической активности молекулы после поглощения одного ИК фотона и, следовательно, малой величине возможной изотопической селективности элементарного процесса. Создание мощных лазеров ИК диапазона в конце 1960-х годов и последующее обнаружение эффекта изотопически-селективного ИК многофотонного возбуждения (МФВ) и диссоциации (МФД) многоатомных молекул позволило преодолеть это ограничение. В данной работе представлены результаты программы исследований, выполненные в Институте спектроскопии РАН (совместно с рядом организаций Минатома) по разработке лазерной технологии разделения изотопов на основе ИК МФД молекул.

2. Изотопически-селективная ИК МФ диссоциация молекул

Суть эффекта ИК МФД заключается в способности многоатомных (начиная с 4–5 атомов) молекул поглотить большое число (20–50) ИК квантов — вплоть до границы диссоциации D_0 и выше нее — при резонансе достаточно интенсивного ИК излучения с одним из колебаний этих молекул. В результате большого числа исследований, выполненных во многих лабораториях, установлены основные закономерности процесса ИК МФД (см. обзор работ в [1–3]). В нижней области энергетического спектра в результате многофотонных и многоступенчатых переходов имеет место возбуждение молекул по состояниям резонансной моды. Именно на этой стадии в основном формируется изотопическая селективность ИК МФД. При достижении некоторого граничного значения колебательной энергии $E_{\text{гр}}$ происходит стохастизация колебательного движения и формируется область так называемого *колебательного квазиконтинуума* (КК), где модовая специфичность ИК МФ возбуждения теряется. В результате ангармонического взаимодействия в области КК формируются достаточно широкие полосы колебательных переходов, ширина которых растет с увеличением $E_{\text{кол}}$, что в значительной мере компенсирует ангармонический сдвиг полос и, тем самым, обеспечивает возможность дальнейшего возбуждения молекул в результате последовательного поглощения ИК фотонов. При достижении границы диссоциации D_0 молекулы испытывают мономолекулярный распад, причем диссоциация происходит по наиболее слабой связи, независимо от того, какое колебание возбужда-

лось в начале процесса. ИК МФВ в области КК определяет энергетику всего процесса, в частности, величину порогового значения плотности потока лазерного излучения $\Phi_{\text{пор}}$. Эта величина для большинства молекул лежит в пределах $1-10 \text{ Дж см}^{-2}$. Основными характеристиками изотопически-селективной ИК МФД являются выход диссоциации β — доля молекул, диссоциирующих в облучаемом объеме за один импульс, и селективность $\alpha = \beta_i/\beta_j$ — отношение выходов ИК МФД двух изотопомеров в их смеси.

Эффект изотопической селективности ИК МФД был впервые продемонстрирован в экспериментах с молекулой BCl_3 [4]. При облучении интенсивными импульсами CO_2 -лазера смеси молекул $^{10}\text{BCl}_3$ и $^{11}\text{BCl}_3$ в присутствии кислорода наблюдалась интенсивная хемилюминесценция радикала BO^* . При резонансном возбуждении либо $^{10}\text{BCl}_3$, либо $^{11}\text{BCl}_3$ наблюдалось преимущественное свечение либо $^{10}\text{BO}^*$, либо $^{11}\text{BO}^*$, соответственно. Величина селективности в этих экспериментах достигала значения $\alpha \approx 10$. Затем были выполнены успешные эксперименты по макроскопическому разделению изотопов серы ^{32}S и ^{34}S в молекуле SF_6 [5]. Позднее этот эффект был продемонстрирован для изотопов многих элементов в десятках разнообразных молекул (см. обзор [6]). Величина селективности менялась от нескольких единиц в молекулах с изотопом тяжелых элементов (UF_6) до $\alpha \sim 10^4$ для изотопов водорода.

Потенциальная перспективность ИК МФД как нового эффективного метода разделения изотопов предопределила проведение программы исследований, направленных на изучение как самого эффекта, так и условий формирования высоких параметров элементарного акта разделения (ПЭАР), в особенности, выхода диссоциации и изотопической селективности.

На основе изученных закономерностей эволюции колебательного спектра многоатомных молекул при увеличении уровня возбуждения были разработаны различные схемы ИК МФД молекул, которые позволяют достичь максимально высокой степени изотопической селективности α и выхода диссоциации β . В частности, были разработаны МФД в двухчастотном ИК поле с разделением функций изотопически-селективного возбуждения и диссоциации возбужденных молекул [7], а также диссоциации в многочастотном поле сравнительно простых многоатомных молекул с высокой границей колебательного квазиконтинуума, обеспечивающие большой коэффициент разделения вплоть до $\alpha \sim 10^3-10^4$ [8]. Было показано, что существенную роль в формировании изотопической селективности ИК МФД играет начальное колебательно-вращательное распределение [9]. Поэтому понижение температуры газа [10] ведет к повышению селективности процесса, что особенно важно при малых значениях изотопного сдвига.

Уже первые эксперименты по ИК МФД показали, что с увеличением давления газа различные столкновительные релаксационные процессы могут существенно влиять на ПЭАР. В частности, было обнаружено, что при обычной длительности лазерного импульса $\tau \sim 10^{-7}$ с величина селективности α (по сравнению с ее значением в бесстолкновительных условиях) существенно падала уже при давлении $0,5-1$ торр. Поэтому был осуществлен цикл исследований, направленных на выявление роли различных релаксационных процессов, с тем, чтобы найти пути повышения рабочего давления

газа. Были исследованы и установлены основные закономерности влияния колебательного $V-V$ обмена [11], вращательной и $V-T$ релаксации [12, 13]. В частности, было установлено, что основную роль играет межизотопный $V-V$ обмен. При этом характер зависимости α от давления газа $\alpha = \alpha(p)$ при возбуждении бедной компоненты ($x \ll 1$) определяется величиной начальной селективности α_0 . При реализации условия $\alpha_0 x \gg 1$ значения α определяются не полным давлением, а *парциальным* давлением возбуждаемой компоненты. Это позволяет в $10-100$ раз поднять полное давление газа. Что касается вращательной и $V-T$ релаксаций, то было показано, что их действие основано на различии скорости преодоления "вращательного узкого горла" для первого процесса и разной скорости девозбуждения двух изотопомеров для второго процесса. В результате этих исследований были найдены критерии и условия, обеспечивающие сохранение высокой селективности при повышенных давлениях собственного газа (десятки торр), а также увеличение селективности и выхода ИК МФД при добавлении буферного газа. Эти результаты сыграли важную роль при практической реализации процесса лазерного разделения изотопов (ЛРИ) на основе ИК МФД.

3. Масштабирование процесса лазерного разделения изотопов

Одновременно с исследованием элементарного акта разделения проводились работы по масштабированию процесса ЛРИ с конечной целью разработки промышленного процесса. При создании промышленной технологии нужно решить следующие проблемы.

1. Выбор исходного вещества и схемы построения процесса.

Как первое, так и второе существеннейшим образом определяют технико-экономические параметры процесса.

2. Источник лазерного излучения.

Используемый лазер должен иметь необходимую энергетику (энергия в импульсе $1-10 \text{ Дж}$, средняя мощность $1-10 \text{ кВт}$) в зависимости от требуемой производительности. Он также должен обеспечивать высокий КПД и надежность.

3. Разделительный реактор.

Реактор, в частности, должен обеспечить реализацию выбранной оптической схемы (в том числе требуемую плотность энергии Φ на заданной длине) и сохранение достигнутых значений ПЭАР.

4. Оптические элементы.

Необходимо обеспечить высокую лучевую прочность и долговечность используемой оптики.

5. Химический цикл.

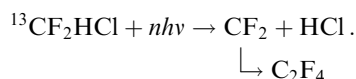
Химическая часть процесса должна обеспечить выделение и последующую обработку обогащенного продукта и утилизацию исходного вещества.

Эти и другие проблемы были решены при создании первой в мире демонстрационной установки по разделению изотопов серы ^{34}S и ^{32}S при ИК МФД SF_6 (совместно с филиалом Института атомной энергии им. И.В. Курчатова, ныне Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований (ТРИНИТИ)), а затем — установки по разделению изотопов углерода при ИК МФД CF_3I и CF_3Br (совместно с НИИ стабильных изотопов). Результаты этих исследований суммированы в монографии [14]. Разработанные в ходе этих работ принципы, а

также найденные технические и конструктивные решения были широко использованы при разработке промышленного процесса ЛРИ углерода.

4. Лазерное разделение изотопов углерода

В природе существует два стабильных изотопа углерода ^{13}C и ^{12}C с естественным содержанием $\approx 1,1\%$ и $\approx 98,9\%$, соответственно. Изотоп ^{13}C широко применяется в медицине для диагностики ряда заболеваний и в биологических исследованиях. Частота колебания C–F связи попадает в область перестройки CO_2 -лазера, что предопределило поиск рабочей молекулы среди фторорганических соединений. Наиболее подходящей молекулой для крупномасштабного ЛРИ изотопов углерода оказалась молекула CF_2HCl (фреон-22). Величина изотопного сдвига в колебании ν_3 ($1107,6\text{ см}^{-1}$) и ν_8 ($1127,5\text{ см}^{-1}$) относительно изотопов углерода составляет $\Delta\nu_{\text{is}} \approx 20\text{ см}^{-1}$. Это позволяет легко настраиваться на полосу поглощения молекулы $^{13}\text{CF}_2\text{HCl}$ и селективно ее диссоциировать излучением CO_2 -лазера. При ИК МФД CF_2HCl образуются радикалы CF_2 , которые затем рекомбинируют в C_2F_4 :



Эта молекула обеспечивает высокие значения ПЭАР при умеренных значениях плотности потока лазерного излучения $\Phi = 5\text{--}10\text{ Дж см}^{-2}$. Выход ИК МФД целевого изотопа составляет $(1\text{--}10)\%$. Селективность в зависимости от условий облучения может достигать значений $\alpha(13/12) = 10^2\text{--}10^3$. Существенно, что при этом рабочее давление CF_2HCl может составлять несколько десятков торр. Еще одно важное обстоятельство — фреон-22 является достаточно дешевым продуктом массового производства. После извлечения углерода ^{13}C он возвращается изготовителю, что решает проблему утилизации рабочего вещества и существенно улучшает экономические показатели процесса ЛРИ.

На основе ИК МФД CF_2HCl в России (Институт спектроскопии РАН, РНЦ "Курчатовский институт", ГНЦ ТРИНИТИ, НИИ электрофизической аппаратуры им. Д.В. Ефремова) была разработана промышленная технология ЛРИ углерода. В этой технологии разделительный реактор размещается внутри резонатора импульсно-периодического ТЕА (transversely excited atmospheric) CO_2 -лазера (лазер с поперечным разрядом). Такое размещение эквивалентно многопроходной кювете и обеспечивает высокий коэффициент использования излучения. Согласующая линза обеспечивает необходимое значение Φ в реакторе. Быстрая прокачка газа предотвращает нагрев рабочего вещества и, следовательно, ухудшение ПЭАР. Рабочим веществом является смесь CF_2HCl и N_2 . Последний используется для защиты оптических элементов и в качестве буферного газа — для повышения селективности. На основе этого подхода в компании "Газ-Ойл" (Калининград, Россия) был создан опытный завод по производству углерода ^{13}C [15].

В состав лазерного разделительного блока входит импульсно-периодический ТЕА CO_2 -лазер и разделительный реактор, где облучается рабочая смесь. Параметры этого CO_2 -лазера: частота повторения импульсов до 600 Гц ; энергия в импульсе до 3 Дж ; средняя мощность

до $1,8\text{ кВт}$. Облученная смесь подается в блок ректификации, где происходит выделение обогащенного тетрафторэтилена. В блоке конверсии этот C_2F_4 преобразуется в CO_2 , который отправляется потребителю. Созданный завод состоит из трех модулей с суммарной производительностью до $3\text{ г ч}^{-1}\text{ }^{13}\text{C}$ с содержанием до 40% . При необходимости дальнейшее обогащение до 99% производится традиционными методами. Разрабатывается чисто лазерный способ дообогащения.

5. Заключение

В результате выполненных исследований созданы физико-технические основы лазерного метода разделения изотопов на основе ИК МФД молекул. Разработана технология разделения изотопов углерода на основе ИК МФД молекул фреона-22 излучением импульсного CO_2 -лазера и создано промышленное производство обогащенного углерода ^{13}C . Успешная реализация процесса для изотопов углерода показывает возможность разработки промышленной технологии разделения изотопов и других элементов.

Список литературы

1. Летохов В С *Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах* (М.: Наука, 1983)
2. Bagratashvili V N, Letokhov V S, Makarov A A, Ryabov E A *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry* (Chur—London—Paris—New York: Harwood Academic Publ., 1985)
3. Летохов В С и др. *Лазерная спектроскопия колебательно-возбужденных молекул* (Отв. ред. В С Летохов) (М.: Наука, 1990)
4. Амбарцумян Р В и др. *Письма в ЖЭТФ* **20** 597 (1974)
5. Амбарцумян Р В и др. *Письма в ЖЭТФ* **21** 375 (1975)
6. Летохов В С, Рябов Е А, в *Изотопы: свойства, получение, применение* (Под ред. В Ю Баранова) (М.: ИздАТ, 2000) Разд. 7.4
7. Амбарцумян Р В и др. *Письма в ЖЭТФ* **23** 217 (1976)
8. Evseev A V, Letokhov V S, Puzoskii A A *Appl. Phys. B* **36** 93 (1985)
9. Лаптев В Б, Рябов Е А, Фурзиков Н П *ЖЭТФ* **89** 1534 (1985)
10. Амбарцумян Р В и др. *ЖЭТФ* **69** 1956 (1975)
11. Bagratashvili V N et al. *Appl. Phys.* **20** 231 (1979)
12. Doljikov V S, Kolomisky Yu R, Ryabov E A *Chem. Phys. Lett.* **80** 433 (1981)
13. Лаптев В Б и др. *Хим. физ.* **4** 1626 (1985)
14. Велихов Е П и др. *Импульсные CO_2 -лазеры и их применение для разделения изотопов* (М.: Наука, 1983)
15. Baranov V Yu et al. *Proc SPIE* **4165** 314 (2000)

PACS numbers: 07.07.Df, 33.55.Ad, 87.14.Gg

Портативные оптические биосенсоры для определения биологически активных и токсичных соединений

О.Н. Компанец

1. Введение

Работа инициирована Ю.М. Евдокимовым из Института молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН (ИМБ РАН) и выполнена совместно ИМБ РАН, Институтом спектроскопии РАН, Институтом биохимии Университета г. Мюнстер (ФРГ) и при поддержке со стороны ООО "Биоаналитические технологии" (БАТ) (на заключительной стадии разработки).