

539.184.3:621.039.3

**СЕЛЕКТИВНАЯ ФОТОИОНИЗАЦИЯ АТОМОВ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ  
ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ И СПЕКТРОСКОПИИ****Н. В. Карлов, Б. Б. Крынецкий, В. А. Мишин,  
А. М. Прохоров****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение . . . . .	593
2. Двухступенчатая селективная фотоионизация . . . . .	594
3. Спектроскопические применения селективной фотоионизации атомов . . . . .	602
4. Измерение сечений резонансной передачи энергии возбуждения . . . . .	611
5. Спектроскопическая диагностика паров нейтральных атомов; детектирование атомов . . . . .	614
6. Заключение . . . . .	617
Цитированная литература . . . . .	617

**1. ВВЕДЕНИЕ**

В последнее время все большее значение приобретают резонансные взаимодействия интенсивного лазерного излучения с веществом. Успехи в создании, разработке и промышленном выпуске плавно перестраиваемых по частоте излучения лазеров привели к тому, что проведение селективных фото-процессов, исследование таких процессов и их практическое использование становится одной из важнейших областей применения квантовой электроники. Наиболее убедительные результаты по реализации селективных процессов, обусловленных резонансным взаимодействием интенсивного лазерного излучения с веществом, получены при лазерном разделении изотопов, общему рассмотрению которого недавно были посвящены обзоры <sup>1-3</sup>. К настоящему времени сформировались три метода лазерного разделения изотопов — селективная фотоионизация атомов, многоступенчатая селективная диссоциация молекул ИК лазерным полем высокой интенсивности и селективные гетерогенные процессы. Первые два из этих методов активно развиваются и находят сейчас все более и более широкое применение. Селективные гетерогенные процессы, т. е. процессы, селективно протекающие под действием резонансного лазерного излучения в существенно гетерофазных системах, исключительно интересны и весьма многообещающи, однако к настоящему времени отсутствует ясность как в вопросах их реальной применимости для лазерного разделения изотопов, так и в механизмах многих из наблюдаемых при этом явлений (см. обзор <sup>4</sup>).

Селективная фотоионизация атомов является наиболее ясным селективным процессом взаимодействия резонансного лазерного излучения с веществом; она приводит к наиболее общему методу лазерного разделения изотопов, применимому ко всем изотопам всех элементов таблицы Д. И. Менделеева и имеет весьма интересные спектроскопические применения. Вместе с тем реализация этого метода встречается с трудностями как принципиального, так и технического характера, серьезно ограничивающими его потенциально высокие возможности. Все это вместе взятое

делает целесообразным специальное рассмотрение селективной фотоионизации атомов и ее применений, в том числе спектроскопических, являющиеся целью предлагаемого обзора.

В относительно недавно опубликованных обзорах <sup>33</sup>, посвященных проблеме лазерного разделения веществ на атомном уровне, основное внимание уделено лазерному изотопическому обогащению урана методом селективной фотоионизации атомов. Спектроскопическим применениям этого способа селективного воздействия на вещество уделено в <sup>33</sup> сравнительно меньшее внимание.

Общая идея осуществления селективных фотопроцессов сводится к разделению всего процесса в целом на два этапа. Первый этап — это существенно резонансное и поэтому в определенных условиях могущее быть селективным возбуждение заметного количества микрочастиц объекта воздействия. Второй этап, в отличие от первого, должен приводить к необратимому изменению физических свойств предварительно селективно возбужденных частиц. Требуемое изменение свойств может быть обусловлено, например, изменением структуры или состояния объекта воздействия. Первый этап резонансного воздействия, очевидно, всегда должен быть радиационным. Второй этап, — этап силового воздействия, — может быть, вообще говоря, нерезонансным и даже нерадиационным. Возможными примерами нерадиационных процессов второго этапа могут служить химические реакции селективно возбужденных атомов или молекул или их отклонение, ионизация, диссоциация в постоянных электрических или магнитных полях. Преимущественное распространение получили тем не менее радиационные процессы фотоионизации или фотодиссоциации, главным образом в силу их универсальности.

Идея разделения радиационного процесса на две стадии с целью обеспечения селективности была высказана достаточно давно <sup>5</sup>. Первые экспериментальные результаты по двухступенчатой ионизации атомов рубидия и диссоциации двухатомной молекулы  $\text{HCl}$  <sup>6</sup>, а также теоретическое рассмотрение селективной диссоциации многоатомных молекул <sup>7</sup> были опубликованы существенно позднее. Вскоре после этого двухступенчатая селективная фотоионизация атомов была успешно применена для разделения изотопов такого важного в энергетическом отношении элемента, как уран <sup>8, 9</sup>. Успешная реализация рассматриваемого метода в случае относительно легких элементов лития <sup>62</sup> и кальция <sup>10</sup>, а также практически для всей совокупности таких тяжелых элементов, как редкие земли <sup>11-16</sup>, убедительно свидетельствует о его общей применимости. Здесь следует подчеркнуть, что селективная фотоионизация атомов может быть методом разделения изотопов, экономически целесообразным особенно в случае необходимости получения относительно небольших количеств изотопов любого наперед заданного элемента с высокой степенью обогащения.

## 2. ДВУХСТУПЕНЧАТАЯ СЕЛЕКТИВНАЯ ФОТОИОНИЗАЦИЯ

В основе процесса селективной двухступенчатой фотоионизации атомов лежит способность достаточно интенсивного лазерного излучения при резонансном поглощении существенно менять соотношение населенностей на уровнях энергии, связанных резонансным переходом. Говоря иными словами, в основе рассматриваемого процесса лежит хорошо известный из радиоспектроскопии и имеющий определяющее важное значение в квантовой электронике эффект насыщения резонансного перехода. Возвращение возбужденных атомов в исходное состояние может идти многими каналами, среди которых наиболее существенны радиационные спонтанные переходы и столкновительная передача энергии возбуждения

радиационно невозбужденным атомам. Фотоионизация возбужденных атомов при достаточной интенсивности ионизирующего света может успешно конкурировать с процессом возвращения атомов в исходное состояние. Если энергия квантов ионизирующего излучения, будучи меньше потенциала ионизации невозбужденных атомов, достаточна для ионизации атомов возбужденных, то фотоионизация может быть селективной. Таким образом, очевидное необходимое условие селективности двухступенчатой фотоионизации записывается в виде

$$U_{\text{ион}} > h\nu_{\text{ион}} > U_{\text{ион}} - h\nu_{\text{возб}}, \quad (1)$$

где  $U_{\text{ион}}$  — потенциал ионизации атома,  $h\nu_{\text{возб}}$  — энергия кванта резонансного возбуждения (1-я ступень) и  $h\nu_{\text{ион}}$  — энергия кванта ионизирующего излучения (2-я ступень).

Изложенные выше простые соображения позволяют также дать грубую оценку интенсивностей лазерных излучений первой и второй ступеней, необходимых для эффективной ионизации:

$$I_{\text{возб}} > \frac{h\nu_{\text{возб}}}{\sigma_{\text{возб}}\tau}, \quad I_{\text{ион}} > \frac{h\nu_{\text{ион}}}{\sigma_{\text{ион}}\tau}, \quad (2)$$

где  $\tau$  — время жизни возбужденного уровня,  $\sigma_{\text{возб}}$  и  $\sigma_{\text{ион}}$  — сечения соответствующих процессов. Соотношения (2) соответствуют большей скорости радиационных процессов возбуждения и ионизации по сравнению со скоростью распада возбужденного уровня  $1/\tau$ . При радиационном механизме распада возбужденного уровня сечение резонансного возбуждения обратно пропорционально спонтанному времени жизни  $\tau$ . Следовательно, в этом случае  $I_{\text{возб}}$  от  $\tau$  не зависит, а  $I_{\text{ион}}$  падает с ростом  $\tau$ , что свидетельствует о целесообразности выбора метастабильного уровня в качестве промежуточного в схеме двухступенчатой селективной фотоионизации.

Резкое уменьшение сечения при переходе от резонансного процесса возбуждения ( $\sigma_{\text{возб}} = 10^{-12} - 10^{-13} \text{ см}^2$ ) к нерезонансному процессу ионизации ( $\sigma_{\text{ион}} = 10^{-17} - 10^{-18} \text{ см}^2$ ) приводит к существенно различным значениям интенсивностей возбуждающего и ионизирующего излучений, необходимых для эффективной ионизации.

Анализ <sup>17</sup>, основанный на скоростных уравнениях для оптически тонкого слоя или, что то же самое, в приближении заданных полей возбуждения и ионизации показывает, что двухступенчатое лазерное воздействие на пучок невзаимодействующих друг с другом атомов может, в принципе, со 100%-ной эффективностью осуществлять селективную фотоионизацию атомов, что и было экспериментально показано на примере лазерного разделения изотопов этим методом <sup>8-16</sup>.

Основными процессами, ведущими к потере селективности с ростом плотности атомов, являются резонансная перезарядка и резонансная передача энергии возбуждения <sup>18</sup>. Известно <sup>19</sup>, что эффективные сечения этих процессов значительно превышают газокINETические и могут составлять  $10^{-13} - 10^{-14} \text{ см}^2$ .

Общая схема анализа <sup>18</sup> сводится к решению скоростных уравнений для системы уровней энергии, приведенной на рис. 1. Смесь изотопов А и В, находящихся в газовой фазе, облучается излучением, резонансным спектральной линии атомов А и обладающим шириной спектра, достаточной для возбуждения всех атомов А в пределах доплеровского контура. Одно-

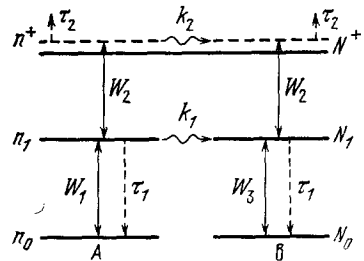


Рис. 1. Упрощенная схема уровней атомов А и В, показывающая процессы потери селективности лазерного воздействия ( $k_1$  и  $k_2$ ) <sup>18</sup>.

временно с резонансным излучением на атомы действует излучение, при поглощении квантов которого возбужденные атомы А и В ионизируются в соответствии с неравенствами (1). Возбужденные атомы А и В обладают одинаковым радиационным временем жизни  $\tau_1$ . Кроме того, эти атомы могут отдавать энергию возбуждения невозбужденным атомам А и В в резонансном процессе с константой скорости  $K_1$ . Аналогично, ионизированные атомы каждого сорта могут обмениваться электронами с нейтральными атомами другого сорта в процессе резонансной перезарядки с константой скорости  $K_2$ . Процесс удаления ионов из области взаимодействия атомов с излучениями характеризуется средним временем  $\tau_2$ .

Приведенные в <sup>18</sup> уравнения допускают простые решения в стационарных условиях и их простую трактовку. Для наиболее простого случая пренебрежения возбуждением атомов В на крыле линии их резонансного поглощения, для селективности процесса, характеризуемой коэффициентом разделения  $\alpha$ , легко получается

$$\alpha = \frac{1}{N^A} \frac{1 + (I_{\text{ион}} \sigma_{\text{ион}} / h\nu_{\text{ион}}) \tau_1}{K_2 \tau_2 [1 + (I_{\text{ион}} \sigma_{\text{ион}} / h\nu_{\text{ион}}) \tau_1] + K_1 \tau_1 (1 + K_2 \tau_2 N^B)}. \quad (3)$$

Из этой формулы видно, что, как и следовало ожидать, в случае бинарных столкновений селективность падает с ростом плотности извлекаемых атомов, как  $1/N^A$ . Вдали от насыщения по ионизации  $I_{\text{ион}} \sigma_{\text{ион}} / h\nu_{\text{ион}} \ll 1/\tau_1$ , и падение селективности определяется в равной мере как перезарядкой ( $K_2$ ), так и передачей возбуждения ( $K_1$ ). При этом возрастает роль атомов В, увеличение плотности  $N^B$  которых дополнительно ухудшает селективность. При сильном насыщении по ионизации ( $I_{\text{ион}} \sigma_{\text{ион}} / h\nu_{\text{ион}} \gg 1/\tau_1$ ) можно, как это уже отмечалось в вводимом обсуждении рассматриваемого процесса, исключить влияние резонансной передачи возбуждения. Тогда

$$\alpha = \frac{1}{K_2 \tau_2 N^A}. \quad (4)$$

При малой плотности  $N^A$  селективность велика и может определяться, в конечном счете, монохроматичностью лазерного излучения и перекрытием спектральных линий. Вместе с тем очевидно, что массовая производительность, пропорциональная  $N^A$ , при этом мала. При разделении изотопов методом селективной двухступенчатой фотоионизации наглядно проявляется хорошо известное <sup>20</sup> противоречие между требованиями высокой производительности и высокой селективности.

При заданных значениях констант скорости перезарядки и передачи энергии  $K_2$  и  $K_1$  из (3) и (4) вытекает очевидное требование уменьшения времени извлечения ионов  $\tau_2$  и эффективного времени пребывания атомов в возбужденном состоянии. Последнее может быть достигнуто увеличением интенсивности ионизирующего излучения. Требуемая величина коэффициента разделения  $\alpha$  определяет допустимую плотность атомарного газа. При  $\alpha = 10$ ,  $K_2 = 5 \cdot 10^{-10} - 10^{-9} \text{ см}^3/\text{сек}$ ,  $\tau_2 = 10^{-5} \text{ сек}$ , допустимо значение  $N^A \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Если  $N^A \leq 0,1 N^B$ , то суммарная плотность может превышать  $10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

Проведенное рассмотрение показывает важность знания констант, характеризующих паразитные процессы, снижающие селективность ионизации, и необходимость поиска путей эффективного увеличения сечения ионизации. Последнее важно как для облегчения реализации рассматриваемого метода и полного использования излучения существующих лазеров, так и для повышения селективности метода.

Подчеркнем еще раз, что селективная двухступенчатая ионизация является наиболее общим методом лазерного разделения изотопов, в прин-

ципе применимым для любого элемента таблицы Менделеева, но только при условии, что удастся создать требуемую плотность паров этого элемента.

Трудности испарения многих элементов, особенно тяжелых металлов, носят технический характер, но они во многом ограничивают применимость рассматриваемого метода или же сильно его усложняют.

Первый эксперимент по двухступенчатой ионизации атомов был выполнен применительно к рубидию<sup>6</sup>. Селективность процесса не исследовалась и экстракция ионов из газовой кюветы не проводилась. Вместе с тем эксперимент<sup>6</sup> имеет важное значение как первая реализация принципа двухступенчатой фотоионизации, при которой были использованы нашедшие в дальнейшем широкое распространение такие приемы, как применение перестраиваемого лазера на красителе для резонансного возбуждения и лазерного излучения (вторая гармоника рубинового лазера) для ионизации возбужденных атомов. В дальнейшем этим методом было осуществлено разделение изотопов кальция<sup>10</sup>, магния<sup>21</sup>, редких

Таблица I

Разделение изотопов методом селективной фотоионизации атомов

Элемент	Возбуждаемый переход, Å	Источник фотоионизации	Коэффициент обогащения	Литература
Литий	$^2S - ^2P$ , 6707,8 Å	Азотный лазер, 3371 Å	—	62
Кальций	$^3P_2 - ^3S$ , 6162 Å	Аргонный лазер, 4880 Å	—	10
Неодим	$^5I_8$ — неопред., 5887 Å	Ртутная лампа, 2500 Å	50—100	32
Самарий	$^7F_1$ — неопред., 5916 Å	Азотный лазер, 3371 Å	50—90	11, 13
Европий	$^8S_{7/2} - ^6P_{7/2}$ , 5765 Å	Азотный лазер, 3371 Å	100	12, 32
Гадолиний	$^9D_5 - ^9F_6$ , 5856 Å	Азотный лазер, 2500 Å	10—43	32
Диспрозий	$^5I_8 - ^3P_1$ , 5988 Å	Ртутная лампа, 2500 Å	20—800	32
Эрий	$^3H_6 - ^3P_1$ , 5828 Å	Ртутная лампа, 2500 Å	50—100	32
Иттербий	$^1S_0 - ^3P_1$ , 5556 Å	Эксимерный лазер Xe—Cl, 3080 Å	—	16
Уран	$^5L_6 - ^7M_7$ , 5916 Å	Ртутная лампа, 2500 Å	—	22
Уран *)	$^6K_6$ — неопред., 3781 Å	Криптоновый лазер, 3564 Å 3507 Å	4	23

\*) Разделение осуществлено в весовых количествах.

земель<sup>11-16</sup>, урана<sup>22-26</sup>, лития<sup>62</sup>. В табл. I дана сводка этих результатов. На рис. 2 показана схема эксперимента по разделению изотопов урана<sup>23</sup>.

Вскоре после пионерских публикаций<sup>22-24</sup> появились сообщения<sup>25, 26</sup> о проводившихся уже относительно длительное время работах по разделению изотопов урана в соответствии с патентом<sup>27</sup>. Работа<sup>25</sup> была выполнена еще в 1971 г. В отличие от<sup>22-24</sup>, применены импульсные лазеры, а пары урана получены электронно-лучевым испарением. Эта работа интересна своими спектроскопическими результатами и в этом плане будет обсуждена в нашем дальнейшем изложении. Отчет<sup>26</sup> подводит итоги исследовательской работе при относительно высоких плотностях уранового пара

( $10^{13}$ — $10^{14}$  см $^{-3}$ ). Большое внимание в исследовании<sup>26</sup> уделено вопросам извлечения ионов требуемой массы из полученной в результате ионизации плазмы. Показана предпочтительность импульсного процесса с высокой

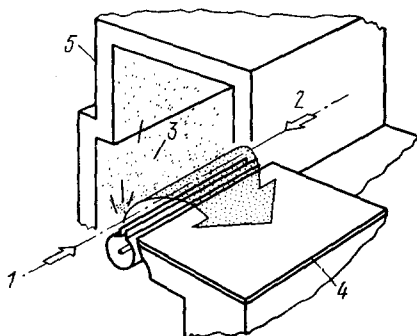


Рис. 2. Схема опыта по лазерному разделению металлического урана<sup>23</sup>  
1, 2 — лазерные излучения, 3 — атомарный пар, 4 — коллекторная пластина, 5 — общий кожух.

в одном каскаде, так как увеличение относительного содержания  $^{235}\text{U}$  в испаряемом металле приводит к трудностям, связанным с самопроизвольным лазерным эффектом в системе многих уровней энергии этого атома при лазерном возбуждении<sup>26, 28, 29</sup>.

Дело в том, что при интенсивном селективном возбуждении какого-то избранного атомного состояния возникает инверсная заселенность этого состояния по отношению к какому-то нижнему уровню, не привлекаемому в схему уровней лазерного разделения изотопов. Это приводит к появлению усиления и излучению на соответствующей длине волны (рис. 3). Излучение опустошает селективно возбуждаемый уровень и тем самым препятствует селективной ионизации. Точные оценки требуют знания констант вовлекаемых в весь процесс в целом состояний и возможных переходов. Грубая оценка приводит к выводу, что плотность атомов  $^{235}\text{U}$  вдоль направления возможного излучения не должна заметно превышать  $10^{15}$  см $^{-2}$ . Авторы<sup>29</sup> дали расчетные формулы, позволяющие определить усиление, возникающее при лазерном разделении изотопов в атомном паре при селективной фотоионизации, с учетом неизотропности возбуждения и стимулированного комбинационного рассеяния света.

Среди опубликованных работ по лазерному разделению изотопов методом селективной фотоионизации атомов заметное место занимает цикл исследований<sup>11-16, 30-32</sup>, посвященных элементам группы редких земель.

Редкоземельные элементы были выбраны объектом исследования в силу того, что они представляют собой обширный ряд близких по свойствам, но различных атомов достаточно большой массы. Их физико-химические свойства во многом одинаковы, вместе с тем температуры плавления, изотопический состав и относительная распространенность изотопов

(10 кгц) частотой повторения, при котором для извлечения ионов применяются импульсное электрическое и магнитное поля. При высокой плотности уранового пара получено однокаскадное обогащение урана до 6%, что является адекватным задаче получения ядерного горючего для легководных энергетических реакторов как из природного урана, так и из отвалов урана, обедненного в обычных процессах обогащения. На основании успешных результатов<sup>26</sup> намечено строительство пилотного завода для опытной эксплуатации разработанного метода.

Заслуживает внимания вывод авторов<sup>26</sup> о непригодности селективной фотоионизации атомов для получения урана с высокой степенью обогащения

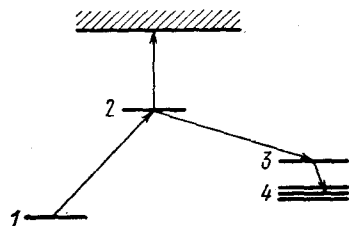


Рис. 3. Схема уровней, показывающая возможный канал лазерного опустошения (переходы 2—3, 3—4) селективно возбуждаемого уровня (переход 1—2)<sup>29</sup>.

в природной смеси варьируется достаточно широко. Оптические спектры, изотопические сдвиги, потенциалы ионизации редких земель хорошо изучены, что существенно облегчает работу с ними<sup>34-36</sup>. В целом, эти элементы дают возможность выполнить достаточно представительную серию экспериментов по лазерному разделению изотопов. Эксперименты выполнены для неодима, самария, европия, гадолиния, диспрозия, эрбия и иттербия, т. е. для всех редкоземельных элементов, имеющих более одного стабильного изотопа в природной смеси.

Рис. 4—6 показывают примеры масс-спектрометрической регистрации результатов разделения. На этих рисунках представлены резко различные ситуации. Европий (рис. 4) имеет два изотопа примерно одинаковой распространенности. На рис. 5 видно последовательное выделение

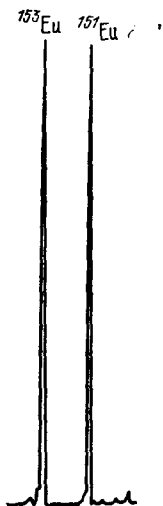


Рис. 4. Масс-спектрограмма, показывающая выделение либо изотопа  $^{153}\text{Eu}$  (слева), либо  $^{151}\text{Eu}$  (справа) при перестройке длины волны возбуждающего лазера<sup>16</sup>.

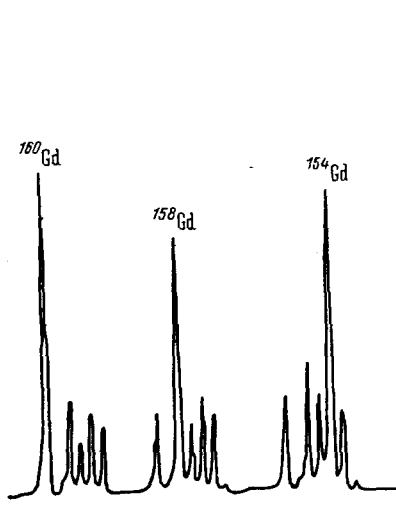


Рис. 5. Примеры выделения наперед заданного изотопа гадолиния<sup>16</sup>.

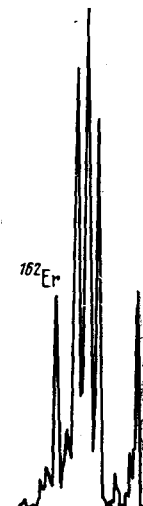


Рис. 6. Обогащение тока фотоионизации малораспространенным изотопом  $^{162}\text{Er}$  при лазерном воздействии на пары эрбия с природным содержанием изотопов<sup>16</sup>.

каждого из пяти изотопов гадолиния. Рис. 6 показывает обогащение эрбия изотопом  $^{162}\text{Er}$ , содержание которого в природной смеси изотопов составляет 0,1%.

Таким образом, лазерному разделению изотопов была успешно подвергнута большая группа элементов с близкими, но достаточно различными свойствами. Несмотря на различие в изотопической и сверхтонкой структурах, температурах плавления и химической активности расплавленных металлов, величинах потенциалов ионизации, современные средства квантовой электроники позволяют уверенно производить разделение изотопов тяжелых металлов методом селективной двухступенчатой фотоионизации атомов. Подчеркнем еще раз важность применения лазерного излучения на ионизирующей ступени. В табл. I приведена сводка опубликованных данных по лазерному разделению изотопов этим методом.

Оценка сечения фотоионизации  $\sigma_{\text{ион}}$  из возбужденного состояния дает практически для всех исследованных случаев значение порядка  $10^{-17} \text{ см}^2$ . Прямое измерение<sup>16</sup> в случае иттербия дает сечение фотоионизации из

возбужденного состояния  $^3P_1$ , равное  $1,3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2 \pm 10\%$  при превышении потенциала ионизации на 0,05 эв.

Очевидно, что принципиально важное значение для селективной ионизации имеет вопрос о величине сечения фотоионизации из возбужденного состояния и поиск методов увеличения этого сечения или обхода этого препятствия, если сечение чрезмерно мало.

Одним из таких методов может быть резонансная фотоионизация через автоионизационные состояния<sup>19</sup>. Тогда сечение ионизации может быть увеличено на один-полтора порядка по сравнению с характерной для нерезонансного случая величиной  $\sim 10^{-17} \text{ см}^2$ . Так, для урана, по данным<sup>37</sup>, автоионизационные уровни, обусловленные по данным теоретического анализа взаимодействием метастабильных конфигураций  $f^3 dp^2$ ,  $f^3 dsp$ ,  $f^3 s^2 p$ ,  $f^4 s^2$  нейтрального атома с конфигурацией иона  $f^3 ds$ , расположены на  $500 \text{ см}^{-1}$  выше границы ионизации атома (потенциал ионизации равен  $\approx 6,2 \text{ эв}$ ). Теоретическая оценка сечения лучшего из автоионизационных переходов дала значение  $\sigma_{\text{ион}} = 5 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ . Представляется весьма вероятным, что автоионизационные резонансы тяжелых атомов окажутся достаточно узкими. Их обнаружение, исследование и использование потребуют применения на ионизирующей ступени узкополосных перестраиваемых лазеров. В двухступенчатой методике эти лазеры должны быть весьма коротковолновыми, что может быть трудно реализуемым.

Прямым обобщением метода двухступенчатой фотоионизации является  $N$ -ступенчатая, в которой осуществляется последовательное резонансное

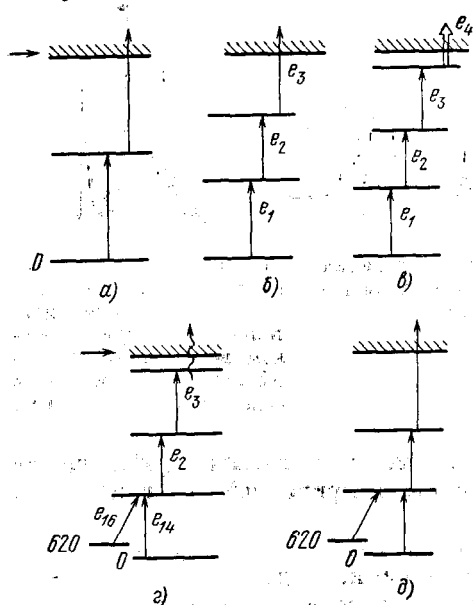


Рис. 7. Примеры возможных схем многоступенчатой селективной фотоионизации атомов урана<sup>28</sup>.

возбуждение желаемого атома несколькими лазерами до уровня энергии, близкого к континууму. Здесь открывается несколько возможностей. Прежде всего при достаточной близости уровня резонансного возбуждения к континууму ионизация может быть осуществлена излучением ИК-лазера, фотоны которого относительно более дешевы по сравнению с УФ лазерными фотонами. Таким ИК лазером может быть, например,  $\text{CO}_2$ -лазер ( $\nu \approx 1000 \text{ см}^{-1}$ , к. п. д.  $\approx 30\%$ ). Далее, многоступенчатое селективное возбуждение под потенциал ионизации позволяет производить поиск и использование узких автоионизационных резонансов с помощью наиболее надежных и легко доступных лазеров на красителе, например, на родамине 6G. Кроме того, интенсивное многоступенчатое резонансное воздействие может остаться селективным

вплоть до уровней энергии, близких к потенциалу ионизации при увеличенной плотности атомного пара. Столкновения столь сильно возбужденных атомов с остаточными электронами небольшой плотности или с нейтральными возбужденными или невозбужденными атомами приводят к эффективной ионизации, которая остается селективной. Сечение такой столкновительной ионизации велико для атомных электронов, возбужденных на высокие орбиты.



Рис. 7 показывает схемы возможных реализаций многоступенчатой ионизации, экспериментально исследованные применительно к атому урана<sup>26</sup>. Целесообразно подчеркнуть еще раз, что радиационные переходы на схемах рис. 7, *г* и *д* являются резонансными и потому имеют большие сечения.

Многоступенчатое возбуждение позволяет также реализовать очень интересное предложение<sup>38</sup> ионизации селективно возбужденных атомов в сильном электростатическом поле, существенно деформирующем электронные термы атомов. Суть дела здесь сводится к тому, что селективная ионизация атомов возможна при их селективном возбуждении в состояния вблизи, но ниже потенциала ионизации и последующей ионизации высоковозбужденных атомов электрическим полем. Поле перестраивает электронные термы таким образом, что часть уровней дискретного спектра, примыкающих к границе ионизации, переходит в континуум, а остальные становятся автоионизационными за счет подбарьерного перехода. Вероятность их автоионизационного распада быстро растет с увеличением главного квантового числа  $n$ . Лазерное излучение позволяет в многоступенчатой методике легко и с достаточной эффективностью селективно заселить состояния с достаточно большим значением  $n$ . Следовательно, становится возможной управляемая электрическим полем автоионизация селективно возбужденных атомов, когда выбором напряженности поля и скорости его импульсного включения можно для выбранного уровня реализовать скорость автоионизации, превышающую скорость радиационного распада этого уровня. Тогда вероятность ионизации атома, попавшего в высоковозбужденное состояние, приближается к единице, а сечение ионизации становится равным сечению возбуждения этого состояния, что существенно, на несколько порядков, превышает сечение обычного процесса фотоионизации.

Экспериментально автоионизация высокорасположенных состояний атома в электрическом поле осуществлена впервые на примере атомов натрия<sup>39</sup>. Перестраиваемые лазеры позволяли резонансно возбуждать высоколежащие  $S$ - и  $D$ -состояния Na с квантовым числом  $n$ , меняющимся от 13 до 18. Обнаружено резкое возрастание фототока, когда электрическое поле превышало некоторое пороговое значение. При этом установлен резонансный по длине волны возбуждающего света характер эффекта. Для состояния  $15^2D_{3/2}$  пороговое поле составляет  $12 \text{ кВ/см}$ . В этом поле сечение фотоионизации через автоионизационное состояние  $15d$  составляет  $0,7 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ , что на пять порядков превышает сечение нерезонансной (по второй ступени) фотоионизации. Хотя моноизотопность натрия не позволила провести прямой опыт по разделению изотопов, эксперимент<sup>39</sup> указал на возможность серьезного расширения области применения метода селективной фотоионизации атомов. Этот эксперимент был выполнен в постоянном электрическом поле. Возможна импульсная методика, в которой электрическое поле включается после окончания лазерных импульсов. Очевидно, что включение поля должно произойти за время, меньшее времени радиационного распада соответствующего уровня. Экспериментально осуществлена ионизация в импульсном электрическом поле атомов натрия<sup>40</sup> для  $n = 26 - 37$ , ксенона<sup>41</sup> для  $n = 24 - 28$  урана<sup>42</sup> для  $n = 40 - 50$ , рутидия для  $n = 28 - 65$ <sup>43</sup> и  $n = 15 - 22$ <sup>44</sup>. В этой серии экспериментов убедительно показано, что при селективном возбуждении в ридберговских состояниях критическое поле автоионизации хорошо соответствует зависимости  $(n^*)^{-4}$ . В полях, больших критических, высоковозбужденные атомы ионизируются с выходом, равным единице. В этих случаях сечение ионизации атомов равно сечению возбуждения соответствующего высоколежащего состояния.

На рис. 8 показано, как выполняется на эксперименте зависимость критического поля от эффективного главного квантового числа  $n^*$  для таких разных элементов, как натрий и уран <sup>42</sup>. Эксперимент с парами урана выполнен с помощью

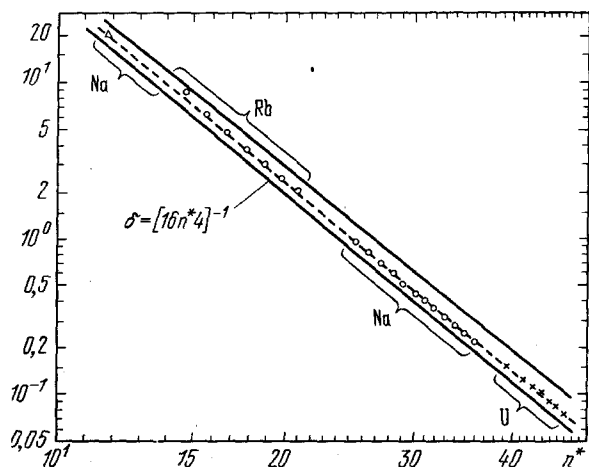


Рис. 8. Зависимость критического поля ионизации ридберговских состояний от эффективного главного квантового числа <sup>44</sup>.

трех импульсных лазеров на красителе, работающих в области  $6000 \text{ \AA}$ . Атомы урана в три ступени возбуждались на уровни, расположенные ниже континуума на несколько сотен  $\text{см}^{-1}$ . Эти уровни могли принадлежать как ридберговским, так и валентным состояниям. Ридберговские состояния принадлежали конфигурациям  $5f^37s^2np$ ,  $nf$  и  $5f^36d7snp$ . Для ридберговских прогрессий с пределом на основном состоянии иона обнаружено хорошее соответствие критического поля закону  $(2n^*)^{-4}$  ниже формуле (5) (см. рис.

8). Интересно, что некоторые высоковозбужденные валентные состояния урана также ионизируются в полях около  $1 \text{ кэ/см}$ . Однако зависимость скорости ионизации от поля является существенно более слабой, чем в случае ридберговских состояний.

В целом следует считать, что многоступенчатое возбуждение атомов непосредственно под границу ионизации является мощным средством повышения эффективности ионизации. Кроме того, применение многоступенчатых методов возбуждения может стать эффективным средством спектроскопического исследования.

### 3. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОЙ ФОТОИОНИЗАЦИИ АТОМОВ

Методы, развиваемые при применении селективной двухступенчатой фотоионизации атомов для лазерного разделения изотопов, могут стать мощными спектроскопическими приемами. Известно, что лазерная спектроскопия высокого разрешения дает новые возможности, в частности, для изучения сверхтонкой структуры (СТС) или изотопической структуры спектров атомов.

Наиболее совершенным методом лазерной спектроскопии одноступенчатого воздействия является резонансная люминесценция хорошо сколлапсированных атомных пучков, помещенных в лазерный резонатор. Этот метод находит применение для точного измерения изотопических сдвигов, исследования сильно запрещенных интеркомбинационных линий и т. п. Так, недавно метод резонансной люминесценции атомного пучка был использован для изучения двойных магических ядер кальция  $^{40}\text{Ca}$  и  $^{48}\text{Ca}$ , равно как и всех остальных изотопов кальция <sup>45</sup>, и для наблюдения сильно запрещенного перехода на волне  $6573 \text{ \AA}$  в крайне мало ( $3 \cdot 10^{-5}$ ) распространенном изотопе  $^{45}\text{Ca}$  <sup>46</sup>. Изменения спектра резонансной люминесценции при сильном возбуждении атомного пара и увеличении его

давления могут свидетельствовать об образовании димеров, как это было недавно обнаружено в случае лития <sup>47</sup>.

Во многих случаях расшифровка спектров люминесценции представляет собой трудную задачу. Даже для хорошо коллимированного пучка атомов и при возбуждении лазером высокой монохроматичности в случае тяжелых атомов с богатой структурой спектр люминесценции не позволяет провести однозначную идентификацию.

Вместе с тем, из опытов по разделению изотопов следует, в частности, что сочетание избирательности масс-спектрометра, измеряющего ток фотоионизации, создаваемой только ионами требуемой массы, с селективностью двухступенчатого лазерного воздействия значительно расширяет возможность лазерной спектроскопии высокого разрешения. Уже в первой публикации, посвященной лазерному разделению изотопов урана <sup>22</sup>, дополнительной проверкой полученного разделения служил опыт, в котором масс-фильтр был настроен на массу 235, а лазер сканировался по спектру поглощения урана. Частотная зависимость фототока ионов массы 325 прекрасно соответствовала хорошо известной СТС оптического спектра <sup>235</sup>U.

Возможность получения из опытов этого вида спектроскопической информации была показана авторами <sup>48</sup>, применившими эти новые методы для исследования СТС атомов отдельных изотопов редкоземельных элементов диспрозия и эрбия с природным содержанием изотопов. Эксперимент выполнен на атомных пучках, получаемых испарением соответствующего металла в вакууме. Ионы исследуемого элемента, полученные при селективной двухступенчатой фотоионизации, направляются системой ионных линз на выносной датчик динамического масс-спектрометра. Масс-спектрометр настраивается на определенную массу и играет, таким образом, роль перестраиваемого избирательного масс-фильтра. При сканировании частоты излучения лазера первой ступени (возбуждающего лазера) регистрируется ионный ток, соответствующий спектру возбуждения только одного выбранного заранее изотопа из числа содержащихся в атомном пучке. Необходимое для этого разрешение масс-спектрометра в 1 а.е.м. легко достижимо.

Спектральное разрешение метода определяется шириной линии генерации перестраиваемого лазера, регистрирующая способность чувствительностью масс-спектрометра и, вдали от режима насыщения по ионизации, — мощностью ионизирующего излучения. Современные методы техники счета ионов позволяют проводить исследования малых весовых количеств анализируемого элемента.

На рис. 9 приведены примеры записи спектров СТС отдельных изотопов диспрозия. Суммарная картина спектров отдельных изотопов точно воспроизводит спектр люминесценции природной смеси изотопов диспрозия.

Эксперимент <sup>49</sup> на примере диспрозия и эрбия показал, что сочетание селективности двухступенчатой лазерной фотоионизации с фильтрацией масс ионов позволяет легко, точно, с высокой чувствительностью и разрешающей способностью регистрировать СТС спектров отдельных изотопов

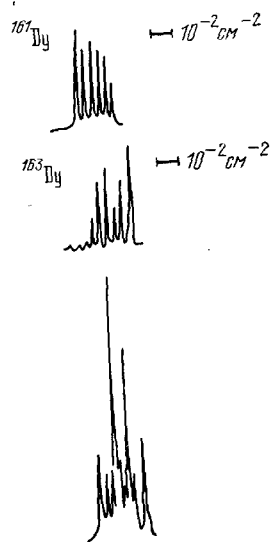


Рис. 9. СТС нечетных изотопов диспрозия.

Нижняя кривая — масс-спектр диспрозия с природным содержанием изотопов <sup>49</sup>.

в их природной смеси. Этот метод носит очень общий характер; он может быть применен к любому изотопу любого элемента периодической таблицы. Особенно эффективно его применение в случае редких, а также нестабильных изотопов и изотопов трансурановых элементов, получение весовых количеств которых представляет заметные трудности.

Как известно, знание СТС атома в той или иной электронной конфигурации представляет большой интерес для атомной спектроскопии, так как позволяет вычислить постоянные магнитного взаимодействия  $A$  и квадрупольного взаимодействия  $B$ , определяющие сверхтонкое расщепление, находить результирующие электрические и магнитные моменты электронной оболочки, если известны ядерные магнитный и квадрупольный моменты, и т. д.

В задачах лазерного разделения изотопов методом селективной фотоионизации знание СТС выделяемого изотопа также очень важно. В спектре возбуждения природной смеси изотопов весьма нежелательным является, к сожалению, часто наблюдающееся перекрытие изотопической и сверхтонкой структуры. Кроме того, распределение атомов по компонентам СТС уменьшает эффективность лазерного воздействия, если лазер достаточно монохроматичен. Таким образом, требуется точное знание СТС и поиск таких переходов, для которых СТС минимальна, а изотопический сдвиг максимален. Для многих элементов не только большой, но и средней массы эти данные отсутствуют. Они могут быть получены по представленной выше методике.

Отметим также, что методика, развитая в <sup>49</sup> для исследования СТС, применима вообще для спектроскопии высших состояний атомов, в частности, для исследования тонкой структуры автоионизационных состояний.

В последние годы многоступенчатая лазерная спектроскопия находит все более широкое применение в исследовании высоковозбужденных состояний атомов. Так, сверхтонкая структура высоковозбужденных  $P$ ,  $S$ - и  $D$ -состояний атомов щелочных металлов могла быть тщательно исследована<sup>51a</sup> только благодаря прогрессу в разработке гаммы перестраиваемых лазеров на красителях непрерывного действия. Автор <sup>51a</sup> и его сотрудники (см. список литературы в <sup>51a</sup>) методом многоступенчатого возбуждения измерили большое количество постоянных сверхтонкой структуры для многих возбужденных состояний всех щелочных атомов, и нашли, что константа магнитодипольной связи  $A$  растет пропорционально энергии связи возбужденного электрода в степени  $3/2$ , опубликовали большое количество ценных табличных данных. Итоги многолетнего тщательного исследования высших возбужденных уровней щелочных металлов подведены также в обзорных статьях <sup>51b</sup>. Основным результатом этой серии экспериментов следует считать вывод о том, что современные вычислительные методы дают достаточно высокую точность определения постоянной сверхтонкой структуры, факторов Ланде, поляризуемости и т. п. высоковозбужденных уровней щелочных металлов.

Этим далеко не исчерпывается возможность многоступенчатой лазерной спектроскопии. Кроме измерений штарковских параметров возбужденных атомов, постоянных квадрупольной сверхтонкой структуры, времен жизни и т. п. применительно к любому наперед заданному состоянию высоковозбужденного атома, особый интерес представляет спектроскопия так называемых ридберговских состояний атомов. Ридберговский атом, т. е. атом, у которого один из электронов энергетически находится вблизи континуума, обладает интересными свойствами. Размеры атома резко, на 4—5 порядков, увеличиваются, взаимодействие с внешними полями существенно усиливается, сечение ионизирующих столкновений сильно возрастает. Химические и физические свойства атомов, ставших ридбер-

говскими, активизируются. В последнее время эти свойства широко исследуются, а сами ридберговские атомы начинают находить широкое практическое применение, прежде всего для задач лазерного разделения изотопов, стимулирования химических реакций, а также в физике плазмы, в том числе межзвездной плазмы, и в плазмохимии.

Специфические свойства ридберговских атомов обусловлены тем, что оптический электрон в них движется на больших по сравнению с боровским радиусом расстояниях от ионного остова атома. На этих расстояниях электрическое поле остова атома почти кулоновское и слабо возмущено электронными оболочками атома. Движение оптического электрона в ридберговском атоме близко к движению электронов в атоме водорода. Энергия такого высоковозбужденного атома определяется значением главного квантового числа  $n$  и так называемым квантовым дефектом уровня  $\mu_l(E)$ , зависящим как от орбитального момента  $l$ , так и от энергии атома

$$E = -\frac{13,6 \text{ (эв)}}{[n - \mu_l(E)]^2} = -\frac{13,6 \text{ (эв)}}{[n^*]^2}. \quad (5)$$

Здесь, по определению,  $n^*$  — эффективное главное квантовое число. По существу, в этой записи квантовый дефект  $\mu_l(E)$  учитывает взаимодействие оптического электрона с электронными оболочками ионного остова атома. При больших  $n$  уровни энергии расположены близко. С ростом возбуждения они сближаются все больше и больше и сходятся к пределу ионизации атома. Именно удаленность ридберговского электрона от ионного остова и соответствующая этому относительная малость его взаимодействия с остовом позволяют эффективно воздействовать на ридберговский атом внешними силами.

Особый интерес представляет исследование ридберговских состояний в случае сложных тяжелых атомов, и прежде всего потому, что это исследование методами обычной абсорбционной спектроскопии практически невозможно. Трудности обычных методов обусловлены сложностью электронной структуры тяжелых атомов, слабым поглощением в переходах между ридберговскими состояниями с большим значением главного квантового числа, наличием большого числа заселенных низколежащих уровней и высокой плотностью возмущенных валентных уровней при высокой степени возбуждения. До появления работы <sup>52</sup>, непосредственно направленной на изучение ридберговских спектров урана, были исследованы только многоступенчатая ионизация водорода <sup>53</sup>, соударительные свойства <sup>54</sup> и ионизация электрическим полем <sup>39, 40</sup> ридберговских состояний в натрии, а также ксенон <sup>41</sup>.

До последнего времени круг экспериментально изученных атомов ограничивался элементами групп с относительно простыми электронными конфигурациями — щелочными металлами или благородными газами. Только недавно <sup>48</sup> наблюдались ридберговские серии при  $n^* > 60$  для щелочно-земельных атомов кальция, стронция и бария. В отличие от щелочных металлов, в последнем случае конфигурационные взаимодействия относительно более сильны, квантовые дефекты сильно флуктуируют, что затрудняет идентификацию последовательностей.

Многоступенчатое возбуждение, осуществляемое несколькими достаточно монохроматическими лазерами, естественным образом применимо к исследованию высоковозбужденных атомов урана. Ранее <sup>55</sup> эта методика была использована для определения радиационных времен жизни, сечений поглощения, наблюдения и идентификации высоколежащих нечетных уровней атомов урана. При энергиях, превышающих  $49\,000 \text{ см}^{-1}$ , дальнейшее увеличение степени возбуждения увеличивает плотность состояний

примерно на один уровень на каждый  $\text{см}^{-1}$  (потенциал ионизации атома урана примерно соответствует  $50\,000\text{ см}^{-1}$ ). Однако, возбуждая атомы в область энергий, примерно на  $1000\text{ см}^{-1}$  меньших потенциала ионизации, и с некоторой задержкой подвергая возбужденные атомы излучению мощного импульсного  $\text{CO}_2$ -лазера ( $\nu \approx 1000\text{ см}^{-1}$ ), авторы<sup>52</sup> ионизовали только возбужденные атомы и смогли выделить ридберговские прогрессии в уране. Последний прием позволил отличить ридберговские уровни от валентных состояний, т. е. высоко лежащих состояний более глубоких конфигураций. Валентные состояния характеризуются малыми радиусами орбит возбужденных электронов и короткими радиационными временами жизни ( $50\text{--}100\text{ нсек}$ ). Поэтому задержка ионизирующего импульса на  $500\text{ нсек}$  легко выделяла импульс тока, обусловленный ионизацией ридберговского уровня.

Экспериментальная техника, используемая в<sup>52</sup>, полностью подобна развитой ранее<sup>8,9,22,26,42</sup> при разделении изотопов урана и отличается более тщательным измерением длин волн и применением  $\text{CO}_2$ -лазера (линия  $P(20)$  полосы  $001\text{--}100$ , мощность —  $1,5\text{ МВт}$ , длительность импульса —  $250\text{ нсек}$ ). В результате были обнаружены ридберговские серии, сходящиеся к основному состоянию иона урана. Серии прослежены для эффективных главных квантовых чисел  $n^*$ , заключенных в диапазонах  $12 < n^* < 17$ ,  $38 < n^* < 60$ . Им соответствуют конфигурации  $5f^37s^2np$ ,  $5f^37s^2nf$ , и  $5f^36d7snr$ . Наилучшее значение предела последовательностей составляет  $49958,1\text{ см}^{-1}$ , что соответствует потенциалу ионизации  $6,1941 \pm 0,0005\text{ эв}$ . Вычисления, выполненные авторами<sup>52</sup> модифицированным методом Хартри—Фока для определения положений уровней энергии ридберговских электронов, оказались в хорошем согласии с результатами экспериментов. Различие между вычисленными и измеренными значениями для длинных серий линий не превышает  $0,9\text{ см}^{-1}$ . Измеренные эффективные главные квантовые числа ( $n^*$ ) в области  $42 < n < 52$  отличаются от вычисленного ( $n$ ) в среднем на 4,8, в области  $15 < n < 18$  — на 2,1.

Таким образом, многоступенчатая селективная фотоионизация позволила наблюдать ридберговские последовательности для тяжелейшего из естественно встречающихся атомов и экспериментально показать, что разработанные к настоящему времени методы вычислений достаточно точно учитывают взаимодействие сильно возбужденного оптического электрона с электронными оболочками ионного остова атома.

Многоступенчатая селективная фотоионизация в сочетании с возможностью разнесения во времени импульсов возбуждения и ионизации является мощным средством исследования высоколежащих атомных состояний. Становится возможным изучение влияния полей и соударений на положение уровней, их расщепление, скорости ионизации, сил осцилляторов, радиационных времен жизни для ранее недоступных состояний.

Аналогичные исследования были выполнены недавно для лантаноидов<sup>56</sup>. Наблюдались как автоионизационные ридберговские последовательности, сходящиеся к возбужденному состоянию соответствующего иона, так и последовательности, сходящиеся к основному состоянию иона. Предел сходимости последовательности выбирался так, чтобы квантовый Дефект  $\mu_i(E) = n - n^*$  менялся как можно меньше с изменением главного квантового числа  $n$ . Этот метод довольно чувствителен. Изменение принятого значения предела сходимости на  $\pm 1\text{ см}^{-1}$  приводило к изменению  $n - n^*$  на  $\pm 1$  в диапазоне измерений  $n$  от 40 до 60. Для выбранного в конечном счете значения предела сходимости изменение  $n - n^*$  составляло, как правило,  $\pm 0,25$ . Определенные таким образом пределы сходимости ридберговских последовательностей дали значения потенциалов ионизации исследованных элементов. Для большинства из них ионизация заклю-

чалась в потере одного  $s$ -электрона из конфигурации  $4f^N 6s^2$  ( $N = 2-14$ ). На рис. 10 показана зависимость потенциала ионизации от  $N$ . Отчетливо видна кусочно-линейная зависимость с изменением крутизны при полузаполненной оболочке ( $N = 7$ ). Экспериментальные данные рис. 10 аппроксимируются зависимостями

$$U_{\text{ион}} = \begin{cases} 441N + 42\,822 \text{ см}^{-1}, & N \leq 7, \\ 661N + 41\,280 \text{ см}^{-1}, & N \geq 7. \end{cases} \quad (6)$$

Качественно это поведение объясняется на основе принципа Паули и правила Хунда, количественное совпадение с результатами экспериментов дает метод Хартри—Фока. По-видимому, на сегодня метод определения предела сходности ридберговской последовательности является наиболее точным методом определения потенциала ионизации атома.

Спектроскопические данные, полученные во всех этих экспериментах, необходимы для дальнейших исследований взаимодействий оптического электрона с ионом остова атома и его внешних взаимодействий. Целесообразно отметить, что методика этих исследований носит достаточно общий характер и может быть применена для всех элементов таблицы Менделеева. Так, недавно были опубликованы <sup>57a</sup> данные по спектроскопии ридберговских состояний в калии и натрии, полученные методом многоступенчатой фотоионизации.

Взаимодействие ридберговских атомов с внешними электрическими полями обсуждено выше. Возможна постановка аналогичных экспериментов с привлечением магнитных полей, а также в комбинации электрических и магнитных полей. Интересной представляется радиоспектроскопия высоковозбужденных ридберговских уровней <sup>57b</sup>. СВЧ-излучение, осуществляющее переходы между различными компонентами тонкой структуры исходного и конечного ридберговских состояний, может быть использована для получения дополнительных данных о структуре этих состояний. Детектирование атомов, претерпевших те или иные переходы между ридберговскими состояниями, удобно вести методом их ионизации в электрическом поле.

Квадратичный штарк-эффект ридберговских состояний, величина их тонкого расщепления могут дать сведения об ионном остове атома, его поляризуемости, обменных эффектах в нем, о проникновении ридберговского электрона в ионный остов.

Размер ридберговского атома увеличивается с ростом главного квантового числа  $n$  пропорционально  $n^2$ . Следовательно, его поперечное сечение растет пропорционально  $n^4$ . Так как при этом энергия связи электрона

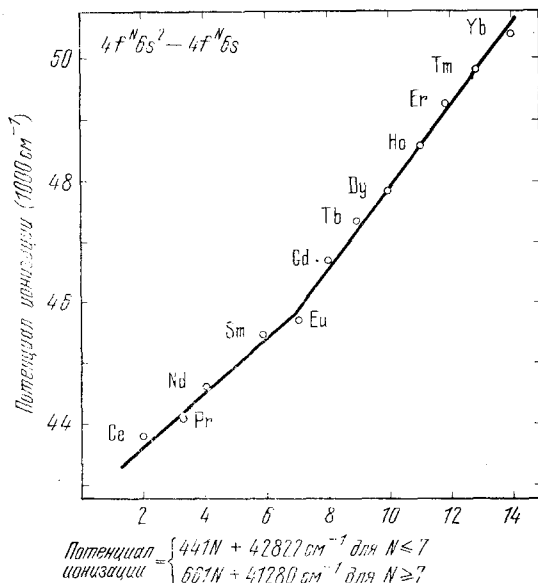


Рис. 10. Потенциалы ионизации лантаноидов <sup>56</sup>.

быстро уменьшается, то следует ожидать высокой чувствительности ридберговских атомов к столкновениям с другими частицами. Столкновительная ионизация ридберговских атомов урана была использована<sup>26</sup> в задаче разделения изотопов урана при относительно высоких плотностях атомного пара. Аналогично химическая активность атомов при их возбуждении в ридберговские состояния также должна резко возрастать.

В целом сейчас стало очевидным, что селективная многоступенчатая ионизация атомов является мощным средством изучения ридберговских состояний атомов. Недавно исследованию ридберговских состояний были посвящены представительные международные конференции<sup>57в,г</sup>. Заметное место исследования ридберговских состояний заняли на 6-й Международной конференции по атомной физике. Здесь следует отметить исследование тонкой структуры расщепления состояний  $n^2D_{3/2,5/2}$  натрия методом селективной многоступенчатой ионизации<sup>57д</sup>. Фурье-анализ периодических изменений ионного тока в зависимости от времени задержки импульса электрического (ионизирующего) поля по отношению к лазерному (возбуждающему) полю дал значения расщепления в диапазоне от 10,2 МГц до 3,1 МГц для значений главного квантового числа от  $n = 21$  до  $n = 31$ .

Целесообразно отметить, что линия излучения нейтрального водорода на волне 3,4 см (переход  $n = 91 \rightarrow n = 90$ ) была обнаружена радиоастрономическими средствами в скоплении ионизированного водорода в окрестности туманности «Омега» еще в 1965 г.<sup>50а</sup>. В дальнейшем были обнаружены СВЧ переходы между ридберговскими состояниями более тяжелых атомов межзвездной среды<sup>50 б,в</sup>.

Важным спектроскопическим параметром возбужденного атома является сечение

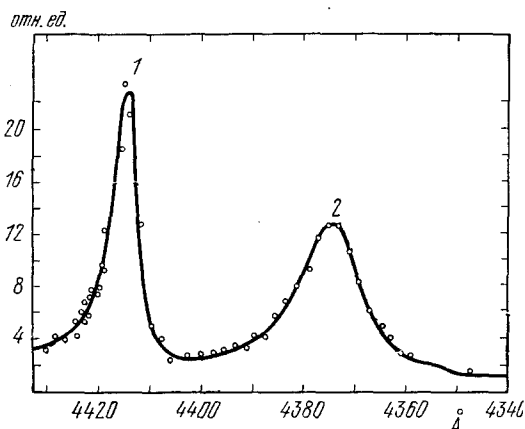


Рис. 11. Автоионизационная структура фотоионизационного перехода в ксеноне на метастабильном уровне нейтрального атома<sup>58</sup>.

его фотоионизации. Одна из первых серий экспериментов по определению сечений фотоионизации и автоионизации возбужденных атомов была выполнена применительно к благородным газам<sup>58</sup>. Комбинируя предварительное возбуждение метастабильных уровней электронным пучком с лазерным возбуждением и лазерной ионизацией, авторы<sup>58</sup> получили для триплетных и синглетных состояний гелия сечения ионизации в диапазоне от  $10^{-17}$  до  $10^{-18}$  см<sup>2</sup>, что хорошо соответствует результатам развитых к настоящему времени методов вычислений. Никаких спектральных особенностей при превышении энергии ионизирующего кванта потенциала ионизации не обнаружено. В случае более тяжелых благородных газов ситуация резко меняется. Сечения фотоионизации в области, близко примыкающей к порогу ионизации, сильно частотно зависимы из-за наличия автоионизационных состояний. На рис. 11 приведена типичная автоионизационная структура для фотоионизации метастабильного уровня ксенона ( $I=2$ ). Для этих атомов автоионизационные состояния сильно связаны с континуумом и поэтому относительно широки. В случаях аргона и криптона автоионизационные пики весьма узки, наблюдаемая ширина в 0,7 Å соответствует ширине линии лазерного ионизирующего излуче-



ния. Наблюдавшиеся автоионизационные состояния связаны с метастабильными уровнями электродипольными переходами. Требование выполнения правила отбора по четности исключает конфигурации, в которых оптический электрон обладает орбитальным моментом, равным четному числу  $\hbar$ . Сопоставление наблюдаемых форм линии в случае ксенона с известными теоретическими результатами<sup>59, 60</sup> позволяет определить значения ряда параметров рассматриваемых переходов. Проведенное таким образом исследование позволило авторам<sup>58</sup> опубликовать таблицу ценных спектроскопических данных, касающихся ионизации гелия, аргона, криптона и ксенона. Опыты<sup>58</sup> выполнены при возбуждении относительно низко-расположенных метастабильных состояний и ионизации ультрафиолетовым излучением. В случае фотоионизации гелия из высоковозбужденного состояния  $4p^1P_1$  квантом с энергией  $1,17 \text{ эв}$  ( $\lambda = 1,06 \text{ мкм}$ ) ее сечение составляет  $(3,9 \pm 1,5) \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ <sup>61</sup>, что близко к данным<sup>58</sup>, полученным при других условиях возбуждения. Из щелочных металлов исследованы литий и рубидий. В случае лития<sup>62</sup> лазер на красителе возбуждал известный дублет  $2P_{1/2, 3/2}$ . Ионизация осуществлялась азотным лазером ( $\lambda = 3371 \text{ Å}$ ). Энергия ионизирующего кванта превышала потенциал ионизации, отсчитываемый от возбужденного уровня, примерно на  $1250 \text{ см}^{-1}$ . Оценка сечения ионизации дает в этих условиях значение  $1 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ . Выполнение этой оценки проводилось по величине тока ионизации и требовало знания числа возбужденных атомов лития в зоне ионизации.

Вследствие возникающей при этом неопределенности следует рассматривать полученное в<sup>62</sup> значение как экспериментальную оценку. Этот недостаток присущ многим методам абсолютного определения сечения фотоионизации.

Селективная двухступенчатая ионизация атомов рубидия лазерным излучением<sup>63</sup> осуществлялась в режиме, когда ионизации подвергался каждый возбужденный атом в исследуемом объеме. Это означает, что реализованы условия насыщения по интенсивности излучения на второй ступени, что позволило определить сечение фотоионизации из возбужденного состояния без знания абсолютного числа возбужденных атомов. Для ионизации состояний  $6^2P_{3/2}$  и  $6^2P_{1/2}$  рубидия излучением рубинового лазера получены значения  $1,7 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$  и  $1,5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$  соответственно. Этим же методом было измерено<sup>16</sup> сечение фотоионизации иттербия из возбужденного состояния  $^3P_1$ . Так как уровень  $^3P_1$  атома Yb I имеет энергию [ $\text{в} \approx 2,23 \text{ эв}$ , а потенциал ионизации этого атома составляет  $6,2 \text{ эв}$ , то для фотоионизации требуется УФ квант с энергией  $\geq 4 \text{ эв}$ . Поэтому был применен эксимерный XeCl-лазер ( $\lambda \approx 3080 \text{ Å}$ ,  $h\nu \approx 4,02 \text{ эв}$ ). Сечение фотоионизации оказалось равным  $1,3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ .

Целесообразно отметить, что эксимерные лазеры, обладающие небольшой перестройкой, могут быть использованы для поисков и исследования узких автоионизационных состояний, подобных изученным в<sup>58</sup>. Совпадение по порядку величины сечений фотоионизации из возбужденных состояний для столь разных атомов (He, Ar, Kr, Xe, Li, Rb, Yb) вне автоионизационного резонанса позволяет, по-видимому, во всех случаях при выполнении оценок пользоваться значением  $\sigma_{\text{ион}} \approx 10^{-17} \text{ см}^2$ . Для урана, по данным<sup>25</sup>, при ионизации излучением на волне  $3609 \text{ Å}$  атомов, предварительно возбужденных излучением на волне  $4266,325 \text{ Å}$ , сечение ионизации составляет  $2 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ , что также отвечает приведенной оценке. Следует подчеркнуть, что детальное изучение сечений фотоионизации из возбужденных состояний целесообразно проводить, во-первых, с помощью перестраиваемых лазеров, во-вторых, методом насыщения

тока ионизации. В табл. II приведена сводка опубликованных данных о сечениях фотоионизации из возбужденного состояния.

Селективная многоступенчатая фотоионизация очень удобна для определения времени жизни возбужденных состояний. Применяя импульсные лазеры на всех ступенях этого процесса и вводя переменную задержку

Таблица II

Сечение фотоионизации из возбужденных состояний

Атом	Возбуждаемый переход	Длина волны возбуждающего излучения, Å	Длина волны ионизирующего излучения, Å	Сечение фотоионизации, см <sup>2</sup>	Ширина автоионизионного пика, Å	Литература
Гелий	$^3S_1 - ^3P$	3888,6	3888,6	$(8,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-18}$		58
	$^3S_1 - ^4P$	3187,7	3187,7	$(2,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-18}$		58
	$^3S_1 - ^5P$	2945,1	2945,1	$(8,6 \pm 1,8) \cdot 10^{-19}$		58
Литий	$^2S_{1/2} - ^2P_{1/2, 3/2}$	6708	3371	$10^{-17}$		62
	$^2S_{1/2} - ^2P_{1/2, 3/2}$	4216	6943	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-17}$		63
Рубидий		4203				
	$^2S_{1/2} - ^2P_{1/2, 3/2}$	4216	3472	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-18}$		63
		4203				
Магний	$^1S_0 - ^1P_1$	2852	3009	$5 \cdot 10^{-16}$	35	21
Кальций	$^3P_0 - ^3S_1$	6162	4880	$1,1 \cdot 10^{-17}$		10
Неодим	$^5I_8 - \text{неопр.}$	5888	2537	$10^{-18}$		14
Самарий	$^7F_1 - \text{неопр.}$	5916	3371	$10^{-17}$		14
Европий	$^8S_{7/2} - ^6P_{7/2}$	5765	3371	$10^{-17}$		14
Гадолиний	$^9D_5 - ^9F_5$	5856	2537	$10^{-18}$		14
Диспрзий	$^5I_8 - \text{неопр.}$	5988	2537	$10^{-18}$		14
Эрбий	$^3H_6 - \text{неопр.}$	5827	2537	$10^{-18}$		14
Иттербий	$^1S_0 - ^3P_1$	5556	3081	$1,3 \cdot 10^{-17}$		14
Уран	$^5L_6 - \text{неопр.}$	5915	2537	$10^{-16}$	3	42

между возбуждающими и ионизирующими импульсами, по зависимости тока ионизации от величины задержки легко определить время жизни возбужденного уровня. Эксперименты этого рода были выполнены для урана <sup>25</sup>, <sup>55</sup>, <sup>64</sup>. Наиболее полны данные <sup>55</sup>, где табулированы значения радиационных времен жизни для 14 высоколежащих нечетных уровней в пяти четных уровнях. Для четных уровней наблюдавшиеся времена жизни заключены в пределах  $200 \div 400$  нсек, для нечетных — разброс много больше, от 40 до 800 нсек.

Одновременно были измерены сечения переходов между уровнями второй ступени. Для верхних нечетных уровней, лежащих на высоте около  $32\,000\text{ см}^{-1}$  и для переходов на длинах волн в диапазоне  $6000\text{--}6200\text{ Å}$  эти сечения составляют  $(0,6\text{--}4) \cdot 10^{-14}\text{ см}^2$ .

Авторами <sup>55</sup> были приняты меры по исключению возможности фотоионизации каскадно населенных уровней, для чего фотоионизация осуществлялась по трехступенчатой методике, а третий, ионизирующий лазер настраивался на автоионизационный переход. Адекватность этой методики подтверждается тем, что наблюдавшиеся временные зависимости были простыми одноэкспонентными кривыми.

Обсуждаемая работа интересна также и тем, что в ней наглядно продемонстрированы возможности многоступенчатой селективной фотоионизации.

зации как метода чисто спектроскопических исследований. Применение трех импульсных лазеров на красителях и квадрупольного масс-фильтра позволило авторам<sup>55</sup> наблюдать свыше 100 новых высоколежащих нечетных уровней атомов урана в диапазоне энергий 32 600—34 600  $\text{см}^{-1}$ . (Потенциал ионизации  $\approx 50\,000\text{ см}^{-1}$ .) В экспериментах спектральная разрешающая способность составляла 0,5—1,0  $\text{см}^{-1}$ , временная — 5 нсек. Метод имеет достаточно общую применимость, хотя чрезвычайно высокая плотность высоковозбужденных состояний тяжелых атомов затрудняет их разрешение и отнесение.

В дальнейшем обсуждаемый метод был развит<sup>65</sup> для абсолютного определения вероятностей перехода, начинающихся с уровней основного состояния в парах нейтрального урана ( $UI$ ). Один и тот же подуровень основного состояния служил стартовым уровнем как в процессе многоступенчатой фотоионизации, так и в радиационном переходе на исследуемый уровень, не вовлекаемый в процессе ионизации. При включении лазера, осуществляющего исследуемый переход, ток фотоионизации из-за уменьшения населенности стартового уровня падал. Применение импульсных лазеров и регулируемой задержки между импульсами излучения позволило независимо определить факторы ветвления и радиационные времена жизни исследуемых уровней. В результате были определены вероятности  $gA$  для переходов между конфигурациями  $5f^36d7s^2$  и  $5f^36d7s7p$ . Так, например, переходы  $J = 6 \rightarrow J = 7$  и  $J = 6 \rightarrow J = 6$  обладают значениями  $gA$   $1,76 \cdot 10^{-8}\text{ сек}$  и  $1,36 \cdot 10^{-8}\text{ сек}$  соответственно. Метод позволяет определять небольшие факторы ветвления и дает точное, до 1%, измерение абсолютных значений вероятностей перехода. Он может быть применен также для изучения безызлучательной релаксации возбужденных состояний и, что очень важно, для изучения сил переходов между возбужденными уровнями. Его основное достоинство — независимость от плотности населенностей состояний.

Таким образом, из приведенных данных очевидно, что селективная многоступенчатая ионизация является мощным и достаточно общим методом спектроскопических исследований, применимым, что особенно интересно, в том числе и к исследованию высоковозбужденных состояний тяжелых атомов.

#### 4. ИЗМЕРЕНИЕ СЕЧЕНИЙ РЕЗОНАНСНОЙ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ

Селективному протеканию процесса многоступенчатой фотоионизации атомов препятствуют межатомные столкновения и, прежде всего, происходящая при столкновениях резонансная передача энергии возбуждения. При обсуждении лазерного разделения изотопов было показано, как этот эффект влияет на селективность разделения. Очевидно, что при решении спектроскопических задач также необходимо принимать во внимание возможную потерю селективности, наступающую при увеличении плотности атомного пара. Особенно опасны процессы передачи возбуждения между изотопами в плотных атомных парах сложного изотопического состава. Процессы передачи возбуждения между изотопами являются частным случаем процессов передачи возбуждения в газе собственных атомов, которые достаточно подробно изучались в физике атомных столкновений. К настоящему времени хорошо разработаны соответствующий теоретический аппарат и экспериментальные методы (см., например,<sup>19, 66</sup>). Тем не менее данные о величинах сечений, особенно для тяжелых атомов, в литературе практически отсутствуют.

Процессы передачи возбуждения в газе собственных атомов проявляются при относительно больших плотностях сталкивающихся атомов. При этом их прямое экспериментальное исследование обычными спектроскопическими методами затруднено пленением излучения. Вместе с тем развитие методов лазерной спектроскопии высокого разрешения и применение экспериментальных приемов, развитых при лазерном разделении изотопов тяжелых атомов, позволило провести изучение процессов передачи возбуждения между изотопами, их прямое наблюдение и измерение соответствующих сечений<sup>67, 68</sup>.

Произведение этого сечения на скорость относительного движения атомов дает константу передачи  $K_1$ , входящую в формулу (3) и определяющую селективность процесса разделения изотопов;  $K_1 = \sigma_{AB}^* v$ , селективно возбуждены атомы А. При неупругих соударениях атомы А передают энергию атомам В. Возбужденные таким образом атомы В могут в свою очередь либо передать энергию обратно атому А, либо в результате спонтанного радиационного распада возбужденного состояния вновь перейти в основное состояние. Переход в основное состояние сопровождается излучением линии люминесценции соответствующей длины волны. Одновременно с этим происходит радиационный распад возбужденного состояния атомов А, сопровождающийся соответствующей люминесценцией. Так как отношение интенсивностей люминесценции атомов А и В равно отношению плотностей соответствующих возбужденных атомов  $a = N_A^*/N_B^*$ , то, регистрируя линии люминесценции обоих атомов, можно изучать процессы обмена возбуждением.

Для тяжелых атомов удобным объектом исследования процессов передачи возбуждения являются передача возбуждения между отдельными изотопами в атомном паре. В этом случае хорошо выполнены условия резонансности передачи возбуждения, так как дефект энергий взаимодействующих атомов пренебрежимо мал, и атомы достаточно идентичны. Вместе с тем, спектроскопически изотопы хорошо различимы, и это обстоятельство позволяет независимо изучать процесс передачи возбуждения по изотопической структуре спектра атома.

В экспериментах<sup>67, 68</sup> сначала, при малых плотностях атомного пара, регистрировалась изотопическая структура выбранного оптического перехода. Затем лазер настраивался на один из выбранных изотопов, и с помощью сканируемого интерферометра Фабри—Перо регистрировался спектр люминесценции. При увеличении плотности атомного пара наблюдались изменения спектра люминесценции, выраженные в уширении линии люминесценции, ее частотном сдвиге, возникновении линий люминесценции других изотопов.

Для европия на интеркомбинационном переходе  $^8S_{7/2} - ^6P_{7/2}$  ( $\lambda = 5765 \text{ \AA}$ ) результаты измерений в диапазоне плотностей от  $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  дают для сечения столкновительной передачи возбуждения между изотопами  $^{153}\text{Eu}$  и  $^{151}\text{Eu}$  величину, равную  $1,3 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$ . На рис. 12,  $a-b$  показаны примеры записи последовательных этапов процесса передачи возбуждения от изотопа  $^{153}\text{Eu}$  к  $^{151}\text{Eu}$ . Видно, как с увеличением плотности атомного пара возникает линия люминесценции радиационно невозбуждаемого изотопа. Дальнейшее увеличение плотности приводит к сдвигу центра линии люминесценции в длинноволновую сторону в качественном согласии с теорией ударного уширения. По-видимому, в потенциале взаимодействия сталкивающихся атомов надо учитывать также и ван-дер-ваальсовы силы.

Европий обладает простой изотопической структурой, большим изотопическим сдвигом ( $0,12 \text{ см}^{-1}$ ) и малым расщеплением компонент СТС. В случае существенно более сложной изотопической структуры на приме-

ре самария (переход  $a^5F_1 - Z_{22}, \lambda = 5916 \text{ \AA}$ ) было показано<sup>68</sup>, что процесс передачи возбуждения маскируется влиянием перекрытия крыльев линий поглощения, обусловленных столкновительным уширением. Таким образом, обсуждаемая методика в полной мере применима для тех атомов или тех оптических переходов, для которых изотопическая структура спектра поглощения не перекрыта сверхтонкой структурой. Следует заметить также, что точность определения величины сечения определяется

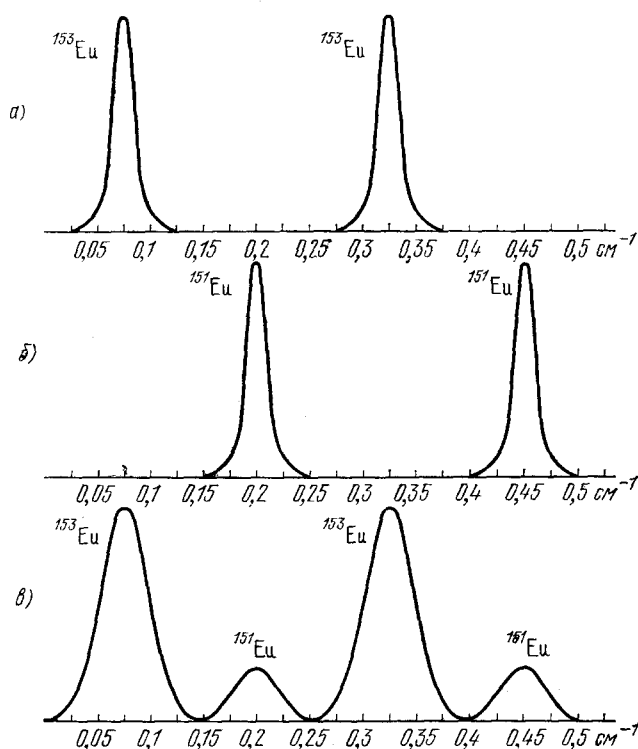


Рис. 12. Возникновение линии люминесценции изотопа  $^{151}\text{Eu}$  при увеличении плотности паров атомарного европия и при лазерном возбуждении изотопа  $^{153}\text{Eu}$ <sup>67</sup>.

точностью определения плотности атомов в зоне облучения. К сожалению, здесь приходится полагаться на температурные измерения и предположение о термодинамической равновесности облучаемого пара.

Целесообразно отметить, что метод прямого наблюдения процесса передачи возбуждения, разработанный авторами<sup>67,68</sup>, может быть применен для изучения многих процессов миграции энергии, в том числе и внутри доплеровских контуров линий.

Люминесцентная техника, описанная выше, относительно проста. Очевидно, однако, что избирательность и точность метода может быть существенно увеличена, если в схему индикации в дополнение к люминесцентному анализу будет включена ионизирующая ступень и селективный масс-фильтр, измеряющий ионный ток.

Применение импульсных лазеров может позволить изучение временных характеристик процессов миграции энергии возбуждения.

В заключение отметим, что передача энергии возбуждения в столкновительных процессах может быть использована для улучшения чувствительности оптических схем детектирования атомов<sup>69</sup>. Дело в том, что чувствительность метода резонансной флуоресценции ограничена рассеянием

возбуждающего света. Относительно высокая чувствительность может быть достигнута при малых давлениях всего газа (пара) в целом. Если же надо, как это часто бывает, обнаруживать малые примеси в сравнительно плотных газах, то рассеяние служит практически непреодолимым препятствием. Метод нерезонансной эмиссионной спектроскопии<sup>69</sup>, в котором регистрируется излучение атомов, получивших энергию в процессе резонансной передачи от атомов, возбужденных излучением достаточно монохроматического лазера и высвечивающихся на длине волны, отличной от длины волны возбуждающего лазера, свободен от этого недостатка. При условии насыщения радиационно возбуждаемого перехода метод нечувствителен к флуктуациям интенсивности лазерного излучения. Кроме того, метод линеен по числу детектируемых атомов в больших пределах. Реализация метода для случая натрия (передача энергии в дублете  $D_1 - D_2$ ) привела к чувствительности  $10 \text{ ат/см}^3$ . Очевидно, что возможно его применение и в случае передачи энергии по изотопической структуре спектра атомов.

#### 5. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА ПАРОВ НЕЙТРАЛЬНЫХ АТОМОВ; ДЕТЕКТИРОВАНИЕ АТОМОВ

Рассмотренные выше различные применения селективной многоступенчатой фотоионизации атомов реальны тогда, когда возможно получение паров нейтральных атомов требуемой плотности. Для многих тугоплавких металлов, химически активных в расплавленном состоянии, простейший способ резистивного или ВЧ нагрева в том или ином тигле технически нереализуем. К числу таких металлов относятся, в частности, редкие земли и актиниды. Определенный интерес имеют предложения<sup>70</sup> использовать разложение химических соединений, содержащих желаемый атом, для создания требуемых паров. Авторы<sup>70</sup> получили свободные атомы урана при разложении ураноцена, дающем, кроме урана, циклооктатетразил и углерод. Исследование температурной зависимости концентрации атомов урана, возникающих в результате химического разложения комплексного соединения  $(\text{NH}_4)_2\text{UF}_6$  и последующего восстановления продукта разложения  $\text{UF}_4$  до урана, показало<sup>71</sup>, что получаемые таким образом концентрации очень близки к равновесным концентрациям, получаемым при испарении металлического урана в тех же температурных интервалах.

Общим недостатком метода химического разложения является загрязнение области взаимодействия с лазерными излучениями нежелательными продуктами разложения. Кроме того, необходимо исследование распределения населенностей по уровням энергии нейтральных атомов, получаемых химическим разложением. Такое исследование было выполнено для бестигельных методов получения высокой упругости паров тугоплавких металлов<sup>30,31</sup>.

При электронно-лучевом испарении и катодном распылении столкновения атомов пара с электронами должны сказаться на характере распределения населенностей метастабильных уровней. Электронные удары возбуждают короткоживущие верхние уровни. Возбужденные атомы претерпевают переходы в более низкие метастабильные состояния, в которых они и вылетают из области взаимодействия с электронами. Получающееся распределение по нижним метастабильным уровням может быть определено методами лазерной спектроскопии, близкими к представленным выше.

Суть метода сводится к регистрации зависимости интенсивности люминесценции атомного пара от длины волны лазерного излучения, возбуждающего атомы вне области взаимодействия с электронами. Люминесценция записывалась при лазерной накачке относительно высокорасполо-

женных уровней при переходах, начинающихся с нижних метастабильных уровней, заселенных, в конечном счете, электронными ударами. Изменение интенсивности люминесценции при перестройке лазера позволяет найти распределение населенностей по стартовым метастабильным уровням.

Эксперименты выполнены для гадолиния. Получены данные, приведенные в табл. III как для электронно-лучевого испарения, так и для катодного распыления. Для сравнения приведены данные, соответствующие равновесному тепловому нагреву при  $T = 2000^\circ\text{K}$ . Из таблицы видна

Т а б л и ц а III

Распределение населенностей на метастабильных уровнях основного терма  $a^9D$  гадолиния при испарении

Уровень	Энергия, см <sup>-1</sup>	Относительная населенность		
		Катодное распыление	Электронно- лучевое испарение	Тепловое испарение при 2000 °K
$a^9D_2^0$	0	1	1	1
$a^9D_3^0$	215,13	1,2	0,7	1,49
$a^9D_4^0$	532,98	4,3	4,3	1,48
$a^9D_5^0$	999,11	8,3	8,0	1,43
$a^9D_6^0$	1719,06	1,2	4,2	1,15

существенно неравновесная населенность уровня  $a^9D_5$  (999,11 см<sup>-1</sup>), где сосредоточено около 50% всех частиц. Интересен тот факт, что распределения, соответствующие электронно-лучевому испарению электронами с энергией до 8 кэв и катодному распылению в атмосфере криптона, оказались практически одинаковыми. Поэтому во всех случаях не чисто теплового получения паров тугоплавких металлов для целей спектроскопии, разделения изотопов или селективной фотохимии необходима спектрально-люминесцентная диагностика распределения населенностей по подуровням основного состояния получаемых атомов.

Будучи, по существу, вспомогательной, такая спектроскопическая диагностика атомных паров определяет их пригодность для проведения исследований, рассмотренных в этом обзоре.

К вопросам получения нейтральных атомов близко примыкает проблема детектирования атомов, затронутая вкратце в конце предыдущей главы обзора в связи с резонансной передачей энергии возбуждения. Методы лазерной спектроскопии в совокупности с многоступенчатой ионизацией позволяют осуществлять селективное детектирование одного искомого атома на фоне  $10^{10}$  атомов другого сорта <sup>72</sup>. Существенным здесь является достижение условий насыщения, когда каждый атом в основном состоянии преобразуется в ионную пару. Для этого прежде всего должны быть насыщены все резонансные переходы, что легко достигается при умеренных интенсивностях лазерных импульсов. Как и в общем случае многоступенчатой ионизации, скорость фотоионизации возбужденных уровней должна превышать суммарную скорость всех потерь энергии из-за столкновений и спонтанного распада уровней. Уширение линий приводит к потере селективности. Однако этот процесс может быть использован для изучения взаимодействия исследуемых атомов с их окружением.

Первые эксперименты в этом направлении <sup>73, 74</sup> показали, что каждый атом гелия, находящийся в метастабильном состоянии  $2^1S$ , может быть ионизован в двухкаскадном процессе, в котором сначала атом из состояния  $2^1S$  возбуждается в состояние  $3^1P$  излучением на волне 5015 Å, а затем

ионизуется излучением той же длины волны. Таким путем оказалось возможным измерить абсолютную населенность гелия в исходном состоянии, являющуюся результатом импульсного протонного облучения, и исследовать изменение этой населенности во времени. В дальнейшем <sup>75</sup> было показано, что эта техника может быть применена к обнаружению атомов, находящихся в основном состоянии. Так, было показано, что может быть зарегистрирован каждый атом цезия, находящийся в облучаемом объеме в любое время в течение лазерного импульса. В недавней работе <sup>76</sup> путем измерения числа атомов цезия, получаемых при фотодиссоциации молекул CsI, получено значение сечения фотодиссоциации этой молекулы на волне 3175 Å ( $2,9 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup>). При этом было показано, что все молекулы могут быть диссоциированы, а так как единичный атом цезия может быть обнаружен, то, следовательно, возникает возможность обнаружения одной молекулы. Следует подчеркнуть, что важным является достижение насыщения по всем лазерным излучениям, применяемым как для фотодиссоциации, так и для возбуждения и ионизации атомов.

Методика, позволяющая регистрировать отдельные атомы и молекулы, позволяющая исследовать интересные физические процессы. Так, авторы <sup>72</sup> исследовали этим методом процессы диффузии атомов цезия в чистом аргоне и кинетику окисления цезия в атмосфере аргона. Пары цезия получались испарением из контейнера, содержащего сплав цезий—йод. Для получения атомарного цезия пар, содержащий в основном димеры цезий—йод, облучался УФ излучением перестраиваемого лазера на красителе ( $\lambda = 3175$  Å), энергия кванта которого достаточна для диссоциации димера CsI. Облучаемый таким образом объем освещался также излучением второго лазера на красителе ( $\lambda = 4593$  Å). Это излучение возбуждало атомы цезия в состояние  $7^2P_{1/2}$ , расположенное примерно посередине между основным состоянием атома цезия и его континуумом. Такое расположение позволяло каскадно ионизовать возбужденные атомы излучением той же длины волны  $\lambda = 4593$  Å. Регистрация ионизации осуществлялась по наблюдению свободных электронов, возникающих при ионизации. Измеряя временную задержку между импульсами лазерного излучения, генерирующего атомы цезия и ионизиющего их, оказалось возможным измерить коэффициент диффузии атомов цезия в аргоне ( $0,12$  см<sup>2</sup>сек<sup>-1</sup>атм). Добавление кислорода в реактор снижало количество электронов ионизации, что было обусловлено уходом части атомов цезия в химическую реакцию окисления. Эксперименты, выполненные в диапазоне давления кислорода 0,001—0,3 тор и плотности атомов цезия  $3 \cdot 10^6$  см<sup>-3</sup> при давлениях буферного газа 25—150 тор, позволили измерить скорость химической реакции в условиях трехчастичных столкновений.

Подчеркнем еще раз, что ионизационная методика на базе лазеров на красителе была доведена в серии работ <sup>72-76</sup> до уровня надежного обнаружения одного примесного атома в атмосфере буферного газа. Наиболее убедительным является пример цезия в аргоне при атмосферном давлении <sup>76</sup>.

Интересными применениями этой техники являются обнаружение атомов, в том числе химически активных, возникающих в процессе химических реакций, атомов, являющихся продуктами радиоактивного распада, результатом медленного испарения, медленных процессов переноса и т. п.

Заметим здесь, что тщательное исключение влияния рассеяния света позволяет детектировать практически единичные атомы методом резонансной лазерной флуоресценции <sup>79</sup>. Рассмотрение таких методов обнаружения выпадает из рамок нашего обзора.



## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, к настоящему времени твердо установлены реализуемость и высокая селективность многоступенчатой фотоионизации атомов в таких областях применения, как лазерное разделение изотопов и спектроскопия сверхвысокого разрешения. В силу своей универсальности селективная фотоионизация атомов применима для воздействия на все изотопы всех элементов периодической таблицы Менделеева, в том числе и на редкие и нестабильные атомы.

Следует ожидать, что дальнейшее развитие селективной фотоионизации должно идти по пути разработки ее уже известных и поиска новых областей применений. Одной из них является получение пучков поляризованных электронов и ядер <sup>77</sup>, <sup>78</sup>, <sup>80-82</sup>. Это применение многоступенчатой фотоионизации атомов в ядерной физике, ставшее возможным в силу развития квантовой электроники, недавно было предметом обзорной статьи <sup>77</sup>. Следует иметь в виду также возможность безынерционного определения продуктов ядерных реакций с чувствительностью практически до одного атома, причем непосредственно на месте осуществления соответствующих экспериментов. Аналогично в ядерной физике может быть интересным применение селективной фотоионизации для измерения скоростей нейтронов <sup>83</sup>.

Несомненно, следует ожидать предложения и развития многих новых применений селективной фотоионизации атомов и молекул. Применительно к разделению изотопов ждут своего решения вопросы, связанные с отбором заряженных частиц из относительно плотной плазмы, получаемой методом селективной фотоионизации атомов.

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
АН СССР

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Карлов Н. В., Прохоров А. М.— УФН, 1976, т. 118, с. 583.
2. Летохов В. С., Мур С. Б.— Квант. электрон., 1976, т. 3, с. 248.
3. Басов Н. Г., Беленов Э. М., Исаков В. А., Маркин Е. П., Ораевский А. Н., Романенко В. И.— УФН, 1977, т. 121, с. 427.
4. Карлов Н. В., Прохоров А. М.— Ibid., т. 123, с. 98.
5. Robieux J., Auclair J. M. French Patent Application 951, 263.— October 1963.
6. Амбарцумян Р. В., Калинин В. П., Летохов В. С.— Письма ЖЭТФ, 1971, т. 13, с. 305.
7. Карлов Н. В., Конев Ю. Б., Прохоров А. М.— Ibid., т. 14, с. 178.
8. Tuccio S. A., Dubrin J. W., Peterson O. G., Snavely B. B.— IEEE J. Quantum Electron., 1974, v. QE-10, p. 790.
9. Jones G. S., Itzkan I., Pike C. T., Levy R. H., Levin L.— Ibid., 1975, v. QE-11, p. 101D.
10. Brinkman U., Harting W., Telle H., Walther H.— Appl. Phys. 1974, v. 5, p. 109.
11. Карлов Н. В., Крынецкий Б. Б., Мишин В. А., Прохоров А. М., Савельев А. Д., Смирнов В. В.— Письма ЖТФ, 1976, т. 2, с. 961.
12. Карлов Н. В., Крынецкий Б. Б., Мишин В. А., Прохоров А. М., Савельев А. Д., Смирнов В. В.— Квант. электрон., 1976, т. 3, с. 2486.
13. Karlov N. V., Krynetskii B. B., Mishin V. A., Prokhorov A. M.— Optics Comm., 1977, v. 21, p. 384.
14. Карлов Н. В., Крынецкий Б. Б., Мишин В. А.— Препринт ФИАН СССР, № 48,— Москва: 1977.
15. Karlov N. V., Krynetskii B. B., Mishin V. A., Prokhorov A. M.— In Digest of the 1977 CLEA Conference.— N. Y.: IEEE, 1977.— P. 13.
16. Ищенко В. Н., Карлов Н. В., Крынецкий Б. Б., Лисицин В. Н., Мишин В. А., Ражев А. М.— Письма ЖТФ, 1977, т. 3, с. 1048.

17. Карлов Н. В., Прохоров А. М.— Квант. электрон., 1975, т. 2, с. 1071.
18. Карлов Н. В., Конев Ю. Б., Прохоров А. М.— Ibid., с. 2453.
19. Смирнов Б. М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме.— М.: Атомиздат, 1968.
20. Сазыкин А. А. В кн. Физ. энцикл. словарь.— М.: Сов. Энциклопедия, 1965.— Т. 4, с. 317.
21. Bradley D. J., Ewart P., Nickolas J. V., Shaw J. R. D., Thompson D. G.— Phys. Rev. Lett., 1973, v. 31, p. 263.
22. Tuccio S. A., Dubrin J. W., Peterson O. G., Snavely B. B. In: 8th Intern. Quantum Electronics Conference. Post deadline papers. — San Francisco: IEEE, 1974.— P. 96; IEEE J. Quantum Electron., 1974, v. QE-10, p. 790.
23. Tuccio S. A., Folley R. J., Dubrin J. W., Krikorian O.— Ibid, 1975, v. QE-11, p. 101D.
24. Lawrence Livermore Laboratory Report No. UCRL-50021—74.— 1974.
25. Jones G. S., Itzkan I., Pike C. T., Levy R. H., Levin L.— IEEE J. Quantum Electron., 1975, v. QE-11, p. 101D.
26. Jones G. S., Forseen H. K., Levy R. H. AVCO Everett Res. Lab. report No 442.—1977.
27. Levy R. H., Jones G. S. US patent 3772519.— November 1973.
28. Forseen H. K., Jones G. S., Levy R. H.— Trans. Amer. Nucl. Soc., 1975, v. 22, p. 312.
29. Cantrell C. D., Hopf F. A., Rhodes G. W., Sully M. O.— Appl. Opt., 1976, v. 15, p. 1651.
30. Карлов Н. В., Крынецкий Б. Б., Кузьмин С. А., Мишин В. А., Прохоров А. М.— Квант. электрон., 1976, т. 3, с. 2505.
31. Беспалов О. Г., Карлов Н. В., Крынецкий Б. Б., Кушлянский О. А., Мишин В. А., Настюха А. И.— Письма ЖТФ, 1977, т. 3, с. 980.
32. Karlov N. V., Krynetskii B. B., Mishin V. A., Prokhorov A. M.— Appl. Opt., 1978, v. 17, p. 856.
33. Летохов В. С., Мишин В. А., Пурецкий А. А.— В кн. Химия плазмы. Вып. 4.— М.: Атомиздат, 1977.— С.3; Letokhov V. S., Mishin V. I., Puretskii A. A.— Progr. Quantum Electron., 1977, v. 5, pt. 3, p. 139.
34. Ельяшевич М. А. Спектры редких земель.— М.: Гостехиздат, 1953.
35. Корлис Ч., Бозман У. Вероятности переходов и силы осцилляторов 70 элементов.— М.: Мир, 1968.
36. Penkin N. V., Komarovskii V. A.— Quantit. Spectr. and Rad. Transfer., 1976, v. 16, p. 217.
37. Lawrence Livermore Laboratory Report No UCRL—50021—74.—1974.
38. Иванов Л. Н., Летохов В. С.— Квант. электрон., 1975, т. 2, с. 585.
39. Амбарцумян Р. В., Беков Г. И., Летохов В. С., Мишин В. А.— Письма ЖЭТФ, 1975, т. 21, с. 595.
40. Ducas T. W., Littman M. G., Freeman R. B., Kleppner D.— Phys. Rev. Lett. 1955, v. 35, p. 366.
41. Stebbings R. F., Lotimer C. J., West W. P., Cook T. B.— Phys. Rev. Ser. A, 1975, v. 12, p. 1453.
42. Paisner J. A., Carlson L. R., Worden E. F., Johnson S. A., May C. A., Solarz R. W., Lawrence Livermore Laboratory, Preprint No. UCRL-78134 (1976, 31 May) presented to the post-deadline session of 9th Intern. Quantum Electronics Conference. Amsterdam, June 1976.
43. Tuan D. H., Lieberman S., Pinard J.— Opt. Comm., 1976, v. 18, p. 533.
44. Беков Г. И., Летохов В. С., Мишин В. И.— ЖЭТФ, 1977, т. 73, с. 157.
45. Neumann R., Träger F., Kowalski J., Zuputlitz G.— Zs. Phys., 1976, Bd. 279, S. 249.
46. Träger F., Neumann R., Kowalski J., Zuputlitz G.— Appl. Phys., 1977, v. 12, p. 19.
47. Карлов Н. В., Крынецкий Б. Б., Стельмах О. М.— Кр. сообщ. физ. (ФИАН СССР), 1977, вып. 12, с. 17.
48. Wynne J., Armstrong J. A., Esherick P.— In: Multiphoton Processes/Ed. J. Eberly, P. Lamboroulos.— N.Y.: J. Wiley, 1978.— P. 215.
49. Карлов Н. В., Крынецкий Б. Б., Мишин В. А., Прохоров А. М.— Письма ЖЭТФ, 1977, т. 25, с. 318.
50. а) Бородзич Э. В., Сороченко Р. А.— ДАН СССР, 1965, т. 163, с. 603.  
б) Сороченко Р. А.— Вестн. АН СССР, 1969, № 4, с. 39.  
в) Shaiffon E. J., Black J. H., Dupree A. K.— Astrophys J., 1972, v. 173, p. L131.

51. a) H a p p e r W.— In: Atomic Physics. IV. No 4/Ed. G. Zu Putlitz, E. Weler, A. Winnacke.— Lnd.: Plenum Press, 1975.—P. 625.  
 б) H o g e r v o r s t W., S v a n b e r g S.— Physica Scripta, 1975, v. 12, p. 67.  
 B e l i n G., H o l m g r e n L., L i n g r e n I., S v a n b e r g S.— Ibid., p. 287.  
 B e l i n G., H o l m g r e n L., S v a n b e r g S.— Ibid., 1976, v. 13, p. 362.  
 B e l i n G., H o l m g r e n L., S v a n b e r g S.— Ibid., 1976, v. 14, p. 39.
52. S o l a r z R. W., M a y C. A., C a r l s o n L. R., W o r d e n E. F., J o h n s o n S. A., P a i s n e r J. A., R a d z i e m s k i L. J.— Phys. Rev. Ser. A, 1976, v. 14, p. 1129; Opt. Comm., 1976, v. 18, p. 29.
53. B a y f i e l d J. E., K o c h P. M.— Phys. Rev. Lett., 1974, v. 33, p. 258.
54. G a l l a g h e r T. F., E d e l s t e i n S. A., H i l l R. M.— Ibid, 1975, v. 35, p. 644.
55. C a r l s o n L. R., P a i s n e r J. A., W o r d e n E. F., J o h n s o n S. A., M a y C. A., S o l a r z R. W.— JOSA, 1976, v. 66, p. 846.
56. W o r d e n E. F., S o l a r z R. W., P a i s n e r J. A., R a j n a k K., S h o r e B. M., C o n w a y J. G. Lawrence Livermore Laboratory Preprint No. UCRL-79521 (1977), presented to the Intern. Conference Atomic and Molecular States Coupled to Continuum. Aussois, France, June 1977.
57. a) H a r p e r C. D., W h e a t l y A. E., L e v e n s o n M. D.— JOSA, 1977, v. 67, p. 577;  
 D u o n g H. T., P i n a r d J., V i a l l e J. L.— Opt. Comm., 1977, v. 22, p. 78.  
 б) B a y f i l d J. E.— Цитир. в <sup>48</sup> сб.— P. 191.  
 в) ICOMP = Intern. Conference on Multiphoton Processes. University of Rochester, Rochester, N.Y., USA, 1977.  
 г) Colloque International du CNRS: Etacs atomique et moleculaires couples a un continuum.— CNRS, Aussois, France: 1977.  
 д) L e u c h s G., W a h l t e r H. —In: Abstracts of Contributed papers. Sixth International Conference on Atomic Physics/Ed. E. Anderson, E. Kraulinya, P. Peterkop— Riga, August 1978, — p. 128.
58. S t e b b i n g s R. F., D u n n i n g F. B., R u n d e l R. D.— Цитир. в <sup>51</sup> сб.— P. 713.
59. F a n o U.— Phys. Rev., 1961, v. 124, p. 1866.
60. F a n o U., C o o p e r J. W.— Ibid. Ser. A, 1965, v. 137, p. 1364.
61. Б е л и к В. П., Б о т а ш е в С. В., Ш м а е н о к Л. А.— Письма ЖЭТФ, 1977, т. 25, с. 577.
62. К а р л о в Н. В., К р ы н е ц к и й Б. Б., С т е л ь м а х О. М.— Квант. электрон., 1977, т. 4, с. 2275.
63. А м б а р ц у м я н Р. В., А п а т и н В. М., Л е т о х о в В. С., М а к а р о в А. А., М и ш и н В. И., П у р е ц к и й А. А., Ф у р з и к о в Н. П.— ЖЭТФ, 1976, т. 70, с. 1660.
64. M i r o n E., L e v i n L. A., F r e z G. — Opt. Comm., 1976, v. 18, p. 66.
65. C a r l s o n L. R., J o h n s o n S. A., W o r d e n E. F., M a y C. A., S o l a r z R. W., P a i s n e r J. A.— Ibid., 1977, v. 24, p. 116.
66. С о б е л ь м а н И. И. Введение в теорию атомных спектров.— М.: Физматлит, 1963.
67. К а р л о в Н. В., К р ы н е ц к и й Б. Б., М и ш и н В. А., П р о х о р о в А. М.— Письма ЖЭТФ, 1977, т. 25, с. 535.
68. К а р л о в Н. В., К р ы н е ц к и й Б. Б., М и ш и н В. А.— Квант. электрон., 1978, т. 5, с. 877.
69. G e l b w a c h s J. A., K l e i n C. F., W e s s e l J. E.— In: Digest of the 1977 CIEA Conference. IEEE.— 1977.— No. 4, p. 11.
70. L e e H., Z a r e R.— J. Chem. Phys. and Nucl. Eng. Int., 1975, v. 20, p. 990.
71. Б а л ы к и н В. И., Л е т о х о в В. С., М и ш и н В. И., С е м ч и ш е н В. А.— Письма ЖЭТФ, 1976, т. 24, с. 475.
72. H u r s t G. S., N a y f e h M. H., Y o u n g J. P., P a y n e M. G., G r o s s m a n L. W.— In: Proc. Intern. Conference on Laser Spectroscopy.— N. Y.; Heidelberg: Springer-Verlag, 1977.— V. 7, p. 44.— (Springer Series in Optical Sciences).
73. H u r s t G. S., P a y n e M. G., N a y f e h M. H., J u d i s h J. P., W a g n e r E. B.— Phys. Rev. Lett., 1975, v. 35, p. 82.
74. P a y n e M. G., H u r s t G. S., N a y f e h M. H., J u d i s h J. P., C h e n C. H., W a g n e r E. B.— Ibid., p. 1154.
75. H u r s t G. S., N a y f e h M. H., Y o u n g J. P.— Appl. Phys. Lett. 1977, v. 30, p. 229.
76. H u r s t G. S., N a y f e h M. H., Y o u n g J. P.— Phys. Rev. Ser. A, 1977, v. 15, p. 2283.
77. Д е л о н е Н. Б., Ф е д о р о в М. В. Препринт ФИАН СССР, № 184.— Москва: 1977.
78. Д е л о н е Н. Б., З о н Б. А., Ф е д о р о в М. В.— Письма ЖТФ, 1978, т. 4, с. 229.

79. Балыкин В. И., Летохов В. С., Мишин В. И., Семчишен В. А.— Ibid., 1977, т. 26, с. 492.
80. Granneman E. H., Klewer M., Nygaard K., Van der Wiel M. J.— J. Phys. Ser. B, 1976, v. 9, p. 2819.
81. Granneman E. H. A., Klewer M., Nienhuis G., Van der Wiel M. J. Ibid, 1977, v. 10, p. 1625.
82. Van der Wiel M. J., Granneman E. H. A.— Цитир. в <sup>48</sup> сб.— Р. 199.
83. Зарецкий Д. Ф., Карлов Н. В., Крынецкий Б. Б., Ломоносов В. В., Мишин В. А., Прохоров А. М.— Кр. сообщ. физ. (ФИАН СССР), 1978, № 7, с. 18.