

621.378.325+539.18/19

**СЕЛЕКТИВНОЕ ДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
НА ВЕЩЕСТВО****В. С. Летохов***Светлой памяти**Рема Викторовича ХОХЛОВА***СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение	57
2. Объекты селективной лазерной фотофизики и фотохимии	58
3. Элементарные селективные фотопроцессы	60
4. Классификация методов	63
а) Тип возбуждения (63). б) Тип фотопроцесса (65).	
5. Фотофизические методы разделения изотопов	67
а) Селективная многоступенчатая фотоионизация (67). б) Селективная двухступенчатая (ИК + УФ) фотодиссоциация (70). в) Одноступенчатая селективная фотопреддиссоциация (71). г) Многофотонная диссоциация молекул (72).	
6. Фотохимические методы разделения изотопов	77
а) Электронная фотохимия (77). б) Колебательная фотохимия (78).	
7. Получение чистых веществ	80
а) Селективная фотоионизация атомов (80). б) Селективная диссоциация молекул (81).	
8. Селективная лазерная биохимия	82
а) Селективное возбуждение оснований в ДНК (84). б) Селективное возбуждение и разрыв водородных связей в ДНК (86).	
9. Селективное детектирование ядер, атомов и молекул	87
а) Детектирование возбужденных ядер (87). б) Детектирование одиночных атомов (87). в) Детектирование сложных молекул (88).	
10. Пространственная локализация молекулярных связей	91
Цитированная литература	93

1. ВВЕДЕНИЕ

Создание лазерных источников когерентного света с перестраиваемой длиной волны излучения открыло возможность селективного возбуждения практически любых квантовых состояний атомов и молекул с энергией возбуждения в диапазоне 0,1—10 эв. Во всей области длин волн от 2000 Å до 20 мкм сейчас можно получать когерентное излучение с мощностью, достаточной для возбуждения значительной доли атомов и молекул в выбранное квантовое состояние. Именно этот качественно возросший уровень квантовой электроники позволил начать с 1969—1970 гг. систематические исследования селективного воздействия лазерным излучением на вещество. Одной из наиболее важных и первоочередных задач здесь является безусловно лазерное разделение изотопов. Исключительно важная роль в ядерной технике и энергетике материалов с изотопным составом, отличающимся от природного состава, а также существенные

недостатки всех существующих методов разделения изотопов, с одной стороны, и принципиальная возможность разработки новых лазерных методов, с другой, открыли очень привлекательное поле деятельности для ученых и инженеров. В нем сочетаются использование новейших данных о структуре атомов и молекул и их взаимодействиях с когерентным лазерным излучением и самые последние достижения - в области перестраиваемых лазеров с ясной практической задачей — найти и разработать новые методы разделения изотопов, которые будут более дешевыми, более производительными, более гибкими, менее трудоемкими и т. д., чем существующие методы. В этой актуальной области сейчас работают многие сотни ученых в десятках лабораторий ряда стран. После первых нескольких пионерских работ, выполненных в 1969—1972 гг., к настоящему моменту опубликованы уже сотни работ непосредственно по этой проблеме. Обсуждение большинства из них дано в первых кратких обзорах ¹⁻³ и затем более подробно в обзорах ⁴⁻⁸.

Ограниченный объем статьи не позволяет рассказать о лазерах с перестраиваемой частотой, являющихся, по существу, основным экспериментальным средством всех методов лазерного разделения изотопов. Ограничимся только перечислением важнейших характеристик лазерного излучения, которые делают лазер необычайно ценным и эффективным инструментом в этой новой области исследований:

1) *перестраиваемость частоты излучения*, которая позволяет получать излучение на любой частоте в ИК, видимой, УФ и в последнее время в ВУФ области спектра;

2) *высокая интенсивность*, достаточная для насыщения поглощения квантовых переходов, т. е. для возбуждения значительной доли атомов или молекул;

3) *короткая (управляемая) длительность излучения*, которая может быть сделана короче времени жизни возбужденных атомных и молекулярных состояний;

4) *пространственная когерентность* излучения, которая позволяет формировать направленные пучки излучения и облучать протяженные объемы вещества;

5) *монохроматичность и временная когерентность*, которые позволяют достигать необычайно высокой селективности возбуждения при ничтожном различии частот поглощения разделяемых элементов.

Именно сочетание всех этих ценных свойств в практическом источнике оптического излучения открывает серьезные перспективы в развитии методов селективного воздействия оптическим излучением на вещество на атомно-молекулярном уровне.

2. ОБЪЕКТЫ СЕЛЕКТИВНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ФОТОФИЗИКИ И ФОТОХИМИИ

Термин «селективность» в лазерной фотохимии и фотофизике имеет два значения. Во-первых, может идти речь о селективном фотохимическом превращении молекул одного сорта в смеси с другими молекулами. Такую селективность можно назвать «межмолекулярной». Она, например, всегда имеется в виду, когда речь идет о фотохимическом разделении изотопов. Во-вторых, принципиально можно говорить о селективном фотовозбуждении какой-либо одной молекулярной связи. Если обеспечить химическую реакцию с такой молекулой до релаксации возбуждения по многим молекулярным связям, то можно надеяться управлять фотохимической реакцией в селективном направлении. Такую селективность можно условно назвать «внутримолекулярной». Она может быть реализована только в химической реакции с акцептором, чувствительным не только к энергии,

но и к типу молекулярного возбуждения. Эта возможность селективной лазерной фотохимии экспериментально еще мало изучена. Поэтому ниже, употребляя термин «селективность», мы почти всегда будем иметь ввиду «межмолекулярную селективность».

Основными процессами селективного воздействия лазерным излучением на вещество, которое часто называют «селективной лазерной фотофизикой и фотохимией», являются:

- I. Селективное разделение веществ на атомно-молекулярном уровне.
- II. Селективные химические реакции с атомами или молекулами выбранного сорта (фотохимическое разделение) или в заданном направлении (фотохимический синтез).
- III. Селективное детектирование атомов, молекул или молекулярных связей.

В основе селективного воздействия лазерным излучением на вещество лежит различие спектров поглощения атомов или молекул, позволяющее селективно возбуждать атомы, молекулы или молекулярные связи выбранного сорта. Различие в спектре поглощения обусловлено различием какой-либо из следующих характеристик атомов или молекул:

- 1) химический состав;
- 2) пространственное строение;
- 3) изотопический состав;
- 4) изомерный состав ядер;
- 5) взаимная ориентация ядерных спинов.

Поэтому принципиально с помощью лазерного излучения можно осуществлять перечисленные процессы I—III (разделение, химические реакции, детектирование) в веществе на атомно-молекулярном уровне селективно по отношению к различным химическим элементам, молекулярным связям, изотопам, ядерным изомерам, молекулярным стереоизомерам, орто- и пара-молекулам и т. д.

Хотя сейчас наибольшее внимание уделяется изотопически-селективным химическим реакциям и разделению изотопов, разрабатываемые процессы, в принципе, применимы ко всем перечисленным объектам селективной лазерной фотофизики и фотохимии. Кроме того, помимо селективных химических реакций и селективного разделения веществ на атомно-молекулярном уровне, очень важным является процесс селективного детектирования атомов, молекул или молекулярных связей. Все это многообразие процессов селективной лазерной фотофизики и фотохимии очень условно изображено на рис. 1, где по горизонтали указаны типы селективных процессов, а по вертикали — их объекты. Правда, следует иметь в виду значительную условность подобной классификации. Например, для фотохимических реакций селективность может подразумевать селективное участие в реакции выбранных атомов или молекул или селективное участие в реакции какой-либо связи молекулы для направленного химического синтеза. Столь же условно, но полезно деление объектов селективных процессов на молекулы и молекулярные связи. Под молекулярными связями подразумеваются, например, участки макромолекул.

Сейчас довольно интенсивно развиваются изотопически-селективные фотофизические и фотохимические процессы. Доклады на последних международных конференциях по лазерам и их применениям ясно свидетельствуют о продолжающемся стремительном прогрессе в этой области. Вряд ли кто-нибудь сейчас сомневается в больших перспективах для науки и техники этого направления. В данной статье дается набросок не только настоящих, но и будущих, менее очевидных применений селективной лазерной фотофизики и фотохимии. Будут рассмотрены перспективы раз-

вития также некоторых неизотопных селективных фотопроцессов, указанных в очерченных на рис. 1 участках. Выбор ограничен селективными фотопроцессами, реализация которых, на мой взгляд, открывает совершенно новые возможности в ряде смежных дисциплин: ядерной физике, спектроскопии, молекулярной биологии, химической технологии, биохимии. Некоторые из рассматриваемых ниже процессов, такие, как лазерная

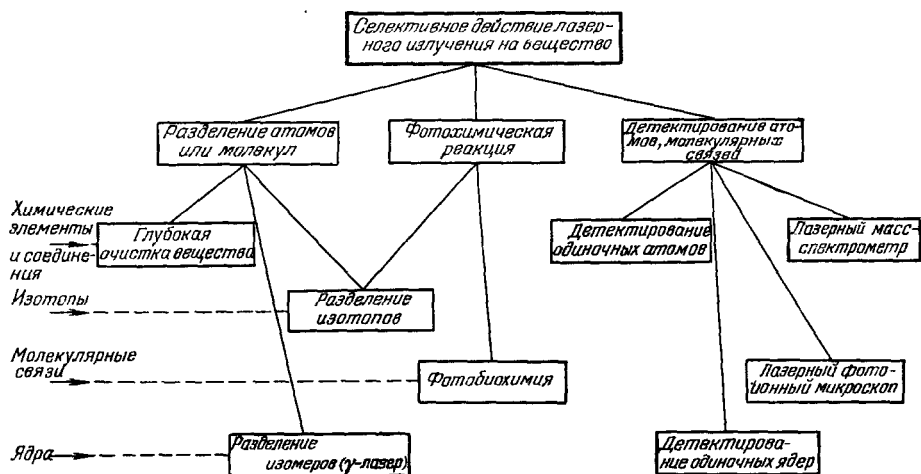


Рис. 1. Типы и области применения процессов селективной лазерной фотофизики и фотохимии.

расшифровка последовательности нуклеотидов в ДНК и лазерные селективные биохимические процессы, не менее важны, чем лазерное разделение изотопов ^{7, 11, 12}.

3. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ СЕЛЕКТИВНЫЕ ФОТОПРОЦЕССЫ

В связи с проблемой разделения изотопов в последние несколько лет предложено, открыто и успешно продемонстрировано довольно большое число элементарных процессов селективного воздействия лазерным излучением на вещество в различных агрегатных состояниях: 1) атомный и молекулярный газы; 2) конденсированная среда; 3) гетерогенная среда (граница газовой и конденсированной сред). Однако большинство экспериментов выполнено с веществом в газовой фазе.

При возбуждении квантовых состояний атомов и молекул могут изменяться следующие их характеристики (рис. 2):

1) Возбуждение атома или молекулы уменьшает высоту энергетического барьера (энергию активации $E_{\text{акт}}$) химических реакций с их участием и, следовательно, увеличивает их *реакционную способность* (рис. 2, 1).

2) Возбужденный атом или молекула имеют меньшую *энергию ионизации*, чем невозбужденные (рис. 2, 2).

3) Возбужденная молекула имеет меньшую *энергию диссоциации*, чем невозбужденные молекулы (рис. 2, 3).

4) Возбужденная в устойчивое состояние молекула может перейти в неустойчивое по отношению к диссоциации состояние. Такой процесс называют *преддиссоциацией* (рис. 2, 4).

5) Возбуждение молекулы может вызвать ее пространственную перестройку, называемую *изомеризацией*, в результате которой образуется молекула с другими химическими свойствами (рис. 2, 5).

6) При поглощении фотона атомом или молекулой из-за эффекта отдачи изменяется на ничтожную, но вполне наблюдаемую величину направление движения поглощающей частицы, т. е. происходит так называемое **фотоотклонение частицы** (рис. 2, б).

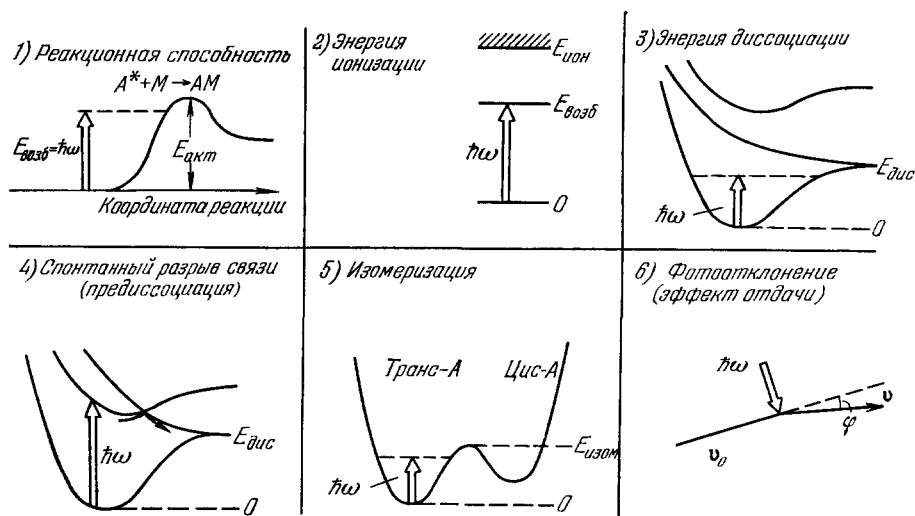


Рис. 2. Свойства атомов и молекул, изменяющиеся при возбуждении лазерным излучением.

1) Увеличение реакционной способности; 2) уменьшение энергии ионизации; 3) уменьшение энергии диссоциации; 4) преддиссоциация; 5) изомеризация; 6) изменение траектории движения.

7) Возбужденный атом или молекула могут иметь более высокую **поляризуемость**, другую **симметрию волновой функции** и т. д., что, в принципе, должно проявиться в изменении сечений рассеяния возбужденной частицы на других частицах, в изменении характера движения ее во внешних полях и т. д.

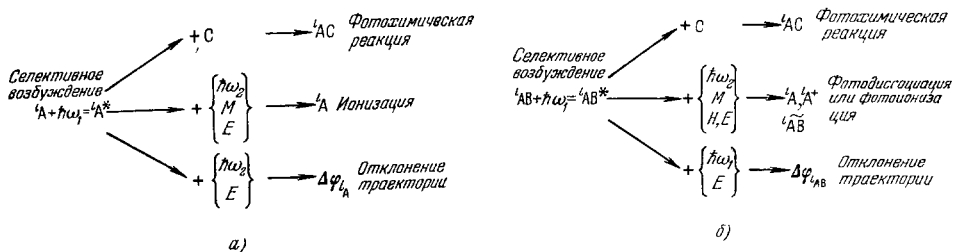


Рис. 3. Основные методы селективного воздействия лазерным излучением на атомы (а) и молекулы (б).

Из этой классификации сразу следуют многочисленные возможные фотохимические и фотофизические методы лазерного разделения веществ.

Для атомарного газа можно использовать три принципиально различных процесса (рис. 3, а): 1) фотохимическую реакцию; 2) ионизацию; 3) изменение скорости или отклонение траектории селективно-возбужденных атомов. В случае молекулярного газа (рис. 3, б), помимо применяемых для атомов методов, возможны два новых метода: метод селективной фотодиссоциации молекул и метод фотоизомеризации молекул.

Начиная с 1970 г.¹⁰ мы в Институте спектроскопии Академии наук СССР развиваем главным образом фотофизический подход в селективном

воздействии лазерным излучением на вещество, в частности для разделения изотопов. Фотофизический подход существенно отличается от известного фотохимического подхода. Смысл этого утверждения поясняет рис. 4.

Рассмотрим атом $(^i)A$ с основным, возбужденными энергетическими состояниями и континуумом, соответствующим отрыву внешнего электрона от атома, т. е. ионизации атома (см. рис. 4, а). Атом другого изотопного состава $(^n)A$ имеет немного смещенные энергетические уровни, что позволяет монохроматическим излучением возбуждать атомы выбранного изотопа. Еще до войны, в 1933 г., в Германии были сделаны успешные эксперименты по оптическому фотохимическому разделению изотопов ртути, основанные на увеличении скорости реакции возбужденных атомов ртути (A^*) с кислородом (акцептором R) ⁹. Однако случай атомов ртути

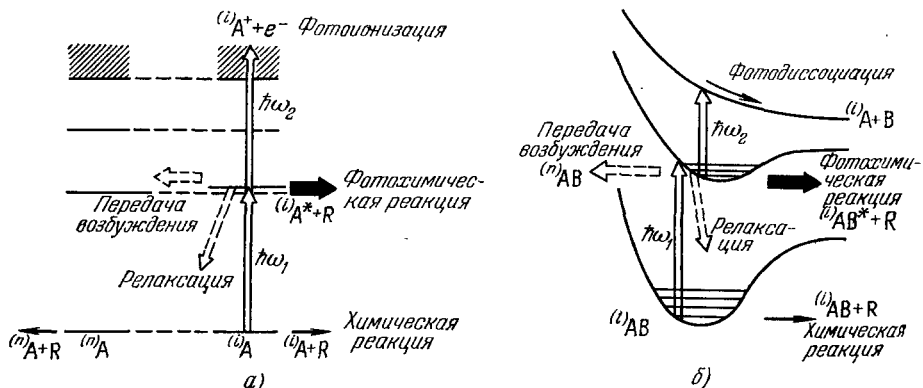


Рис. 4. Универсальные процессы двухступенчатого селективного воздействия лазерным излучением на вещество.

а) Селективная двухступенчатая фотоионизация атомов; б) селективная двухступенчатая фотодиссоциация молекул и сравнение ее с фотохимическими процессами.

является исключительным из-за наличия метастабильных триплетных состояний и интенсивных ртутных ламп. К сожалению, такой фотохимический подход не мог быть применен широко к другим элементам. В 1970 г. мы предложили другой подход, основанный на способности лазерного излучения переводить в заданное возбужденное состояние значительную часть атомов. Было предложено ¹⁰ осуществлять фотоионизацию селективно-возбужденных атомов дополнительным лазерным излучением до того, как они возвратятся в основное состояние или передадут свое возбуждение при столкновении с атомами другого изотопного состава. Это принципиально всегда можно сделать, поскольку вероятность фотоионизации пропорциональна интенсивности дополнительного излучения. Таким образом, процесс селективной фотоионизации, в отличие от фотохимической реакции, не требует столкновений с другой частицей и, следовательно, полностью управляем лазерным излучением.

Аналогичная ситуация возможна и для молекул. Рассмотрим молекулу с основным и возбужденными электронными состояниями (устойчивыми и неустойчивыми) (см. рис. 4, б). При фотохимическом подходе селективно возбужденная молекула $(^i)AB^*$ должна, в принципе, вступать при столкновении с другой частицей (акцептором R) в химическую реакцию со скоростью, превышающей скорость реакции для невозбужденных молекул. С процессом фотохимической реакции конкурируют процессы релаксации возбуждения и перемешивания возбуждения при столкновениях молекул различного изотопного состава. В 1970 г. мы предложили ¹⁰ осуществлять

фотодиссоциацию селективно возбужденных молекул дополнительным лазерным излучением со скоростью, превышающей скорость всех вредных конкурирующих процессов, а уже затем химически связывать образующиеся в результате фотодиссоциации радикалы. Опять-таки при таком подходе мы полностью управляем процессом селективного воздействия лазерным излучением на вещество.

Селективные процессы в конденсированной среде изучены гораздо меньше и кажутся менее перспективными из-за уширения спектральных линий при нормальных температурах и быстрой релаксации колебательного возбуждения. Это диктует определенные жесткие условия для экспериментов по селективному воздействию: 1) возбуждение электронных состояний, релаксирующих гораздо медленнее колебательных; 2) применение низких температур, при которых резко уменьшается уширение спектральных линий и скорость $V - T$ -релаксации; 3) применение ультракоротких импульсов. Имеется всего несколько примеров изотопически-селективного фотопроцесса в конденсированной среде ^{11, 12}, но, по-видимому, наибольшее значение случай конденсированной среды имеет для осуществления селективных фотобиохимических процессов.

В случае *гетерогенной среды* можно осуществлять селективное воздействие как на частицы в газовой фазе, так и на атомы или молекулы на поверхности конденсированной среды. В первом подходе можно использовать такие процессы, как фотохимические реакции, фотоадсорбция ¹³ и конденсация возбужденных атомов или молекул ¹⁴. Возбуждением атомов или молекул на поверхности конденсированной среды можно достигать селективного отрыва, фотодесорбции и испарения их. Селективный отрыв атомов и молекул определенного сорта, прилипших к поверхности ^{15, 16}, является очень важным, но практически наиболее трудноосуществимым и малоразработанным процессом. Селективный отрыв электрона или протона от определенных участков макромолекул может оказаться весьма важным для прямой расшифровки пространственно-химического строения биологических молекул ¹⁷.

4. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ

а) Тип фотовозбуждения

На рис. 5 в очень упрощенной форме показаны различные типы селективного фотовозбуждения молекул. Классический (лазерный) фотохимический метод основан на одноступенчатом возбуждении электронного состояния атома или молекулы. Этот тип возбуждения молекулы обладает следующим серьезным недостатком для селективной фотохимии. Большинство молекул, особенно многоатомных, имеет сравнительно широкие бесструктурные полосы электронного поглощения при нормальной температуре. Поэтому по такой схеме невозможно, например, изотопически-селективное возбуждение большинства молекул. Только ограниченное число простых, главным образом двух и трехатомных молекул, имеют узкие линии электронного поглощения, пригодные для селективного возбуждения. С другой стороны, возбуждение электронного состояния выгодно из-за высокого квантового выхода фотохимической реакции.

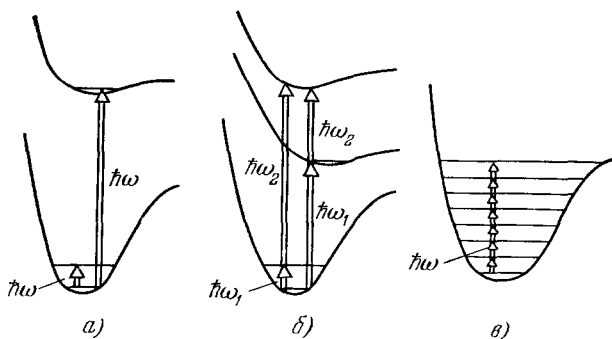


Рис. 5. Типы селективного фотовозбуждения молекулы. а) Одноступенчатое возбуждение электронного или колебательного состояния; б) двухступенчатое возбуждение электронного состояния через промежуточное колебательное или электронное состояние; в) многофотонное возбуждение инфракрасным излучением.

Одноступенчатое возбуждение колебательного состояния молекулы (фотохимия в основном электронном состоянии) обладает сравнительно высокой селективностью возбуждения как для простых, так и для сложных молекул. Основным недостатком этого метода является быстрая релаксация колебательного возбуждения в тепло и, следовательно, низкий квантовый выход последующего фотохимического процесса. Кроме того, такой метод может быть использован только для фотохимических реакций с низкой энергией активации.

Двухступенчатое возбуждение электронного состояния молекулы через промежуточное колебательное состояние совместным действием ИК и УФ излучения (рис. 5, б) объединяет преимущества одноступенчатых ИК и УФ процессов возбуждения, устраняя их недостатки¹⁸. В двухступенчатом методе фотовозбуждением двухчастотным (ИК + УФ) лазерным полем достигается разделение функций селективного возбуждения, когда молекула получает сравнительно небольшую энергию (ИК фотонов), и поглощение гораздо большей энергии (УФ фотонов) селективно-возбужденной молекулой. Такой тип двухступенчатого фотовозбуждения обладает одновременно достаточно высокой селективностью и высоким квантовым выходом фотохимического процесса. Особенно ярко должны проявиться достоинства двухступенчатого (ИК + УФ) возбуждения в случае конденсированных сред, где противоречие между высокой селективностью и высоким квантовым выходом при нормальных температурах становится неразрешимым.

Двухступенчатое возбуждение молекул через промежуточное электронное состояние (см. рис. 5, б) не столь универсально, как ИК + УФ-возбуждение. Единственным его преимуществом перед одноступенчатым возбуждением электронных состояний является возможность возбуждения состояний с определенными свойствами и высоколежащих состояний без использования ВУФ-излучения.

Для многоатомных молекул возможно селективное возбуждение высоколежащих колебательных и даже возбужденных электронных состояний под действием только

Таблица 1

Сравнении различных методов селективного фотовозбуждения молекул

Метод	Преимущества	Недостатки
1. Одноступенчатое возбуждение: а) электронного состояния б) колебательного состояния	1) Высокая энергия возбуждения 2) Малая роль тепловых эффектов 1) Высокая селективность	1) Низкая селективность для многоатомных молекул 1) Низкая энергия возбуждения 2) Потеря селективности из-за теплового разогрева
2. Двухступенчатое возбуждение электронного состояния через промежуточное: а) колебательное состояние б) электронное состояние	1) Высокая энергия возбуждения 2) Высокая селективность 3) Малая роль тепловых эффектов 1) Высокая энергия возбуждения 2) Малая роль тепловых эффектов 3) Гибкость при возбуждении состояний с высокой энергией	1) Низкая селективность для многоатомных молекул
3. Многофотонное возбуждение высоколежащих колебательных уровней	1) Высокая энергия возбуждения 2) Высокая селективность 3) Малая роль тепловых эффектов	1) Неприменимость для простых молекул

достаточно мощного ИК излучения¹⁹. За счет многократного поглощения ИК фотонов одной частоты молекула получает энергию, сравнимую с типичной энергией электронного возбуждения (см. рис. 5, в). Поэтому оказывается возможным одновременно реализовать селективность возбуждения, достаточную даже для разделения изотопов, и сравнительно высокий квантовый выход последующего фотохимического процесса. Здесь также возможно разделение функций селективного возбуждения и последующего набора большой энергии возбужденной молекулой в двухчастотном ИК поле²⁰, обеспечивающее повышение селективности процесса. Недостатком метода многократного поглощения ИК излучения является применимость его только к многоатомным молекулам, имеющим очень высокую плотность возбужденных колебательных уровней в основном электронном состоянии.

Два последних подхода в селективной фотохимии, изображенные на рис. 5, б, в, осуществимы только с помощью лазерного излучения, так как требуется сильное заселение промежуточных квантовых уровней. Это принципиально невозможно сколь угодно эффективно осуществить с помощью обычных, некогерентных источников света из-за низкой температуры излучения. Обычные источники света применимы только для одноступенчатых процессов, причем с гораздо большей эффективностью для электронных, чем для колебательных состояний.

В табл. I дана суммарная сводка преимуществ и недостатков каждого из упомянутых методов селективного фотовозбуждения. Разумеется, вполне осуществимы схемы селективного возбуждения, которые являются промежуточными по отношению к рассмотренным схемам. Например, многочастотным ИК полем можно путем многоступенчатого возбуждения достигать высоких колебательных уровней даже простой молекулы. Или, например, двухчастотным видимым лазерным излучением в процессе рамановского типа можно возбуждать колебательные уровни. Поэтому очень резкие границы между различными методами иногда могут отсутствовать и рассмотренная классификация методов, их преимуществ и недостатков является до некоторой степени условной.

б) Тип фото процесса

Возбужденная молекула может участвовать в последующем фотохимическом процессе по нескольким различным механизмам. В самой общей и упрощенной форме их можно классифицировать следующим образом: 1) фотохимическая реакция возбужденной (электронно или колебательно) молекулы с подходящим акцептором; 2) фотодиссоциация (или фотопреддиссоциация) возбужденной молекулы; 3) фотоизомеризация, т. е. изменение пространственного строения возбужденной молекулы. Все эти типы фотохимических превращений хорошо известны в фотохимии (см., например,²¹). Однако с точки зрения достижения высокой селективности фотохимического процесса и его универсальности эти механизмы далеко неравноценны. Каждый из них для селективной фотохимии имеет свои преимущества и недостатки.

Первый процесс (участие в реакции возбужденных молекул) является потенциально весьма универсальным. Действительно, любая молекула имеет возбужденное электронное состояние с повышенной реакционной способностью, которое с помощью подходящей схемы (см. рис. 5) может быть селективно возбуждено лазерным излучением. Однако такой процесс требует подбора подходящего акцептора, который вступал бы в реакцию с большей скоростью с возбужденными молекулами, чем с невозбужденными. Скорость вступления возбужденной молекулы в реакцию с акцептором должна существенно превышать скорость передачи возбуждения при столкновениях с молекулами нежелательного сорта, а также скорость релаксации возбуждения. Еще одно фундаментальное требование состоит в сохранении селективности фотохимической реакции в неизбежных последующих вторичных фотохимических реакциях. Это довольно серьезные требования, которые, как правило, весьма трудно выполнить. Достаточно сказать, что только совсем недавно удалось продемонстрировать высокую степень изотопической селективности фотохимической реакции²² (электронно-возбужденная молекула ICl вступала в реакцию с акцепторной молекулой $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$). Особенно сложно удовлетворить все эти требования для колебательно-возбужденных молекул, когда различие скоростей возбужденных и невозбужденных молекул сравнительно невелико.

Фотодиссоциация молекул является столь же универсальным процессом, как и фотохимическая реакция возбужденной молекулы. Фотодиссоциация может быть осуществлена либо путем возбуждения неустойчивого электронного состояния (оттапливаемого термина) молекулы, либо в пределах основного электронного состояния путем сильного колебательного возбуждения. До самого последнего времени была известна фотодиссоциация только через возбужденное электронное состояние, и лишь создание мощных лазерных импульсов ИК излучения позволило реализовать вторую возможность. Эти два метода селективной фотодиссоциации молекул довольно сильно отличаются друг от друга.

Каждая молекула имеет возбужденные неустойчивые электронные состояния, пригодные для фотодиссоциации молекулы. Поскольку диссоциация молекулы на рас-

падном электронном терме происходит крайне быстро (за времена порядка 10^{-13} — 10^{-14} сек), то, конечно, за такое короткое время релаксация и передача возбуждения не играют роли. Так как полоса электронного поглощения на переходе в диссоциационное состояние широка, то селективность возбуждения можно обеспечить только с помощью двух- (или много) ступенчатого процесса (см. рис. 5, б). Поэтому требования на малость потерь возбуждения из-за релаксации и передачи возбуждения относятся к промежуточному возбужденному состоянию. Выбором интенсивности и длительности УФ излучения второй ступени всегда можно выполнить эти требования¹⁸. Так как продуктами диссоциации являются обычно радикалы, то необходимо применение молекул-сборщиков радикалов, которые химически связывают их, не затрагивая исходных молекул. Подбор таких сборщиков продуктов диссоциации, не вызывающих существенной потери селективности во вторичных фотохимических процессах, является более простой задачей, чем в случае химической реакции возбужденных молекул.

Иногда электронно-возбужденная молекула диссоциирует не за счет отталкивательного характера электронного терма, а за счет пересечения устойчивого терма с отталкивательным. В этом случае диссоциация, называемая фотопреддиссоциацией, происходит более медленно, например за время 10^{-8} — 10^{-12} сек для различных молекул и возбужденных электронно-колебательно-вращательных состояний. Благодаря узости линий поглощения на переходе в преддиссоциационное состояние высокую селективность возбуждения можно обеспечить с помощью одноступенчатого процесса фотовозбуждения^{23, 24}. Это дает новое преимущество для метода фотодиссоциации, правда, ценой потери универсальности из-за ограниченного числа молекул, имеющих явление фотопреддиссоциации.

Фотодиссоциация в основном электронном состоянии (см. рис. 5, в) потенциально имеет даже преимущества перед фотодиссоциацией через возбужденные электронные состояния. Во-первых, она требует меньших затрат энергии; во-вторых, дает менее энергичные радикалы. Однако практически реализовать этот процесс с его преимуществами было совершенно невозможно из-за отсутствия подходящего метода фотовозбуждения молекулы. Речь может идти только о колебательных переходах молекулы, но, однако, из-за неэквидистантности последовательных колебательно-вращательных переходов для фотовозбуждения до границы диссоциации потребовалось бы использовать многочастотное ИК лазерное излучение. Принципиально это возможно, но современный уровень техники перестраиваемых лазеров пока не позволяет это осуществить. Ситуация радикально упростилась после открытия^{25, 26} явления бесстолкновительной диссоциации многоатомных молекул в сильном ИК лазерном поле. Богатая структура колебательно-вращательных переходов многоатомной молекулы допускает поглощение довольно большого числа ИК фотонов, если лазерное поле является достаточно интенсивным. Более того, такой процесс фотодиссоциации в одночастотном сильном ИК поле обладает селективностью, позволяющей разделять изотопы^{19, 27}. Таким образом, фотодиссоциация в основном электронном состоянии в сильном ИК поле оказывается более простым процессом, но опять-таки ценой некоторой потери универсальности (неприменимость к простым двух-, трехатомным молекулам). Остальные преимущества и недостатки являются общими для любых фотодиссоциационных методов.

Фотоизомеризация молекулы, как и фотодиссоциация, является мономолекулярным фотохимическим процессом, не требующим столкновения с другими частицами. В этом состоит преимущество обоих подходов по сравнению с химической реакцией возбужденной молекулы, для которой необходимы столкновения с вытекающими отсюда упомянутыми недостатками (потеря возбуждения и селективности). Но фотоизомеризация, в отличие от первых двух методов, не требует вообще участия каких-либо акцепторов, и поэтому для этого метода практически отсутствует какая-либо потеря селективности во вторичных фотохимических процессах. Единственный недостаток этого метода состоит в довольно ограниченном числе молекул, для которых возможно это явление. Так как конечное состояние фотоперехода молекулы является устойчивым, то селективная фотоизомеризация в случае узкой линии поглощения может быть осуществлена одноступенчатым фотовозбуждением²⁸. В противном случае можно применить двухступенчатое фотовозбуждение.

В табл. II в суммарном виде дана сводка преимуществ и недостатков рассмотренных фотохимических процессов. Таблица не является полной, так как мы не рассмотрели такие молекулярные процессы, как фотоионизация, диссоциативная фотоионизация, в результате которых образуются заряженные частицы (электроны, положительные и отрицательные ионы). Хотя известны предложения по селективной фотоионизации молекул двухступенчатым фотовозбуждением²⁹ и недавно осуществлен первый успешный эксперимент³⁰, для селективной фотохимии эти процессы вряд ли имеют какие-либо преимущества по сравнению с фотодиссоциацией. Их применение скорее будет ограничено областью селективного детектирования сложных молекул и молекулярных связей, где после селективного воздействия лазерным излучением принципиально важно получать заряженные частицы¹⁷.

Т а б л и ц а II

Сравнение различных фотохимических молекулярных процессов

Процесс	Преимущества	Недостатки
1. Химическая реакция молекулы в возбужденном состоянии	1) Универсальность	1) Специальный подбор подходящего акцептора 2) Потеря селективности во вторичных фотохимических процессах 3) Потеря возбуждения за счет релаксации 4) Потеря селективности за счет передачи возбуждения
2. Фотодиссоциация (фотопрдиссоциации)	1) Универсальность (отсутствует для фотопрдиссоциации) 2) Малые потери возбуждения из-за релаксации 3) Отсутствие потерь селективности из-за передачи возбуждения	1) Необходимость двух (много)-ступенчатого фотовозбуждения (может отсутствовать для фотопрдиссоциации) 2) Специальный подбор акцептора для сбора радикалов 3) Потеря селективности во вторичных фотохимических процессах
3. Фотоизомеризация	1) Малые потери селективности из-за передачи возбуждения 2) Нет необходимости применять акцептор 3) Отсутствие потери селективности во вторичных фотохимических процессах	1) Неуниверсальность

Более детально рассмотрим основные селективные фотофизические и фотохимические процессы применительно к конкретной ситуации — разделению изотопов. Разумеется, области применения их намного шире, чем разделение изотопов. Некоторые из применений рассматриваются в последующих разделах статьи.

5. ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ

Основными фотофизическими методами, представляющими интерес для практики и активно разрабатываемыми во многих лабораториях являются: 1) селективная ступенчатая ионизация атомов; 2) селективная ступенчатая фотодиссоциация молекул ИК + УФ-излучением; 3) фотопрдиссоциация молекул; 4) многофотонная диссоциация молекул в сильном ИК поле. Каждый из этих методов продемонстрирован в лабораторных условиях, имеет свои определенные преимущества и недостатки, и находится в стадии либо доказательства целесообразности их реализации в пилотных установках (методы 2) и 3)), либо уже реализуются в пилотных установках (методы 1) и 4)).

а) Селективная многоступенчатая фотоионизация

Селективная фотоионизация атомов является наиболее универсальным фотофизическим методом селективного разделения веществ, в частности изотопов, на атомном уровне. Общей чертой всех схем селективной ионизации является последовательность процессов: 1) изотопически-

селективное возбуждение; 2) ионизация возбужденных атомов. На рис. 6 показаны некоторые схемы селективной ионизации атомов, представляющие интерес для лазерного разделения изотопов. Двухступенчатая схема фотоионизации является наиболее простой^{10, 18, 31}. Трехступенчатая схема может быть использована, скажем, для атомов с высоким потенциалом ионизации. Сечение фотоионизации может быть увеличено настройкой частоты излучения на последней ступени на переход в автоионизационное состояние (спонтанное³² или индуцированное электрическим полем³³) (см. рис. 6, в). Наконец, высоковозбужденные ридберговские состояния атомов могут быть ионизованы либо ИК излучением³⁴, либо импульсным электрическим полем³³ (см. рис. 6, г, д).

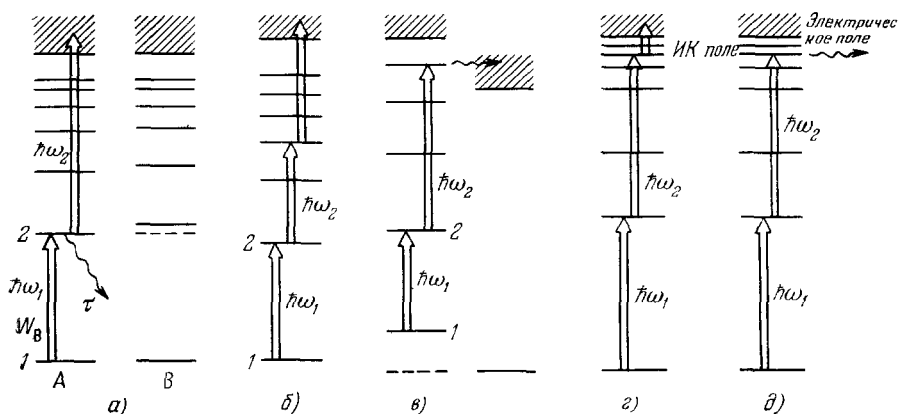


Рис. 6. Схемы селективной ступенчатой фотоионизации атомов лазерным излучением. а) Двухступенчатая фотоионизация; б) трехступенчатая фотоионизация; в) двухступенчатая фотоионизация через автоионизационное состояние; г) двухступенчатое селективное возбуждение ридберговского состояния и фотоионизация его ИК лазерным излучением; д) двухступенчатое селективное возбуждение ридберговского состояния и его ионизация электрическим полем.

Первый успешный эксперимент по селективной двухступенчатой ионизации атомов (на примере атомов рубидия) был осуществлен в начале 1971 г. в Институте спектроскопии АН СССР^{18, 31}.

Все указанные схемы экспериментально опробованы для изотопически-селективной ионизации. Подробное обсуждение этих схем, их преимуществ и недостатков выходит за рамки статьи. Заинтересованный читатель всю эту информацию может найти в специальном обзоре³⁵ или в соответствующих более компактных разделах обзоров⁴⁻⁷. В качестве примера приведем лишь общие требования, которым должна удовлетворять схема селективной ионизации при разделении изотопов в практическом масштабе:

1) Все атомы в невозбужденном пучке должны находиться в основном состоянии, а ионы должны отсутствовать. Если атомы селективируемого изотопа распределены по нескольким уровням или подуровням, то требуется многочастотное излучение для возбуждения атомов со всех подуровней, чтобы полностью извлечь выбранный изотоп из смеси. Любые тепловые ионы, существующие в атомном паре, должны быть устранены до лазерного возбуждения.

2) Лазерное излучение должно вызвать селективную фотоионизацию каждого выбранного изотопа. Это накладывает определенные требования на мощность возбуждающего и ионизирующего излучения, которые существенно зависят от сечений процессов возбуждения и ионизации.

3) Интенсивность лазерного излучения должна быть использована практически полностью для возбуждения и фотоионизации выбранного

изотопа. Это накладывает определенные требования на геометрию потока атомов и лазерных лучей и плотности атомов в потоке.

4) Не должна происходить передача возбуждения или заряда между разделяемыми изотопами. Это условие существенно ограничивает допустимую плотность атомов.

Сейчас наибольшее внимание привлекает разделение изотопов урана. Опубликованы результаты исследовательских программ Исследовательской лаборатории «Авко Эверетт» и Ливерморской лаборатории им. Лоуренса. В 1974 г. на VIII Международной конференции по квантовой электронике были представлены первые эксперименты Ливерморской лаборатории³⁶. В этом эксперименте для возбуждения атомов ^{235}U использовался лазер на красителе непрерывного действия, а УФ излучение ртутной лампы фотоионизовало возбужденные атомы. Коэффициент селективности разделения достигал 10^2 . В 1975 г. эта лаборатория сообщила результаты экспериментов по двухступенчатой ионизации атомов урана излучением линий ксенонового и криптонового ионных лазеров³⁷. Выход ионов $^{235}\text{U}^+$ в этом эксперименте соответствовал производительности $2 \cdot 10^{-3}$ г/час, что в 10^7 раз превышало выход в первом эксперименте.

Программа исследований и разработок в промышленном масштабе проводится совместными усилиями Исследовательской лаборатории «Авко Эверетт» и компанией «Эксон Нуклеар». Некоторые результаты этой работы, полученные, по утверждению авторов, на ранней стадии работ в 1971 г., были представлены³⁸ в 1975 г. В эксперименте, в котором частота возбуждающего импульсного лазера на красителе сканировалась в достаточно широкой области переходов ^{235}U и ^{238}U , а импульсный N_2 -лазер фотоионизовал возбужденные атомы урана в естественной смеси, была достигнута селективность разделения $K(235/238) \approx 140$.

Помимо процесса разделения изотопов урана, предъявляющего сформулированные выше довольно жесткие условия, в лабораториях исследуются методы селективной ионизации других изотопов, таких, как К, Са, Rb, редкоземельные, трансурановые элементы с гораздо меньшей потенциальной производительностью установок. В этих случаях серьезной проблемой является эффективная ионизация возбужденных атомов при умеренной средней мощности ионизирующего излучения. Схемы ионизации, изображенные на рис. 6, а—с, здесь невыгодны, и наибольшее внимание уделяется схемам ионизации высоковозбужденных атомов, изображенным на рис. 6, г, д (см. обзор³⁵).

С точки зрения легкости ионизации высоковозбужденные атомы представляют очень большой интерес для разделения изотопов^{33, 35}. Первый успешный эксперимент по увеличению сечения фотоионизации

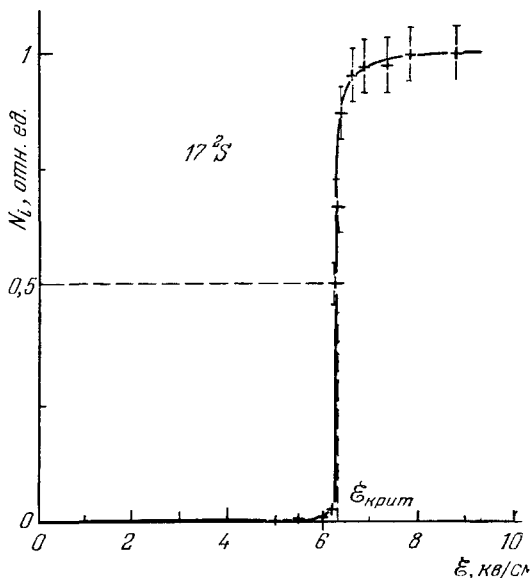


Рис. 7. Зависимость ионного сигнала от напряженности импульса постоянного электрического поля, ионизирующего атома Na из состояния 17^2S ⁴².

за счет индуцируемой электрическим полем автоионизации ридберговского состояния был выполнен в работе³⁹ на атомах натрия. Подробное изучение автоионизации высоковозбужденных состояний атомов Na было сделано в работах⁴⁰⁻⁴². Квантовое состояние с главным квантовым числом n попадает в континуум при напряженности электрического поля (в ат. ед.):

$$E_{\text{кр}} \geq (16n^4)^{-1} \quad (1)$$

(1 ат.ед. = $5 \cdot 10^9$ в/см). На рис. 7 показана экспериментальная зависимость выхода ионов от напряженности электрического поля для атомов Na, селективно возбужденных в состоянии 17^2S . При напряженности импульса электрического поля всего несколько кВ/см достигается полная ионизация атома в высоковозбужденном состоянии *). Таким образом, использование электрического поля является эффективным и простым методом ионизации высоковозбужденных атомов.

б) Селективная двухступенчатая (ИК + УФ) фотодиссоциация

Процесс селективной двухступенчатой фотодиссоциации молекул осуществим, если возбуждение молекулы сдвигает полосу непрерывного фотопоглощения, которое вызывает фотодиссоциацию молекулы. Тогда, выбирая частоту ω_2 дополнительного лазерного излучения в области сдвига, где отношение коэффициентов поглощения возбужденных и невозбужденных молекул максимально, можно осуществить фотодиссоциацию

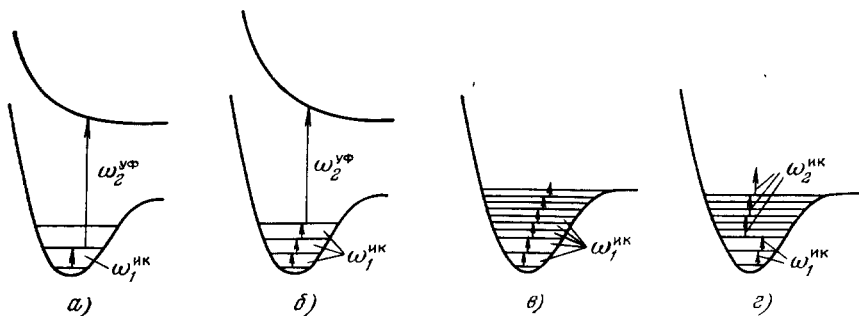


Рис. 8. Схемы селективной многоступенчатой фотодиссоциации молекул лазерным излучением через возбужденное электронное состояние (а, б) и основное электронное состояние (в, г).

а) Двухступенчатая ИК + УФ-фотодиссоциация; б) многоступенчатое селективное возбуждение высоких колебательных уровней и их фотодиссоциация УФ излучением; в) многофотонное селективное возбуждение и диссоциация одночастотным интенсивным ИК полем; г) многофотонное селективное возбуждение колебательных уровней резонансным ИК полем и их многофотонная диссоциация нерезонансным интенсивным ИК излучением.

молекул, возбужденных селективно лазерным излучением с частотой ω_1 , через возбужденное неустойчивое электронное состояние. Практически наиболее интересен метод селективной двухступенчатой фотодиссоциации через промежуточное колебательное состояние под действием ИК и УФ излучения (рис. 8, а).

Процесс двухступенчатой фотодиссоциации молекул более сложен, чем процесс двухступенчатой фотоионизации атомов из-за следующих эффектов, которые влияют на селективность и скорость процесса¹⁸: 1) тепловое неселективное возбуждение колебательных уровней; 2) размытость

*) Отметим, что исследование высоковозбужденных атомов является очень активно исследуемой областью атомной физики⁴³, обсуждение которой выходит за рамки данной статьи.

края полосы электронного фотопоглощения молекул; 3) эффект «узкого горла» за счет вращательной структуры колебательных уровней. Первые два эффекта ограничивают селективность диссоциации, а третий эффект ограничивает сверху скорость поглощения ИК излучения молекулой⁴⁴, и, следовательно, скорость процесса двухступенчатой фотодиссоциации молекул в газе. Детальное обсуждение этих эффектов дано в обзорах^{4, 7} и оригинальных статьях. Здесь мы только отметим, что влияние первых эффектов можно существенно снизить, используя селективное возбуждение высоколежащих колебательных уровней (рис. 8, б). Это можно осуществить несколькими способами: 1) прямым возбуждением высоких уровней лазерным излучением на частоте обертоновых переходов, как это было, например, сделано в работе⁴⁵ для молекулы HCl ; 2) последовательным ступенчатым возбуждением высоких уровней многочастотным ИК излучением; 3) резонансным возбуждением высоких уровней многоатомной молекулы импульсом ИК поля за счет многократного поглощения ИК фотонов молекулой, как это было продемонстрировано для молекул SF_6 ^{20, 27} и OsO_4 ⁴⁶ и многих других.

Первые успешные эксперименты по разделению изотопов методом двухступенчатой селективной фотодиссоциации были описаны в работах^{47, 48}. Эти эксперименты были выполнены с молекулами $^{14}\text{NH}_3$ и $^{15}\text{NH}_3$, так как, во-первых, их можно возбуждать селективно излучением CO_2 -лазера и, во-вторых, для аммиака хорошо изучены спектры ИК и УФ поглощения и фотохимическое разложение. Коэффициент обогащения для конечного продукта N_2 изменялся от 2,5 до 6. Эти результаты позже были подтверждены японскими исследователями⁴⁹. В работе⁵⁰ сообщалось о разделении изотопов бора ^{10}B и ^{11}B методом двухступенчатой селективной фотодиссоциации молекулы BCl_3 на сходной установке (CO_2 -лазер и некогерентный источник УФ излучения в области 2000 \AA). В этих экспериментах было получено только 10% обогащение смеси легким изотопом бора, которое сравнимо с типичной величиной кинетического изотопного эффекта.

Универсальность процесса двухступенчатой фотодиссоциации молекулы совместным действием ИК и УФ излучения ограничена молекулами, имеющими неустойчивое возбужденное электронное состояние с энергией менее 4—5 эв, которые можно возбуждать излучением в доступной ультрафиолетовой области ($\lambda_2 > 2000 \text{ \AA}$). С этой точки зрения процесс многофотонной диссоциации многоатомных молекул сильным ИК полем за счет колебательных переходов в пределах основного электронного состояния более универсален. Однако, так как метод двухступенчатой ИК + УФ-диссоциации принципиально применим к ряду молекул с тяжелыми изотопными атомами, представляющими практический интерес, то он активно разрабатывается в ряде лабораторий^{3, 5, 7}.

в) Одноступенчатая селективная фотопредиссоциация

Для разделения изотопов фотопредиссоциацией требуется возбужденное состояние молекулы, которое проявляет разрешаемый изотопический сдвиг и распадается главным образом за счет диссоциации, продукты диссоциации которой можно устранить из исходного вещества простым методом. Этот метод не является столь же общим, как двухступенчатые фотопроцессы. Кроме того, для большинства молекул отсутствует достаточное количество спектральных и фотохимических данных, чтобы узнать заранее о выполнении этих требований.

Фотопродиссоциация наиболее подробно изучена для молекулы формальдегида главным образом Б. Муром с сотрудниками. Вблизи начала первого возбужденного синглетного состояния H_2CO диссоциирует с высоким квантовым выходом на H_2 и CO , т. е. поглощение только одного фотона приводит к химически стабильным продуктам диссоциации. Разделение легкого водорода и дейтерия на смесях с равным содержанием H_2CO и D_2CO было продемонстрировано в работах ^{23, 51-53}. Были достигнуты коэффициенты обогащения K (D/H) порядка 9, ограниченные селективностью лазерного возбуждения ⁵². Был осуществлен ⁵⁴ эксперимент по разделению изотопов водорода в естественной смеси H_2CO и HDCO , в котором коэффициент обогащения K (D/H) достигал 14 при облучении формальдегида непрерывным $\text{He} - \text{Cd}$ -лазером на 325,03 нм. При облучении смеси $\text{H}_2^{12}\text{CO} : \text{H}_2^{13}\text{CO} = 1 : 10$ было получено 80-кратное обогащение CO изотопом ^{12}C ⁵⁵. Сейчас ведутся спектроскопические и фотохимические исследования ⁵⁶, которые должны привести к более полному пониманию фотопроцессов в формальдегиде и реализовать практические системы для разделения изотопов ^{13}C , ^{18}O , ^{17}O .

Был выполнен также целый ряд экспериментов по селективной фотопродиссоциации других молекул. Леоне и Мур ⁵⁷ возбуждали Br_2 в продиссоциационное $^3\Pi_{0+g}$ -состояние и избежали множество потенциальных процессов перемешивания тем, что наблюдали ИК хемилюминесценцию молекул HBr , образующихся в колебательно-возбужденных состояниях в ходе реакции атома Br с HCl . Коэффициент обогащения K ($^{81}\text{Br}/^{79}\text{Br}$) был около 5. Авторы работ ^{58, 59} конвертировали молекулы орто-йода в пара-йод за счет селективной продиссоциации молекул орто- I_2 при возбуждении линией 514,5 нм аргонового лазера и получили коэффициент обогащения K (пара/орто) порядка 2—4. Этот процесс может быть использован для разделения изотопов йода. Хохштрассер и Кинг ¹¹ и Карл и Иннес ⁶⁰ независимо получили высокие коэффициенты обогащения изотопов азота и углерода при облучении молекул s -тетразина с естественным содержанием изотопов в низкотемпературной конденсированной среде ¹¹ и газовой фазе ⁶⁰. Они доказали, что продиссоциация описывается реакцией: $s\text{-тетразин} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{HCN}$.

Фотопродиссоциация обещает стать практическим методом разделения изотопов. Работа с H_2CO и, возможно, с s -тетразином может привести к экономически жизнеспособным методам обогащения изотопов ^{13}C , ^{14}C , ^{17}O и ^{18}O . Хотя этот метод и не является столь общим, как двухступенчатые методы, он может быть более практическим в тех ситуациях, где он применим ⁷.

Несмотря на значительную простоту фотопродиссоциационного подхода, он еще не доведен до разработки «пилотных» установок ни для одного из упомянутых изотопов. Вероятно, это связано с ограниченной энергетикой узкополосных перестраиваемых лазеров УФ диапазона. Изобретение эксимерных лазеров с высоким к. п. д. может резко ускорить продвижение в практику этого метода.

г) Многофотонная диссоциация молекул

Все рассмотренные выше методы лазерного разделения изотопов основаны на возбуждении электронных состояний атомов и молекул видимым или ультрафиолетовым излучением. Обсуждаемый ниже метод разделения изотопов совершенно отличен от них, так как использует только интенсивное ИК лазерное излучение для прямого возбуждения очень высоких колебательных уровней в основном электронном состоянии (рис. 8, в — г). Метод основан на изотопически-селективной диссоциации

многоатомных молекул (BCl_3 ¹⁹, SF_6 ²⁷, OsO_4 ⁴⁶, и др.) интенсивными импульсами CO_2 -лазера. Этот эффект был открыт в 1974 г. в Институте спектроскопии АН СССР¹⁹. Открытие его было логическим и естественным результатом нашей систематической работы по изотопически-селективной диссоциации молекул лазерным излучением. Открытию этого эффекта предшествовало несколько работ^{25, 26, 61-63} по взаимодействию мощных импульсов ИК излучения с молекулярными газами. Детальное обсуждение этих ранних работ сделано в обзоре⁸ и кратко в статьях⁶⁴.

Отметим также работы Аскарьяна⁶⁵, Бункина и др.⁶⁶, в которых теоретически рассматривалась раскачка колебаний и диссоциация двухатомной молекулы в сильном лазерном поле. Хотя многофотонная диссоциация двухатомной молекулы требует исключительно высоких интенсивностей ($10^{11} - 10^{12} \text{ вт/см}^2$) и до сих пор экспериментально не наблюдалась, ранние работы^{65, 66} содержат идею сильного колебательного возбуждения и диссоциации молекулы в пределах основного электронного состояния. В этом состоит определенное сходство с обсуждаемым явлением сильного возбуждения и диссоциации многоатомных молекул в резонансном ИК поле умеренной интенсивности ($10^5 - 10^7 \text{ вт/см}^2$).

Существо эффекта состоит в следующем. Когда частота излучения CO_2 -лазера настроена на колебательную полосу молекулы, изотопический сдвиг которой сравним или даже больше ширины Q -ветви колебательной полосы, при интенсивности порядка $10^7 - 10^9 \text{ вт/см}^2$ происходит необратимая диссоциация облучаемых изотопных молекул. Это отражается в изменении изотопного состава (обогащении) непродиссоциированных молекул и образованных в результате диссоциации молекул. В первых же экспериментах²⁷ коэффициент обогащения остаточного SF_6 газа изотопом ^{34}S достигал значений выше 3000.

Химический состав некоторых чистых газов (BCl_3 , OsO_4 и др.) остается неизменным даже под действием довольно интенсивного излучения, в котором возникает видимая люминесценция, т. е. определенно происходит диссоциация молекул. Исследования показали, что это вызвано обратной реакцией, т. е. рекомбинацией продуктов диссоциации с образованием исходных молекул. Если в газ добавляются акцепторные молекулы, вступающие в реакцию с продуктами диссоциации до их рекомбинации, то происходит необратимая изотопически-селективная диссоциация исходных молекул, когда мощное ИК излучение действует на газовую смесь ($\text{BCl}_3 + \text{O}_2$ ^{19, 67}, $\text{OsO}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$ ⁴⁶ и др.). В этом более общем смысле диссоциация под действием мощного ИК излучения типична для всех многоатомных молекул, а не является исключением для некоторых молекул.

К настоящему времени исследователи получили много информации о разделении изотопов диссоциацией методом многофотонного поглощения ИК излучения для большого числа многоатомных молекул ($^{19}\text{BCl}_3$ ^{19, 67, 68}, $^{32}\text{SF}_6$ ^{27, 69, 70}, $^{16}\text{OsO}_4$ ⁴⁶, $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ ^{71, 72}, $^{28}\text{SiF}_4$ ⁶⁸, $^{13}\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ ⁶⁸, $\text{CH}_3^{14}\text{NO}_2$ ⁷³, $^{98}\text{MoF}_6$ ⁷⁴, $^{34}\text{H}_2\text{Cl}_2\text{C}_2$ ⁷⁵, $^{12}\text{H}_2\text{CO}$ ⁷⁶ и др.). Наиболее тщательно и всесторонне исследован процесс диссоциации молекул SF_6 ^{69, 77}. Эти исследования дали возможность понять природу и основные характеристики как самого процесса селективной диссоциации, так и процесса разделения изотопов этим методом. Подробное описание метода многофотонной ИК лазерной фотохимии сделано в специальном обзоре⁸. Здесь кратко обсуждаются только некоторые наиболее важные черты этого метода.

Многоатомная молекула может поглотить большое количество энергии (3—5 ИК фотонов) в ИК поле сравнительно умеренной интенсивности (около $10^5 - 10^6 \text{ вт/см}^2$) за счет «мягкой» компенсации колебательного

ангармонизма на нижних переходах. Пороговая интенсивность (или, более точно, пороговая плотность энергии для лазерных импульсов с длительностью менее 10^{-6} сек) диссоциации, по-видимому, связана с насыщением колебательных переходов, лежащих в колебательном квазиконтинууме, который присущ многоатомным молекулам. В очень упрощенной форме это объяснение диссоциации многоатомных молекул резонансным ИК полем иллюстрирует рис. 9. Существование механизма «мягкой» компенсации ангармонизма на нижних колебательных переходах было доказано успешными экспериментами²⁰ по диссоциации молекулы SF_6 в двухчастотном ИК поле (рис. 8, з). ИК поле сравнительно низкой интенсивности на частоте ω_1 селективно возбуждает молекулы и переводит их

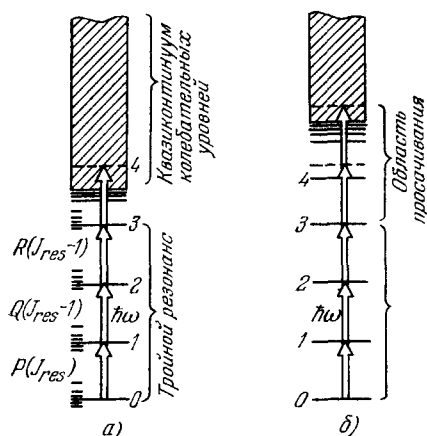


Рис. 9. К объяснению механизма диссоциации многоатомной молекулы в сильном ИК поле.

а) Селективное ступенчатое возбуждение за счет тройного колебательно-вращательного резонанса и последующее возбуждение молекул в «колебательном квазиконтинууме», б) селективное возбуждение за счет тройного резонанса с последующим «проскакиванием» в «колебательный квазиконтинуум».

в состоянии у нижней границы колебательного квазиконтинуума. Частота ω_1 находится в резонансе с молекулярным колебанием ν_3 . ИК поле на частоте ω_2 расстроено относительно ω_1 и служит для возбуждения молекул на переходах в колебательном квазиконтинууме вплоть до предела диссоциации. Мягкая компенсация ангармонизма может обеспечиваться за счет изменения вращательной энергии молекулы при колебательных переходах в P - и R -ветвях⁷⁸ или за счет ангармонического расщепления вырожденных колебательных уровней симметричной многоатомной молекулы^{79, 80}. Диссоциация в двухчастотном ИК поле позволяет разделить функции селективного возбуждения и диссоциации между двумя полями с различными частотами. В этом случае достигается увеличение селективности диссоциации, так как нерезонансное сильное поле не вызывает уширения нижних резонансных переходов из-за динамического штарк-эффекта и, с дру-

гой стороны, для диссоциации селективно-возбужденных молекул можно применять сильное поле с довольно грубой перестройкой частоты. В первых же экспериментах по диссоциации молекулы SF_6 в двухчастотном ИК поле было отмечено²⁰, что скорость диссоциации сохраняет зависимость от частоты ω_2 диссоциирующего излучения. Эта зависимость гораздо более размыта по сравнению с резкой зависимостью от частоты ω_1 возбуждающего поля. Это свидетельствует, что поглощение на переходах в колебательном квазиконтинууме имеет широкие, смещенные в красную сторону (для SF_6) максимумы вблизи частот основных колебаний. Таким образом, при тонкой настройке частоты ω_1 на частоту, соответствующую максимальной селективности диссоциации, и грубой настройке частоты ω_2 на частоту, соответствующую минимальной пороговой интенсивности диссоциации, удастся осуществить оптимальный режим изотопически-селективной диссоциации многоатомной молекулы в несфокусированных пучках двухчастотного ИК излучения⁸¹.

Этот метод представляется сегодня наиболее перспективным для разделения изотопов тяжелых элементов ИК излучением⁸. Недавно, в работах^{81, 82} двухчастотным методом было получено обогащение изотопов Os диссоциацией молекул OsO_4 с естественным изотопным составом.

Был достигнут коэффициент обогащения $K \approx 1,6$, в то время как при диссоциации молекулы одночастотным сильным ИК полем не наблюдалось какого-либо обогащения.

Многофотонное возбуждение колебательных уровней открывает новую возможность изотопически-селективного возбуждения при отсутствии

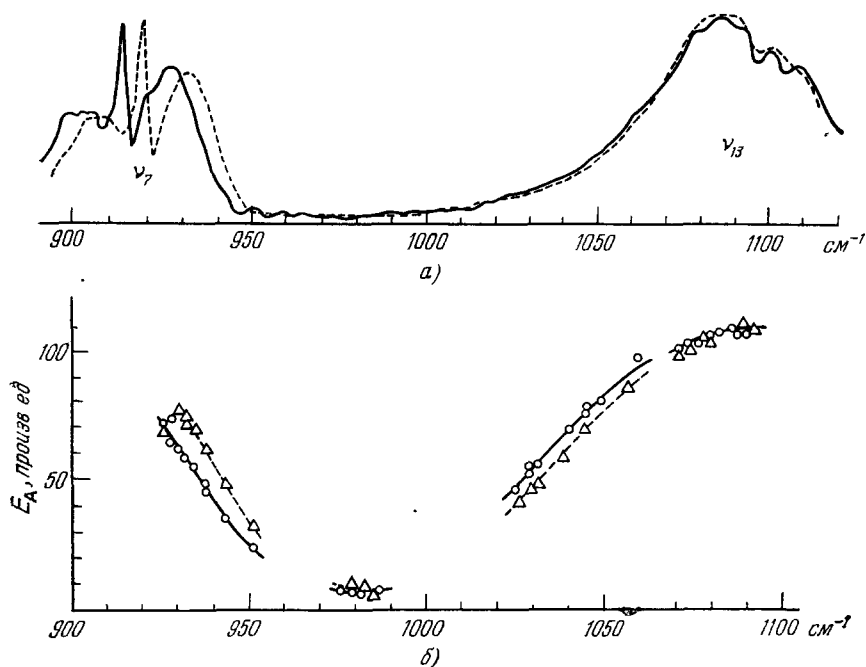


Рис. 10. Изотопический эффект для полос ν_7 и ν_{13} нитрометана.

Сплошные кривые — для $\text{CH}_3^{15}\text{NO}_2$, штриховые кривые — для $\text{CH}_3^{14}\text{NO}_2$. а) Спектр линейного поглощения, давление 20 тор , б) спектр многофотонного поглощения при мощности 10^9 Вт/см^2 , давление 2 тор ⁷³.

изотопического сдвига в линейном ИК поглощении ⁷³. На рис. 10, а показан спектр линейного поглощения молекул $\text{CH}_3^{14}\text{NO}_2$ и $\text{CH}_3^{15}\text{NO}_2$ в области 900—1100 см^{-1} (полосы ν_7 и ν_{13}) с разрешением 0,5 см^{-1} . Изотопический сдвиг для полосы ν_{13} в пределах экспериментальной точности отсутствует. В интенсивном ИК поле (мощностью выше 10^7 Вт/см^2) спектр поглощения обеих молекул изменяется различным образом, что эквивалентно появлению изотопического сдвига на ν_{13} порядка 5 см^{-1} (рис. 10, б). Этот эффект был использован для разделения изотопов азота в смеси изотопных молекул нитрометана.

Заметим, что далеко не все лазерные методы, которые успешно осуществлены в лабораторном масштабе при разделении изотопов в индикаторных или даже весовых количествах, перспективны для разделения изотопов в масштабе промышленного производства. Метод, потенциально пригодный для промышленного использования, должен обладать, по крайней мере, следующими двумя чертами:

- 1) возможность генерации требуемого для метода лазерного излучения с уровнем средней мощности в диапазоне от 1 кВт до 1 МВт (в зависимости от необходимой производительности);

- 2) простота и экономичность лазерной техники в изготовлении и эксплуатации.

Эти два требования существенно ограничивают число методов осуществимых в промышленном масштабе с известными до настоящего времени лазерами.

Доступность и дешевизна мощного ИК излучения молекулярных лазеров и относительная простота метода многофотонной диссоциации ИК полем делает этот метод наиболее подготовленным для реализации в пилотных установках. Первые эксперименты⁸³ по разделению изотопов в поле импульсного CO_2 -лазера с высокой средней мощностью (до 500 *вт*) и высокой частотой повторения импульсов показали, что и в этих условиях сохраняется сравнительно высокая изотопическая селективность диссоциации. На рис. 11 приведена экспериментальная зависимость изотопической селективности диссоциации молекулы SF_6 (по масс-анализу продукта диссоциации SOF_2) от частоты следования импульсов CO_2 -лазера при одинаковом полном числе импульсов. Эти результаты однозначно свидетельствуют о возможности создания достаточно производительной установки для разделения изотопов с помощью CO_2 -лазера.

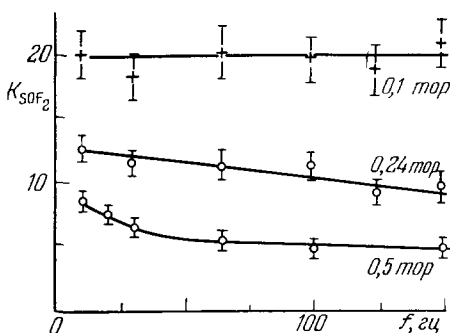


Рис. 11. Зависимость коэффициента разделения изотопов в продукте (SOF_2) диссоциации молекулы SF_6K ($^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$) от частоты повторения f -импульсов ТЕА CO_2 -лазера для различных давлений (0,1; 0,24 и 0,5 тор) при фиксированном полном числе импульсов $N = 1000$ ⁸³.

Простота и технологичность описанного метода лазерного разделения изотопов должна позволить в довольно короткие сроки начать внедрение его в промышленности⁸³. Если исходить из параметров процесса, уже достигнутых в лабораторных условиях, то при средней мощности импульсного CO_2 -лазера 1 *квт* (импульсы с энергией 10 *дж* и частотой повторения 100 *гц*) при десятипроцентном использовании излучения можно будет

получать примерно 0,3 *г/час* изотопа ^{34}S , обогащенного на 80%. Ожидаемая стоимость обогащенных стабильных изотопов ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{18}O , ^{34}S на опытных установках должна быть в десятки раз ниже существующей.

В заключение обратим внимание на перспективы использования метода для крупномасштабного производства изотопов. Имеется в виду разделение изотопов, необходимых атомной промышленности, — производство моноизотопных конструкционных материалов, обогащение ядерного горючего и производство тяжелой воды для реакторов^{3, 4}.

В качестве примера рассмотрим возможность получения моноизотопных материалов с низким сечением захвата нейтронов, в частности разделение изотопов титана³. ^{50}Ti (природное содержание — 5,3%) имеет исключительно низкое сечение захвата медленных нейтронов (0,14 *бн*). Различные его сплавы обладают превосходными механическими свойствами при высоких температурах и проявляют очень хорошую устойчивость к коррозии. Его можно было бы использовать вместо циркония для оболочки элементов ядерного реактора. Уже сейчас можно вполне определенно предсказать вероятность эффективного и экономического процесса разделения изотопов титана с помощью CO_2 -лазера и молекулы TiCl_4 , имеющей обертоновую колебательную полосу в области генерации CO_2 -лазера с большим изотопическим сдвигом. Для диссоциации одной молекулы TiCl_4 потребуется около 10 *эв* излучения CO_2 -лазера, а с учетом, например, 10%-ной эффективности использования излучения и к. п. д. 10% лазера потребуется около 1 *кэв* электроэнергии на извлечение одного

атома ^{50}Ti , что соответствует затратам электроэнергии около 500 *квт·ч* на 1 кг ^{50}Ti . Поскольку TiCl_4 — промежуточный продукт массового производства в цветной металлургии, а давление его паров допускает осуществление процесса при комнатной температуре, можно ожидать, что стоимость обогащения изотопов титана будет ниже или одного порядка со стоимостью получения исходного продукта ³.

6. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ

К настоящему времени успешно продемонстрированы возможности фотохимического разделения изотопов при возбуждении как электронных состояний атомов и молекул, так и колебательных уровней молекул. Однако, несмотря на значительный оптимизм ранних работ, действительный прогресс оказался здесь гораздо менее впечатляющим ²², чем с помощью рассмотренных выше фотофизических методов.

а) Электронная фотохимия

Химические реакции электронно-возбужденных атомов и молекул были предметом активных исследований много лет, главным образом до создания лазера. Было успешно продемонстрировано фотохимическое разделение изотопов ртути при возбуждении резонансной линией 253,7 *нм* и при использовании большого числа различных реагентов ^{9, 84, 85}. Например, Пертел и Ганнинг ⁸⁴ смогли обогатить ^{202}Hg от 30%-ного естественного содержания до 85% в смесях с Hg , H_2O и бутадиеном. Кинетика фотохимических реакций Hg оказалось настолько сложной, что даже интенсивная работа Ганнинга и его сотрудников (см. обзор этих работ в ⁸⁶) не выявили полной картины процесса. Хартек и его сотрудники выполнили успешные эксперименты ^{87, 88} по разделению изотопов при возбуждении атомной резонансной лампой: молекулы ^{14}NO — лампой на атомах Br и ^{14}CO — лампой на атомах I . Коэффициент обогащения был порядка 4—6.

Очевидно, лазерные источники имеют много преимуществ перед некогерентными источниками для оптического разделения изотопов. Широкая перестройка частоты и высокое предельное разрешение допускают сравнительно свободный выбор линий поглощения в видимой, ультрафиолетовой и, возможно, вакуумной ультрафиолетовой областях и позволяют получать наивысшую селективность.

Несколько успешных схем лазерного фотохимического разделения были сообщены недавно, главным образом, Зарэ с сотрудниками. Наиболее интересные результаты были получены в экспериментах по фотохимическому разделению изотопов ^{35}Cl и ^{37}Cl путем селективного возбуждения молекул I^{37}Cl излучением непрерывного лазера на красителе ⁸⁹. Лазерное излучение возбуждало только молекулы I^{37}Cl в состоянии ниже предела преддиссоциации. Возбужденные молекулы участвовали в двух типах реакций. В одном случае молекулы I^{37}Cl реагировали с $\text{транс-ClHC}=\text{CHCl}$, образуя $\text{цис-ClHC}=\text{CHCl}$, обогащенный на 10% изотопом ^{37}Cl . В другом случае они реагировали с 1,2-дибромэтиленом, образуя $\text{транс-IClC}=\text{CHCl}$, обогащенный на 50% изотопом ^{37}Cl . Гораздо более высокие обогащения в этой схеме при давлении смеси 7,5 *тор* были сообщены Зарэ летом 1976 ⁹⁰. При использовании лазера на красителе с высокой средней мощностью Шаферу удалось существенно улучшить эти результаты ⁹¹. В настоящее время эти результаты являются наиболее перспективными в изотопически-селективной электронной фотохимии.

Другой успешный эксперимент для двухатомного галогена описан в работах ^{59, 92}. Молекулы орто- I_2 в смеси с 2-гексеном возбуждались

линией 514,5 нм непрерывного аргонового лазера. Возбужденные молекулы орто- I_2 реагируют с 2-гексеном, а невозбужденные молекулы пара- I_2 не вступают в реакцию. Селективная фотохимическая реакция молекул орто- I_2 , изученная в работах ^{59, 92}, является повторением на новом уровне эксперимента долазерной селективной фотохимии ⁹³ и может быть использована непосредственно для разделения стабильного и радиоактивных изотопов йода.

В эксперименте ⁹⁴ путем селективного возбуждения молекул Cl_2CS в смеси с диэтоксиэтиленом было достигнуто обогащение изотопов Cl. Масс-спектроскопический анализ остаточных молекул Cl_2CS после облучения либо аргоновым лазером, либо лазером на красителе показал, что концентрация ^{35}Cl изменяется от естественного содержания (75%) до 64 или 80%, в зависимости от выбранной для облучения изотопной молекулы.

Следует отметить, что большие потенциальные возможности электронной фотохимии для лазерного разделения изотопов еще не продемонстрированы в достаточно большой мере, как это можно было бы ожидать для такого старого классического подхода. Это можно объяснить несколькими причинами. Во-первых, как отмечалось во введении, проблема потери селективности во вторичных процессах гораздо более серьезна для фотохимических методов, чем для фотофизических. Например, даже в таком идеальном случае, как реакция селективно-возбужденных метастабильных атомов ртути, коэффициент обогащения из-за вторичных процессов не превышал 14, несмотря на множество выполненных экспериментов ⁸⁶. Во-вторых, метод электронной фотохимии, судя по опубликованным работам ⁴⁻⁷, не перспективен для разделения изотопов урана, над которым работает, вероятно, большинство исследователей. В-третьих, энергетика видимых и УФ лазеров еще очень далека от экономически выгодных показателей и мощные лазеры этого диапазона пока еще труднодоступны.

б) Колебательная фотохимия

Скорость химической реакции может быть существенно повышена при колебательном возбуждении реагирующих молекул. Жибёр ⁹⁵ предложил этот метод для лазерного разделения изотопов еще в 1963 г. Однако первый успешный эксперимент этим методом был сделан более чем на десять лет позже ⁹⁶.

Для возбуждения колебательных уровней можно использовать большое число различных схем (рис. 12). Активное в поглощении основное колебание может быть возбуждено при поглощении всего одного фотона (рис. 12, а). Возбуждение составной или оберточной полосы рождает два или больше квантов колебательного возбуждения в молекуле при поглощении одного фотона с более высокой энергией (рис. 12, б). Высокие колебательные уровни могут быть также достигнуты путем ступенчатого возбуждения через один или более промежуточный колебательный уровень многочастотным лазерным излучением (рис. 12, в). Для возбуждения можно также использовать процесс комбинационного типа (рис. 12, г). Это единственный метод возбуждения колебаний с нулевым дипольным моментом перехода (например, гомоядерных двухатомных молекул). Селективное возбуждение высоких колебательных уровней при многофотонном поглощении ИК излучения при сравнительно умеренных мощностях (10^6 — 10^7 Вт/см²) дает еще один и, вероятно, единственный эффективный метод прямого возбуждения колебательных уровней с энергией в несколько эв (рис. 12, д). Все эти схемы возбуждения были опробованы в экспери-

ментах по лазерному разделению изотопов ^{4, 5}. Положительные результаты получены с помощью последних трех схем возбуждения (рис. 12, в—д). Однако число проведенных экспериментов очень мало, и поэтому сейчас нельзя говорить об органических пороках какой-либо из них. Успех или неудача того или иного эксперимента связан скорее с выбором условий эксперимента и подходящего акцептора, чем со схемой возбуждения. Хотя, конечно, схемы с возбуждением высоких колебательных уровней более предпочтительны, поскольку они потенциально обеспечивают более широкий выбор возможных химических реакций и меньшее влияние теплового механизма уменьшения селективности разделения.

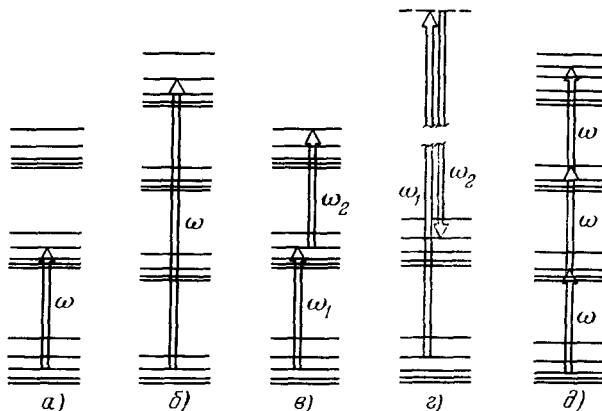


Рис. 12. Схемы селективного возбуждения колебательных уровней молекул лазерным излучением.

а) Поглощение одного фотона на основной полосе; б) поглощение одного фотона на полосе второго обертона; в) двухступенчатое возбуждение в двухчастотном ИК поле; г) рамановское возбуждение неактивного в ИК поглощения колебания с двухчастотным лазерным излучением видимого диапазона; д) многофотонное возбуждение высоких колебательных уровней одночастотным интенсивным ИК излучением.

Арнольди и др. ⁹⁶ сообщали об обогащении изотопом ³⁵Cl за счет повышения скорости реакции атомов Br с молекулами HCl. Они использовали импульсный химический HCl-лазер для последовательного возбуждения молекулы HCl из состояния $v = 0$ в состояние $v = 1$ и далее в состояние $v = 2$ (рис. 12, в). Селективное возбуждение HCl приводило к ускорению реакции $\text{Br} + \text{H}^{35}\text{Cl} (v = 2) \rightarrow \text{HBr} + {}^{35}\text{Cl}$ примерно на одиннадцать порядков величины по сравнению со скоростью реакции атомов Br с HCl ($v = 0$). Изотопическое обогащение было измерено путем масс-спектрального анализа с временным разрешением молекул BrCl, образующихся во вторичном процессе $\text{Cl} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{BrCl} + \text{Br}$. При равных давлениях Br и HCl фактор разделения достигал двух.

Недавно Панфилову с сотрудниками удалось наблюдать обогащение изотопов углерода в реакции селективно-возбужденных молекул $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ с атомами брома ⁹⁷. Хотя фактор обогащения был невелик, этот эксперимент представляет интерес с точки зрения использования непрерывного ИК лазера.

Рамановским возбуждением молекул N_2 в воздухе при 77°K Басов с сотрудниками ^{98, 99} получили молекулы NO, обогащенные изотопом ¹⁵N в 100 раз. Это может произойти в результате реакции $\text{N}_2^* + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$. Басов с сотрудниками интерпретировали их результаты в терминах механизма ^{100, 101}, основанного на колебательном обмене возбуждением между молекулами N_2 в условиях работы механизма накачки высоких уровней, рассмотренного Треанором и др. ¹⁰² (см. обзор ¹⁰³). Этот же метод разделе-

ния и такая же интерпретация были использованы Басовым и др. в экспериментах по разделению изотопов в электрическом разряде, где обогащение NO изотопом ^{15}N достигало 10. Однако результаты этой работы находятся в противоречии с работой ¹⁰⁴. Поэтому интерпретацию результатов в работах ^{98, 99} нельзя считать окончательной.

При накачке молекул BCl_3 в смеси $\text{BCl}_3 + \text{H}_2\text{S}$ и $\text{BCl}_3 + \text{D}_2\text{S}$ сфокусированными импульсами CO_2 -лазера, которые, вероятно, возбуждали достаточно высокие колебательные уровни BCl_3 , было получено разделение изотопов бора ¹⁰⁵. Облучая смесь с естественным содержанием изотопов бора либо линией $P(16)$, либо линией $R(20)$ $10^3 \mu\text{м}$ -полосы CO_2 -лазера, удалось получить обогащение остаточного BCl_3 $K(10/11)$ около 1,7 и $K(10/11) \approx 0,7$ соответственно. Сейчас ясно, что этот эксперимент является промежуточным между одноквантовой ИК фотохимией в слабом поле и многофотонной ИК фотохимией в сильном поле.

Привлекательной особенностью колебательной фотохимии для разделения изотопов является возможность использовать ИК фотоны с низкой энергией высокоэффективных молекулярных лазеров для получения высокой производительности процесса. Однако с точки зрения эффективного использования ИК фотонов с методом ИК фотохимии молекул будут сильно конкурировать методы многофотонного возбуждения и диссоциации многоатомных молекул в интенсивном ИК поле. Многофотонный подход имеет ряд недостатков по сравнению с колебательной фотохимией (в частности, применимость только к многоатомным молекулам), но, в свою очередь, он гораздо менее критичен ко многим другим условиям. Последующие эксперименты, несомненно, укажут области преимущественного использования каждого подхода.

7. ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Методы селективной фотофизики и фотохимии, разрабатываемые для разделения изотопов, дают возможность развить новый подход к технологии вещества на атомно-молекулярном уровне, когда с помощью лазерного излучения можно непосредственно манипулировать атомами и молекулами определенного сорта, т. е. собирать макроскопические количества вещества «по одному атому, по одной молекуле». Наиболее важным процессом лазерной атомно-молекулярной универсальной технологии вещества является, несомненно, получение особо чистых веществ в атомном состоянии, сплавов и молекулярных соединений. Для получения особо чистых веществ или очистки вещества от примесей можно использовать процессы селективной фотоионизации атомов и селективной фотодиссоциации молекул. Возможности и области применения их, конечно, существенно различны.

а) Селективная фотоионизация атомов

Этот подход к технологии вещества является наиболее универсальным и гибким. Оптимально выбранная схема селективной фотоионизации атома под действием двух (или, в принципе, большего числа) лазерных лучей с определенным образом настроенными частотами и подобранными интенсивностями позволяет ионизовать каждый атом за время $10^{-5} - 10^{-7}$ сек. При 20%-ном использовании энергии излучения со средней мощностью 10^3 вт на фотоионизацию атомов с энергией $E_i \approx 7 - 8 \text{ эв}$ можно селективно ионизовать около одного моля вещества в час. Следовательно, установка сравнительно небольшого масштаба может, в принципе, обеспечить получение нескольких тонн чистого вещества в год. Поэтому метод селек-

тивной ионизации атомов в сочетании с перестраиваемыми лазерами со средним выходом 100—1000 *вт* можно рассматривать как достаточно производительный метод тонкого разделения вещества на атомном уровне ¹⁰⁶.

Лазерная очистка вещества методом селективной ионизации ¹⁰⁶ должна иметь ряд существенных преимуществ по сравнению с существующими методами очистки веществ, основанными на различии каких-либо химических или физических свойств очищаемого вещества и примесей:

1). *Высокая селективность или высокая степень очистки в однократном процессе.* Степень очистки в процессе выделения заданного элемента от любых примесей может достигать значений более 10^3 . Эта величина определяется процессом перезарядки при столкновении иона заданного элемента с нейтральным атомом примеси. В принципе, снижая плотность атомов в пучке, можно добиться селективности разделения гораздо выше 10^3 при соответствующем снижении производительности. В частности, если для очистки взять материал массового производства с чистотой 10⁻⁷ %, то методом селективной ионизации атомов можно осуществлять очистку вплоть до 10⁻¹⁰ %.

2). *Универсальность.* Селективная ионизация может быть осуществлена соответствующим выбором частот лазерных лучей практически с любым элементом независимо от его физических и химических свойств (температур плавления, кипения, реакционной способности и т. д.). Если необходимо очистить вещество от одного или нескольких определенных элементов, то возможна селективная ионизация только примесей и удаление их из атомного пучка вещества. В таком режиме достигаются максимальная производительность метода и минимальные затраты энергии когерентного света.

3). *Гибкость,* позволяющая непосредственно использовать ионные пучки для получения чистых пленок или внедрения ионов в однородное вещество (ионное легирование). Ионный пучок можно направлять на поверхность подложки для получения чистой пленки заданного элемента. Представляется возможной одновременная независимая селективная ионизация двух-трех элементов в различных пучках и осаждение их ионов на одной поверхности. Таким образом, по-видимому, можно будет получать пленки сложных атомных соединений, стехиометрический состав которых контролируется интенсивностью фотоионных пучков. Весь процесс селективной ионизации атомов, экстракции ионов из пучка и осаждения их на подложку может осуществляться в глубоком вакууме. Процесс не требует контакта очищаемого вещества с какими-либо реагентами или материалами, кроме подложки, в качестве которой всегда можно использовать материал без нежелательных примесей.

Отдельно стоит обратить внимание на применение селективно образованных фотоионов бора, мышьяка, фосфора и др. элементов в установках ионного легирования полупроводников ³⁵. Безэлектродное лазерное получение ионов заданного сорта, во-первых, устраняет необходимость использования электромагнитного масс-сепаратора и, во-вторых, позволяет конструктивно разделить высокотемпературный источник атомов и ионизатор. Последнее немаловажно, так как позволяет фотоионизацию атомов осуществлять вблизи высоковольтного электрода и, следовательно, может существенно упростить конструкцию электростатических ускорителей ионов на энергии порядка *Мэв* и выше.

Основой успешного развития фотоионизационного метода является, во-первых, разработка оптимальных схем многоступенчатой селективной ионизации различных элементов и, во-вторых, разработка достаточно эффективных лазеров УФ и видимого диапазона с перестраиваемой частотой, высокой средней мощностью и большим ресурсом. Универсальной и оптимальной схемой ионизации, обеспечивающей высокое сечение возбуждения и высокий выход ионизации, является многоступенчатое резонансное возбуждение состояний вблизи границы ионизации и последующая автоионизация высоковозбужденных атомов импульсным электрическим полем, предложенная в работе ³³. Первые эксперименты показали осуществимость такого подхода ^{39, 40}. Что касается лазеров, то существовавшая основная трудность с лазерами УФ диапазона, по-видимому, будет преодолена с помощью эксимерных лазеров.

б) Селективная диссоциация молекул

Этот процесс может быть использован для очистки вещества в газовой фазе от молекулярных примесей, удаление которых обычными методами малоэффективно. Возможность очистки методом диссоциации примесных молекул основана на различии физико-химических свойств, образуемых в результате диссоциации продуктов и основного вещества. Это

позволяет в конце процесса после облучения смеси использовать стандартные методы очистки.

Недавно возможность очистки вещества в газовой фазе путем диссоциации примесных молекул мощным ИК излучением была продемонстрирована экспериментально¹⁰⁷ на примере очистки трихлорида мышьяка AsCl_3 от примесей 1,2-дихлорэтана $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ и четыреххлористого углерода CCl_4 . Обычные методы очистки дают минимальное содержание этих примесей порядка 10^{-2} — $10^{-3}\%$. Полосы поглощения примесных молекул $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ и CCl_4 попадают в область генерации CO_2 -лазера, где нет полос поглощения молекул основного вещества AsCl_3 (рис. 13). Поэтому для

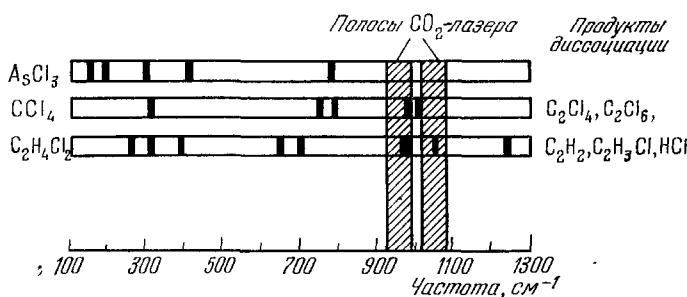


Рис. 13. Очистка газа AsCl_3 методом селективной диссоциации примесных молекул CCl_4 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ излучением CO_2 -лазера.

селективной диссоциации можно было воспользоваться эффектом диссоциации многоатомных молекул в сильном поле CO_2 -лазера. Конечные продукты диссоциации идентифицировались по спектрам ИК поглощения (для $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) и масс-спектру (для CCl_4). В экспериментах¹⁰⁷ отчетливо наблюдалась селективная диссоциация примесей $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ и CCl_4 в AsCl_3 при давлении последнего порядка 10 тор. Начальное содержание примесных молекул было сравнительно большим, что связано не с ограничениями метода, а только с чувствительностью регистрации. В случае 1,2-дихлорэтана образующиеся продукты сильно отличаются по своим физическим свойствам от AsCl_3 , что позволяет легко отделять их и обеспечить очистку AsCl_3 . Недавно, в Лос-Аламосе¹⁰⁸ была продемонстрирована возможность селективной диссоциации примесных молекул (PH_3 , AsH_3 , B_2H_6) ультрафиолетовым излучением ArF эксимерного лазера при облучении молекул SiH_4 . Селективность основана на более сильном поглощении УФ излучения с длиной волны 193 нм примесными молекулами. Лазерная очистка моносилана представляет практический интерес для технологии получения чистого кремния в полупроводниковой промышленности¹⁰⁸.

Метод селективной диссоциации молекул применим, по-видимому, не только в технологии чистых материалов, но и для очистки газовых смесей от токсичных и канцерогенных веществ, т. е. в селективной атмосферной фотохимии. Если диссоциация таких примесей переводит их в неактивные формы, то метод становится достаточно простым и самостоятельным.

8. СЕЛЕКТИВНАЯ ЛАЗЕРНАЯ БИОХИМИЯ

Селективное действие лазерного излучения на сложные молекулы в конденсированной среде — это серьезная по своим последствиям для молекулярной биологии, но совсем малоизученная и неочевидная возможность. В случае конденсированной среды при нормальных температу-

рах очень сильно обостряется противоречие между требованиями к возможности селективного возбуждения и возможностью сохранения селективности возбуждения. Электронные состояния биомолекул сгруппированы в УФ области, и довольно трудно рассчитывать на высокую селективность возбуждения выбранных молекул в смеси. С другой стороны, электронное возбуждение сохраняется, как правило, в течение времени ($\sim 10^{-9}$ сек), достаточного для фотохимической реакции с заметным квантовым выходом¹⁰⁹. Колебательное возбуждение молекул гораздо более селективно, но оно релаксирует в тепло за короткое время (при 300 °K время релаксации $T_{\text{кол}} \leq 10^{-11}$ сек). Поскольку энергия одного колебательного кванта всего в несколько раз отличается от тепловой энергии kT , то трудно ожидать заметного вклада в скорость биохимической реакции короткоживущего колебательного селективного возбуждения по сравнению с постоянно действующим тепловым неселективным возбуждением.

Успешный опыт осуществления изотопически-селективных фотопроцессов в газовой среде указывает, по крайней мере, два возможных пути устранения этого противоречия: 1) сочетание селективного колебательного возбуждения с последующим электронным возбуждением из колебательно-возбужденных состояний, т. е. двухступенчатое ИК + УФ-возбуждение, 2) многофотонное колебательное возбуждение в сильном ИК поле. Разумеется, в обоих случаях процесс, в отличие от случая газовой среды, должен осуществляться под действием пикосекундных импульсов, чтобы молекула могла поглотить заметную энергию в несколько эв до тепловой релаксации колебательного возбуждения. Особенно универсальным представляется процесс двухступенчатого ИК + УФ-возбуждения, в котором определенно суммируются только дополнительные достоинства колебательного и электронного возбуждения. Конечно, в каждом конкретном случае надо доказать сначала потенциальную осуществимость двухступенчатого ИК + УФ-селективного фотопроцесса для выбранной молекулы в растворе или молекулярной связи в макромолекуле. Скудность спектральных данных, особенно о возбужденных состояниях, для биомолекул делает ответ на этот вопрос далеко не тривиальным. Ниже мы рассмотрим несколько потенциальных возможностей для различных молекул и связей. Но помимо этого общего вопроса имеются и другие «каверзные» проблемы, в частности: 1) нагрев среды в процессе селективного фотовозбуждения; 2) поглощение ИК излучения молекулами растворителя. Эти проблемы особенно существенны для экспериментов *in vivo*.

Сделанные в работе¹¹⁰ оценки показывают возможность устранения нагрева при молярных концентрациях молекул в растворе менее 10^{-3} М и достаточно слабом поглощении ИК излучения молекулами растворителя. Для ослабления ИК поглощения молекулами типичного растворителя — воды — в экспериментах *in vivo* можно попытаться возбуждать обертоны и составные колебания в ближней ИК области, несмотря на уменьшение сечения селективного поглощения. В некоторых случаях поглощение, вероятно, можно существенно снизить, работая в режиме «индуцированной самопрозрачности» для молекул растворителя. Возможно также селективное возбуждение колебательных уровней с помощью стимулированного рамановского процесса в поле двухчастотного видимого лазерного излучения, которое совершенно прозрачно для растворителя, как это было сделано в экспериментах¹¹¹. Оценки показывают, что необходимые интенсивности ИК и УФ импульсов при длительности 10^{-11} — 10^{-12} сек лежат в диапазоне 10^8 — 10^9 вт/см². Конечно, охлаждение молекулы снижает скорость V — T-релаксации и поэтому резко ослабляет все эти трудности.

Рассмотрим теперь несколько конкретных возможностей в лазерной селективной биохимии¹¹². Они выглядят довольно очевидными «на бумаге», но могут оказаться наиболее трудными в эксперименте.

а) Селективное возбуждение оснований в ДНК

Полинуклеотидные цепочечные молекулы ДНК и РНК представляются важным объектом как с точки зрения возможности селективных лазерных мутаций, так и с точки зрения простоты их структуры. Обе молекулы,

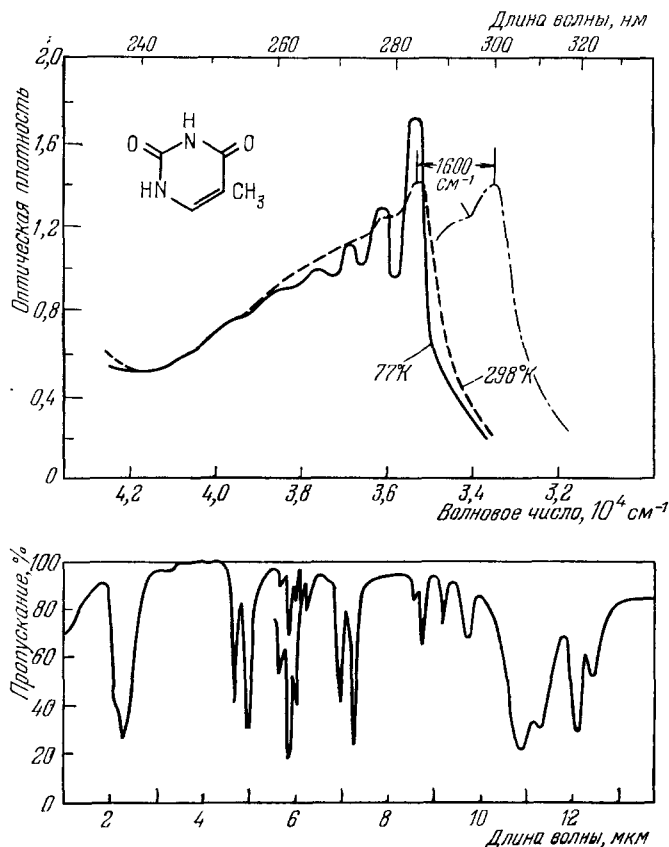


Рис. 14. УФ и ИК спектры поглощения тимина (по данным работ^{109,114}).

несмотря на их колоссальный размер, содержат повторяющиеся пять нуклеотидов: гуанин (Г), цитозин (Ц), тимин (Т), аденин (А) и урацил (У). Все эти пять оснований являются пуриновыми и пиримидиновыми кольцами, имеющими сходный УФ спектр с двумя максимумами в области 4—6 эв. По-видимому, можно рассчитывать на селективное электронное возбуждение длинноволновых полос оснований Г и Ц, соответствующее возбуждению π -электронной системы пары оснований Г—Ц¹¹³. В то же время нельзя возбудить нуклеотиды А и Т, не затронув возбуждение остальных нуклеотидов.

Различие молекулярной структуры указанных нуклеотидов позволяет надеяться обнаружить для каждого из них специфическую колебательную полосу, проявляющуюся в спектре УФ поглощения. На рис. 14 в качестве примера приведены УФ и ИК спектры тимина. Здесь же показано возможное смещение границы УФ поглощения за счет возбуждения

ИК полосы в области 1600 см^{-1} , вызванного колебаниями двойных связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ в кольце. Отметим, что ИК спектры ДНК изучены недостаточно¹¹⁵, чтобы можно было сейчас указать специфические частоты для всех нуклеотидов. Кажется, что возбуждение колебаний нуклеотидов ДНК пикосекундными ИК перестраиваемыми по частоте импульсами и одновременное зондирование изменения УФ спектра является хорошим

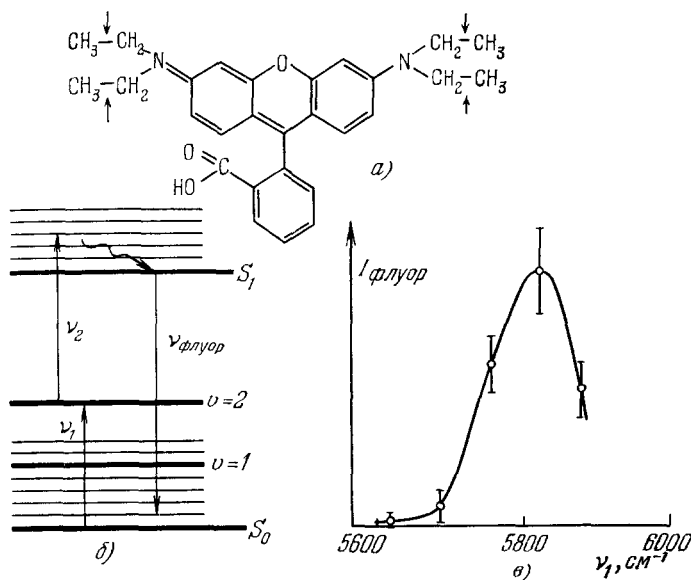


Рис. 15. Селективное двухступенчатое возбуждение электронного состояния молекулы родамина В в растворе D_2O совместным действием двух ультракоротких импульсов с частотами ν_1 и ν_2 .

а) Структура молекулы родамина В, стрелками показаны возбужденные колебания молекулярных групп; б) схема двухступенчатого возбуждения и наблюдаемой флуоресценции в) зависимость интенсивности флуоресценции от частоты ν_1 перестраиваемого ИК излучения¹¹⁷.

методом для исследования и расшифровки колебательного спектра ДНК и необходимым промежуточным этапом исследования возможности селективного действия на основании ДНК.

Первые эксперименты по двухступенчатому ИК + УФ-возбуждению электронного состояния сложной молекулы в растворе под действием пикосекундных импульсов ИК и УФ излучения были выполнены недавно в работе¹¹⁶ (молекулы кумарина в CCl_4) и в работе¹¹⁷ (молекулы родамина В в D_2O). Эксперимент¹¹⁷ демонстрирует основные трудности опытов с биомолекулами и пути их преодоления. Как известно, биомолекулы обычно находятся в водном растворе. Сильное поглощение воды в ИК области может быть преодолено использованием для возбуждения обертонов, а также применением в качестве растворителя тяжелой воды, имеющей сдвинутый в длинноволновую область спектр ИК поглощения. Для исследования двухступенчатого возбуждения сложных молекул использовался двухканальный параметрический генератор одиночных ультракоротких (длительность 10 псек) импульсов с плавной перестройкой частоты в области 0,26—4,0 $\mu\text{м}$. ИК канал предназначен для возбуждения колебательных переходов (область перестройки 1,5—4,0 $\mu\text{м}$), а коротковолновый канал — для возбуждения электронных состояний (область перестройки 0,26—1,6 $\mu\text{м}$). Первые обертоны валентных асимметричных колебаний метиленовых и метильных групп родамина В в области 5800 см^{-1}

использовались как промежуточные колебательные состояния. Эти обертоны очень слабы и обычно не проявляются в ИК спектре. Возбуждение электронного состояния регистрировалось по возникновению флуоресценции при совместном действии двух ультракоротких импульсов. Селективность возбуждения контролировалась по измерению интенсивности флуоресценции при перестройке частоты ИК излучения (рис. 15). Экспериментальная резонансная зависимость дает отчетливую информацию о спектре слабого обертонового колебания метильной группы CH_3 , не наблюдаемого обычными методами спектроскопии.

б) Селективное возбуждение и разрыв водородных связей в ДНК

Двойная спираль ДНК образована водородными связями между основаниями (гуанин — цитозин и аденин — тимин). Разрыв водородных связей должен приводить к расщеплению двойной спирали на две одиночные цепи и к последующей репликации ДНК. Очевидно, селективное возбуждение водородных связей и селективный разрыв их представляет интерес для лазерного управления процессом репликации ДНК¹¹². Мне кажется, что это важно не только как потенциальная возможность лазерного стимулирования скорости биологических процессов, но и как принципиально новая возможность внешнего контролируемого «запуска» процесса репликации ДНК, детали которого еще полностью не ясны.

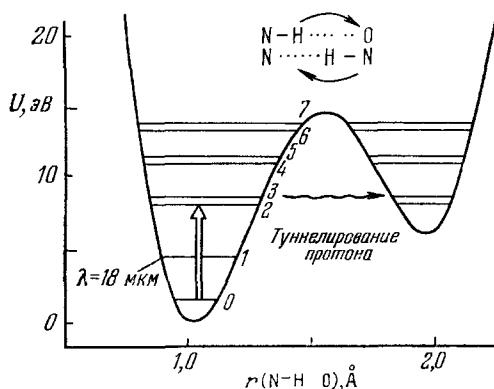


Рис. 16. Потенциальная функция водородной связи в ДНК (из работы¹¹³) и возможная схема возбуждения уровней ИК лазерным излучением для стимулирования туннелирования протона.

связями $\text{N} - \text{H} \dots \text{O}$, и для разрыва этой пары оснований необходима энергия около $7,0 \text{ ккал/моль}$. Пара оснований Г — Ц связана двумя водородными связями $\text{N} - \text{H} \dots \text{O}$ и одной связью $\text{N} - \text{H} \dots \text{N}$, и для разрыва их необходимо затратить энергию около $9,0 \text{ ккал/моль}$ ¹¹³.

Связи Г — Ц в нативной ДНК соответствует ИК полоса поглощения около 1720 см^{-1} , а связи А — Т — полоса около 1700 см^{-1} . При денатурации ДНК, когда водородные связи разрываются, обе указанные полосы исчезают¹¹⁵. Поэтому в работе¹¹⁰ было предложено воздействовать пикосекундными мощными импульсами ИК излучения на этих частотах ($5,814$ и $5,888 \text{ мкм}$) для стимулирования разрыва водородных связей. Конечно, здесь существует гораздо больше возможностей, особенно, с точки зрения выбора более подходящих длин волн, не поглощаемых раствором для экспериментов *in vivo*.

Потенциальная функция водородной связи имеет два характерных минимума, соответствующих двум возможным пространственным и энергетическим положениям протона (рис. 16). Рассчитаны энергетические уровни протона водородных связей $\text{N} - \text{H} \dots \text{O}$ и $\text{N} - \text{H} \dots \text{N}$ ¹¹³, хотя они еще экспериментально не обнаружены. Считается, что переход протона (точнее, двух протонов в паре близких водородных связей) в энер-

Две пары оснований в ДНК имеют немного отличающиеся водородные связи. Пара оснований А — Т связана двумя водородными

гетически более высокое таутомерное состояние приводит к мутации (механизм Лёвдина¹¹⁸). Ясно, что с помощью лазера с длиной волны 1,8 мкм можно попытаться перевести протон в возбужденное состояние и тем самым стимулировать его туннелирование на более высокий энергетический минимум. Эта возможность уже обсуждалась в работе¹¹³ и с развитием техники пикосекундных перестраиваемых лазеров ИК диапазона должна стать предметом экспериментального исследования. Возбуждение протона должно также проявиться в спектре электронного УФ поглощения и, следовательно, может быть использовано для осуществления двухступенчатого селективного процесса по схеме: «селективное ИК возбуждение колебаний протона + УФ возбуждение электрона».

9. СЕЛЕКТИВНОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ЯДЕР, АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

Методы селективной лазерной фотофизики принципиально решают проблему физической экстракции атома или молекулы строго определенного сорта из смеси весьма схожих по химическим свойствам других атомов и молекул. Естественно, первой и относительно более простой частью этой проблемы является селективное детектирование единичных атомов и молекул. В частности, для этой цели наиболее удобен метод селективной двух- (или много) ступенчатой фотоионизации атомов и молекул. Эта возможность неоднократно обсуждалась автором в ряде лекций и обзоров по лазерной спектроскопии^{112, 119-122}. Предложение метода селективной фотоионизации для детектирования атомов и молекул содержится еще в ранней работе¹⁹. Рассмотрим некоторые имеющиеся здесь потенциальные возможности.

а) Детектирование возбужденных ядер

Сейчас возбужденные (метастабильные) ядра детектируют только по процессам их радиоактивного распада. Однако индивидуальность возбужденного ядра отражается не только в ядерных переходах, но и в сверхтонкой структуре оптических переходов электронной оболочки, окружающей ядро. Так как изомерная структура обычно заметно превышает доплеровское уширение спектральных линий, то представляется вполне возможной селективная фотоионизация не только ядер определенного изотопного состава, но и возбужденных ядер с определенным ядерным спином и квадрупольным моментом. Эта возможность уже обсуждалась с точки зрения разделения изомерных ядер и приготовления активной среды будущего γ -лазера¹²³. Здесь же подчеркнем возможность селективного детектирования возбужденных ядер как новый подход в исследовании и поиске метастабильных ядерных уровней. По электронной «шубе» ядра можно, не деионизируя ядро в процессе его детектирования, определить квантовое состояние ядра. После каждого селективного отрыва электрона и его детектирования можно перезаряжать ион и таким образом многократно повторять весь процесс.

б) Детектирование одиночных атомов

Селективно-возбужденный атом можно ионизировать с квантовым выходом близким к единице, если плотность энергии ионизирующего лазерного импульса превышает плотность энергии насыщения $\mathcal{E}_{\text{нас}}^{(i)}$ индуцированного перехода возбужденного атома в континуум, т. е.

$$\mathcal{E}_{\text{ион}} \gtrsim \frac{\hbar\omega_2}{\sigma_{ic}} = \mathcal{E}_{\text{нас}}^{(i)}, \quad (2)$$

где σ_{ie} — сечение фотоионизации из возбужденного состояния «e», а длительность ионизирующего лазерного импульса меньше времени релаксации возбужденного состояния. При типичном значении сечения фотоионизации $\sigma_{ie} = 10^{-17} - 10^{-18} \text{ см}^2$ для $\hbar\omega_2 = 2 \text{ эв}$ плотность энергии фотоионизирующего лазерного импульса должна лежать в диапазоне $\mathcal{E}_{\text{ион}} = 0,03 - 0,3 \text{ Дж/см}^2$. Экспериментальное исследование зависимости выхода ионизации от энергии ионизирующего импульса было выполнено в работе ¹²⁴ для атомов Rb. На рис. 17 показана экспериментальная зависимость полного ионного выхода от плотности энергии $\mathcal{E}_{\text{ион}}$. Точка пересечения

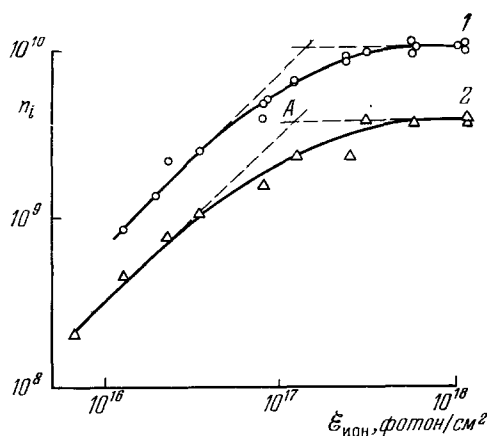


Рис. 17. Полный фотоионный сигнал как функция плотности энергии $\mathcal{E}_{\text{ион}}$ лазерного импульса, ионизирующего возбужденные в 6^3P -состояние атома Rb, для двух различных значений напряженности электрического поля (1 — 2,4 кВ/см; 2 — 1 кВ/см), вытягивающего фотоионы ¹²⁴.

линейной части кривой с кривой выхода на плато (точка A) соответствует плотности энергии $\mathcal{E}_{\text{нас}}^{(i)}$, при которой ионизуется 63% возбужденных атомов.

Первые успешные эксперименты по детектированию одиночных атомов (на примере Cs) методом двухступенчатой фотоионизации были осуществлены в работе ¹²⁵, где ионизированный атом в камере пропорционального счетчика вызывал сигнал, вполне достаточный для детектирования одиночного акта селективной фотоионизации. При выполнении условий насыщения возбуждающего и ионизирующего индуцированных переходов, когда квантовый выход ионизации близок к единице, таким методом можно селективно детектировать одиночные атомы. Стопки зрения детектирования одиночных атомов при минимальных затратах

лазерной энергии наиболее выгодна схема селективной фотоионизации через высоковозбужденные, так называемые ридберговские состояния. Такой метод детектирования одиночных атомов был впервые реализован в работе ¹²⁶. Его универсальность и гибкость позволяют широко использовать его как в научных, так и прикладных аналитических задачах. В частности, этот метод вполне применим для поиска новых тяжелых и сверхтяжелых элементов ¹²⁷, а также атомов со сверхплотными ядрами ¹²⁸. Оптический спектр атома — сверхтонкая структура линий — является его «паспортом», гарантирующим однозначность обнаружения и идентификации нового элемента или нового ядра. Поэтому метод селективной фотоионизации представляет большой интерес для таких экспериментов ¹²¹.

б) Детектирование сложных молекул

Как известно, селективное детектирование микроколичеств многоатомных сложных молекул является исключительно сложной задачей, еще не решенной с помощью физических методов. Сейчас стандартным методом детектирования и идентификации сложных молекул является масс-спектральный анализ, но его чувствительность недостаточно велика, а селективность детектирования сложных молекул, отличающихся только пространственной структурой, практически отсутствует. Поэтому разра-

ботка новых методов решения этой проблемы чрезвычайно важна и актуальна.

Метод селективной фотоионизации молекул лазерным излучением может быть положен в основу так называемого лазерного масс-спектрометра¹⁸, общая схема которого была приведена в работе¹²¹. Лазер с перестраиваемой частотой ω_1 осуществляет селективное возбуждение колебательного (для некоторых молекул — электронного) состояния молекул (рис. 18). За счет такого возбуждения край полосы фотоионизации молекулы, обычно лежащий в ВУФ-области, смещается на небольшую величину. Второй лазер, излучающий в ВУФ-диапазоне, осуществляет фотоионизацию молекул, причем его частота ω_2 выбирается в области максимального наклона края полосы фотоионизации. В этом случае предварительное селективное возбуждение молекул перестраиваемым лазером на сравнительно небольшую величину $E_{\text{возб}} \approx 0,1—0,5 \text{ эв}$ вызывает детектируемое изменение ($10^{-1}—10^{-2}\%$ с учетом распределения молекул по вращательным состояниям) сечения фотоионизации, т. е. изменение величины фототока. Фотоионы направляются в обычный масс-спектрометр, который осуществляет измерение спектра масс, т. е. измерение $i = f(M/e)$. Помимо этого в данном варианте масс-спектрометра можно измерять величину фототока для заданного значения M/e как функцию частоты перестраиваемого лазера ω_1 . В этом случае будет измеряться ИК спектр микроличеств сложных молекул, поскольку при совпадении частоты перестраиваемого лазера ω_1 с частотой поглощения молекулы будет происходить переход молекул в возбужденное состояние и, следовательно, изменяться амплитуда фототока ионов. Лазерный масс-спектрометр с селективной фотоионизацией молекул вместо обычной неселективной ионизации электронным пучком (или сплошным ВУФ излучением) будет давать одновременно оптический (ИК и видимый) спектр поглощения и масс-спектр. Таким образом, можно будет получать информацию о пространственной структуре молекул с одинаковой массой и т. д.

Мы приступили к систематическому исследованию этого метода детектирования молекул после разработки простого ВУФ H_2 -лазера¹²⁹. В качестве первого шага была осуществлена одноступенчатая фотоионизация молекул диметиланилина и метиланилина излучением H_2 -лазера в области 1600 \AA ¹³⁰, а также молекулы NO -лазерным излучением в диапазоне 1200 \AA . Затем³⁰ мы осуществили двухступенчатую фотоионизацию молекулы H_2CO совместным действием импульса излучения N_2 -лазера с длиной волны $\lambda_1 = 3371 \text{ \AA}$, возбуждающего состояния $^1\text{A}_2$ и излучения H_2 -лазера с $\lambda_2 = 1600 \text{ \AA}$, осуществляющего фотоионизацию возбужденных молекул (рис. 19, а). Потенциал ионизации молекулы H_2CO составляет $E_i = 10,87 \text{ эв}$, а суммарная энергия двух лазерных квантов $\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = 3,7 + 7,7 \text{ эв} = 11,4 \text{ эв}$, что вполне достаточно для фотоионизации этой

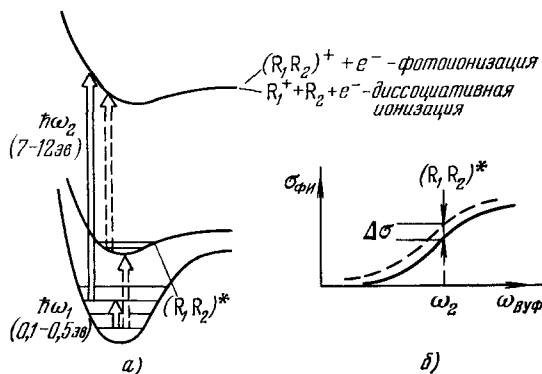


Рис. 18. К объяснению селективной двухступенчатой фотоионизации молекул лазерным излучением.

а) Схема переходов; б) изменение сечения [фотоионизации] для селективно-возбужденных молекул.

молекулы. Временная задержка импульса H_2 -лазера (длительность короче 1 нсек) варьировалась относительно импульса N_2 -лазера (длительность около 2 нсек), что позволяло измерить зависимость выхода фотоионов от времени задержки (рис. 19, б). Экспериментальная кривая близка к экспоненциальной зависимости с постоянной затухания 15 ± 2 нсек, которая равна времени жизни молекулы H_2CO в возбужденном 1A_2 -состоянии. При обратном порядке следования импульсов N_2 - и H_2 -лазеров сигнал фотоионизации H_2CO отсутствует.

В экспериментах ¹³¹ была исследована двухступенчатая фотоионизация молекулы NO_2 при возбуждении промежуточного электронного состояния излучением перестраиваемого лазера на красителе (переход

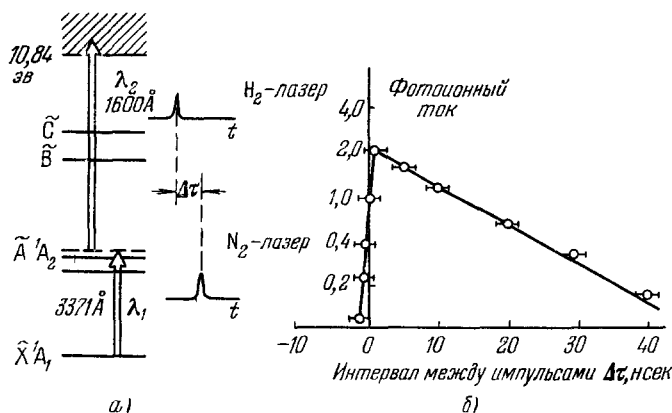


Рис. 19. Двухступенчатая фотоионизация молекулы H_2CO совместным действием импульсов N_2 - и H_2 -лазеров.

а) Схема переходов, б) зависимость выхода фотоионов от временного интервала между импульсами ³⁰.

$^2A_2 \rightarrow ^2B_1$ в области 4470—4970 Å). Фотоионизация возбужденных молекул осуществлялась импульсом ВУФ H_2 -лазера в области 1600 Å. Потенциал ионизации NO_2 равен 9,78 эв, энергия двух лазерных фотонов равна $2,7 + 7,7$ эв = 10,4 эв, так что молекула NO_2 могла быть фотоионизована только благодаря двухступенчатому процессу. Измеряя зависимость величины фотоионного тока от частоты лазера на красителе, был измерен спектр поглощения молекулы NO_2 на электронном переходе.

Наконец, недавно были проведены успешные эксперименты по фотоионизации молекул лазерным излучением в молекулярном пучке масс-спектрометра ¹³². Схема такого лазерного фотоионизационного масс-спектрометра, созданного совместно НИФХИ им. Л. Я. Карпова и Институтом спектроскопии АН СССР, приведена на рис. 20. Сначала была осуществлена одноступенчатая фотоионизация молекул диметиланилина и др. в пучке излучением H_2 -лазера, что увеличило фотоионный ток на несколько порядков. Затем была осуществлена двухступенчатая фотоионизация молекул диэтила совместным действием импульсов УФ N_2 - и ВУФ H_2 -лазеров ¹³³. Одновременное наблюдение зависимости выхода ионов от их массы (измерение масс-спектра), длины волны возбуждающего излучения (измерение оптического спектра), временного интервала между двумя лазерными импульсами (измерение времени затухания промежуточного состояния) дают большой объем информации, вполне достаточный для детектирования и идентификации исключительно малых концентраций сложных молекул. Разумеется, для решения проблемы идентифика-

ции сложных молекул должна быть исследована и практически реализована двух- (или много-) ступенчатая фотоионизация молекул с возбуждением промежуточных колебательных состояний излучением перестраиваемого ИК лазера.

Инфракрасный масс-спектрометр обещает быть универсальным высокоселективным и высокочувствительным детектором сложных молекул для решения многих научных и прикладных задач. Действительно, поскольку детектирование возбужденных молекул методом их фотоионизации является весьма высокочувствительным, то можно рассчитывать на

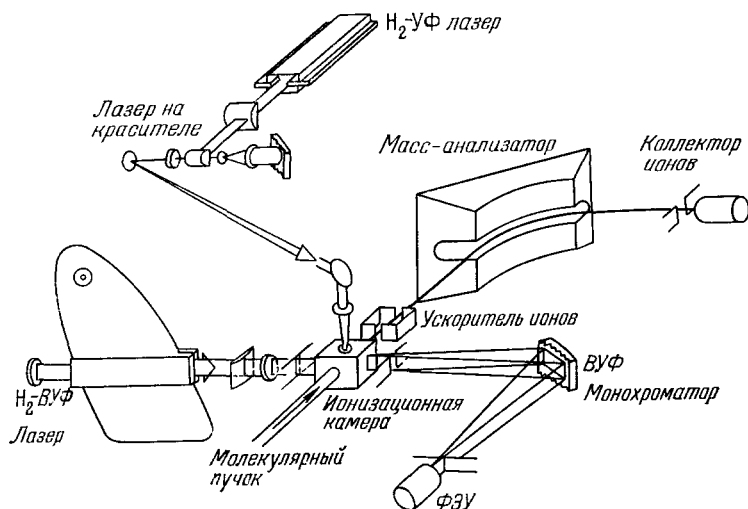


Рис. 20. Схема масс-спектрометра с селективной двухступенчатой фотоионизацией молекул в пучке совместным действием импульса перестраиваемого лазера на красителе и импульса H_2 -лазера вакуумного ультрафиолета¹³³.

измерение ИК спектра необычайно малых количеств вещества, которое должно быть намного меньше, чем в лучших существующих классических и лазерных ИК спектрометрах. К этому надо добавить возможность реализации одновременно необычайно высокого спектрального разрешения, которое в принципе определяется только остаточным доплеровским уширением за счет углового раствора молекулярного пучка. Здесь мы, по-видимому, впервые подходим к решению принципиальной проблемы создания физических методов для обнаружения и идентификации небольших количеств примесей органического вещества с совершенством, которое достигается органами обоняния у человека и животных¹³¹.

10. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ЛОКАЛИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СВЯЗЕЙ

Селективное воздействие на молекулярные связи лазерным излучением открывает принципиальную возможность пространственной локализации заданных молекулярных связей, т. е. картографирования макромолекул. Идею этого подхода можно понять на примере так называемого фотоэлектронного (фотоионного) лазерного микроскопа¹⁷, схема которого показана на рис. 21. В отличие от обычного автоэлектронного или автоионного проектора Мюллера (см. ¹³⁴), здесь электрон или ион отрывается от молекулы селективно под действием лазерного излучения, а не за счет неселективной автоионизации в сильном электрическом поле. За электрическим полем оставляется только функция переноса электронов или ионов по

радиальным траекториям на экран проектора. Селективную фотоионизацию определенных молекулярных связей в макромолекуле, находящейся на острие проектора, можно осуществлять по многоступенчатой схеме под действием нескольких пикосекундных лазерных импульсов на специально подобранных частотах.

В случае селективного отрыва электрона можно получить разрешение порядка 25 \AA , которое ограничивается фундаментальными причинами: наличием тангенциальной составляющей скорости эмиттируемого электрона и соотношением неопределенностей. В некоторых случаях после фотоотрыва электрона образующийся положительной молекулярный ион становится неустойчивым и самопроизвольно отделяет протон 135 . Изме-

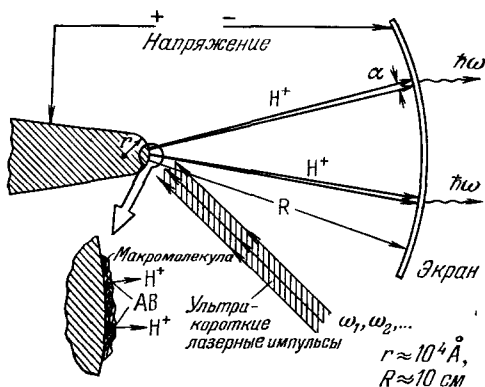


Рис. 21. Возможная схема лазерно-ионного микроскопа для пространственной локализации молекулярных связей ¹⁷.

нив полярность в проекторе, можно вместо электронов направлять на экран протоны. Пространственная локализация точки вылета протона должна быть в $(M/m)^{1/2} \approx 40$ раз выше, чем для фотоэлектрона. Такой лазерный фотоионный микроскоп может обладать разрешающей способностью, вполне достаточной для разрешения атомных деталей структуры молекул. Возможно также дальнейшее увеличение разрешения фотоэмиссионной микроскопии за счет селективной фотоионизации молекулы на более тяжелые молекулярные ионы.

Идея рассматриваемого нового подхода к микроскопии с атомным разрешением основана на сочетании двух важных свойств, которые обычно принадлежат совершенно различным методам. Корпускулярная (например, электронная) микроскопия при достаточно высокой энергии частицы обеспечивает высокое пространственное разрешение. Однако при этом автоматически теряется «контраст» изображения, так как изменение энергии частицы из-за взаимодействия с наблюдаемым объектом становится трудно различимым на фоне высокой начальной энергии частицы. Наоборот, по мере уменьшения энергии частицы «контраст» изображения может сильно возрасти и становится возможным спектральная селективность при наблюдении деталей изображения, но при этом автоматически падает пространственная разрешающая способность. Метод селективной фотодиссоциации дает возможность объединить высокую селективность (или контраст) «оптического канала» с высоким пространственным разрешением «корпускулярного (ионного) канала» ¹⁷.

В качестве одного из важнейших применений лазерно-ионного микроскопа можно указать проблему определения последовательности нуклеотидов в молекуле ДНК, несущей наследственную информацию о каждом индивидуальном организме. Здесь задача состоит в селективном отрыве протона (или более тяжелого молекулярного иона) либо от пары оснований А — Т, либо от пары Г — Ц. Конечно, можно попытаться реализовать подход, основанный на двухступенчатом селективном ИК + УФ-возбуждении электронного состояния через промежуточное колебательное состояние выбранного нуклеотида (см. гл. 8) и последующей ионизации электронно-возбужденного состояния. Необходимо, чтобы селективность такого процесса была достаточна для четкого различия пар связей А — Т и Г — Ц. Стоит особо обратить внимание на принципиальную возмож-

ность предварительной химической «метки» какой-либо одной пары оснований для облегчения селективного возбуждения и ионизации. Например, известно¹³⁶, что одно из оснований ДНК (цитозин) избирательно реагирует с гидроксиламином. Эта реакция сопровождается изменением УФ спектра поглощения цитозина на гораздо большую величину, чем типичное различие спектров оснований. В этом случае может оказаться достаточно селективной двухступенчатая фотоионизация через электронно-возбужденное состояние продукта реакции цитозина и гидроксиламина. Можно также попытаться селективно «пометить» одно из оснований, например, молекулами красителя, имеющего полосы поглощения в видимой области. В этом случае достаточно будет осуществить ионизацию селективно-присоединенных молекул красителя.

При коэффициенте увеличения лазерного ионного проектора $M = 3 \cdot 10^5$ на экран размером $R = 10$ см будет отображаться участок линейной цепи ДНК, содержащий примерно 10^3 нуклеотидов (расстояние между соседними нуклеотидами равно $3,3 \text{ \AA}$), т. е. участок цепи длиной около 3300 \AA ! Конечно, для записи последовательности нуклеотидов в длинных цепях ДНК потребуются последовательное проектирование и «сшивка» изображений последовательных участков.

Для успешной реализации лазерного ионного микроскопа для наблюдения биологических молекул потребуются исследовать ряд довольно сложных проблем: 1) селективное возбуждение и ионизацию адсорбированных на поверхности иглы макромолекул (см. первые эксперименты в¹³⁸); 2) поиск схем селективной диссоциативной ионизации, вызывающей отрыв протона или более тяжелых молекулярных ионов; 3) пространственное сканирование острия иглы микроскопа вдоль цепи макромолекулы и др. Однако решение проблемы прямого наблюдения последовательности нуклеотидов в генах, в том числе человека, могла бы открыть столь широкие возможности в управлении наследственностью, что эта область селективной лазерной фотофизики представляется заслуживающей самого серьезного внимания.

В заключение я хочу выразить глубокую благодарность своим коллегам в лабораториях лазерной спектроскопии и спектроскопии возбужденных состояний за совместную разработку затронутых проблем селективной лазерной фотофизики и фотохимии.

Институт спектроскопии АН СССР,
Троицк (Московская обл.)

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. V. S. Letokhov, Science 180, 451 (1973).
2. C. B. Moore, Accounts Chem. Res. 6, 323 (1973).
3. R. W. F. Gross, Opt. Engineer. 13, 506 (1974).
4. В. С. Летохов, Б. Мур, Квант. электрон. 3, 248, 485 (1976).
5. J. P. Aldridge, III, J. H. Birely, C. D. Cantrell, III, D. C. Cartwright, in: Laser Photochemistry. Tunable Lasers and other Topics, Ed. S. F. Jacobs, M. Sargent, III, M. O. Scully and C. T. Walker (Physics of Quantum Electronics, v. 4), Reading, Mass., Addison-Wesley, 1976.
6. Н. В. Карлов, А. М. Прохоров, УФН 118, 583 (1976).
7. V. S. Letokhov, C. B. Moore, in: Chemical and Biochemical Applications of Lasers, Ed. C. B. Moore (Physics of Quantum Electronics, v. 3), N.Y., Academic Press, 1977, p. 1.
8. R. V. Ambartzumian, V. S. Letokhov, ibid., p. 166.
9. W. Kuhn, H. Martin, Naturwissenschaften 20, 772 (1932); Zs. phys. Chem., B21, 93 (1933).
10. V. S. Letokhov, R. V. Ambartzumian, IEEE J. Quantum Electron. QE-7, 3057 (1971).
11. R. M. Hochstrasser, D. S. King, J. Am. Chem. Soc. 97, 4760 (1975).

12. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурецкий, Н. П. Фурзиков, Письма ЖЭТФ **24**, 287 (1976).
13. К. С. Гочелашвили, Н. В. Карлов, А. Н. Орлов, Р. П. Петров, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, *ibid.* **21**, 640 (1975).
14. Н. Г. Басов, Э. М. Беленов, В. А. Исаков, Ю. С. Леонов, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, В. И. Романенко, *ibid.* **22**, 221.
15. M. S. Djidjoev, R. V. Khokhlov, A. V. Kiselev, V. I. Lygin, V. A. Namiot, A. I. Osipov, V. I. Ranchevko, B. I. Provotorov, in: *Tunable Lasers and Applications*, Ed. A. Mooradian, T. Jaeger and P. Stokseth, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1976, p. 100.
16. Г. А. Аскарьян, В. А. Намиот, Письма ЖЭТФ **21**, 646 (1975).
17. В. С. Летохов, Квант. электроника, **2**, 930 (1975); *Phys. Lett.* **A51**, 231 (1975).
18. R. V. Ambartzumian, V. S. Letokhov, *Appl. Optics* **11**, 354 (1972).
19. Р. В. Амбарцумян, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, Н. В. Чекалин, Письма ЖЭТФ **20**, 597 (1974).
20. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурецкий, Н. П. Фурзиков, *ibid.* **23**, 217 (1976).
21. Дж. Калверт, Дж. Питтс, Фотохимия, М., «Мир», 1968.
22. R. Zare, *Scientific American* **236**, 86 (1977).
23. E. S. Yeung, C. B. Moore, *Appl. Phys. Lett.* **21**, 109 (1972).
24. V. S. Letokhov, *Chem. Phys. Lett.* **15**, 221 (1972).
25. N. R. Isenor, V. Merchant, R. S. Hallsworth, M. C. Richardson, *Can. J. Phys.* **51**, 1281 (1973).
26. R. V. Ambartzumian, N. V. Chekalin, V. S. Doljnikov, V. S. Letokhov, E. A. Ryabov, *Chem. Phys. Lett.* **25**, 515 (1974).
27. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, Письма ЖЭТФ **21**, 375 (1975).
28. J. I. Brauman, T. J. O'Leary, A. L. Schawlow, *Optics Comm.* **12**, 223 (1974).
29. J. Robieux, S. M. Auclair, French Patent No. 1 391, 738^{*} (1965); US Patent No. 3 443 087 (1969).
30. S. V. Andreev, V. S. Antonov, I. N. Knyazev, V. S. Letokhov, *Chem. Phys. Lett.* **45**, 166 (1977).
31. Р. В. Амбарцумян, В. П. Калинин, В. С. Летохов, Письма ЖЭТФ **13**, 305 (1971).
32. R. Levy, G. S. Janes, US Patent No. 3 372 519 (1970) (опубликован в 1973 г.).
33. Л. Н. Иванов, В. С. Летохов, Квант. электрон. **2**, 585 (1975).
34. I. Nebenzahl, M. Levin, Patent FRG, No. 2312 194 (1973).
35. В. С. Летохов, В. И. Мишин, А. А. Пурецкий, в кн. Химия плазмы, под ред. Б. М. Смирнова, вып. 4, М., Атомиздат, 1977, p. 3.
36. S. A. Tuccio, J. W. Dubrin, O. G. Peterson, B. B. Snavely, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-10**, 790 (1974).
37. S. A. Tuccio, J. W. Dubrin, O. G. Peterson, Post-deadline Report at 2nd Laser Spectroscopy Conference, 23—27 June 1975, Megeve, France.
38. G. S. Janes, I. Itzkan, C. T. Pike, R. H. Levy, L. Levin, Res. Report No. 408, Avco Everett Res. Lab., May 1975.
39. Р. В. Амбарцумян, Г. И. Беков, В. С. Летохов, В. И. Мишин, Письма ЖЭТФ **21**, 595 (1975).
40. T. W. Ducas, M. C. Littman, R. R. Freeman, D. Kleppner, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 366 (1975).
41. M. C. Littman, M. L. Zimmerman, D. Kleppner, *ibid.* **37**, 486 (1976).
42. Г. И. Беков, В. С. Летохов, В. И. Мишин, ЖЭТФ **73**, 157 (1977).
43. R. F. Stebbings, *Science* **193**, 537 (1976).
44. В. С. Летохов, А. А. Макаров, ЖЭТФ **63**, 2064 (1972).
45. Р. В. Амбарцумян, В. М. Апатин, В. С. Летохов, Письма ЖЭТФ **15**, 336 (1972).
46. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, *ibid.* **22**, 96 (1975).
47. Р. В. Амбарцумян, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурецкий, *ibid.* **15**, 307 (1972); **17**, 91 (1973).
48. R. V. Ambartzumian, V. S. Letokhov, G. N. Makarov, A. A. Puzetzkii, in: *Laser Spectroscopy*, Ed. R. G. Bremer and A. Mooradian (Proc. of 1st Laser Spectroscopy Conference, Vail, Colorado, 1973), N.Y., Plenum Press, 1974, p. 611.
49. N. Noguchi, Y. Izawa, Progress Report X, Osaka University, June 1974, p. 63.
50. S. Rockwood, S. W. Rabideau, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-10**, 789 (1974).
51. E. S. Yeung, C. B. Moore, *J. Chem. Phys.* **58**, 3988 (1973).

52. Р. В. Амбарцумян, В. М. Апатин, В. С. Летохов, В. И. Мишин, Квант. электрон. **2**, 337 (1975).
53. Н. М. Бажиц, Г. И. Скубеневская, Н. И. Сорокин, Ю. Н. Молин, Письма ЖЭТФ, **20**, 41 (1974).
54. J. B. Marling, Chem. Phys. Lett. **34**, 84 (1975).
55. J. H. Clark, Y. Haas, P. L. Houston, C. B. Moore, ibid. **35**, 82.
56. A. P. Vaganovski, A. Cabello, J. H. Clark, Y. Haas, P. L. Houston, A. H. Kung, C. B. Moore, J. Beilly, J. C. Weisshaar, M. B. Zughul, in: Proc. of the Intern. Conference on Tunable Lasers and Applications (Loen, Norway, June 1976), Berlin-Heidelberg-New York, Springer-Verlag, 1976, p. 108.
57. S. R. Leone, C. B. Moore, Phys. Rev. Lett. **33**, 269 (1974).
58. С. А. Бажутин, В. С. Летохов, А. А. Макаров, В. А. Семчишен, Письма ЖЭТФ **18**, 545 (1973).
59. V. I. Balikin, V. S. Letokhov, V. I. Mishin, V. A. Semchishen, Chem. Phys. **17**, 1111 (1976).
60. R. R. Karl, Jr., K. K. Innes, Chem. Phys. Lett. **36**, 275 (1975).
61. N. R. Isenor, M. C. Richardson, Appl. Phys. Lett. **18**, 224 (1971).
62. V. S. Letokhov, E. A. Ryabov, O. A. Tumanov, Optics Comm. **5**, 168 (1972); ЖЭТФ **63**, 2025 (1972).
63. J. L. Luman, R. J. Jensen, Chem. Phys. Lett. **13**, 431 (1972).
64. R. V. Ambartzumian, V. S. Letokhov, Comm. Atomic and Mol. Phys. **6**, 13 (1976); Accounts Chem. Res. **10**, 61 (1977).
65. Г. А. Аскаръян, ЖЭТФ **46**, 403 (1964); **48**, 666 (1965).
66. Ф. В. Бункин, Р. В. Карапетян, А. М. Прохоров, ЖЭТФ **47**, 216 (1964).
67. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, Е. А. Рябов, Н. В. Чекалин, Квант. электрон. **2**, 2497 (1975).
68. J. L. Luman, S. D. Rockwood, J. Appl. Phys. **47**, 595 (1976).
69. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, ЖЭТФ **69**, 1956 (1975).
70. J. L. Luman, R. J. Jensen et al., Appl. Phys. Lett. **27**, 87 (1975).
71. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурецкий, Письма ЖЭТФ **22**, 374 (1975).
72. R. V. Ambartzumian, Yu. A. Gorokhov, V. S. Letokhov, G. N. Makarov, A. A. Puretzskii, Phys. Lett. **A56**, 183 (1976).
73. N. V. Chekalin, V. S. Doljikov, Ya. R. Kolomiisky, V. S. Letokhov, F. N. Lokhman, E. A. Ryabov, ibid., p. 243.
74. J. L. Luman, S. D. Rockwood, Invited Report at 9th Intern. Conference on Quantum Electronics, Amsterdam, June 14—18, 1976.
75. A. Yegorov, R. M. J. Benmair, J. Am. Chem. Soc. **97**, 4430 (1975).
76. G. Koren, U. P. Oppenheim, D. Tal, M. Okon, R. Weil, Appl. Phys. Lett. **29**, 40 (1976).
77. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурецкий, ЖЭТФ **71**, 440 (1976).
78. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурецкий, Письма ЖЭТФ **23**, 26 (1976).
79. N. Bloembergen et al. цит. в ¹⁵ сборник, p. 162.
80. В. М. Акулин, С. С. Алимпиев, Н. В. Карлов, Б. Г. Сартаков, ЖЭТФ **72**, 88 (1977).
81. R. V. Ambartzumian, Yu. A. Gorokhov, V. S. Letokhov, G. N. Makarov, A. A. Puretzskii, N. P. Furzikov, Optics Lett. **1**, 22 (1977).
82. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурецкий, Н. П. Фурзиков, Квант. электрон. **3**, 1590 (1977).
83. V. N. Bagratashvili, V. Yu. Vaganov, E. P. Velikhov, S. A. Kazakov, Yu. R. Kolomiisky, V. S. Letokhov, V. G. Niziiyev, V. D. Pismennyi, E. A. Ryabov, A. I. Starodubtzev, Appl. Phys. **14**, 217 (1977).
84. R. Pertel, H. E. Gunning, Can. J. Chem. **37**, 35 (1959).
85. B. H. Billings et al., J. Chem. Phys. **21**, 1762 (1953).
86. H. E. Gunning, O. P. Strausz, Adv. Photochem. **1**, 209 (1963).
87. G. Luiti, S. Dondes, P. Harteck, J. Chem. Phys. **44**, 4052 (1966).
88. O. Dunn, P. Harteck, S. Dondes, J. Phys. Chem. **77**, 878 (1973).
89. D. D. S. Liu, S. Datta, R. N. Zare, J. Am. Chem. Soc. **97**, 2557 (1975).
90. R. N. Zare, Invited Report at 9th Intern. Conference on Quantum Electron, Amsterdam, June 14—18, 1976.
91. M. Stuke, F. P. Schaefer, Chem. Phys. Lett. (in press).
92. В. С. Летохов, В. А. Семчишен, ДАН СССР **222**, 1071 (1975); Spectroscopy Lett. **8**, 263 (1975).

93. R. M. Badger, J. W. Urmston, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **16**, 808 (1930).
94. M. Lamotte, H. J. Dewey et al., Chem. Phys. Lett. **30**, 165 (1975).
95. R. Gilbert, J. Chim. Phys. and Phys. Chim. Biol. **60**, 205 (1963).
96. D. Arnoldi, K. Kaufmann, J. Wolfrum, Phys. Rev. Lett. **34**, 1597 (1975).
97. В. П. Струнин, Н. К. Сердюк, В. Н. Панфилов, ДАН СССР **234**, 1315 (1977).
98. Н. Г. Басов, Э. М. Беленов, Л. К. Гаврилина, В. А. Исаков, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, В. И. Романенко, Н. Б. Феропонтов, Письма ЖЭТФ **20**, 607 (1974).
99. Н. Г. Басов, Э. М. Беленов, В. А. Исаков, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, В. И. Романенко, Н. Б. Феропонтов, Квант. электрон. **2**, 938 (1975).
100. H. Dubost et al., Phys. Rev. Lett. **29**, 145 (1972).
101. Э. М. Беленов, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, В. И. Романенко, Письма ЖЭТФ, **18**, 196 (1973).
102. C. E. Treanor, J. W. Rich, R. G. Rehm, J. Chem. Phys. **48**, 1798 (1968).
103. Н. Г. Басов, Э. М. Беленов, В. А. Исаков, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, В. И. Романенко, УФН **121**, 427 (1977).
104. T. J. Manassia, M. D. Clark, Appl. Phys. Lett. **18**, 372 (1976).
105. S. M. Freund, J. J. Ritter, Chem. Phys. Lett. **32**, 255 (1975).
106. V. S. Letokhov, Spectroscopy Lett. **8**, 697 (1975).
107. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, С. Л. Григорович, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, Ю. А. Малинин, А. А. Пурецкий, Э. П. Филиппов, Н. П. Фурзиков, Квант. электрон. **4**, 171 (1977).
108. J. H. Clark, R. G. Anderson, Appl. Phys. Lett. **32**, 46 (1978).
109. К. Смит, Ф. Ханеуолт, Молекулярная фотобиология, М., «Мир», 1972.
110. V. S. Letokhov, J. Photochemistry **4**, 185 (1975).
111. A. Laubereau, D. von der Linde, W. Kaiser, Phys. Rev. Lett. **28**, 1162 (1972).
112. V. S. Letokhov, цит. в ¹⁵ сборник, р. 122.
113. Я. Ладик, Квантовая биохимия для химиков и биологов, М., «Мир», 1975.
114. E. R. Blout, G. R. Bird, D. S. Grey, J. Opt. Soc. Am. **40**, 304 (1950).
115. Г. Сузи, в кн. Структура и стабильность биологических макромолекул, М., «Мир», 1973.
116. A. Laubereau et al., Chem. Phys. Lett. **36**, 232 (1975).
117. П. Г. Крюков, В. С. Летохов, Ю. А. Матвеев, Д. Н. Никогосян, А. В. Шарков, Квант. электрон. **5** (8) (1978).
118. P. O. Lowdin, Adv. Quantum Chem. **2**, 213 (1968); in: Electronics Aspects of Biochemistry, Ed. B. Pullman, N. Y. Academic Press., 1964, p. 167.
119. V. S. Letokhov, in: Frontiers in Laser Spectroscopy (Proc. of Les Houches School, France, August 1975), v. 2, Amsterdam, North-Holland, 1977, p. 171.
120. V. S. Letokhov, Laser Spectroscopy, Berlin, Akademie-Verlag, 1977.
121. В. С. Летохов, УФН **118**, 199 (1976).
122. V. S. Letokhov, Comm. Atomic and Mol. Phys. **7**, 93, 107 (1977).
123. V. S. Letokhov, Optics Comm. **7**, 59 (1973).
124. Р. В. Амбарцумян, В. М. Апатин, В. С. Летохов, А. А. Макаров, В. И. Мишин, А. А. Пурецкий, Н. П. Фурзиков, ЖЭТФ **70**, 1660 (1976).
125. G. S. Hurst, M. H. Nauffeh, J. P. Young, Appl. Phys. Lett. **30**, 229 (1977).
126. Г. И. Беков, В. И. Мишин, В. С. Летохов, Письма ЖЭТФ **27**, 52 (1978).
127. Г. Н. Флеров, В. А. Друин, А. А. Плеве, УФН **100**, 45 (1970).
128. В. А. Карнаухов, С. М. Поликанов, Письма ЖЭТФ **25**, 328 (1977).
129. I. N. Knyazev, V. S. Letokhov, V. G. Movshev, IEEE J. Quantum Electron. **11**, 805 (1975).
130. S. V. Andreev, V. S. Antonov, I. N. Knyazev, V. S. Letokhov, V. G. Movshev, Phys. Lett. **A54**, 91 (1975).
131. В. С. Антонов, И. Н. Князев, В. С. Летохов, В. Г. Мовшев, ЖЭТФ **73**, 1325 (1977).
132. В. К. Потапов, В. Г. Мовшев, В. С. Летохов, И. Н. Князев, Т. И. Евлашова, Квант. электрон. **3**, 2610 (1976).
133. В. С. Антонов, И. Н. Князев, В. С. Летохов, В. М. Матюк, В. Г. Мовшев, В. К. Потапов, Письма ЖЭТФ **3**, 1287 (1977).
134. Э. Мюллер, Т. Цонь, Автоионная микроскопия, М., «Металлургия», 1972.
135. А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений, Л., «Наука», 1967.
136. D. W. Werwoerd, H. Kohlhaage, W. Zilling, Nature **192**, 1038 (1961).
137. A. Andreoni, A. Londoni et al., цит. в ¹⁵ сборник, р. 303.
138. T. T. Tsong, J. H. Block et al., J. Chem. Phys. **65**, 2469 (1976).