

621.378.325:[543.42+621.039.3+541.14]

ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СПЕКТРОСКОПИИ, РАЗДЕЛЕНИИ ИЗОТОПОВ И ФОТОХИМИИ

В. С. Летохов

СОДЕРЖАНИЕ

1. Лазерная спектроскопия	124
1.1. Спектральное разрешение	125
1.2. Чувствительность	126
1.3. Временное разрешение	129
1.4. Селективность	130
2. Лазерное разделение изотопов	132
3. Лазерная химия	135
Список литературы	138

В 1916 г. Эйнштейн в известной статье «Испускание и поглощение излучения по квантовой теории»¹ ввел два типа переходов атома или молекулы между квантовыми состояниями. Первый тип квантового перехода — спонтанный радиационный переход возбужденной частицы из состояния 2 в состояние 1 с меньшей энергией. Вероятность спонтанного перехода определяется коэффициентом Эйнштейна A_{21} . Вероятность квантового перехода второго типа, называемого индуцированными или стимулированными испусканием, пропорциональна интенсивности излучения I (в фотон/см²·с), попадающего в спектральный интервал $\Delta\omega$ квантового перехода, который принято описывать сечением радиационного перехода $\sigma_{21}(\omega)$:

$$W_{21} = \int \sigma_{21}(\omega) J(\omega) d\omega = \sigma_{21} I, \quad (1)$$

где $J(\omega)$ — спектральная интенсивность излучения. Сечение перехода σ_{21} связано с коэффициентами Эйнштейна для вынужденного B_{21} и спонтанного A_{21} излучения:

$$\int \sigma_{21}(\omega) d\omega = \frac{\hbar\omega}{c} B_{21} = \frac{\pi^2 c^2}{\omega^2} A_{21}. \quad (2)$$

Позднее Дирак построил квантовую теорию излучения², в которой выводы Эйнштейна были строго доказаны, и оба типа излучения описываются одной формулой для вероятности испускания фотона квантовой системой на переходе 2—1 в тип колебаний (квантовое состояние или осциллятор) поля, в котором находится n фотонов:

$$P_{21} = (1 + n) a_{21}, \quad (3)$$

где a_{21} — вероятность спонтанного излучения фотона в один рассматриваемый тип колебаний. При суммировании вероятности спонтанного излучения по всем типам колебаний при $n = 0$ получаем полную вероятность спонтанного излучения, описываемого коэффициентом Эйнштейна $A_{21} = \sum a_{21}$. Таким образом, вероятность спонтанного излучения описывается первым членом в (3), а вынужденного — вторым членом. Заметим, что первый член в (3)

иногда интерпретируют как проявление нулевых колебаний в спонтанном излучении, что неверно (см. обсуждение в ³). Существенно, что вероятность индуцированного испускания фотона в определенный тип колебаний пропорциональна уже имеющемуся там числу фотонов. Здесь, можно сказать, проявляется тенденция фотонов, как бозе-частиц, к группировке.

Вероятность стимулированных переходов вниз (с испусканием фотона) и вверх (с поглощением фотона) равны

$$B_{21} = B_{12} \text{ или } B_{21} = \frac{g_1}{g_2} B_{12} \quad (4)$$

с учетом вырождения уровней g_1 и g_2 .

Соотношения (1)—(4) лежат в основе работы лазера. Если с помощью какой-нибудь системы, в частности резонатора ^{4,5}, обеспечить преимущественное сохранение фотонов в одном или нескольких типах колебаний, то в силу (3) будет происходить заполнение за счет стимулированных переходов возбужденных частиц именно этих типов колебаний, т. е. будет происходить формирование когерентного светового поля.

Эти же соотношения описывают и многочисленные применения лазеров, основанные на резонансном воздействии лазерным излучением на вещество, когда лазерный свет стимулирует квантовые переходы в веществе. Именно таким стимулированным процессам, лежащим в основе новых методов лазерной спектроскопии, лазерного разделения изотопов и лазерной химии, посвящена данная статья.

1. ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Представление о прогрессе в оптической спектроскопии, достигнутом благодаря использованию новых лазерных методов, дает таблица, в которой

Прогресс характеристик оптической спектроскопии

Параметр	Долазерный предел	Лазерные методы	Их возможности	
			сегодня	в будущем
1. Спектральное разрешение	$10^{-2} - 10^{-3} \text{ см}^{-1}$	Нелинейная спектроскопия без доплеровского уширения	1 кГц = $3 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$	До 1 Гц
2. Чувствительность	$> 10^{10}$ частиц	Резонансная многоступенчатая фотопонилизация	1 атом или $10 - 10^2$ молекул в объеме наблюдения	1 атом или молекула в образце
3. Временное разрешение	10^{-8} с	Спектроскопия с помощью лазеров ультракоротких импульсов	$2 \cdot 10^{-14} \text{ с}$ 10 оптических периодов	~ 1 оптический период
4. Селективность	Очень низкая	Комбинация высокочувствительных методов с методами разделения	умеренная	1 редкий изотоп или молекула в смеси

перечислены основные проблемы оптической спектроскопии с точки зрения реализации ее предельных характеристик ⁶: спектрального разрешения, временного разрешения, чувствительности и селективности.

Из таблицы видно, что достигнут исключительный прогресс, но еще остались очень сложные задачи, решение которых приведет, вероятно, к наиболее интересным результатам. Рассмотрим кратко состояние каждой из проблем.

1.1. Спектральное разрешение

Высокая монохроматичность лазерного излучения в сочетании с перестройкой частоты естественным образом решила проблему измерения спектра атомов и молекул без какого-либо его аппаратного искажения. Правда, на практике мы еще испытываем трудности в применении перестраиваемых лазеров, так как некоторые диапазоны (УФ и ВУФ, ИК) освоены еще недостаточно.

Принципиально важно то, что лазерное излучение способно стимулировать такие квантовые переходы в веществе, при которых можно выявить структуру спектральных линий, скрытую их неоднородным уширением из-за хаотического движения, положения или ориентации частиц. Такое лазерное вмешательство в беспорядок в измеряемой системе успешно применяется как для газовой, так и для конденсированной среды.

1.1.1. Допплеровское уширение в газе

Оно может быть устранено несколькими весьма эффективными методами ^{7,8}. Во-первых, под действием когерентной направленной световой волны, настроенной в резонанс с доплеровски-уширенным переходом, происходит возбуждение частиц с определенной проекцией скорости на направление волны. В результате при насыщении перехода изменяется распределение по скоростям частиц на обоих уровнях. Сканируя частоту пробной встречной волны, можно обнаружить на доплеровском контуре образующийся узкий провал. Когда частоты обеих встречных волн равны, то поглощение (усиление) каждой волны резонансно уменьшается точно в центре доплеровского контура (провал Лэмба ⁹). Ширина такого резонансного провала равна однородной ширине. Разработано и успешно используется много разнообразных вариантов спектроскопии насыщения поглощения без доплеровского уширения ^{7,8}.

Во-вторых, при одновременном поглощении двух фотонов из встречных световых волн происходит компенсация доплеровских сдвигов движущейся частицы, так как $(\omega + \Delta\omega_D) + (\omega - \Delta\omega_D) = 2\omega$. В результате линия двухфотонного поглощения в стоячей волне имеет узкий, свободный от доплеровского уширения резонанс точно в центре двухфотонного перехода ¹⁰. Для спектроскопии существенно, что в этом методе в случае точного двухфотонного резонанса ($2\omega = \omega_0$) с лазерным полем взаимодействуют *все частицы*, независимо от их скорости.

Минимальная ширина узкого резонанса в обоих описанных методах ограничена конечным временем взаимодействия движущейся частицы с лазерным полем, т. е. $\Delta\nu_{\min} \geq v_0/a$, где v_0 — средняя скорость частицы, a — диаметр лазерного луча. При $v_0 \approx 3 \cdot 10^4$ см/с и сравнительно большом диаметре лазерного луча $a \approx 30$ см ширина резонанса ограничена предельной величиной $\Delta\nu_{\min} \geq 10^3$ Гц. Хотя эта величина в 10^5 — 10^6 раз меньше доплеровской ширины, этот предел уже экспериментально достигнут ^{11,12}. Чеботаев с сотрудниками разработал эффективные способы преодоления этого ограничения в оптическом диапазоне, модифицируя метод разнесенных полей Рамзи ¹³ на случай однофотонных (три разнесенных поля ¹⁴) и двухфотонных (два разнесенных поля ¹⁵) переходов. В этом методе ширина узкого резонанса определяется временем пролета не через один луч, а через оба луча, включая пустое расстояние между ними b : $\Delta\nu_{\min} \geq v_0/(2a + b)$ ¹⁶.

Наконец, еще один, четвертый, подход к получению узких резонансов основан на изменении распределения по скоростям атомов под действием резонансного светового давления, которое охлаждает трансляционные степени свободы атома ¹⁷ или локализованного в ловушке иона ¹⁸. Первые успешные эксперименты по лазерному охлаждению атомов выполнены в Институте спектроскопии АН СССР в 1979 г. ¹⁹ (см. обзор ²⁰). Предстоит исследовать воз-

возможность получения очень узких резонансов на охлажденных атомах в сочетании с перечисленными выше методами. Особенно заманчива возможность экспериментов с локализованными ультрахолодными атомами. Эта идея обсуждается уже давно ²¹, но пока имеющиеся здесь ограничения затрудняют ее реализацию. Пока удалось осуществить эксперименты только с охлажденными ионами в ловушке ^{22,23}. Во всяком случае, сегодня ясно, что вполне возможно получение ультраузких оптических резонансов с относительной шириной $\Delta\nu/\nu \ll 10^{-11}$, используя лазерное охлаждение атомов.

1.1.2. Неоднородное уширение в конденсированной среде

Спектральные линии примесных ионов и молекул в конденсированной среде при низких температурах уширены неоднородно из-за случайного их расположения и ориентации. С помощью лазерного излучения удается возбуждать молекулы в низкотемпературной матрице только на частотах, соответствующих резонансу с лазерным излучением. Если частота лазера настроена в резонанс с бесфононным «о—о»-электронным переходом, то возникают узкие резонансы флуоресценции ²⁴ с шириной вплоть до естественной радиационной ширины. Такие узкие бесфононные электронные линии иногда называют оптическим аналогом эффекта Мёссбауэра ²⁵. Существенно, что во многих случаях резонансно возбужденные молекулы из-за фотофизических и фотохимических процессов изменяют свою частоту, и поэтому в спектре их поглощения «выжигается» узкая дырка на частоте лазерного излучения ^{26,27}. Это заметно расширяет возможности спектроскопии высокого разрешения сложных молекул в конденсированной среде.

Другое интересное направление спектроскопии внутри неоднородно уширенной линии связано с возбуждением когерентного состояния примесных ионов внутри чрезвычайно узкого спектрального интервала, определяемого однородной шириной. Наблюдение когерентного излучения такого ансамбля когерентно возбужденных частиц (обычно по их биениям с другим лазерным излучением на близкой частоте) дает возможность исследовать тонкие процессы, скрытые неоднородным уширением ²⁸, но такая спектроскопия основана на измерениях не в привычной спектральной, а во временной шкале. Например, для примесных ионов Pr^{3+} в кристалле LaF_3 получены резонансы с шириной всего 10^3 Гц, которые в 10^7 раз меньше неоднородной ширины ²⁹.

1.2. Чувствительность

Теоретический предел чувствительности спектроскопии — одна частица (атом или молекула). Однако в реальном эксперименте, который был возможен до последнего времени, можно было измерять спектры, только располагая достаточно большим числом частиц в образце (от 10^{10} до 10^{20} для различных методов и объектов). Поэтому проблема повышения чувствительности методов спектроскопии оставалась крайне важной на протяжении всего столетнего периода развития оптической спектроскопии. Для регистрации спектров вещества можно использовать самые различные методы (абсорбционный, флуоресцентный, метод комбинационного рассеяния и т. д.). При использовании обычных источников света чувствительность всех этих методов низка, но даже при использовании для возбуждения лазерных источников эти методы не позволяют регистрировать спектры с чувствительностью на уровне одиночных атомов и молекул. Исключение составляет только флуоресцентный метод, который в случае многократного переизлучения одним атомом многих фотонов позволяет детектировать одиночные атомы (см. обзор ³⁰).

Лазерное излучение позволило разработать принципиально новые высокочувствительные методы лазерной спектроскопии, которые не имеют ана-

лога в обычной спектроскопии. Для колебательной спектроскопии молекул разработан метод когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС-метод), в котором используется когерентность лазерного излучения³¹. В двухчастотном лазерном поле с разностью частот $\omega_1 - \omega_2 = \Omega$, равной частоте молекулярных колебаний, в веществе создается когерентная по объему поляризуемость на частоте Ω . При взаимодействии с такой средой пробного луча происходит его комбинационное рассеяние на когерентных молекулярных колебаниях в антистоксову область $\omega_{as} = \omega_l + \Omega$. Громадный выигрыш в чувствительности достигается за счет того, что сигнал когерентного рассеяния пропорционален квадрату числа (N^2) рассеивающих молекул в объеме и направленного характера когерентного рассеяния. Этот метод повысил чувствительность молекулярной спектроскопии на много порядков и превратил метод комбинационного рассеяния в метод, сочетающий высокую чувствительность и хорошее спектральное разрешение³¹.

Другой новый универсальный метод спектроскопии основан на способности лазерного излучения осуществлять путем стимулированных переходов быстрое резонансное возбуждение атома или молекулы под действием нескольких лазерных импульсов с соответствующими частотами на высоколежащие состояния, из которых происходит их ионизация либо лазерным излучением, либо каким-либо другим эффективным методом (электрическое поле, столкновения). Возникающий атомный или молекулярный ион надежно регистрируется известными методами. Этот ионизационный метод довольно универсален, так как не требует специальной схемы уровней, типа и скорости их распада, он применим к любым атомам и молекулам.

Метод резонансной фотоионизационной спектроскопии был предложен в ходе разработки новых методов селективного воздействия лазерным излучением на атомы и молекулы, которые обсуждаются ниже. Двухступенчатая резонансная ионизация атома была предложена для целей разделения изотопных атомов и детектирования следовых элементов³². Первые эксперименты по резонансной двухступенчатой фотоионизации были осуществлены в Институте спектроскопии еще в 1971 г. на примере атома Rb³³. Одновременно было предложено использовать селективную ступенчатую фотоионизацию молекул в пучке масс-спектрометра для повышения чувствительности и селективности масс-спектрометрии молекул³⁴. С самого начала было ясно, что резонансная ступенчатая фотоионизация атомов и молекул открывает возможность создания лазерного детектора одиночных атомов и молекул^{35, 36}. Первые успешные эксперименты по детектированию одиночных атомов были выполнены в 1977 г. в Ок-Риджской лаборатории в США (атомы Cs в буферном газе³⁷) и Институте спектроскопии АН СССР (атомы Na в пучке³⁸) (см. обзор³⁰).

Одновременно успешно развивались методы многоступенчатой и многофотонной резонансной ионизации молекул, особенно в сочетании с масс-спектрометрией образующихся фотоионов. На этом пути был осуществлен успешный эксперимент по фотоионизационному детектированию одиночных молекул в камере масс-спектрометра³⁹. Сейчас лазерная фотоионизационная спектроскопия молекул является быстро развивающейся областью исследований (см. обзор⁴⁰).

Фотоионизационная спектроскопия, основанная на многоступенчатом резонансном возбуждении и последующей ионизации возбужденных атомов и молекул, является уникальным методом, в котором можно реализовать все предельные характеристики: 1) чувствительность — на уровне одиночных атомов и молекул; 2) спектральное разрешение, определяемое в пределе однородной шириной $\Delta\nu_{одн}$; 3) временное разрешение, которое ограничивается обратной спектральной шириной перехода и лежит в диапазоне 10^{-6} — 10^{-13} с; 4) селективность, определяемая произведением селективностей на каждой ступени возбуждения $S = S_1 \dots S_n$ которая принципиально может достигать значения 10^{15} — 10^{20} .

Уникальные характеристики фотоионизационной спектроскопии открывают широкое поле приложения метода: от ядерной физики до медицинской диагностики. Рассмотрим одно из таких применений — в ядерной физике.

Высокое разрешение фотоионизационного метода в сочетании с предельно возможной чувствительностью особенно ценно для исследования сверхтонкой и изотопической структуры спектральных линий атомов с короткоживущими ядрами, доступных для измерения в очень малом количестве (10^3 — 10^{10} атомов). Этот метод успешно используется для измерения

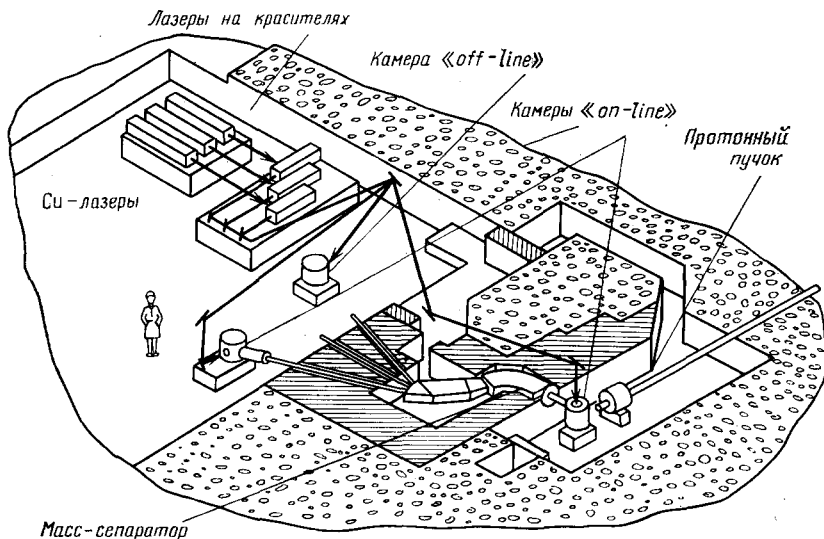


Рис. 1. Общий вид лазерно-ядерного комплекса Ленинградского института ядерной физики им. Б. П. Константинова и Института спектроскопии АН СССР, расположенного на протонном ускорителе в Гатчине.

Протонный пучок облучает мишень, в которой за счет ядерных реакций образуются короткоживущие изотопы. Они испаряются из нагретой мишени, ионизируются и разделяются в масс-сепараторе. В режиме «off-line» исследуемые изотопные атомы накапливаются в образце и затем поступают в камеру, в которой при нагревании выходят в вакуум в виде нейтральных атомов с радиоактивным ядром, где и облучаются лазерными импульсами. Для исследования короткоживущих изотопов и ядерных изомеров с временем жизни от нескольких часов до нескольких секунд используется режим работы «on-line», когда поток радиоактивных ядер непрерывно накапливается в образце и испаряется из него в виде нейтральных атомов. В этом случае из-за низкой концентрации образующихся атомов с короткоживущим ядром необходима максимально высокая чувствительность детектирования в сочетании с высоким спектральным разрешением. Резонансная фотоионизация атомов происходит по трехступенчатой схеме при одновременном действии трех лазерных импульсов от трех независимых лазеров на красителях с перестраиваемой частотой

радиусов ядер короткоживущих изотопов, получаемых на протонном ускорителе в Ленинградском институте ядерной физики им. Б. П. Константинова АН СССР. Совместно с Институтом спектроскопии АН СССР там разработан лазерно-ядерный измерительный комплекс, в котором для детектирования радиоактивных ядер в режимах «off-line» и «on-line» используется метод трехступенчатой фотоионизации атомов⁴¹. Особенностью установки, изображенной на рис. 1, является применение для фотоионизации специально разработанных перестраиваемых лазеров на красителях с высокой частотой повторения импульсов (10 кГц), накачиваемых излучением импульсно-периодических лазеров на парах меди. Столь высокая частота повторения лазерных импульсов необходима для максимального «перехвата» редких атомов, быстро пролетающих через область лазерного облучения. При разрешении около 100 МГц, определяемом шириной спектральной линии атомного пучка, чувствительность фотоионизационного метода является рекордной, так как позволяет измерять спектры изотопов, генерируемых в мишени в количестве $3 \cdot 10^3$ ядер в секунду. При времени жизни ядер 10 с это соответствует равновесному количеству их в мишени $3 \cdot 10^4$ ядер. По результа-

там измерения изотопических сдвигов можно вычислить важнейшую характеристику ядра — среднеквадратичный зарядовый радиус и его вариации при изменении числа нейтронов. Результаты таких измерений для цепочки изотопов Eu приведены на рис. 2⁴².

Столь же успешно метод используется для анализа следов редких элементов, например для анализа содержания рутения в океанских объектах⁴³,

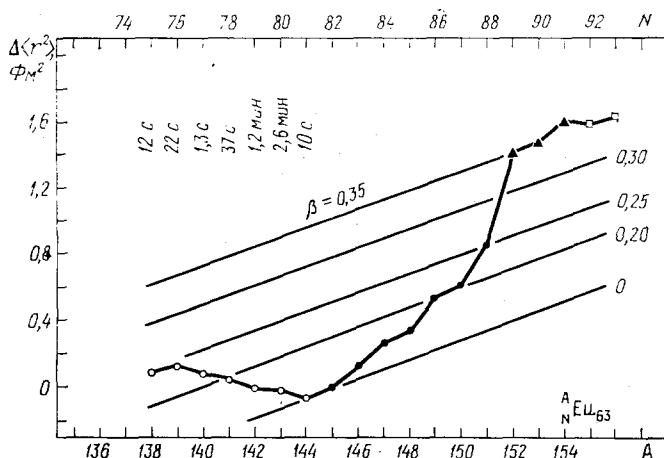


Рис. 2. Измеренные на лазерно-ядерном комплексе ЛИЯФ — ИСАН вариации среднеквадратичных зарядовых радиусов ядер европия с различным числом нейтронов⁴².
Указаны времена жизни ядер и параметр деформации ядра β

которое было неизвестно из-за его малой распространенности и отсутствия достаточно чувствительных методов его определения. По существу, аналитическая спектроскопия обогатилась новым мощным методом анализа следов атомов при концентрациях, недоступных традиционным методам анализа.

1.3. Временное разрешение

До появления лазеров ультракоротких импульсов временное разрешение спектроскопии достигало нескольких наносекунд за счет применения ячейки Керра и быстрых ламп-вспышек. Такая техника успешно использовалась в эффективном методе флэш-фотолиза, который позволил исследовать спектры короткоживущих молекул и радикалов⁴⁴. С 1965 г., через пять лет после создания лазера, началась интенсивная разработка методов измерения субнаносекундных интервалов за счет создания лазеров, генерирующих ультракороткие импульсы света.

В основе работы лазеров пикосекундных импульсов лежат три эффекта. Во-первых, скорость индуцированных переходов согласно (1) пропорциональна интенсивности излучения. При достаточно высокой интенсивности скорость возбуждения квантовой системы из основного состояния (или девозбуждения) может лежать в пикосекундной области. Например, сечение разрешенного электронного перехода молекулы красителя в растворе $\sigma_{12} \approx 10^{-16} \text{ см}^2$ и, следовательно, при интенсивности излучения $I = 10^9 \text{ Вт/см}^2$ скорость возбуждения поглощающих (или девозбуждения усиливающих) молекул $W_{12} \approx 10^{12} \text{ с}^{-1}$.

Во-вторых, электронно-возбужденные молекулы в растворе могут вернуться спонтанно в начальное электронное состояние за счет быстрой безызлучательной релаксации со скоростью до $W_{\text{рел}} \approx 10^{11} - 10^{12} \text{ с}^{-1}$. Эта величина превышает скорость радиационной релаксации на 3—4 порядка.

В-третьих, немонахроматический свет с шириной спектра $\Delta\nu_{\text{изл}}$ содержит хаотические флуктуации интенсивности с длительностью $\tau_{\text{фл}} \approx 1/\Delta\nu_{\text{изл}}$. Например, при ширине спектра $\sim 30 \text{ см}^{-1}$ флуктуационные импульсы имеют длительность $\tau_{\text{фл}} \approx 10^{-12} \text{ с}$.

Многомодовый лазер с нелинейно-поглощающим раствором красителя внутри резонатора излучает ультракороткие импульсы ⁴⁵, так как наиболее интенсивные флуктуационные ультракороткие импульсы могут преимущественно просветлять поглотитель, усиливаться и в конце концов стимулировать излучение активной среды ⁴⁶. Это явление называют самосинхронизацией мод, так как развитие одиночного ультракороткого импульса, циркулирующего внутри резонатора, на спектральном языке соответствует взаимной фазировке многих аксиальных мод лазера. Получение режима самосинхронизации мод в непрерывном лазере на красителе, полоса усиления которого занимает очень широкий интервал, позволило генерировать субпикосекундные импульсы с перестраиваемой частотой ⁴⁷. Оптимизация работы такого лазера с использованием метода сталкивающихся в красителе встречных субпикосекундных импульсов позволила сильно обострить генерируемые импульсы и преодолеть 100 фс-рубеж ⁴⁸.

Особенно короткие импульсы удалось получить путем расширения спектра в нелинейной диспергирующей прозрачной среде и последующего сжатия импульса при компенсации дисперсионного расплывания ⁴⁹. Таким методом сегодня получены наиболее короткие лазерные импульсы с длительностью всего 16 фс ⁵⁰, который содержит всего около 10 периодов светового колебания.

Лазеры ультракоротких импульсов легли в основу разнообразных методов спектроскопии с пикосекундным и в последнее время фемтосекундным временным разрешением ^{51, 52}. Если раньше информацию о субнаносекундных процессах получали косвенно, например по уширению спектральных линий, то теперь самые разнообразные первичные фотофизические и фотохимические процессы стали доступны прямым измерениям. Для иллюстрации достаточно привести краткий перечень исследуемых процессов ⁵¹: внутризонная релаксация возбуждения в полупроводниках и молекулах, дефазировка и релаксация экситонов в полупроводниках, динамика сольватации электрона в растворе молекул, релаксация фазы и заселенности колебательных уровней молекул в растворах, измерение скорости конформационных превращений молекулы, первичные фотопроцессы в зрительных пигментах, бактериородопсине и хлорофилле и многие-многие другие.

1.4. С е л е к т и в н о с т ь

Эта характеристика спектроскопии является наименее определенной и наиболее труднодостижимой. По своему существу оптическая спектроскопия основана на резонансных переходах в веществе и в этом смысле обладает определенной селективностью. В частности, любая смесь атомов может быть точно идентифицирована по атомным спектральным линиям. Однако это сравнительно простой случай, поскольку различных атомов не более сотни, а их спектральные линии узки и редко перекрываются между собой. Если попытаться обнаружить редкие изотопные атомы на фоне основного изотопа, то ситуация осложняется, так как изотопные оптические сдвиги невелики.

Совсем сложной является задача обнаружения и идентификации следов молекул в реальной молекулярной смеси, так как молекул очень много, а их спектральные линии широки и часто перекрываются. Поэтому перед лазерной спектроскопией можно поставить задачу обнаружения следов изотопов и молекул и характеризовать возможные методы по их способности решать эту задачу, т. е. по их селективности.

Сейчас активно разрабатываются методы лазерного детектирования редких изотопов ⁵³. Наиболее перспективен здесь метод лазерной многоступенчатой фотоионизации, для которого возможно умножение селективностей на каждой ступени возбуждения. Вероятно, на этом пути в ближайшие годы будут разработаны лазерно-спектральные детекторы редких радиоактивных изотопов, не использующие для их обнаружения явление радиоактивного распада.

Намечаются также подходы к лазерному детектированию следов молекул, использующие комбинацию различных методов. На рис. 3 показана упрощенная схема лазерного детектора молекул, который можно образно

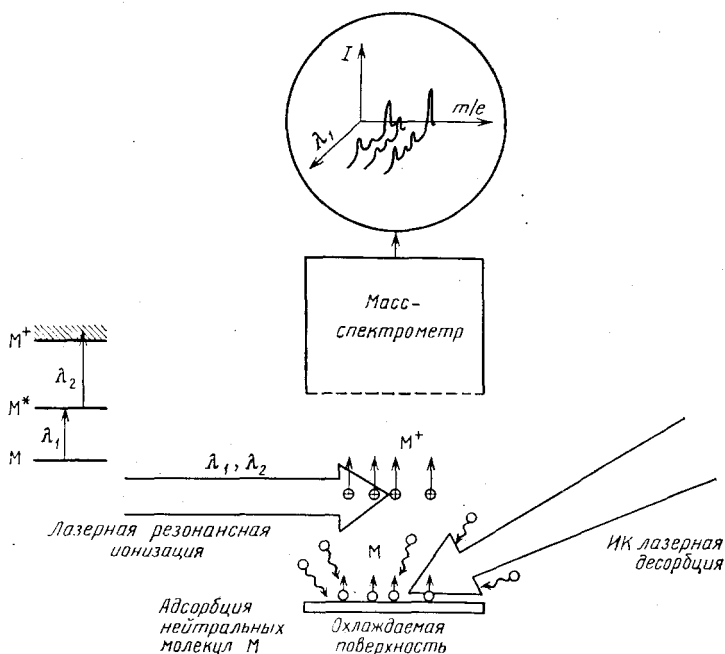


Рис. 3. Общая схема лазерного детектирования следов молекул, использующая накопление молекул на адсорбирующей охлажденной подложке, лазерную импульсную десорбцию их, последующую резонансную фотоионизацию и регистрацию масс-спектра

назвать «лазерным носом». Следы молекул адсорбируются (возможна в принципе избирательная адсорбция) и накапливаются на поверхности, имеющей более низкую температуру, чем окружающая среда. Затем адсорбент облучается в вакуумной камере, где под действием лазерного импульса происходит импульсная десорбция молекул, последующая их многоступенчатая селективная фотоионизация лазерными импульсами и регистрация масс-спектра фотоионов. Таким методом уже удалось достигнуть чувствительности детектирования всего 10^4 – 10^6 молекул на поверхности ⁵⁴. Предстоит разработать лазерные двумерные оптико-масс-спектрометры с использованием перестраиваемых лазеров ИК и УФ диапазонов, а также методы избирательной адсорбции и десорбции. На этом пути, вероятно, удастся решить интересную и трудную задачу, поставленную П. Л. Капицей ⁵⁵: «Догнать обоняние собаки с помощью физических приборов...» (см. также обзор ⁴⁰).

Наконец, разработка высокоселективных методов лазерной спектроскопии представляет большой интерес для детектирования и идентификации биомолекул, где возможности методов оптической спектроскопии пока крайне ограничены.

2. ЛАЗЕРНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ

Основные идеи и предложения о селективном воздействии лазерным излучением на атомы и молекулы (см. ^{56, 57}) в значительной степени были направлены на решение практически важной задачи — разделения изотопов лазерным излучением (см. обзоры ^{58, 59}). Хотя в первые годы рассматривались самые разнообразные элементарные процессы изотопически-селективного воздействия лазерным излучением на вещество в различных агрегатных состояниях (атомный и молекулярные газы и пучки, конденсированная среда,

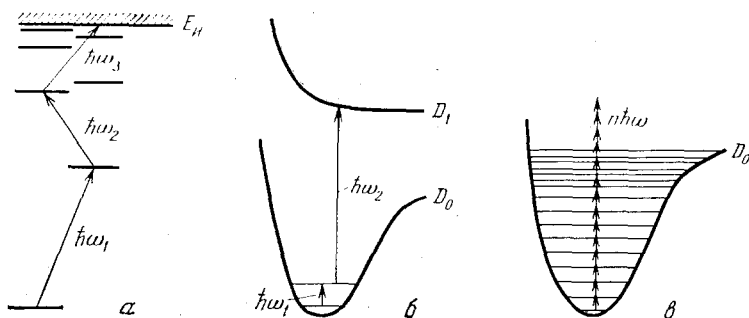


Рис. 4. Основные схемы изотопически-селективного воздействия лазерным излучением на вещество, которые наиболее эффективны для разделения изотопов и доведены до стадии опытных установок.

а — Трехступенчатая фотоионизация атома видимым излучением лазеров. *б* — Двухступенчатая ИК — УФ фотодиссоциация молекул через возбужденные колебательные состояния совместным действием ИК и УФ лазерного излучения. *в* — Многофотонная ИК фотодиссоциация многоатомных молекул под действием мощного импульса ИК лазерного излучения

гетерогенная среда), реальное развитие получило пока всего несколько процессов, использующих ограниченное число схем, которые показаны на рис. 4. Все они сводятся к изотопически-селективной многоступенчатой фотоионизации атомов ³² и фотодиссоциации молекул ⁶⁰.

В основе всех этих схем лежит быстрый селективный ввод в атом или молекулу световой энергии за счет стимулированных переходов со скоростью $W_{\text{возб}}$, превышающей скорость релаксации $\tau_{\text{рел}}^{-1}$ и скорость передачи возбуждения между изотопными атомами или молекулами $Q_{\text{пер}}$:

$$W_{\text{возб}} \gg \frac{1}{\tau_{\text{рел}}} * Q_{\text{пер}}. \quad (5)$$

Так как скорость стимулированных переходов пропорциональна интенсивности резонансного излучения I , то при заданных сечениях переходов всегда можно подобрать интенсивность I или поток энергии $\Phi = I\tau_n$ лазерных импульсов с длительностью $\tau_n < \tau_{\text{рел}}$, $Q_{\text{пер}}^{-1}$, чтобы выполнить условия (5). В этом случае лазерное излучение полностью контролирует процесс фотоионизации атома или фотодиссоциации молекулы. Такой подход принципиально отличается от известных фотохимических методов разделения изотопов, в которых скорость релаксации пропорциональна частоте столкновений реагирующих частиц, а столкновения неизбежно ведут не только к полезной, селективной реакции, но и к потере возбуждения и селективности.

Изотопически-селективная многоступенчатая фотоионизация атомов, которая, как описано выше, успешно используется для спектроскопии одиночных атомов, лежит в основе практически реализуемого процесса разделения изотопов урана и плутония в Ливерморской лаборатории США ⁶¹. В основе этого процесса лежит трехступенчатая ионизация атомов ²³⁵U с помощью трех импульсов лазеров на красителе (родами 6Ж) видимого диапазона (см. рис. 4, *а*), накачиваемых лазерами на парах меди с высокой частотой повторения импульсов. Эта программа стала практически реализуемой благодаря

разработке весьма совершенных лазеров на красителях с высокой средней мощностью. Суммарная средняя мощность лазерного излучения с шириной спектра 10^3 МГц и стабильностью около 30 МГц составляет 30 кВт для промышленной установки с производительностью 10 000 т урана/год, обогащаемого до 3% ^{235}U , создаваемой в Ок-Ридже к концу 80-х годов. Особенности лазерного ионизационного процесса разделения изотопов урана в сравнении с существующими процессами газовой диффузии и центрифугирования являются: низкие капитальные затраты (в 10 раз меньше в расчете на 1 единицу разделительной работы (ЕРР) в год), низкие затраты энергии (в 24 раза меньше, чем для газовой диффузии и столько же, как и для центрифугирования), низкие эксплуатационные расходы ⁶¹.

Другой конкурирующий процесс разделения изотопов основан на изотопически-селективном колебательном возбуждении молекулы ИК лазерным излучением и последующей фотодиссоциацией возбужденных молекул УФ лазерным импульсом ⁶⁰ (рис. 4, б). Впервые он был экспериментально продемонстрирован в Институте спектроскопии АН СССР в 1972 г. на примере молекулы NH_3 и изотопов ^{14}N и ^{15}N ⁶². Практическая реализация этого метода стала возможной после изобретения эксимерных лазеров (см. статью Н. Г. Басова и др. в этом выпуске УФН), которые генерируют мощное УФ излучение с высоким к.п.д. В Лос-Аламосской лаборатории США был проведен большой объем работ по применению этого метода для разделения изотопов урана на основе молекулы UF_6 ⁶³. В ходе исследований по этому проекту был достигнут значительный прогресс в методах лазерной ИК спектроскопии высокого разрешения многоатомных молекул и интерпретации этих спектров ⁶³.

В практику таких исследований введен метод газодинамического охлаждения молекул при расширении в вакуум со сверхзвуковой скоростью, с помощью которого достигается сильное упрощение спектра ИК поглощения и становится возможным изотопически-селективное колебательное возбуждение молекул $^{235}\text{UF}_6$ излучением в области 16 мкм, несмотря на малую величину изотопического сдвига (менее 1 см^{-1}). Метод ИК-УФ изотопически-селективной фотодиссоциации молекул UF_6 вполне конкурентоспособен с методом изотопически-селективной фотоионизации паров урана ⁶⁴.

Еще один эффективный метод изотопически-селективной фотодиссоциации молекул на основе поглощения большого числа ИК фотонов многоатомной молекулой на стимулированных переходах по лестнице колебательных уровней до границы диссоциации в пределах основного электронного состояния (см. рис. 4, в) был продемонстрирован в Институте спектроскопии АН СССР в 1974 г. ⁶⁵ на примере молекулы BCl_3 и изотопов ^{10}B и ^{11}B с помощью мощных ИК импульсов CO_2 -лазера в области 10 мкм. В короткое время этот метод из-за простоты и эффективности завоевал широкую популярность, и ему сегодня посвящены многие сотни работ (см. обзоры ^{66, 67} и монографии ⁶⁸⁻⁷⁰). Благодаря многим работам быстро была понята физика многофотонного изотопически-селективного возбуждения колебаний молекул, найдены оптимальные схемы многофотонной ИК фотодиссоциации, исследовано масштабирование процесса разделения на опытных установках с использованием CO_2 -лазера высокой средней мощности ⁶⁹.

Возможности метода многофотонного возбуждения колебаний и диссоциации молекул далеко выходят за рамки применения для разделения изотопов. Во-первых, этот метод позволяет сравнительно просто приготавливать молекулы в высоковозбужденных колебательных состояниях. По существу, только в результате исследования возбуждения молекул в сильном ИК поле стала доступной информация о характеристиках (внутри- и межмодовый ангармонизм, стохастизация колебательной энергии за счет взаимодействия мод, граница колебательного квазиконтинуума, сечения поглощения, внутри- и межмолекулярная релаксация и др.) многоатомных молекул в высоковозбужденных колебательных состояниях. Рис. 5 упрощенно иллюстрирует

характеристики колебательно-возбужденной многоатомной молекулы, которые стали исследоваться методом возбуждения в сильном ИК поле. Во-вторых, в дополнение к хорошо известной фотохимии молекул в возбужденных электронных состояниях стала возможной фотохимия в основном электронном состоянии. В частности, стал возможен фотохимический синтез с использованием радикалов, образующихся при фотодиссоциации молекул в основном электронном состоянии без термического нагрева газовой смеси (см. ниже, раздел 3).

На основе изученных закономерностей изменения колебательного спектра многоатомных молекул при увеличении уровня возбуждения были разрабо-

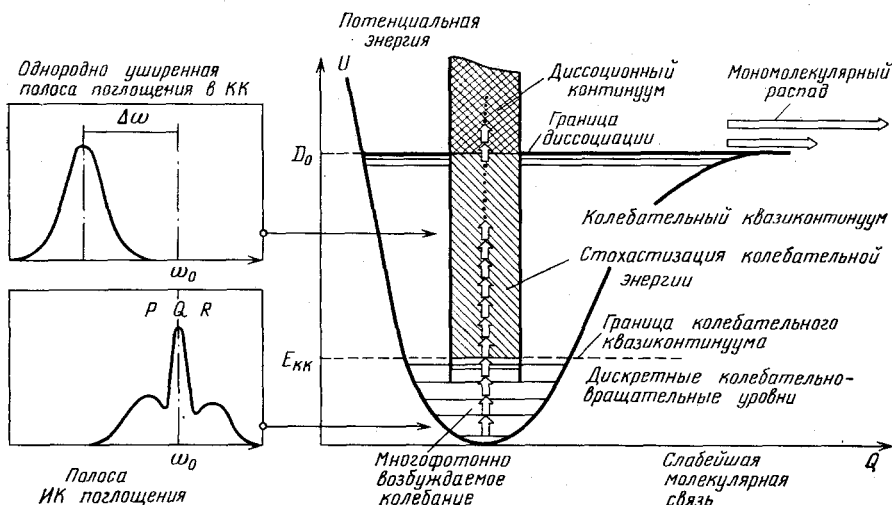


Рис. 5. Многофотонное возбуждение многоатомной молекулы в сильном ИК лазерном поле, частота которого настроена в резонансе с колебательной полосой поглощения.

Качественно колебательные уровни могут быть подразделены на три типа по мере увеличения энергии: внизу — дискретные колебательные уровни определенного типа колебания; начиная с определенной границы — относительно широкая полоса поглощения, постоянно смещающаяся в длинноволновую область за счет ангармонизма, которая образуется за счет взаимодействия со многими типами колебаний; выше границы диссоциации — широкие быстро распадающиеся в реальный континуум колебательные уровни перевозбужденной молекулы

таны различные схемы ИК фотодиссоциации молекул, которые позволяют достигнуть максимально высокой степени изотопической селективности и выхода диссоциации. Среди них упомянем диссоциацию в двухчастотном ИК поле с разделением функций селективного возбуждения и диссоциации возбужденных молекул ⁷¹, а также недавно осуществленную фотодиссоциацию в многочастотном поле сравнительно простых многоатомных молекул с высокой границей колебательного квазиконтинуума ⁷².

Фотодиссоциация молекул мощными импульсами CO₂-лазера успешно используется для разделения изотопов. Во многих лабораториях ряда стран этот процесс разрабатывается именно для этой цели, в частности для разделения изотопов легких элементов. На рис. 6 показана общая схема лазерной установки для разделения изотопов ¹²C и ¹³C таким методом, созданная совместно ИАЭ им. И. В. Курчатова, НИИ стабильных изотопов ГК ИАЭ СССР и Институтом спектроскопии АН СССР. Установка состоит из импульсно-периодического CO₂-лазера со средней мощностью до 5 кВт и перестраиваемой с помощью дифракционной решетки длиной волны и быстропроточной лазерной разделительной ячейки (ЛРЯ), в которой происходит облучение углеродсодержащих многоатомных молекул (¹², ¹³CF₃I или ¹², ¹³CF₂NCI и др.), а также химической разделительной колонки, где происходит разделение продуктов диссоциаций ¹³C-содержащих и исходных молекул. Производительность лазерного разделительного модуля составляет около 100 кг/год

элементарного ^{13}C с обогащением до 80 % (исходное содержание 1 %) в расчете на 10 кВт излучения CO_2 -лазера.

Большой интерес ИК многофотонная диссоциация представляет для разработки практически важного процесса выделения трития, нарабатываемого в тяжеловодных реакторах. Поскольку тритий нарабатывается в жидкости, а не в газовой фазе, то для использования метода фотодиссоциации можно применить метод изотопного обмена газа-носителя с тяжелой водой. Проведены успешные эксперименты по селективной ИК фотодиссоциации тритий-содержащих молекул (CTF_3) ⁷³. Представляется вполне реалистичной разработка промышленного процесса на основе этого метода.

Описанные три подхода к лазерному разделению изотопов (см. рис. 4) используют три совершенно различных типа лазеров с высокой частотой

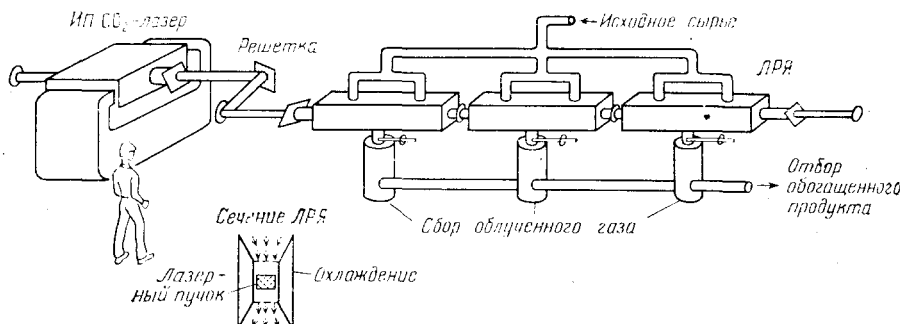


Рис. 6. Общий вид установки лазерного разделения изотопов, на которой было исследовано масштабирование метода ИК изотопически-селективной фотодиссоциации молекул (CF_3I , CF_2HCl и др.) излучением мощного импульсно-периодического (ИП) CO_2 -лазера. Слева показан лазер, а справа — лазерная разделительная ячейка (ЛРЯ) длиной 5 м с поперечной прокачкой молекулярной смеси со скоростью 500 л/с

повторения импульсов, которые можно назвать базовыми для каждого из процессов: лазеры на красителях, УФ эксимерные лазеры и ИК CO_2 -лазеры в сочетании с различными методами преобразования частоты. По мере того как эти типы лазеров превращаются в высоконадежные системы с уровнем средней мощности более 1 кВт, приближается срок промышленного использования описанных методов лазерного разделения изотопов.

3. ЛАЗЕРНАЯ ХИМИЯ

Высокая интенсивность и короткая длительность лазерных импульсов обеспечивают возбуждение внутренних степеней свободы молекул, находящихся в резонансе с полем, до значительной энергии с большой скоростью, например до 4—10 эВ за время 10^{-8} — 10^{-12} с. Это может быть осуществлено с молекулами в газовой фазе, у или на поверхности, или в растворе. На этом основаны интересные и разнообразные химические процессы, которые можно индуцировать лазерным излучением ⁷⁴.

Время возбуждения $\tau_{\text{возб}}$ (или скорость возбуждения $W_{\text{возб}} = \tau_{\text{возб}}^{-1}$) следует сравнивать с другими молекулярными временами: $\tau_{\text{стох}}$ — временем внутримолекулярного перераспределения поглощенной энергии по всем внутренним степеням свободы молекулы, $\tau_{\text{пер}}$ — временем передачи возбуждения между различными молекулами, $\tau_{\text{рел}}$ — временем релаксации возбуждения, например в тепло. Для этих времен характерна иерархия: $\tau_{\text{стох}} \ll \tau_{\text{пер}} \ll \tau_{\text{рел}}$. Численные значения этих времен меняются в широких пределах в зависимости от давления газа, температуры конденсированной среды и т. д. Например, справедлива оценка для $\tau_{\text{стох}} \approx 10^{-11}$ — 10^{-13} с, а $\tau_{\text{рел}}$ может достигать значений 10^{-3} с. Поэтому в зависимости от величин

ны $\tau_{\text{возб}}$ могут быть реализованы в принципе качественно различные варианты лазерной химии:



Наиболее принципиален вопрос о скорости распределения энергии в изолированной молекуле $\tau_{\text{стох}}^{-1}$ и возможности химических процессов, селективных по возбуждаемой связи или типу колебаний. Вероятно, такой тип нестатистической фотохимии, когда фотохимическое превращение происходит *не по слабейшей связи*, осуществим при возбуждении колебания под действием пикосекундных импульсов для достаточно больших молекул^{68, 75}. Ситуация более благоприятна при возбуждении электронных состояний молекул при низких температурах, для которых селективные по месту фотохимические превращения под действием лазерного излучения уже наблюдались^{26, 27}.

Для практических применений наибольшее значение имеет лазерная химия с межмолекулярной селективностью. В частности, именно такой тип селективной фотохимии реализуется при разделении изотопов методами лазерной резонансной фотодиссоциации (см. рис. 4, б, в). Успешно развивается такой подход и для лазерного химического синтеза. Например, под действием мощного ИК импульса можно диссоциировать в молекулярной смеси молекулы определенного сорта, получить большую концентрацию нужных радикалов без какого-либо нагрева смеси и таким методом синтезировать сложные молекулы с высоким выходом^{76, 77}. Приведем пример лазерного радикального химического синтеза молекулы $(\text{CF}_3)_3\text{CI}$ путем избирательной ИК фотодиссоциации молекулы $(\text{CF}_3)_3\text{CBr}$ в окружении молекул I_2 ⁷⁸. За счет ИК фотодиссоциации образуются радикалы $(\text{CF}_3)_3\text{C}\cdot$, которые вступают в ненагретой молекулярной смеси в реакцию с молекулами I_2 , образуя трудносинтезируемое в условиях обычной термической химии соединение $(\text{CF}_3)_3\text{CI}$. В тепловых, равновесных условиях образующаяся молекула $(\text{CF}_3)_3\text{CI}$ должна быстро разлагаться, так как энергия ее диссоциации меньше энергии диссоциации исходной молекулы $(\text{CF}_3)_3\text{CBr}$. По существу, с помощью лазерного света можно осуществить эффективный синтез соединений, которые менее стабильны, чем исходные соединения (энергоемкий химический синтез).

Новые возможности дает лазер для осуществления химических реакций на поверхности. Одна из первых работ в этой области была выполнена Р. В. Хохловым с сотрудниками⁷⁹. При воздействии лазерным излучением на поверхность и молекулы вблизи нее легко реализуются такие практически важные для технологии (особенно в микроэлектронике) процессы, как осаждение металлов, травление, легирование поверхностного слоя и т. д.^{80, 81}. Как правило, такие процессы протекают как за счет фотохимических, так и термических реакций, но элементарные процессы и их механизм до сих пор совершенно неясны. Исследование их представляет собой интересную и важную задачу ближайшего будущего, которая, вероятно, будет решена с использованием мощных методов лазерного селективного возбуждения и лазерной спектроскопии, особенно с использованием пикосекундных лазерных импульсов.

Представляется заманчивой возможность осуществления селективных фотохимических, особенно фотобиологических реакций с молекулами в растворах⁸². В конденсированной среде, особенно в растворах молекул, энергия колебательного возбуждения слишком быстро ($\tau_{\text{рел}} < 10^{-12}$ с) релаксирует в тепло, и поэтому для осуществления фотохимических реакций наиболее пригодны электронные состояния, которые обычно имеют время жизни

$\tau_{\text{рел}} \approx 10^{-8} - 10^{-11}$ с. Для их эффективного возбуждения можно использовать ультракороткие лазерные импульсы.

Изменяя параметры лазерного излучения, можно регулировать степень электронного возбуждения молекул в растворах и каналы фотохимических реакций. Возможные здесь режимы упрощенно показаны на рис. 7 для типичного случая, когда время жизни молекулы в триплетном состоянии τ_T гораздо больше времени жизни в синглетном состоянии τ_S , а сечения электронных переходов σ_S , σ_T одного порядка величины. Тогда есть два характерных параметра: 1) интенсивность $I_T = \hbar\omega/\sigma_S\tau_T\Phi_{\text{ISC}}$, при которой происходит накопление молекул в триплетном состоянии и становится

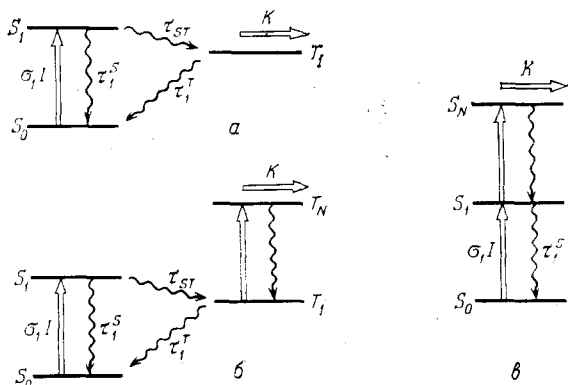


Рис. 7. Различные каналы фотохимической реакции электронно-возбужденной молекулы.

а — Хорошо известные реакции в долгоживущем триплетном состоянии. б — Реакция из высоковозбужденных триплетных состояний. в — Реакция из высоковозбужденных синглетных состояний

вероятным поглощение второго фотона на триплет-триплетном переходе при $\tau_{\text{имп}} \gg \tau_T$ (Φ_{ISC} — выход интеркомбинационной конверсии); 2) интенсивность $I_S = \hbar\omega/\sigma_S\tau_S$, при которой происходит накопление молекул в возбужденном синглетном состоянии и становится вероятным поглощение второго фотона на втором синглет-синглетном переходе при длительности импульса, удовлетворяющей условию $\tau_S \ll \tau_{\text{имп}} \ll \tau_T$.

Во всех случаях для перевода заметной доли молекул в возбужденное состояние поток энергии лазерного импульса Φ , настроенного в резонанс с полосой электронного поглощения, должен удовлетворять условию $\Phi \gg \Phi_{\text{нас}} = \hbar\omega/\sigma_S$. Таким образом, в зависимости от длительности импульса с заданной плотностью энергии $\Phi \approx \Phi_{\text{нас}}$ можно регулировать канал фотохимической реакции:

$$I_T \ll I_S$$

\uparrow
 Фотохимия через
 низшие триплетные
 состояния

\uparrow
 Фотохимия через
 высшие триплетные
 состояния

\uparrow
 Фотохимия через
 высшие синглетные
 состояния

$\underbrace{\hspace{10em}}_I$

(7)

При высокой интенсивности излучения, т. е. при возбуждении молекул ультракороткими лазерными импульсами, становится вероятным поглощение двух УФ фотонов и перевод молекулы в высоковозбужденное электронное состояние. Суммарная энергия двух УФ фотонов $2\hbar\omega_{\text{УФ}} \approx 8 - 10$ эВ, т. е. соответствует энергии возбуждения вакуумным УФ излучением, которое не проникает в растворитель⁸³. Поэтому этот метод нелинейного возбуждения молекул дает экспериментаторам новые возможности, которые уже выявлены в ряде работ. Во-первых, становятся возможными фотохимические превращения из высоковозбужденных электронных состояний. Они наблюдались для молекул нуклеиновых кислот в воде^{84, 85}. В результате такого воздействия на биообъекты возникают фотоповреждения нового типа, не наблюдаемые под

действием обычного УФ излучения, возбуждающего только низколежащие, главным образом, триплетные состояния. Недавно был выявлен основной элементарный механизм фотохимических превращений для нуклеиновых кислот — генерация радикала ОН в воде за счет передачи энергии возбуждения молекулы на растворитель (рис. 8). Этот механизм открывает возможность разработки методов лазерной фототерапии (в дополнение к существующей радиотерапии под действием ионизирующих излучений) путем возбуждения электронных состояний биомолекул, лежащих выше границы ионизации молекул воды⁸⁶.

Управление каналами фотохимических реакций при изменении интенсивности лазерного излучения наблюдалось в экспериментах по фотохимическому синтезу аминокислот и оксикислот под действием мощных импульсов УФ лазерного излучения пико- и наносекундной длительности^{87, 88}.

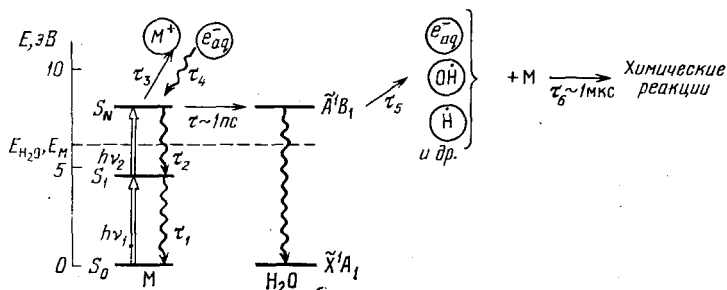


Рис. 8. Двухступенчатое возбуждение высоколежащих синглетных состояний S_N молекул в водном растворе⁸⁶.

Наблюдаются следующие первичные процессы: ионизация и геминальная рекомбинация образовавшихся электрон-катионных пар, перенос электронной энергии на растворитель — воду, релаксация возбуждения. Основной вклад в формирование конечных продуктов фоторазложения растворенных молекул вносят химические реакции с радикалами воды

Таким образом, заканчивая этот краткий обзор одного из наиболее интересных применений лазеров, можно сказать, что сегодня уже продемонстрированы новые возможности в самых различных областях (спектроскопии, химии, разделении изотопов), открывающиеся при использовании стимулированных переходов при поглощении нескольких (от 2 до десятков) фотонов в атомах, молекулах и биомолекулах. Другими словами, идеи стимулированных светом переходов в веществе, высказанные Эйнштейном в 1916 г., плодотворны не только в самом лазере, но и его применениях.

В заключение, пользуясь случаем выразить глубокую благодарность моим коллегам и друзьям в Институте спектроскопии, с которыми мне посчастливилось разрабатывать рассмотренные здесь идеи на протяжении последних 15 лет.

Институт спектроскопии АН СССР,
г. Троицк (Московская обл.)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Einstein A. — Verh. Deutsch. phys. Ges., 1916. Bd. 18, S. 318; перевод: Эйнштейн А. Собрание научных трудов — М.: Наука, 1966, т. III, с. 386.
2. Dirac P. A. M. The Principles of Quantum Mechanics. — 3rd ed. — Oxford, 1947; перевод: Дирак П. А. М. Принципы квантовой механики. — М.: Физматгиз, 1960; Наука, 1979.
3. Гинзбург В. Л. — УФН, 1983, т. 140, с. 687.
4. Прохоров А. М. — ЖЭТФ, 1958, т. 34, с. 1658.
5. Townes C. H., Schawlow A. L. — Phys. Rev., 1958, v. 112, p. 1940.
6. Летохов В. С. — УФН, 1976, т. 118, с. 199.
7. Летохов В. С., Чеботарев В. П. Принципы нелинейной лазерной спектроскопии. — М.: Наука, 1975.

8. Раутиан С. Г., Смирнов Г. И., Шалагин А. М. Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул.— Наука: Новосибирск, 1979.
9. Lamb W. E., Jr.— Phys. Rev. Ser. A, 1964, v. 134, p. 1429.
10. Василенко Л. С., Чеботаев В. П., Шипшаев А. В.— Письма ЖЭТФ, 1970, т. 12, с. 161.
11. Bagaev S. N., Chebotayev V. P., Goldort V. G. et al.— Appl. Phys., 1977, v. 13, p. 291.
12. Hall J. L., Borde C., Uehara K.— Phys. Rev. Lett., 1976, v. 37, p. 1339.
13. Ramsey N. F. Molecular Beams.— N.Y.: Oxford Univ. Press, 1956; перевод: Рамзей Н. Молекулярные пучки.— М.: ИЛ, 1960.
14. Baklanov E. V., Dubetskii B. Yu., Chebotayev V. P.— Appl. Phys., 1976, v. 9, p. 171.
15. Baklanov E. V., Chebotayev V. P., Dubetskii B. Yu.— Ibidem, v. 11, p. 201.
16. Chebotayev V. P.— In: Coherent Nonlinear Optics: Recent Advances/Eds M. S. Feld, V. S. Letokhov.— Berlin; Heidelberg; New York; Springer-Verlag, 1980, p. 59.— (Topics in Current Physics, V. 21).
17. Hänsch T. W., Schawlow A.— Opt. Commun., 1975, v. 13, p. 68.
18. Wineland D. J., Dehmelt H.— Bull. Am. Phys. Soc., 1975, v. 20, p. 637.
19. Балыкин В. И., Летохов В. С., Мишин В. И.— Письма ЖЭТФ, 1979, т. 29, с. 614; ЖЭТФ, 1980, т. 87, с. 1376.
20. Балыкин В. И., Летохов В. С., Миногоин В. Г.— УФН, 1985, т. 147, с. 117.
21. Летохов В. С.— Письма ЖЭТФ, 1968, т. 7, с. 348.
22. Wineland D. C., Drullinger R. E., Walls F. L.— Phys. Rev. Lett., 1978, v. 40, p. 1639.
23. Neuhauser W., Hohenstatt M., Toschek P., Dehmelt H.— Ibidem, v. 41, p. 233.
24. Персонов Р. И., Альшиц Е. И., Быковская Л. А.— Письма ЖЭТФ, 1972, т. 15, с. 609.
25. Ребане К. К., Хижняков В. В.— Опт. и спектр., 1963, т. 14, с. 362, 491.
26. Kharlamov B. M., Personov R. I., Bykovskaya L. A.— Opt. Commun., 1974, v. 12, p. 191.
27. Гороховский А. А., Каарли Р. К., Ребане Л. А.— Письма ЖЭТФ, 1974, т. 20, с. 216.
28. Laser and Coherence Spectroscopy/Ed. J. Steinfeld.— N.Y.; Lnd.: Plenum Press, 1982; перевод: Лазерная и когерентная спектроскопия / Под ред. Дж. Стейнфелда.— М.: Мир, 1982.
29. De Voe R. G., Szabo A., Rand S. C., Brewer R. G.— Phys. Rev. Lett., 1979, v. 43, p. 1560.
30. Балыкин В. И., Беков Г. И., Летохов В. С., Мишин В. И.— УФН, 1980, т. 132, с. 293.
31. Ахманов С. А., Коротеев Н. И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света.— М.: Наука, 1981.
32. Летохов В. С. Авторское свидетельство № 784679 с приоритетом от 30.03.1970 г.— Бюлл. изобретений, 1982, № 8, с. 308.
33. Амбарцумян Р. В., Калинин В. П., Летохов В. С.— Письма ЖЭТФ, 1971, т. 13, с. 305.
34. Ambartzumian R. V., Letokhov V. S.— Appl. Opt., 1972, v. 11, p. 354.
35. Moore C. B.— Acc. Chem. Res., 1973, v. 6, p. 323.
36. Letokhov V. S.— Science, 1975, v. 190, p. 344.
37. Hurst G. S., Naufeh M. H., Young J. P.— Appl. Phys. Lett., 1977, v. 30, p. 229.
38. Беков Г. И., Летохов В. С., Мишин В. И.— Письма ЖЭТФ, 1978, т. 27, с. 52.
39. Antonov V. S., Letokhov V. S., Shibanov A. N.— Opt. Commun., 1981, v. 38, p. 182.
40. Антонов В. С., Летохов В. С., Шибанов А. Н.— УФН, 1984, т. 142, с. 177.
41. Жерихин А. Н., Компанец О. Н., Летохов В. С., Мишин В. И., Федосеев В. Н., Алхазов Г. Д., Барзах А. Е., Берлович Э. Е., Денисов В. П., Дернятин А. Г., Иванов В. С.— ЖЭТФ, 1984, т. 84, с. 1249.
42. Fedoseyev V. N., Letokhov V. S., Mishin V. I., Alkharov G. D., Barzakh A. E., Denisov V. P., Deryatin A. G., Ivanov V. S.— Opt. Commun., 1984, v. 52, p. 24.
43. Bekov G. I., Letokhov V. S., Radaev V. N., Yegorov A. S., Baturin G. N., Kurski A. N., Narseev V. A.— Nature, 1984, v. 312, p. 748.
44. Norrish R. G., Porter G.— Nature, 1949, v. 164, p. 658.
45. De Maria A. J., Stetser D. A., Heynau H.— Appl. Phys. Lett., 1966, v. 8, p. 22.

46. Летохов В. С.— ЖЭТФ, 1968, т. 55, с. 1077.
47. Shank C. V., Ippen E. P.— Appl. Phys. Lett., 1974, v. 24, p. 373.
48. Fork R. L., Greene B. I., Shank C. V.— Ibidem, 1981, v. 38, p. 671.
49. Giordmaine J. A., Duguay M. A., Hansen J. W.— IEEE J. Quantum Electron., 1968, v. QE-4, p. 252.
50. Weiner A. M., Fujimoto J. G., Ippen E. P.— In: Ultrafast Phenomena. IV/Eds D. H. Anston, K. B. Eisenthal.— Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer-Verlag, 1984, p. 11.— (Springer Series in Optical Sciences. V. 38).
51. Ultrashort Light Pulses/Ed. S. Shapiro.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1977.— (Topics in Applied Physics. V. 18); перевод: Сверхкороткие световые импульсы / Под ред. С. Шапиро.— М.: Мир, 1981.
52. Hermann J., Wilhelmi B. Laser für Ultrakurze Lichtimpulse.— Berlin; Akademie-Verlag, 1984.
53. Letokhov V. S.— Comm. Atom. and Mol. Phys., 1981, v. 10, p. 257.
54. Антонов В. С., Егоров С. Е., Летохов В. С., Шибанов А. Н.— Письма ЖЭТФ, 1983, т. 38, с. 185.
55. Капица П. Л.— Эксперимент. Теория. Практика.— М.: Наука, 1977, с. 325.
56. Летохов В. С.— УФН, 1978, т. 125, с. 57.
57. Летохов В. С. Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах.— М.: Наука, 1983.
58. Летохов В. С., Мур Б. Ч.— Квант. электрон., 1976, т. 3, с. 248, 485.
59. Карлов Н. В., Прохоров А. М.— УФН, 1976, т. 118, с. 583.
60. Летохов В. С. Авторское свидетельство № 784680 с приоритетом от 30.03.1970 г.— Бюлл. изобретений, 1982, № 8, с. 308.
61. Davis J. I., Holtz J. Z., Spaeth M. L.— Laser Focus Mag., Sept. 1982, p. 49.
62. Амбарцумян Р. В., Летохов В. С., Макаров Г. Н., Пурецкий А. А.— Письма ЖЭТФ, 1972, т. 15, с. 709; 1973, т. 17, с. 91.
63. Los Alamos Science Magazine, Winter/Spring 1982, v. 3, No. 1.
64. Robinson C. P., Jensen R. J.— In: Uranium Enrichment/Ed. S. Villani.— Berlin; Heidelberg; New York; Springer-Verlag, 1979, p. 269.— (Topics in Applied Physics. V. 25).
65. Амбарцумян Р. В., Летохов В. С., Рябов Е. А., Чекалин Н. В.— Письма ЖЭТФ, 1974, т. 20, с. 597.
66. Летохов В. С., Макаров А. А.— УФН, 1981, т. 134, с. 45.
67. Galbraith H. W., Ackerhalt J. R.— In: Laser-induced Chemical Processes/Ed. J. I. Steinfeld.— N.Y.; Lnd.: 1981, p. 1; Перевод: Индуцируемые лазером химические процессы / Под ред. Дж. Стейнфельда.— М.: Мир, 1984, с. 9.
68. Баграташвили В. Н., Летохов В. С., Макаров А. А., Рябов Е. А. Многофотонные процессы в молекулах в инфракрасном лазерном поле.— Итоги науки и техники. Сер. «Физика атома и молекулы». Т. 2.— М.: ВИНТИ, 1981.
69. Велихов Е. П., Баранов В. Ю., Летохов В. С., Рябов Е. А., Старостин А. Н. Импульсные CO₂-лазеры и их применение для разделения изотопов.— М.: Наука, 1983.
70. Bagratashvili V. N., Letokhov V. S., Makarov A. A., Ryabov E. A. Multiple Photon IR Laser Photophysics and Photochemistry.— Lnd.: Gordon and Breach, 1985.
71. Амбарцумян Р. В., Фурзиков Н. П., Горохов Ю. А., Летохов В. С., Макаров Г. Н., Пурецкий А. А.— Письма ЖЭТФ, 1976, т. 23, с. 217; Opt. Commun., 1976, v. 18, p. 517.
72. Evseev A. V., Letokhov V. S., Puzetzkya A. A.— Appl. Phys. Ser. B, 1985, v. 36, p. 93.
73. Makide Y., Kato S., Tominaga T., Takeichi K.— Ibidem, 1983, v. 32, p. 33.
74. Letokhov V. S.— Nature, 1983, v. 305, p. 103.
75. Bloembergen N., Zewail A. H.— J. Phys. Chem., 1984, v. 88, p. 5459.
76. Bagratashvili V. N., Kuzmin M. V., Letokhov V. S.— Ibidem, p. 5780.
77. Danen W. C., Jang J. C.— In ⁶⁷; перевод: ibidem, с. 56.
78. Bagratashvili V. N., Bourimov V. N., Kuzmin M. V., Letokhov V. S., Sviridov V. S.— Laser Chem., 1983, v. 1, p. 133.
79. Djidjoev M. S., Khokhlov R. V., Kiselev A. V., Lygin V. I., Namiot V. A., Osipov A. I., Panchenko V. I., Provotorov B. I.— In: Tunable Lasers and Applications/Eds A. Mooradian, T. Jaeger, P. Stokseth.— Berlin; Heidelberg; New York; Springer-Verlag, 1976, p. 100 — (Springer Series in Optical Sciences. V. 3).
80. Surface Studies with Lasers/Eds R. Aussenegg, A. Leither, M. E. Lippitsch, Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer-Verlag, 1983.— (Springer Series in Chemical Physics. V. 33).
81. Laser Processing and Diagnostics/Ed. D. Bauerle.— Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer-Verlag, 1984.— (Springer Series in Chemical Physics. v. 39).

82. Letokhov V. S.— J. Photochem., 1975, v. 4, p. 185.
83. Багдасарьян Х. С. Двухквантовая фотохимия.— М.: Наука, 1976.
84. Krut'kov P. G., Letokhov V. S., Nikogosyan D. N., Borodavkin A. V., Budowsky E. I., Simukova N. A.— Chem. Phys. Lett., 1979, v. 61, p. 375.
85. Никогосян Д. Н., Летохов В. С. Нелинейная лазерная фотофизика, фотохимия и фотобиология нуклеиновых кислот.— Троицк: ИС АН СССР, 1984; Riv. Nuovo Cimento, 1983, v. 6, p. 1.
86. Nikogosyan D. N., Oraevsky A. A., Letokhov V. S.— Lasers in Life Sci., 1985, v. 1, p.
87. Letokhov V. S., Matveetz Yu. A., Semchishen V. A., Khoroshilova E. V.— Appl. Phys. Ser. B. 1981, v. 26, p. 243.
88. Khoroshilova E. V., Kizmina N. P., Letokhov V. S., Matveetz Yu. A.— Ibidem, 1983, v. 31, p. 145.