

УДК 541.14

## ИНФРАКРАСНАЯ ФОТОХИМИЯ

*В. Н. Панфилов, Ю. Н. Молин*

Рассмотрены особенности химических реакций под действием ИК-излучения и условия, при которых они протекают в отсутствие равновесия между колебательными и другими степенями свободы реагирующих частиц. Проведен анализ работ по изотопически селективным реакциям и по выяснению роли различных видов энергии (в основном колебательной и поступательной) в преодолении активационного барьера химических реакций.

Библиография — 226 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	967
II. Конкуренция теплового и фотохимического механизмов реакций под действием ИК-излучения . . . . .	970
III. Реакции колебательно-возбужденных молекул с атомами и свободными радикалами . . . . .	974
IV. Селективная диссоциация многоатомных молекул под действием ИК-излучения . . . . .	979
V. Процессы релаксации и передачи колебательной энергии . . . . .	982
VI. Процессы в конденсированной фазе и на поверхности с участием колебательно-возбужденных частиц . . . . .	984
VII. Заключение . . . . .	986

## I. ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие лазерной техники в последние годы значительно расширило возможности фотохимии. Применение лазеров со сверхкороткими (пикосекундными) импульсами сделало возможным изучение сверхбыстрых процессов, ранее недоступных для прямых экспериментальных исследований. Высокие плотности излучения (мегаватты и гигаватты на квадратный сантиметр) позволили легко осуществлять многоквантовые процессы. Высокая монохроматичность лазерных излучений привела к осуществлению селективных фотохимических реакций (в том числе и селективных по изотопам).

Если в видимой и ультрафиолетовой областях спектра (т. е. в области электронных переходов) появление лазеров существенно расширило возможности фотохимии, то в инфракрасной области (т. е. в области колебательных переходов) фотохимические исследования вообще стали возможными лишь с появлением лазеров. До этого не было источников инфракрасного излучения достаточно высокой интенсивности в какой-нибудь одной, даже не очень узкой области спектра, способных генерировать возбужденные частицы быстрее, чем это происходит в процессах установления теплового равновесия. Существовала инфракрасная спектроскопия, но не существовало инфракрасной фотохимии. Можно назвать лишь одну работу долазерного периода<sup>1</sup>, в которой автор исследовал *цис* — *транс*-изомеризацию азотистой кислоты в низкотемпературной матрице (при 20 К) под действием ИК-излучения, выделяемого с помощью фильтров из спектра излучения нагретого тела.

В настоящее время опубликовано большое число работ по инфракрасной лазерной фотохимии. Часть их проанализирована в обзорных статьях по химическому действию лазерных излучений<sup>2-16</sup> и лазерным методам разделения изотопов<sup>17-21</sup>, а также в ряде статей популярного характера<sup>22-25</sup>. В большинстве обзоров рассмотрены процессы, протекающие под действием лазерных излучений во всех спектральных областях, и ИК-диапазону уделено сравнительно мало внимания. Вопросам лазерной ИК-фотохимии посвящены лишь краткие обзоры<sup>5, 18</sup>.

Сформулируем основные отличительные особенности ИК-фотохимии, т. е. фотохимии колебательно-возбужденных молекул, по сравнению с фотохимией УФ- и видимого диапазона, т. е. фотохимией электронно-возбужденных состояний.

Первичным актом фотохимических процессов под действием излучений УФ- и видимого диапазона является образование электронно-возбужденных частиц, которые затем обычно претерпевают распад или изомеризацию. Большие величины квантов электронного возбуждения делают несущественным вклад термического пути реакции по сравнению с фотохимическим. При поглощении кванта ИК-излучения образуются колебательно-возбужденные частицы в основном электронном состоянии. Вследствие малой величины ИК-квантов термически равновесная заселенность соответствующих колебательно-возбужденных состояний, как правило, не является пренебрежимо малой по сравнению с радиационной заселенностью, создаваемой излучением. Поэтому одной из отличительных особенностей ИК-фотохимии являются методические трудности, связанные с конкуренцией фотохимического и теплового путей реакции. Понижения давления и температуры служат основными путями устранения этих трудностей. Уменьшение давления замедляет дезактивацию возбужденных молекул, которая при колебательном возбуждении определяется столкновениями с другими частицами, а снижение температуры уменьшает тепловую заселенность колебательно-возбужденных состояний. Таким образом, ИК-фотохимия является преимущественно фотохимией низких давлений и невысоких температур.

Химические превращения под действием излучений УФ- и видимого диапазона определяются, как правило, реакционной способностью того возбужденного состояния, которое образуется в первичном акте поглощения света. В ИК-диапазоне такая ситуация встречается редко. Этому препятствуют процессы внутримолекулярной передачи колебательной энергии между различными колебательными степенями свободы, которые в сложных молекулах происходят с очень большой скоростью. Вследствие этого химические реакции под действием ИК-излучений могут определяться реакционной способностью не только непосредственно возбуждаемой связи, но и других химических связей. Кроме того, в ИК-диапазоне относительно большую роль играет и межмолекулярная передача энергии. В результате реагировать будет не возбуждаемая ИК-излучением молекула, а другие, более реакционноспособные; таким образом, ИК-фотосенсибилизация должна быть довольно распространенным явлением.

Одна из особенностей ИК-фотохимии связана с тем, что реакционная способность колебательно-возбужденных молекул резко повышается при увеличении запаса колебательной энергии. При достаточно большой энергии становятся возможными и такие процессы, как диссоциация и ионизация молекулы. В связи с этим в ИК-диапазоне чрезвычайно важную роль играют многоквантовые процессы, т. е. процессы с участием высоковозбужденных состояний.

Наконец, отметим, что в ИК-диапазоне квантовые выходы обычно невелики, тогда как при электронном возбуждении они нередко приближаются к единице. Это связано прежде всего с относительно высокими скоростями процессов дезактивации по сравнению с реакцией. С другой стороны, в более быстрых многоквантовых процессах, например в процессах многоквантовой диссоциации, квантовые выходы по самой природе процесса значительно меньше единицы.

В свете сформулированных выше особенностей ИК-фотохимии можно наметить три различных по сложности осуществления типа химических реакций под действием ИК-излучения. Во-первых, это реакции в условиях отсутствия равновесия между колебательными и поступательными степенями свободы. Одной из основных научных проблем в этих исследованиях является изучение закономерностей протекания химических реакций в неравновесных условиях, что имеет большое значение не только для лазерной фотохимии, но и для плазмохимии, химии горения и других практически важных процессов. Если для реакций мономолекулярного распада очевидно, что именно колебательная энергия ответственна за преодоление активационного барьера, то для бимолекулярных и других реакций этот вопрос более сложен. Одна из задач инфракрасной лазерной фотохимии — выяснение вопроса о роли различных видов энергии (в частности, колебательной) в преодолении активационного барьера химических реакций. Практическим аспектом обсуждаемых исследований является более экономное расходование энергии, затрачиваемой на проведение химической реакции. В этом случае энергия расходуется на «нагрев» лишь колебательных степеней свободы реагирующих частиц, а не всего вещества. Высокий коэффициент полезного действия современных ИК-лазеров (в частности  $\text{CO}_2$ -лазера) позволяет надеяться на возможность их практического использования для осуществления таких процессов.

Более сложна вторая задача — селективное вовлечение в реакцию близких по своим химическим свойствам молекул, в частности изотопных. Высокие скорости обмена колебательной энергии между ними позволяют проводить такие процессы лишь в газах при низких давлениях или в конденсированной фазе при низких температурах в условиях матричной изоляции возбуждаемых молекул. Еще большие трудности встают на пути решения третьей задачи — осуществления реакций по избранной связи путем «раскачки» соответствующих колебаний за счет поглощения ИК-излучения. Быстрая внутримолекулярная передача колебательной энергии между различными степенями свободы в сложных молекулах препятствует этому.

Большая часть работ по инфракрасной лазерной фотохимии относится к процессам в газах при низких давлениях. Их можно разделить на две группы. Первая — исследование диссоциации многоатомных молекул в результате многофотонного возбуждения действием мощных и коротких импульсов излучения ИК-лазеров (в основном  $\text{CO}_2$ -лазера). Вторая — исследование реакций сравнительно невысоко колебательно-возбужденных молекул с атомами и свободными радикалами. Кроме того, имеется большое число работ, в которых химические реакции под действием лазерных ИК-излучений обусловлены равновесным тепловым разогревом. Это в основном процессы в газах при сравнительно высоких давлениях (десятки и сотни  $\text{мм рт. ст.}$ ) под действием излучений непрерывных лазеров. Работ по химическим реакциям в конденсированной фазе или на твердых поверхностях значительно меньше, что обусловлено большими скоростями релаксации колебательной энергии в жидкостях и твердых телах.

В соответствии с этим в главе II нами рассмотрена конкуренция теплового и фотохимического механизма реакции под действием ИК-излучения и проанализированы работы, выполненные при высоких давлениях. Строго говоря, значительную часть этих работ нельзя назвать фотохимическими (или «лазерохимическими»). Однако лазерный нагрев приводит к особенностям в кинетических закономерностях по сравнению с равновесным нагревом стенкой. Поэтому включение этих работ в настоящий обзор представляется целесообразным. Глава III посвящена реакциям низковозбужденных молекул с атомами и свободными радикалами. В IV главе рассмотрены результаты исследований **селективной диссоциации многоатомных молекул под действием излучения импульсных ИК-лазеров**. Большое значение во всех реакциях с участием колебательно-возбужденных частиц имеют скорости процессов превращения колебательной энергии в поступательную и вращательную и процессов передачи колебательной энергии между различными молекулами и разными колебательными степенями свободы одной молекулы. В настоящее время в литературе имеется большое число как экспериментальных, так и теоретических работ по этому вопросу, и их анализ требует специального обзора. Поэтому мы ограничились рассмотрением процессов релаксации в молекулах, реакции которых под действием ИК-излучения изучены наиболее детально (V глава). Глава VI посвящена реакциям в конденсированной фазе и на поверхности.

В обзоре не рассматриваются химические превращения, происходящие при испарении конденсированных веществ и пробое в газах под действием ИК-излучения. Также не рассматриваются процессы многоступенчатой диссоциации и ионизации, где лазерное ИК-возбуждение используется лишь на первой стадии, и процессы, связанные с изменением не реакционной способности, а других свойств колебательно-возбужденных молекул.

## II. КОНКУРЕНЦИЯ ТЕПЛОВОГО И ФОТОХИМИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМОВ РЕАКЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ

Облучение вещества ИК-излучением вследствие колебательно-поступательной ( $V-T$ ) релаксации неизбежно сопровождается равновесным тепловым разогревом. Поэтому возникает вопрос, чем обусловлена химическая реакция под действием ИК-излучения: равновесным тепловым разогревом или участием более реакционноспособных колебательно-возбужденных частиц, генерируемых лазерным излучением.

Конкуренция теплового и фотохимического механизмов превращения вещества под действием импульсного лазерного излучения рассмотрена в работе <sup>26</sup>, где сформулированы критерии выбора длительности лазерного импульса и его интенсивности, при которых реакция протекает нетепловым путем. Анализ тепловой и радиационной заселенности возбужденных состояний при действии на вещество непрерывного лазерного излучения, проведенный в <sup>27, 28</sup>, привел к выводу о существовании критического давления, выше которого радиационная заселенность не может превысить тепловую ни при каких мощностях лазерного излучения. Это критическое давление зависит от величины кванта ИК-излучения, температуры, теплопроводности смеси, скорости  $V-T$ -релаксации, а также от соотношения диаметров реакционного сосуда и лазерного луча. Для процессов под действием излучения  $\text{CO}_2$ -лазера при комнатной температуре и для молекул средней сложности критическое давление не превышает одного *мм рт. ст.*

Анализ тепловой и радиационной заселенности колебательно-возбужденных состояний в работах<sup>26-28</sup> проведен в двухуровневом приближении, т. е. без учета процессов колебательно-колебательной ( $V-V$ )-релаксации. В действительности эти процессы приводят к перераспределению колебательной энергии по различным степеням свободы возбужденных молекул. Так как скорость  $V-V$ -релаксации обычно значительно превышает скорость  $V-T$ -релаксации, то происходит равновесное распределение энергии по колебательным степеням свободы, которые можно охарактеризовать колебательной температурой, отличной от поступательной. Критерии «отрыва» колебательной температуры от поступательной и возможность осуществления химических реакций в таких условиях рассмотрены в работах<sup>29-31</sup>. Этот анализ проведен, однако, без учета равновесного теплового разогрева, создаваемого ИК-излучением. Отметим, что осложняющим обстоятельством при рассмотрении сложных молекул является большая вероятность  $V-T$ -релаксации с высоких колебательных уровней. Общее теоретическое рассмотрение распределения возбужденных частиц по различным колебательным состояниям для этого случая в литературе отсутствует.

Первые наблюдения химических превращений под действием ИК-лазерных излучений были сделаны французскими исследователями<sup>32-35</sup>, зарегистрировавшими свечение аммиака, этилена, хлористого этила и продуктов их разложения при действии излучения непрерывного  $\text{CO}_2$ -лазера на газы при давлении в несколько сот  $\text{мм. рт. ст.}$  Сами авторы связывали наблюдавшиеся химические превращения с равновесным тепловым разогревом. В дальнейшем был выполнен ряд работ по лазерному пиролизу этилена<sup>36-39</sup>, аммиака<sup>40, 41</sup> и других соединений, хорошо поглощающих излучение  $\text{CO}_2$ -лазера<sup>42-51</sup>. Анализ спектров вторичного ИК-излучения в таких условиях свидетельствует о том, что они обусловлены нагревом газов в зоне лазерного облучения<sup>52-54</sup>. Исследование бимолекулярных реакций  $\text{PF}_5$  с  $\text{SO}_2$ <sup>55</sup> и  $\text{SF}_6$  с  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ <sup>56</sup> под действием излучения  $\text{CO}_2$ -лазера, работающего в квазинепрерывном режиме (с длительностью импульса  $10^{-2} - 10^{-3}$  сек), показало, что они также протекают по тепловому механизму.

Однако авторы ряда работ, исследовавшие химические превращения под действием лазерного ИК-излучения в сходных с вышеописанными условиями (т. е. при давлениях в десятки и сотни  $\text{мм. рт. ст.}$ ), придерживаются иной точки зрения и связывают протекание реакций в таких условиях с неравновесной заселенностью высоких колебательно-возбужденных состояний облучаемых ИК-светом молекул. Это реакции тетрафторгидразина с окислами азота, водородом, метаном и др.<sup>57-66</sup>, бромирование пентафторбензола<sup>67</sup>, взаимодействие НВг с бороуглеводородами<sup>68, 69</sup>, разложение фреонов<sup>70, 72</sup>, взаимодействие диборана с изобутиленом<sup>73</sup> и сероводородом<sup>74</sup>, треххлористого бора с тетрахлорэтиленом<sup>75</sup> и trimetilбором<sup>76</sup>, пиролиз ацетилена<sup>77</sup>.

Одним из основных аргументов авторов большинства этих работ в пользу нетеплового протекания химических реакций являются более высокие скорости и отличия в составе продуктов химических превращений под действием ИК-излучений по сравнению с реакциями при обычном нагреве до соответствующих температур. Однако, трудности прямых измерений разогрева, вызываемого лазерным излучением, вынуждают оценивать температуру расчетным путем, что затрудняет сопоставление результатов по лазерному и тепловому инициированию реакций.

Другим аргументом является обнаружение пороговых явлений, т. е. резкой зависимости скорости реакций от интенсивности лазерного излучения при интенсивностях выше пороговой и практически полного

отсутствия реакции ниже порога. Наличие порога, по мнению авторов, может свидетельствовать о том, что скорость реакции определяется концентрацией высоковозбужденных частиц, с энергией гораздо большей, чем энергия поглощенного кванта. Вероятность их образования в процессах  $V$ — $V$ -релаксации будет иметь резкую степенную зависимость от интенсивности ИК-излучения. Если равновесный тепловой разогрев, вызываемый ИК-облучением, несуществен, то наличие пороговых явлений, действительно, может быть веским аргументом в пользу фотохимического механизма процесса. Однако наличие равновесного разогрева облучаемого объема может привести к таким же закономерностям, как вследствие резкой экспоненциальной зависимости скорости большинства химических реакций от температуры, так и в результате инициирования теплового или цепного взрыва, следовательно, такие эксперименты требуют тщательного анализа.

Детальному исследованию пороговых явлений в реакциях под действием ИК-излучения посвящен ряд работ<sup>60–63</sup>. Следует сказать, что в большинстве случаев пороговые явления наблюдались в экзотермических реакциях. При этом практически полное превращение вещества происходит при облучении одним импульсом, несмотря на то, что облучается лишь часть объема реактора. Очевидно, импульс ИК-излучения инициирует реакцию лишь в облучаемом объеме, а затем она распространяется на весь реактор. В работе<sup>78</sup> дано объяснение закономерностей взрывного характера разложения иодистого этила под действием излучения непрерывного  $\text{CO}_2$ -лазера в рамках теории теплового взрыва, инициируемого лазерным излучением. В термонейтральной реакции разложения моносилана<sup>61</sup> пороговые явления наблюдаются менее отчетливо, и им также может быть дано объяснение в рамках теплового механизма реакции: экспоненциальная зависимость скорости реакции от температуры (а температура возрастает с ростом интенсивности излучения) может хорошо имитировать пороговые явления. Таким образом, пороговые явления сами по себе не могут служить однозначным доказательством фотохимического механизма реакций под действием ИК-излучения.

На первый взгляд, однозначные доказательства нетеплового механизма реакции при высоких давлениях были получены в работе<sup>70</sup>, где изучалось разложение фреона  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  при давлении 100 мм рт. ст. под действием излучения непрерывного  $\text{CO}_2$ -лазера. Обсудим эту работу более детально. В ней исследовалось разложение фреона в смеси с  $\text{SF}_6$ . Полосы ИК-поглощения  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{SF}_6$  отстоят друг от друга на  $17 \text{ см}^{-1}$ . При настройке лазера на частоту  $948 \text{ см}^{-1}$ , соответствующую максимуму поглощения  $\text{SF}_6$ , фреон не поглощает ИК-излучения; и наоборот, при настройке на  $\nu_{\text{max}}$  для  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  ( $931 \text{ см}^{-1}$ ) не поглощает  $\text{SF}_6$ . Давления  $\text{SF}_6$  (4,4 мм рт. ст.) и  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (100 мм рт. ст.) подобраны так, чтобы поглощение смесью ИК-излучения в этих двух экспериментах было одинаковым, что должно привести к одинаковым температурным распределениям. Если механизм реакции термический, то характер превращений не должен зависеть от того, поглощает ли  $\text{SF}_6$  или  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . Экспериментально показано, что при настройке лазера на  $\text{SF}_6$  реакция не идет (сам  $\text{SF}_6$  устойчив вплоть до очень высоких температур), тогда как при настройке на  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  происходит его разложение. Авторы<sup>70</sup> делают вывод, что распад фреона обусловлен его колебательным возбуждением, а не разогревом.

Несмотря на внешнюю очевидность данного заключения, оно, как показано при детальном анализе в<sup>43</sup>, неоднозначно. В этих экспериментах коэффициенты поглощения, положенные в основу расчета не-

обходимых для уравнивания поглощения давлений  $SF_6$  и  $CF_2Cl_2$ , были определены при комнатной температуре с помощью маломощного  $CO_2$ -лазера. При переходе к более мощному ИК-излучению, когда наблюдается значительный разогрев газа, спектры ИК-поглощения изменяются за счет появления «горячих» полос. Более того, нетрудно показать<sup>43</sup>, что максимум поглощения  $SF_6$  смещается при этом в длинноволновую сторону. Это приводит к более сильному нагреву смеси при настройке лазера на  $931\text{ cm}^{-1}$ , достаточному для распада фреона по тепловому механизму. Детальный анализ результатов работы<sup>70</sup>, а также других работ по химическим превращениям под действием ИК-излучения при высоких давлениях дан в работе<sup>43</sup>, где сделан вывод о недостаточной надежности доказательств нетеплового характера лазерохимических реакций в таких условиях.

Что касается отличия в составе продуктов лазерохимических реакций при высоких давлениях, то они, как показано в<sup>43</sup>, могут быть обусловлены исключением гетерогенных процессов, поскольку при лазерном нагреве стеки реактора остаются холодными. Вопросу об особенностях химических реакций при лазерном нагреве посвящен ряд работ<sup>43-51</sup>, в которых изучался пиролиз этана<sup>44, 45</sup>, муравьиной кислоты<sup>46</sup>, формальдегида<sup>47</sup>, метилового спирта<sup>48</sup> и других соединений, а также взаимодействие треххлористого бора с ацетиленом<sup>49</sup>, бромирование пентафторбензола<sup>50, 67</sup> и другие реакции<sup>51</sup>. Поскольку не все вещества поглощают ИК-излучение, широкое распространение получила сенсибилизация их соединениями, хорошо поглощающими излучение  $CO_2$ -лазера, главным образом  $SF_6$ . В большинстве работ подчеркивается, что лазерный нагрев позволяет проводить реакции в строго гомогенных условиях. Это дает возможность определять константы скоростей и энергии активации реакций, которые при обычном нагреве осложнены побочными гетерогенными процессами<sup>43, 46-48, 50</sup>.

Исключение гетерогенных процессов при лазерном нагреве газов при высоких давлениях, по-видимому, является одним из основных факторов, обусловливающих необычные продукты химических превращений. (получение меркаптоборанов<sup>74</sup>, реакции тетрафторгидразина<sup>57, 58, 64</sup>, алкилирование диборана<sup>73</sup> и др.).

Таким образом, анализ экспериментальных данных по реакциям в газах при давлениях в десятки и сотни  $мм\text{ рт. ст.}$  под действием излучений непрерывных и квазинепрерывных (с длительностями импульсов  $10^{-3}-10^{-2}$  сек) лазеров показывает, что в этих условиях химические превращения протекают в основном по тепловому механизму. Лазерный нагрев в таких условиях может привести к изменению механизма сложных химических реакций за счет исключения гетерогенных процессов. Это можно использовать как в preparативных целях, так и для изучения количественных кинетических закономерностей гомогенных стадий сложных химических превращений.

Чтобы избежать влияния теплового разогрева на скорость химических реакций, протекающих под действием излучения непрерывных ИК-лазеров, необходимо вести процессы при низких давлениях<sup>27, 28</sup>. Экспериментальным подтверждением этого может служить работа<sup>79</sup>, в которой изучалось влияние излучения непрерывного  $CO_2$ -лазера на период индукции цепного распада двуокиси хлора. При давлениях выше одного  $мм\text{ рт. ст.}$  наблюдалось сокращение периода индукции, т. е. ускорение реакции, объясняемое равновесным тепловым разогревом за счет поглощения ИК-излучения. Однако при давлениях ниже одного  $мм\text{ рт. ст.}$  период индукции распада  $ClO_2$  увеличивался под действием лазерного излучения, что было объяснено ускорением элемен-

тарной стадии  $\text{ClO} + \text{ClO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_3$  за счет колебательного возбуждения молекулы  $\text{ClO}_2$ , приводящим к увеличению периода индукции.

Низкие давления ограничивают круг реакций, доступных для таких исследований. Необходимо, чтобы реакция протекала с достаточной скоростью при низких давлениях (ниже одного  $\text{мм рт. ст.}$ ). Энергия активации такой реакции должна быть достаточно малой. Среди молекулярных реакций, удовлетворяющих этому требованию, можно назвать разложение лимонена при низких давлениях<sup>42</sup> и распад  $\text{H}_3\text{BPf}_3$  под действием излучения непрерывного  $\text{CO}_2$ -лазера<sup>80, 81</sup>. При проведении последней реакции при давлениях  $10^{-3}$ — $10^{-2}$   $\text{мм рт. ст.}$  авторам удалось наблюдать изотопическую селективность как по водороду, так и по бору.

### III. РЕАКЦИИ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ С АТОМАМИ И СВОБОДНЫМИ РАДИКАЛАМИ

Реакции с низкими энергиями активации являются удобными объектами исследования ИК-фотохимии по двум причинам. Во-первых, высокие скорости таких реакций дают возможность их осуществления при низких давлениях, что позволяет производить исследования в условиях, неосложненных равновесным тепловым разогревом. Во-вторых, при малых энергиях активации, сравнимых с энергиями ИК-кванта, можно обеспечить условия, когда в реакции будут вступать только колебательно-возбужденные молекулы, образующиеся в первичном акте поглощения излучения, а роль более высоких колебательно-возбужденных состояний, образующихся в процессах  $V$ — $V$ -релаксации, будет несущественной. При этом можно рассчитывать на высокую селективность процесса, обусловленную различиями в спектрах ИК-поглощения возбуждаемых молекул.

Наиболее распространенные процессы с низкими энергиями активации — реакции атомов и свободных радикалов с молекулами. Одной из проблем изучения влияния ИК-излучения на эти реакции является вопрос о роли колебательной энергии в преодолении активационного барьера. При этом следует различать две ситуации. При очень низких концентрациях поглощающего газа, когда  $V$ — $V$ -релаксация протекает медленнее, чем  $V$ — $T$ -релаксация и реакция, можно получать сведения о реакционной способности отдельных возбуждаемых состояний. При более высоких концентрациях (но достаточно низких, чтобы исключить равновесный тепловой разогрев), когда устанавливается равновесие между всеми колебательными степенями свободы и можно говорить о колебательном разогреве, можно изучать влияние на реакцию колебательной температуры при фиксированной поступательной.

Перспективным прикладным направлением этих исследований является осуществление селективных по изотопам химических реакций. При этом изотопическая селективность может являться не только целью исследования, но и тестом на реакционную способность возбуждаемой изотопной молекулы. Ввиду большой скорости обмена колебательной энергии между изотопными молекулами, концентрации, при которых возможны такие процессы, должны быть достаточно малыми.

Одной из первых работ, в которой экспериментально показано увеличение реакционной способности при лазерном ИК-возбуждении, была работа Брукса<sup>82</sup>. В ней зарегистрировано увеличение на два порядка сечения реакции  $\text{K} + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}$  в молекулярном пучке при возбуждении  $\text{HCl}$  излучением химического  $\text{HCl}$ -лазера. Исследование роли

поступательной энергии в этой реакции показало<sup>83</sup>, что сечение реакции при соответствующем увеличении поступательной энергии возрастает лишь в пять раз.

Скорость реакции колебательно-возбужденной молекулы  $\text{HCl}$  ( $v=1$ ), генерируемой химическим  $\text{HCl}$ -лазером, с атомами водорода и кислорода измерялась в работах<sup>84, 85</sup>. При этом регистрировалась ИК-флюoresценция  $\text{HCl}$  ( $v=1$ ), и одновременно с этим измеряли концентрации атомов  $\text{H}$  и  $\text{O}$ . Исследование временного спада флюoresценции дает сумму констант скоростей релаксации на атомах  $\text{O} + \text{HCl}$  ( $v=1$ )  $\rightarrow \text{O} + \text{HCl}$  ( $v=0$ ) и реакции  $\text{O} + \text{HCl}$  ( $v=1$ )  $\rightarrow \text{OH} + \text{Cl}$ , а измерение уменьшения концентрации атомов дает возможность определить константу скорости реакции. В работе<sup>84</sup> измерены суммарные скорости исчезновения колебательно-возбужденных молекул  $\text{HCl}$  ( $v=1$ ) и показано, что при взаимодействии с атомами водорода скорость реакции  $\text{H} + \text{HCl}$  ( $v=1$ )  $\rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}$  пренебрежимо мала по сравнению со скоростью релаксации, в то время как при взаимодействии с атомами кислорода она составляет заметную долю. Детальные измерения, проведенные в работе<sup>85</sup>, показали, что скорость реакции  $\text{HCl}$  ( $v=1$ ) с атомами кислорода в двадцать раз меньше скорости релаксации, и константа скорости реакции составляет  $(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{11} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}$ . Это позволило рассчитать отношение констант скоростей реакции атомов кислорода с молекулой  $\text{HCl}$  в первом колебательно-возбужденном и основном состояниях, равное  $300 \pm 100$ . Следует заметить, что в данном случае энергия возбуждения  $\text{HCl}$  (8,2 ккал/моль) значительно превышает энергию активации реакции с атомами кислорода (4,5 ккал/моль), так что максимально ожидаемое увеличение константы скорости для колебательно-возбужденной молекулы (при 300 К) составляет  $\exp(4500/RT) = 1,8 \cdot 10^4$  раз. Измеренная величина увеличения константы скорости (300 раз) показывает, что в данной реакции колебательная энергия неполностью используется для преодоления активационного барьера.

Измерение констант скоростей реакций колебательно-возбужденных частиц значительно упрощается, если одним из продуктов реакции является также возбужденная частица. В этом случае может быть применена высокочувствительная и быстродействующая техника регистрации ее люминесценции. Реакции колебательно-возбужденных молекул озона с  $\text{NO}$  и  $\text{SO}$  исследованы в работах<sup>86-93</sup>. В этих реакциях образуются электронно-возбужденные молекулы  $\text{NO}_2$  (в состояниях  $^2B_1$  и  $^2B_2$ ) и  $\text{SO}_2$  ( $^1B_1$ ), люминесценцию которых и регистрировали. Колебательное возбуждение озона осуществлялось действием излучения непрерывного  $\text{CO}_2$ -лазера, которое модулировалось прерывателем. Сигнал люминесценции электронно-возбужденных продуктов реакции также оказывался модулированным. При этом время спада сигнала определяется суммой констант скоростей релаксации и реакции, а глубина модуляции — константой скорости реакции колебательно-возбужденных молекул. Измеренные в указанных работах константы скоростей реакций колебательно-возбужденных молекул озона с  $\text{NO}$  и  $\text{SO}$  превышают соответствующие величины в 5,6 и 2,5 раз по сравнению с реакциями невозбужденных молекул озона. Столь небольшие превышения констант скоростей объясняются, по-видимому, сильной экзотермичностью этих реакций. Несколько, следует ли ускорение реакций связывать с реакционной способностью возбужденного состояния молекулы озона (антисимметричное валентное колебание  $v_3$ ), или в условиях этих экспериментов происходит перераспределение поглощенной энергии по всем колебательным состояниям  $\text{O}_3$ .

Реакция  $O_3$  с NO интересна тем, что молекула NO также может быть возбуждена в колебательное состояние ( $v=1$ ) излучением  $CO_2$ -лазера ( $1884\text{ cm}^{-1}$ ). Такие эксперименты, выполненные в работе<sup>94</sup>, привели к увеличению константы скорости реакции при колебательном возбуждении NO в 5,7 раза. В данном случае можно с уверенностью говорить о реакционной способности молекулы NO в первом колебательно-возбужденном состоянии.

Аналогичная методика (с возбуждением  $CO_2$ -лазером) была применена для исследования реакций колебательно-возбужденного  $O_3$  с кислородом в состоянии  $^1\Delta_g^{+}$ , а также для изучения реакций атомов кислорода с колебательно-возбужденными молекулами  $C_2H_4$  и  $OCS$ <sup>95</sup>. В последнем случае осуществлялось как прямое возбуждение молекул излучения  $CO_2$ -лазера, так и возбуждение через сенсибилизаторы (молекулы с большими коэффициентами поглощения лазерного излучения, в данном случае  $CH_3F$  и  $CH_2F_2$ ).

В реакциях, приводящих к образованию невозбужденных продуктов, применение быстродействующей люминесцентной техники регистрации скорости реакций затруднено. Исследование спада сигнала ИК-люминесценции колебательно-возбуждаемой молекулы дает сумму скоростей реакции и релаксации. Определение из этих данных скорости реакции встречает большие экспериментальные трудности и делается невозможным, если релаксация происходит значительно быстрее реакции (см. например, <sup>84, 85</sup>). В эндотермических реакциях, где можно ожидать значительное влияние колебательного возбуждения, продукты реакции обычно невозбуждены. Наиболее прямой путь изучения таких реакций — непосредственное измерение относительного увеличения скорости реакции под действием излучения непрерывных лазеров. Удобным методом измерения скорости реакции является масс-спектрометрический. Низкие давления в реакторе позволяют соединить его через натекатель с ионным источником и регистрировать изменения концентрации исходных веществ и продуктов реакции непосредственно в ходе процесса.

Такая методика была применена для исследования влияния колебательного возбуждения метана на его реакцию с атомами хлора<sup>96</sup>. Возбуждение молекулы метана осуществлялось излучением непрерывного  $He-Ne$ -лазера с длиной волны  $3,39\text{ }\mu\text{m}$ , совпадающим по частоте с антисимметричным валентным колебанием  $CH_4$ . Сравнительно невысокая мощность лазера (до  $80\text{ mW}$ ) позволяла все же получать превышение концентрации колебательно-возбужденных молекул над равновесной в несколько раз при комнатной температуре и на несколько порядков — при  $150\text{ K}$ . Но увеличения скорости реакции при действии ИК-излучения в пределах точности эксперимента зарегистрировано не было. Отсюда был сделан вывод о малой эффективности колебательной энергии в преодолении активационного барьера в этой почти термонейтральной реакции. По-видимому, с указанным обстоятельством связан и малый изотопный эффект ( $\sim 3\%$  по брому) в аналогичной реакции хлорирования  $CH_3Br$  под действием излучения  $CO_2$ -лазера<sup>97</sup>.

Данная методика была применена и к исследованию эндотермической реакции атомов брома с  $CH_3F$ <sup>98, 99</sup>. Колебательное возбуждение осуществлялось излучением непрерывного  $CO_2$ -лазера мощностью до  $20\text{ W}$ . В этих экспериментах зарегистрировали увеличение скорости реакции в несколько раз при давлениях  $CH_3F$  в десятые и сотые доли  $mm\text{ rt. st}$ . Специальные опыты показали, что в этих условиях увеличение скорости реакции не связано с равновесным тепловым разогревом, а обусловлено сверхравновесной концентрацией генерируемых лазер-

ным излучением колебательно-возбужденных молекул. Исследование зависимости скорости реакции от мощности лазерного излучения показало, что при низких давлениях  $\text{CH}_3\text{F}$  она линейна, а при увеличении давления скорость растет с мощностью быстрее. Отсюда можно сделать вывод, что в линейном режиме за увеличение скорости реакции ответственны нижние колебательно-возбужденные состояния молекулы  $\text{CH}_3\text{F}$  (с энергией  $\sim 3$  ккал/моль). При увеличении давления возрастает роль более высоких колебательно-возбужденных состояний, образующихся при столкновениях первично генерируемых лазерным излучением частиц друг с другом, что и приводит к более резкой зависимости скорости реакции от мощности. При снижении давления эквимолярной смеси  $^{12}\text{CH}_3\text{F}$  и  $^{13}\text{CH}_3\text{F}$  до значений, при которых не успевает устанавливаться колебательное равновесие между возбуждаемой и невозбуждаемой изотопными молекулами ( $\sim 10^{-2}$  мм рт. ст.), было зарегистрировано двукратное увеличение скорости образования продукта реакции, содержащего тот изотоп углерода, который содержался в возбуждаемой лазерным излучением молекуле  $\text{CH}_3\text{F}^{99}$ .

Реакция бромирования  $\text{CH}_3\text{F}$  интересна еще и тем, что в зависимости от длины волны света, вызывающего диссоциацию молекулы  $\text{Br}_2$  на атомы, образуются атомы  $\text{Br}$  как в основном ( $^2P_{3/2}$ ), так и в возбужденном ( $^2P_{1/2}$ ) состоянии с энергией возбуждения  $\sim 10,5$  ккал/моль. При низких давлениях атомы в обоих состояниях дают сравнимый вклад в реакцию. В работе <sup>100</sup> показано, что электронное возбуждение атома брома приводит к снижению энергии активации его реакции с  $\text{CH}_3\text{F}$  на величину энергии возбуждения с одновременным уменьшением предэкспоненциального фактора на 2,6 порядка. Проведение фотобромирования  $\text{CH}_3\text{F}$  под действием УФ-света различной длины волны и изучение действия на реакцию ИК-излучения позволили показать, что колебательная энергия эффективно используется в эндотермической реакции атома брома в основном состоянии и совершенно не влияет на почти термонейтральную реакцию электронно-возбужденного атома брома <sup>101</sup>.

Следует отметить, что малая эффективность использования колебательной энергии в преодолении активационного барьера экзотермических и термонейтральных реакций находится в согласии с данными по образованию колебательно-возбужденных частиц в экзотермических реакциях. Такие процессы лежат в основе работы химических лазеров и являются обратными рассматриваемым в этом разделе.

В настоящее время пока неизвестны процессы образования колебательно-возбужденных частиц с энергией большей, чем тепловой эффект реакции <sup>102</sup>. Из принципа детального равновесия следует, что в обратных процессах колебательная энергия играет существенную роль в преодолении лишь эндотермической части активационного барьера, а остальная энергия должна быть поступательной или вращательной. Теоретические расчеты констант скоростей модельных процессов взаимодействия атомов с двухатомными молекулами <sup>103</sup> также показали, что колебательная энергия должна играть существенную роль в эндотермических реакциях и гораздо меньшую — в термонейтральных и тем более экзотермических, где барьер должен преодолеваться в основном за счет поступательной энергии. Анализ имеющихся экспериментальных данных по реакционной способности колебательно-возбужденных молекул <sup>104, 105</sup> свидетельствует о том, что в абсолютном большинстве случаев колебательная энергия не полностью используется для преодоления активационного барьера. Попытка связать долю колебательной энергии, эффективно используемую в преодолении активационного барьера реакции, с величиной барьера, тепловым эффектом процесса

или с величиной колебательного кванта  $^{104}$  не привели пока к установлению каких-либо даже эмпирических закономерностей. По-видимому, надежных экспериментальных данных по константам скоростей элементарных реакций колебательно-возбужденных молекул еще недостаточно. Наиболее достоверные из имеющихся экспериментальных данных, полученные методами инфракрасной лазерной фотохимии, представлены в табл. 1.

Ряд работ по действию лазерных ИК-излучений на реакции атомов с молекулами направлено специально на осуществление селективных по

ТАБЛИЦА 1

## Реакции колебательно-возбужденных молекул с атомами и свободными радикалами

Реакция	$\Delta H$ , ккал/моль	$E$ , ккал/моль	$h\nu$ , ккал/моль	$(\frac{k^*}{k})_{\text{расч}}$	$(\frac{k^*}{k})_{\text{эксп}}$	Ссылки
$\text{HCl}^* (v=1) + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}$	0,8	4,5	8,2	$1,8 \cdot 10^4$	300	85
$\text{C}_2\text{H}_4^* + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CHO}$	-30,9	—	3,0	$1,5 \cdot 10^2$	1,5	95
$\text{OCS}^* + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{SO}$	-53,5	5,8	3,0	$1,5 \cdot 10^2$	3,0	95
$\text{O}_3^* (v_{1,2,3}) + \text{SO} \rightarrow \text{SO}_2 (^1\text{B}_1) + \text{O}_2$	-25	—	3,0	$1,5 \cdot 10^2$	2,5	88
$\text{O}_3^* (v_{1,2,3}) + \text{O}_2 (^1\Delta_g) \rightarrow 2\text{O}_2 + \text{O}$	1,4	—	3,0	$1,5 \cdot 10^2$	38	90
$\text{O}_3^* (v_{1,2,3}) + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 (^2\text{B}_1) + \text{O}_2$	-20,0	4,2	3,0	$1,5 \cdot 10^2$	5,6	90
$\text{O}_3^* (v_{1,2,3}) + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 (^2\text{A}_1) + \text{O}_2$	-48,0	2,3	3,0	40	17,1	90
$\text{NO}^* (v=1) + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 (^2\text{B}_1) + \text{O}_2$	-20,0	4,2	5,4	$1,1 \cdot 10^3$	5,7	94
$\text{CH}_4^* (v_4) + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$	-1,0	3,8	3,7	$3 \cdot 10^5$ (150 K)	<30	96
$\text{CH}_4^* (v_3) + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$	-1,0	3,8	8,6	$2 \cdot 10^5$ (150 K)	<10 <sup>3</sup>	96
$\text{CH}_3\text{F}^* (v_{3,6}) + \text{Br} (^2\text{P}_{3/2}) \rightarrow \text{HBr} + \text{CH}_2\text{F}$	12,0	14,6	3,0	56 (373 K)	30	98
$\text{CH}_3\text{F}^* (v_{3,6}) + \text{Br} (^2\text{P}_{1/2}) \rightarrow \text{HBr} + \text{CH}_2\text{F}$	1,5	4,5	3,0	56 (373 K)	1	101

П р и м е ч а н и я:  $(\frac{k^*}{k})_{\text{расч}} = \begin{cases} \exp(h\nu/RT) & \text{при } h\nu < E, \\ \exp(E/RT) & \text{при } h\nu > E, \end{cases}$   $\Delta H$  — тепловой эффект,  $E$  и  $h\nu$  — соответственно энергии активации и возбуждения.

изотопам химических реакций. Одна из первых попыток осуществления такого процесса была предпринята в  $^{106}$ . Смесь  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$  и  $\text{Br}_2$  при 70 мм рт. ст. подвергалась действию излучения непрерывного HF-лазера мощностью 90 вт, которое избирательно поглощается молекулой  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$  этого излучения не поглощает. За одну минуту облучения 90%  $\text{CH}_3\text{OH}$  превращалось в  $\text{CH}_2\text{O}$ , а  $\text{CD}_3\text{OD}$  при этом почти не реагировал. Лимитирующей стадией процесса является реакция атома брома с  $\text{CH}_3\text{OH}$ , энергия активации которой равна 6,2 ккал/моль. Поскольку энергия кванта HF-лазера (10,4 ккал/моль) превышает указанную величину, авторами был сделан вывод о наблюдении реакции колебательно-возбужденной молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$  с атомом брома, которая идет, таким образом, без энергии активации, в отличие от реакции невозбужденной молекулы  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Это и приводит к высокой изотопической селективности данной реакции. Однако данный вывод сомнителен, поскольку при столь высоких давлениях (т. е. при большой скорости  $V-T$ -релаксации) трудно ожидать значительных отклонений в заселенности колебательно-возбужденных молекул от равновесной, а полученный результат может быть объяснен кинетическим изотопным эффектом. Специальные эксперименты по хлорированию смеси  $\text{CH}_4$  и  $\text{CD}_4$  под действием излучения непрерывного  $\text{CO}_2$ -лазера, проведенные при

таких же давлениях, как и в <sup>106</sup>, показали <sup>107</sup>, что в реакцию преимущественно вступает  $\text{CH}_4$ , хотя лазерное излучение поглощается молекулой  $\text{CD}_4$ . Детальные измерения квантового выхода реакции в смеси метанол — бром под действием ИК-излучения <sup>108</sup> также не подтвердили выводов работы <sup>106</sup>.

Более очевидных успехов в осуществлении изотопически селективной реакции удалось добиться в работах <sup>109, 110</sup>. Возбуждая молекулу  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  на второй колебательный уровень излучением импульсного химического  $\text{HCl}$ -лазера <sup>109</sup> и параметрического генератора <sup>110</sup>, удалось провести селективную по изотопам хлора реакцию  $\text{Br} + \text{H}^{35}\text{Cl} \rightarrow \text{HBr} + ^{35}\text{Cl}$ . Однако быстрые вторичные радикальные процессы не позволили получить обогащения по изотопам в конечных продуктах реакции.

Примерами процессов, в которых под действием излучения непрерывного  $\text{CO}_2$ -лазера получено обогащение изотопов в конечных продуктах реакции, являются хлорирование  $\text{CH}_3\text{Br}$  <sup>97</sup> (селективность по изотопам брома) и бромирование  $\text{CH}_3\text{F}$  <sup>99</sup> (селективность по изотопам углерода).

#### IV. СЕЛЕКТИВНАЯ ДИССОЦИАЦИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНОГО ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ

Селективная диссоциация молекул (как и другие реакции с высокими энергиями активации), требующая поглощения многих фотонов ИК-излучения, первоначально казалась практически неосуществимым процессом. Действительно, при поглощении лазерного ИК-излучения образуются низковозбужденные молекулы, которые вследствие колебательного ангармонизма неспособны поглощать излучение той же частоты. Образование высоких колебательно-возбужденных состояний может происходить при столкновениях первично возбуждаемых молекул друг с другом, т. е. в процессах  $V$ — $V$ -релаксации. При больших интенсивностях излучения это может привести к специфическим реакциям, однако селективность, достигаемая в первичном акте поглощения, должна теряться в ходе  $V$ — $V$ -процессов.

Летоховым и Амбарцумяном было обнаружено, что указанные трудности можно преодолеть, применяя мощное импульсное ИК-излучение. Это открытие значительно расширило перспективы применения ИК-лазеров как для осуществления селективных по изотопам химических реакций, так и для развития колебательной фотохимии.

Первые указания на возможность многофотонного поглощения получены в работах <sup>111, 112</sup>, где наблюдалась люминесценция в видимой и УФ-областях спектра, связанная с быстрой диссоциацией молекул  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SiF}_4$  и  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  под действием сфокусированного излучения мощного импульсного  $\text{CO}_2$ -лазера. Позднее аналогичные результаты были получены и при изучении диссоциации других соединений <sup>113—116</sup>. Исследование кинетики люминесценции показало <sup>117—119</sup>, что наблюдаются две стадии: быстрая, возникающая сразу после импульса ИК-излучения, и запаздывающая, обусловленная столкновениями. В работах <sup>120—122</sup> показано, что при облучении ряда соединений мощными импульсами  $\text{CO}_2$ -лазера происходит не только диссоциация, но и ионизация.

В работе <sup>118</sup> впервые показано, что диссоциация в поле излучения мощного импульсного  $\text{CO}_2$ -лазера является изотопически селективной. Было зарегистрировано свечение радикалов <sup>10</sup> $\text{BO}$  и <sup>11</sup> $\text{BO}$ , образующихся при облучении  $\text{BCl}_3$  природного изотопического состава в атмосфере кислорода, коэффициент обогащения в промежуточном продукте  $\text{BO}$  достигал при этом 10. Вскоре указанным методом было получено обо-

гашение изотопов в конечных продуктах диссоциации  $SF_6^{123, 124}$ ,  $BCl_3^{125}$ ,  $OsO_4^{126}$ ,  $CCl_4^{127}$ . В дальнейшем такие эксперименты по изотопически селективной диссоциации многоатомных молекул были воспроизведены в целом ряде лабораторий для тех же и ряда новых систем<sup>128-134</sup> и появилось много экспериментальных и теоретических работ, посвященных детальному изучению механизма этого явления<sup>135-169</sup>.

Основным в этих исследованиях являлось выяснение вопроса, за счет чего может быть скомпенсирован колебательный ангармонизм, который должен приводить к нарушению условия резонансного поглощения ИК-излучения после поглощения первого кванта. Первоначальные объяснения сводились к штарковскому уширению частот колебательных переходов в сильном поле ИК-излучения<sup>118-124</sup>. Однако расчеты показали<sup>169</sup>, что для этого требуются гораздо большие интенсивности излучения, чем те, при которых наблюдается селективная диссоциация. Тогда была высказана гипотеза, что компенсация ангармонизма требуется лишь для нескольких нижних колебательных переходов (3—4 для таких молекул, как  $SF_6$ ,  $BCl_3$  и др.), где колебательный спектр имеет дискретную структуру, а выше — плотность уровней возрастает настолько, что они образуют квазиконтинуум<sup>138, 141</sup>. Эксперименты по двухчастотной диссоциации<sup>138-141</sup>, в которых молекулы возбуждались резонансным ИК-излучением на первые несколько уровней, а диссоциация осуществлялась нерезонансным ИК-излучением, поглощаемым в квазиконтинууме, подтвердили эту точку зрения. Компенсация колебательного ангармонизма на нижних переходах, согласно гипотезе, предложенной в<sup>138, 141</sup>, происходит за счет вращательной энергии: первый квант ИК-излучения резонансно поглощается одной из вращательных линий  $P$ -ветви колебательного перехода, второй —  $Q$ -ветви, третий —  $R$ -ветви. Зависимость вероятности диссоциации от частоты резонансного ИК-излучения согласуется с этим.

Однако при таком механизме в процессах накопления колебательной энергии принимает участие лишь часть молекул, находящаяся в определенных вращательных состояниях. Измерения же количества молекул, диссоциирующих под действием ИК-излучения, показывают, что в области фокуса светового пучка диссоциируют за один импульс практически все молекулы. Поэтому в последних работах по этому вопросу для объяснения компенсации колебательного ангармонизма на нижних переходах дополнительно привлекаются ангармоническое расщепление обертона<sup>147</sup>, снятие вырождения колебательных уровней в симметричных молекулах<sup>154, 166</sup>, вынужденные переходы между различными вращательными уровнями<sup>153</sup>.

Одной из причин потери селективности (при достаточно больших изотопических сдвигах) являются процессы  $V-V$ -релаксации, и поэтому высокая селективность многофотонной диссоциации достигается лишь при низких давлениях (ниже 1 мм рт. ст.). Другой причиной могут быть вторичные радикальные реакции, снижающие селективность первичного акта диссоциации. Показано, например, что образование в первичном акте диссоциации таких активных частиц, как атом фтора, может привести к снижению селективности<sup>170, 171</sup>. Поэтому исследование химического механизма первичного акта диссоциации представляет большой интерес.

Открытие многофотонного «бесстолкновительного» поглощения мощного ИК-излучения открывает новые интересные возможности для изучения мономолекулярного распада молекул, обладающих большим избытком энергии. Среди них следует прежде всего упомянуть о возможности наблюдения нестатистического мономолекулярного распада

колебательно-возбужденных частиц и распада из состояний, энергия которых значительно превышает порог диссоциации. Большой интерес могут представить и бимолекулярные реакции с участием таких высоковозбужденных молекул. В настоящее время работ, направленных на изучение механизма реакций высоко колебательно-возбужденных молекул, опубликовано значительно меньше, чем по изотопически селективной диссоциации. Среди них следует назвать распад алкилгалогенидов<sup>172</sup>, реакции метилгалогенидов с галогенами<sup>173, 174</sup>, *цис* — *транс*-изомеризацию  $C_2H_2Cl_2$ <sup>175</sup> и дейтерогексадиенов<sup>176</sup>. Далеко не во всех случаях диссоциация за счет колебательного возбуждения приводит к принципиально новым путям химических превращений. Так, например, в работе<sup>177</sup> показано, что при действии импульсного ИК-излучения на смеси  $SF_6$  с углеводородами их превращения осуществляются за счет реакций с атомами фтора, образующимися при диссоциации  $SF_6$ . Большой интерес представляют химические превращения молекул, не поглощающих лазерное ИК-излучение. В этом случае реакция может быть осуществлена за счет передачи колебательной энергии от молекул, хорошо поглощающих ИК-излучение. Примером такого процесса может быть распад тетраметил-1,2-диоксиянана на две молекулы ацетона за счет передачи колебательной энергии от молекулы  $CH_3F$ , возбуждаемой излучением импульсного  $CO_2$ -лазера, молекуле тетраметил-1,2-диоксиянана<sup>178</sup>.

Рассмотренные процессы могут представлять и препартивный интерес. В работе<sup>179</sup> осуществлен синтез  $BHCl_2$  из  $BCl_3$  и  $H_2$  при облучении этой смеси импульсами  $CO_2$ -лазера. В работе<sup>180</sup> указано на перспективность проведения диссоциации малых примесей для глубокой очистки вещества; при этом проведена очистка трихлорида мышьяка от 1,2-дихлорэтана и четыреххлористого углерода.

Абсолютное большинство процессов, рассмотренных в этом разделе, осуществлено с помощью излучения  $CO_2$ -лазера. Это наиболее мощный, экономичный и простой в эксплуатации газовый лазер. Он может работать на различных линиях генерации в диапазоне 9,4—10,6 мк (применение изотопных модификаций  $CO_2$ , таких как  $^{13}CO_2$  или  $^{12}C^{18}O^{16}O$ , расширяет этот диапазон до 8,5—10,6 мк). Однако не все молекулы, представляющие теоретический или практический интерес, имеют линии поглощения в этой области. Двухатомные гомоядерные молекулы, такие как  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  и другие, вообще не могут быть колебательно возбуждены посредством ИК-излучения. Для возбуждения таких молекул может быть использовано явление вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР). Если через кювету с газом при высоком давлении или с жидкостью пропустить импульс лазерного излучения ультрафиолетового, видимого или ближнего инфракрасного диапазона, то на выходе наряду с прошедшим излучением появится стоксова компонента, энергия кванта которой меньше энергии кванта исходного излучения на величину колебательного кванта вещества, находящегося в кювете. Взаимодействие этих двух излучений разной частоты с тем же веществом, находящимся в следующей кювете, приводит к его колебательному возбуждению.

Идея использования ВКР для разделения изотопов высказана в работе<sup>181</sup>. Экспериментально такой процесс осуществлен в реакции образования  $NO$  при взаимодействии  $N_2$  и  $O_2$ <sup>182</sup>. Колебательное возбуждение  $N_2$  осуществлялось посредством ВКР на жидком азоте. Коэффициент обогащения по азоту-15 достигал при этом  $10^2$ . Такой же результат получен и при возбуждении смеси  $N_2$  и  $O_2$  в импульсном электрическом разряде<sup>183</sup>. Авторы<sup>182</sup> объяснили это установлением различных

колебательных температур  $^{14}\text{N}_2$  и  $^{15}\text{N}_2$  в условиях описанных экспериментов. Однако в аналогичных экспериментах в разрядной трубке было получено обогащение по азоту-15, равное 21%<sup>184</sup>. Для устранения этого расхождения требуются дополнительные исследования.

Наряду с тем, что с помощью ВКР можно колебательно возбуждать молекулы, не поглощающие ИК-излучения, эта техника позволяет изменять частоту лазерного излучения и сдвигать ее в те области, где отсутствуют достаточно мощные лазеры ИК-диапазона. В работе<sup>185</sup> ВКР на водороде использовано для диссоциации  $\text{SF}_6$  в области составных колебаний  $\nu_4 + \nu_5$ , что позволило увеличить селективность процесса.

## V. ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ И ПЕРЕДАЧИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

Основными процессами, конкурирующими с реакциями колебательно-возбужденных молекул, являются процессы  $V-T$ - и  $V-R$ -релаксации, приводящие к потере колебательной энергии, и процессы  $V-V$ -релаксации, приводящие к ее перераспределению между различными молекулами и между колебательными степенями свободы одной молекулы. В большинстве случаев колебательно-возбужденные частицы реагируют медленнее, чем релаксируют, поэтому со скоростями релаксационных процессов необходимо сравнивать скорость генерации колебательно-возбужденных частиц (пропорциональную интенсивности ИК-излучения и коэффициенту поглощения) для определения условий, при которых возможно неравновесное заселение соответствующих возбужденных состояний. До появления лазеров основными источниками информации о релаксации колебательного возбуждения были эксперименты в ударных трубках и акустические методы, а также кинетическая спектроскопия. Появление ИК-лазеров значительно расширило эти возможности. Вопросы релаксации колебательного возбуждения освещены в ряде обзорных статей и монографий<sup>186-190</sup>.

Наибольшее распространение для исследования процессов релаксации и передачи колебательной энергии получили метод индуцированной лазерным излучением инфракрасной люминесценции, впервые примененный для измерения колебательной релаксации  $\text{CO}_2$ <sup>191</sup>, и метод двойного резонанса, применяющийся для измерения скоростей передачи колебательной энергии в  $\text{SF}_6$ <sup>192</sup>,  $\text{BCl}_3$ <sup>193</sup> и  $\text{CH}_3\text{F}$ <sup>194-196</sup>. Первый метод состоит в наблюдении временной зависимости люминесценции с различных колебательных уровней, возникающей после возбуждения молекулы импульсом ИК-излучения. Для регистрации люминесценции, в зависимости от ее спектра, применяют различные инфракрасные приемники, охлаждаемые до низких температур. Люминесценцию отдельных колебательных состояний выделяют с помощью комбинаций интерференционных светофильтров. Кроме того, фильтры защищают ИК-приемник от рассеянного лазерного излучения, интенсивность которого намного превосходит интенсивность люминесценции. Регистрируемый сигнал обычно слаб, однако, высокая частота повторения импульсов современных ИК-лазеров (главным образом,  $\text{CO}_2$ -лазера и оптических параметрических генераторов) позволяет применить для улучшения отношения сигнала — шум технику накопления сигнала.

Метод двойного резонанса состоит в наблюдении изменения ИК-поглощения на фиксированной частоте при возбуждении молекулы импульсом ИК-излучения другой частоты. Возможность применения длинных поглощающих ячеек (в отличие от метода ИК-люминесценции), а следовательно, и снижение давления исследуемого газа, делает этот

ТАБЛИЦА 2

Процессы релаксации и передачи колебательной энергии в молекулах, реакции которых под действием ИК-излучения наиболее детально изучены  
( $k$ —константа скорости,  $n$ —число столкновений)

Процессы	$k, cm^3/моль\cdot сек^{-1}$	$n$	Ссылки
$SF_6(v_6) + SF_6(O) \rightarrow 2SF_6(O) + 363 \text{ см}^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{11}$	$2,2 \cdot 10^3$	192
$SF_6(v_6) + Ar \rightarrow SF_6(O) + Ar + 363 \text{ см}^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{11}$	$2,9 \cdot 10^3$	197
$SF_6(v_6) + He \rightarrow SF_6(O) + He + 363 \text{ см}^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{10}$	$3,4 \cdot 10^3$	192
$SF_6(v_i) + SF_6(v_k) \rightleftharpoons SF_6(v_l) + SF_6(v_m) + \Delta E$	$4,6 \cdot 10^{11}$	$9,1 \cdot 10^2$	192
	$1,3 \cdot 10^{13}$	12	197
	$1,7 \cdot 10^{13}$	9	198
$BCl_3(v_4) + BCl_3(O) \rightarrow 2BCl_3(O) + 243 \text{ см}^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{12}$	$1,5 \cdot 10^2$	193
$BCl_3(v_4) + Ar \rightarrow BCl_3(O) + Ar + 243 \text{ см}^{-1}$	$8,5 \cdot 10^{10}$	$2,2 \cdot 10^3$	193
$BCl_3(v_4) + He \rightarrow BCl_3(O) + He + 243 \text{ см}^{-1}$	$2,9 \cdot 10^{11}$	$1,9 \cdot 10^3$	193
$BCl_3(v_i) + BCl_3(v_k) \rightleftharpoons BCl_3(v_l) + BCl_3(v_m) + \Delta E$	$3,7 \cdot 10^{13}$	13	193
$HCl(v=1) + HCl(v=0) \rightarrow 2HCl(v=0) + 2886 \text{ см}^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{10}$	$7,9 \cdot 10^3$	199
$HCl(v=1) + He, Ne, Ar \rightarrow HCl(v=0) + He, Ne, Ar + 2886 \text{ см}^{-1}$	$< 3,7 \cdot 10^7$	$> 3,3 \cdot 10^6$	199
$HCl(v=2) + HCl(v=0) \rightleftharpoons 2HCl(v=1) - 102 \text{ см}^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{12}$	65	200
$H^{35}Cl(v=1) + H^{37}Cl(v=0) \rightleftharpoons H^{35}Cl(v=0) + H^{37}Cl(v=1) + 2 \text{ см}^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{13}$	10	200
$HCl(v=1) + Cl \rightarrow HCl(v=0) + Cl + 2886 \text{ см}^{-1}$	$4,2 \cdot 10^{12}$	18	201
	$5,3 \cdot 10^{12}$	15	202
$HCl(v=1) + Br \rightarrow HCl(v=0) + Br + 2886 \text{ см}^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{11}$	$4,6 \cdot 10^2$	201
$HCl(v=1) + O \rightarrow HCl(v=0) + O + 2886 \text{ см}^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{12}$	33	203
$HCl(v=1) + H \rightarrow HCl(v=0) + H + 2886 \text{ см}^{-1}$	$4,6 \cdot 10^{12}$	46	204
	$3,9 \cdot 10^{12}$	57	94
	$6,5 \cdot 10^{12}$	25	204
$O_3(v_3) + O_3(O) \rightarrow 2O_3(O) + 1042 \text{ см}^{-1}$	$3,8 \cdot 10^{10}$	$4,6 \cdot 10^3$	205
$O_3(v_3) + Ar \rightarrow O_3(O) + Ar + 1042 \text{ см}^{-1}$	$5,0 \cdot 10^9$	$3,0 \cdot 10^4$	93
	$4,0 \cdot 10^8$	$3,7 \cdot 10^4$	89, 205
$O_3(v_3) + He \rightarrow O_3(O) + He + 1042 \text{ см}^{-1}$	$3,6 \cdot 10^{10}$	$8,0 \cdot 10^3$	89, 93
	$4,0 \cdot 10^{10}$	$7,2 \cdot 10^3$	205
$O_3(v_3) + O_2 \rightarrow O_3(O) + O_2 + 1042 \text{ см}^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{10}$	$1,1 \cdot 10^4$	93
	$8,0 \cdot 10^9$	$2,0 \cdot 10^4$	89
	$1,2 \cdot 10^{10}$	$1,4 \cdot 10^4$	205
	$1,1 \cdot 10^{10}$	$1,4 \cdot 10^4$	92
$O_3(v_3) + NO_2 \rightarrow O_3(O) + NO_2 + 1042 \text{ см}^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{10}$	$2,4 \cdot 10^3$	93
$O_3(v_1, v_3) + O(^3P) \rightleftharpoons O_3(v_2) + O(^3P) + 370 \text{ см}^{-1}$	$(6 \div 9) \cdot 10^{12}$	$10 \div 15$	206
$O_3(v_2) + O(^3P) \rightleftharpoons O_3(O) + O(^3P) + 700 \text{ см}^{-1}$	$(1 \div 2) \cdot 10^{12}$	$50 \div 100$	206
$CH_3F(v_3) + CH_3F(O) \rightarrow 2CH_3F(O) + 1048 \text{ см}^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{10}$	$1,5 \cdot 10^4$	207
$CH_3F(v_3) + Ar \rightarrow CH_3F(O) + Ar + 1048 \text{ см}^{-1}$	$7,3 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^5$	207
$CH_3F(v_3) + He \rightarrow CH_3F(O) + He + 1048 \text{ см}^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{10}$	$1,7 \cdot 10^4$	207
$CH_3F(v_3) + CH_3F(v_3) \rightleftharpoons CH_3F(2v_3) + CH_3F(O) + 10 \text{ см}^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{13}$	7	208
$CH_3F(3v_3) + CH_3F(O) \rightleftharpoons CH_3F(O) + CH_3F(v_{1,4}) + 120,100 \text{ см}^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{12}$	70	208
$CH_3F(v_{1,4}) + CH_3F(O) \rightleftharpoons CH_3F(O) + CH_3F(2v_{2,5}) + 10 \text{ см}^{-1}$	$> 1,7 \cdot 10^{13}$	$< 10$	208
$CH_3F(2v_{2,5}) + CH_3F(O) \rightleftharpoons 2CH_3F(v_{2,5}) + 10 \text{ см}^{-1}$	$> 3,3 \cdot 10^{12}$	$< 50$	208
$CH_3F(v_3) + CH_3F(O) \rightleftharpoons CH_3F(O) + CH_3F(v_6) - 133 \text{ см}^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{12}$	150	208
$CH_3F(v_3) + Ar \rightleftharpoons CH_3F(v_6) + Ar + 133 \text{ см}^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{10}$	$2,2 \cdot 10^3$	195
$^{12}CH_3F(v_3) + ^{18}CH_3F(O) \rightleftharpoons ^{12}CH_3F(O) + ^{18}CH_3F(v_3) + 12 \text{ см}^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{13}$	10	196
	$2,8 \cdot 10^{13}$	6	194
$o-CH_3F(v_3) + n-CH_3F(O) \rightleftharpoons o-CH_3F(O) + n-CH_3F(v_3)$	$3,5 \cdot 10^{13}$	5	196

методом предпочтительным для исследования таких быстрых процессов, как резонансная передача колебательной энергии между изотопными молекулами.

С помощью указанных методов подробно изучены скорости релаксационных процессов в большом числе молекул. Константы скорости процессов  $V-T$ - и  $V-V$ -релаксации для молекул  $SF_6$ ,  $BCl_3$ ,  $HCl$ ,  $O_3$  и  $CH_3F$ , химические реакции которых под действием ИК-излучений наиболее подробно изучены, приведены в табл. 2. Анализ имеющихся экспериментальных данных показывает, что  $V-T$ -релаксация на молекулах

протекает сравнительно медленно и обычно требует  $10^2$ — $10^5$  столкновений. Лимитирующей стадией  $V$ — $T$ -релаксации является дезактивация самого нижнего колебательно-возбужденного состояния. Отсюда следует, что наиболее простым типом неравновесности при колебательном возбуждении может быть «отрыв» колебательной температуры от поступательной. Этот отрыв можно получить при низких давлениях в условиях непрерывного облучения или при более высоких давлениях — при импульсном облучении. Следует отметить, что скорость релаксации колебательной энергии определяется дезактивацией нижнего колебательного уровня лишь в условиях сравнительно слабой оптической накачки. При высоких концентрациях колебательно-возбужденных молекул заметную роль играют процессы  $V$ — $T$ -релаксации с более высоких колебательных уровней, скорость которых больше, чем релаксации с нижнего уровня<sup>209</sup>.

Процессы  $V$ — $V$ -релаксаций протекают значительно быстрее. Для них требуется обычно от 10 до 100 столкновений. Поэтому осуществить колебательный «разогрев» выделенной степени свободы значительно труднее, тем более что в сложных молекулах возможны внутримолекулярные процессы передачи колебательной энергии, которые протекают за времена, меньшие времени между столкновениями<sup>210</sup>. Почти резонансный объем колебательной энергии между изотопными молекулами протекает еще быстрее, чем столкновительные процессы  $V$ — $V$ -релаксации. Для этого требуется менее 10 столкновений<sup>192</sup>—<sup>196</sup>.

Если  $V$ — $T$ -релаксация колебательно-возбужденных молекул на молекулах и атомах инертных газов протекает сравнительно медленно, то на свободных атомах скорость  $V$ — $T$ -релаксации гораздо больше и приближается к скорости  $V$ — $V$ -процессов. В последние годы выполнено большое число прямых экспериментальных измерений констант скоростей таких процессов; часть их рассмотрена в обзорах<sup>105</sup>, <sup>189</sup>, <sup>211</sup>. Результаты некоторых последних измерений констант скоростей этих процессов представлены в табл. 2. Сравнение констант скорости  $V$ — $T$ -релаксации колебательно-возбужденных молекул на молекулах и атомах инертных газов с константами релаксации на химически активных атомах показывает, что скорости последних на 2—3 порядка больше. Это означает, что в реальных реагирующих системах, где относительные концентрации атомов могут превышать  $10^{-3}$ — $10^{-2}$  (например, при импульсном фотолизе или в процессах в электрическом разряде); релаксация на них колебательно-возбужденных молекул должна учитываться.

## VI. РЕАКЦИИ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ

Если в газовой фазе при низких давлениях можно получать сверхравновесные концентрации колебательно-возбужденных молекул уже под действием излучения непрерывных ИК-лазеров сравнительно невысокой мощности (ватты на  $\text{см}^2$ ), то при переходе к конденсированной фазе для этого требуется уже гораздо большая плотность излучения — мегаватты и гигаватты на квадратный сантиметр<sup>21</sup>, <sup>212</sup>. Такие плотности излучения достижимы лишь в импульсных лазерах. Кроме того, при попадании на вещество энергии такой большой плотности неизбежны значительные разогревы, приводящие к его испарению. Так, например, в работе<sup>213</sup> показано, что взаимодействие импульсного излучения  $\text{CO}_2$ -лазера (энергия в импульсе 1 дж, длительность импульса 80 нсек) с водой и хлороформом приводит к образованию ударной волны в результате быстрого испарения жидкости и роста давления над поверхностью. Такие взаимодействия ИК-излучения с веществом, безусловно, пред-

ставляют интерес для химии. В работе<sup>214</sup> описана установка для получения металлоорганических соединений, образующихся при взаимодействии испаряемых лазерным лучом металлов с парами органических соединений. Однако рассмотрение процессов, начинающихся с изменения фазового состояния вещества под действием ИК-излучения, выходит за рамки настоящего обзора.

Вследствие отмеченных экспериментальных трудностей работ по ИК-фотохимии в конденсированной фазе значительно меньше, чем в газовой фазе. В работе<sup>215</sup> исследовано воздействие излучения  $\text{CO}_2$ -лазера на аденоинтрифосфат и пирофосфат аммония, приготовленные в виде таблеток в бромистом калии. Установлено, что после воздействия импульсного облучения (с длительностью импульсов 100 нсек) образуются молекулярные структуры с увеличенным углом между связями  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ , тогда как квазинепрерывное облучение (с импульсами 0,1—1 сек) дает такие же изменения, как и термический нагрев. В работах<sup>216, 217</sup> обнаружено смещение равновесия комплексообразования при воздействии импульсного излучения  $\text{CO}_2$ -лазера на границу раздела водного и органического растворов нитрата уранила.

Приведенные реакции скорее всего обусловлены чисто термическим действием лазерного излучения, так как времена  $V-T$ -релаксации в этих условиях должны быть короткими. В связи с этим более перспективны эксперименты при низких температурах, где скорости релаксации процессов могут быть сильно замедлены. Так, например, при исследовании ИК-флюoresценции молекулы  $\text{CO}$  в твердых матрицах аргона и неона при 10—30 К установлено, что после возбуждения молекулы  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  на нижний колебательный уровень второй гармоникой излучения импульсного  $\text{CO}_2$ -лазера появляются сигналы флюoresценции молекул  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  и  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  в колебательных состояниях до  $v=8$ <sup>218</sup>. Времена роста соответствующих сигналов, определяемые скоростью  $V-V$ -релаксации  $\text{CO}$ , составили в этих экспериментах десятки и сотни микросекунд (в зависимости от степени разбавления  $\text{CO}$  аргоном или неоном), а времена спада сигналов, определяемые скоростью  $V-T$ -релаксации колебательно-возбужденных молекул  $\text{CO}$  на  $\text{Ag}$  и  $\text{Ne}$  и высвечиванием, равнялись 15—20 миллисекундам.

Сравнительно малые скорости релаксации в низкотемпературных матрицах позволяют надеяться на высокую изотопическую и стереохимическую селективности действия инфракрасных лазерных излучений на такие системы. Поведение изолированного в метановой матрице при 20 К тетракарбонила железа  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  исследовалось в работе<sup>219</sup> ( $\text{Fe}(\text{CO})_4$ , получали УФ-облучением матрицы с  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ). Подогрев до 35 К приводил к регенерации пентакарбонила; ИК-излучение черного тела (штифт Нернста) вызывало реакцию  $\text{Fe}(\text{CO})_4 + \text{CH}_4 \rightarrow [\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \cdot \text{CH}_4]$ , не протекающую при подогреве матрицы. Действие излучения непрерывного  $\text{CO}$ -лазера (мощность 400—650 мвт, интенсивностью  $<1 \text{ вт}/\text{см}^2$ ) на обогащенный по углероду-13 (34%)  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  инициировало эту же реакцию, но в зависимости от частоты излучения реагировали только изомеры с определенным числом и расположением групп  $^{13}\text{CO}$ .

Изотопически селективная диссоциация  $\text{SF}_6$  в низкотемпературной матрице под действием импульсного излучения  $\text{CO}_2$ -лазера наблюдалась в<sup>220</sup>. В работе<sup>221</sup> сообщают об изотопически селективном испарении  $\text{BCl}_3$  при облучении непрерывным излучением  $\text{CO}_2$ -лазера пленки, полученной замораживанием трихлорида бора при 77 К на твердой подложке.

Большой интерес представляет изучение роли колебательного возбуждения в гетерогенно-катализитических реакциях. Такие процессы мож-

но изучать при достаточно низких давлениях газа, чтобы генерируемые лазерным излучением в объеме колебательно-возбужденные молекулы могли достичь поверхности, не потеряв колебательную энергию при столкновениях. Влияние колебательного возбуждения молекул  $N_2O$ , создаваемого излучением непрерывного электроразрядного  $N_2O$ -лазера (мощностью до 90 милливатт), в реакции  $N_2O + Cu \rightarrow N_2 + CuO$  при давлениях  $\sim 1$  мм рт. ст. изучено в работе<sup>222</sup>. Установлено, что вероятность реакции за счет колебательного возбуждения повышается в  $5 \cdot 10^3$  раз (с  $2,9 \cdot 10^{-11}$  до  $1,5 \cdot 10^{-7}$ ). Это невозможно объяснить лишь за счет реакционной способности возбуждаемого колебательного состояния молекулы  $N_2O$  (001) с энергией  $\sim 3$  ккал/моль. При этом невозможно повышение вероятности реакции более чем в  $\exp(h\nu/RT)$  раз, что при температуре эксперимента (363 К) не превышает 60. По-видимому, в условиях данных экспериментов заселяются и более высокие колебательно-возбужденные состояния, т. е. осуществляется колебательный «разогрев»  $N_2O$  до температуры, значительно превышающей поступательную. Аналогичные исследования были проведены в работе<sup>223</sup>, где наблюдалось стимулирование гетерогенной реакции разложения аммиака на поверхности платины излучением  $CO_2$ -лазера.

В ряде работ<sup>224-226</sup> изучались процессы адсорбции колебательно-возбужденных молекул, генерируемых непрерывным ИК-излучением. Зарегистрированные изотопные эффекты при адсорбции  $BCl_3$  и фильтрации его через мелкодисперсный хлористый натрий превышают равновесные изотопные эффекты.

В заключение отметим, что возможности постановки и интерпретации лазерохимических исследований в конденсированной фазе существенно ограничены скучностью экспериментальных данных по колебательной релаксации в этих условиях.

## VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Большое число экспериментальных работ, опубликованных в последние годы, свидетельствует о бурном развитии инфракрасной лазерной фотохимии. Особенностью начального этапа развития этой области исследований была ярко выраженная практическая направленность значительного числа работ, связанная с перспективой разработки новых методов разделения изотопов. Были продемонстрированы большие возможности, которые дают инфракрасные лазеры для осуществления селективных химических процессов, а также трудности и нерешенные вопросы, встающие на этом пути. В последние годы начал возрастать удельный вес работ, направленных на решение фундаментальных проблем химической кинетики: закономерностей реакций в неравновесных условиях, влияния различных видов энергии на реакционную способность, конкуренции реакции с релаксацией и других.

Развитие инфракрасной фотохимии, несомненно, будет определяться прогрессом лазерной техники. Анализ опубликованных работ (табл. 3) показывает, что большая их часть выполнена с помощью  $CO_2$ -лазеров импульсного и непрерывного действия. Отсутствие промышленно выпускаемых ИК-лазеров, работающих в других диапазонах частот, ограничивает круг объектов для экспериментальных фотохимических исследований. Это ограничение связано не только с отсутствием у многих молекул линий поглощения в диапазоне работы  $CO_2$ -лазеров, но и с малой величиной его кванта излучения, что затрудняет конкуренцию радиационного и теплового процессов генерации колебательно-возбужденных молекул. Другой фактор, сужающий круг объектов для экспериментальных исследований,— трудности плавной перестройки частоты ИК-

ТАБЛИЦА 3

**Характеристики ИК-лазеров, применявшихся в фотохимических исследованиях (не включены работы по исследованию релаксации)**

Тип лазера	Диапазон генерации, $\text{см}^{-1}$	Энергия кванта, ккал/моль	Мощность, вт	Энергия импульса, дж	Длительность импульса, сек	Число опубликованных работ
$\text{CO}_2^*$	900—1100	2,6—3,1	до 650	—	—	70
$\text{CO}_2$	900—1100	2,6—3,1	—	до 10	$3 \cdot 10^{-8}—4 \cdot 10^{-6}$	66
$\text{CO}^*$	1500—2000	4,3—5,7	3,0	—	—	2
$\text{N}_2\text{O}^*$	900—970	2,6—2,8	0,09	—	—	1
$\text{HF}^*$	3500—3800	9,5—11,0	90	—	—	1
$\text{HCl}$	2500—2900	7,2—8,6	—	0,01	$10^{-6}—10^{-5}$	3
Неодим	9400	27,0	—	до 10	$10^{-3}$	1
Неодим+ВКР на $\text{H}_2$	1100—1200	3,2—3,5	—	0,5	$2 \cdot 10^{-8}$	1
Рубин+ВКР на $\text{N}_2$	2330	6,7	—	0,8—1,4	$3 \cdot 10^{-8}$	1
Параметрический генератор на $\text{LiNbO}_3$	2800—18 300	8,2—52,9	—	$10^{-5}$	$10^{-7}$	1

\* Непрерывный режим работы, в остальных случаях — импульсный.

лазеров. Однако все указанные трудности не являются непреодолимыми, так как в физических лабораториях уже существуют перестраиваемые лазеры, перекрывающие практически весь ИК-диапазон (по крайней мере, в импульсном варианте). Можно надеяться, что применение этой новой лазерной техники будет способствовать успешному развитию инфракрасной фотохимии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. T. Hall, G. C. Pimental, J. Chem. Phys., 38, 1889 (1963).
2. A. F. Haught, Ann. Rev. Phys. Chem., 19, 344 (1968).
3. M. F. Goodman, H. H. Seliger, J. M. Minkowski, Photochem. Photobiol., 12, 355 (1970).
4. C. B. Moore, Ann. Rev. Phys. Chem., 22, 387 (1971).
5. K. Kompa, Z. Naturforsch., 27B, 89 (1972).
6. Ю. П. Ямпольский, Успехи химии, 41, 1111 (1972).
7. В. Л. Тальрозе, П. П. Барашев, ЖВХО им. Менделеева, 18, 15 (1973).
8. V. S. Letokhov, Science, 180, 451 (1973).
9. V. S. Letokhov, A. A. Makarov, J. Photochem., 3, 249 (1974).
10. N. V. Karlov, Appl. Optics, 13, 301 (1974).
11. J. T. Knudtson, F. M. Eiring, Ann. Rev. Phys. Chem., 25, 255 (1974).
12. F. Klein, F. M. Lussier, J. I. Steinfield, Spect. Letters, 8 (5), 247 (1974).
13. A. M. Ronn, Там же, 8 (5), 303 (1975).
14. V. S. Letokhov, Wissenschaft. und Fortschr., 25, 450 (1975).
15. M. J. Berry, Ann. Rev. Phys. Chem., 26, 259 (1975).
16. А. К. Петров, В. П. Чеботаев, в сб. Химия плазмы, ред. Б. М. Смирнов. Атомиздат, М., 1975, вып. 2, стр. 267.
17. R. W. F. Gross, Opt. Eng., 13, 506 (1974).
18. C. Murray, Chem. Eng. News, 53, 17 (1975).
19. В. С. Летохов, С. Б. Мур, Квантовая электроника, 3, 248, 485 (1976).
20. Н. В. Карлов, А. М. Прохоров, Успехи физ. наук, 118, 583 (1976).
21. Н. Г. Басов, Э. М. Беленов, В. А. Исаков, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, В. И. Романенко, Там же, 121, 427 (1977).
22. Н. Г. Басов, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, А. В. Панкратов, Природа, 5, 18 (1973).
23. В. С. Летохов, Там же, 8, 13 (1974).
24. A. L. Robinson, Science, 193, 1230 (1976).
25. X. De Hemptinne, Rev. Quest. sci., 147, 315 (1976).
26. П. П. Барашев, В. Л. Тальрозе, Химия высоких энергий, 5, 30 (1971).
27. Р. В. Амбарцумян, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, А. Г. Платов, А. А. Пурецкий, О. А. Туманов, Ж. эксперим. теор. физики, 64, 771 (1973).
28. Ю. Н. Молин, В. Н. Панфилов, Кинетика и катализ, 17, 1367 (1976).
29. Н. Д. Артамонова, В. Т. Платоненко, Р. В. Хохлов, Ж. эксперим. теор. физики, 58, 2195 (1970).

30. А. Н. Ораевский, В. А. Савва, Краткие сообщения по физике, ФИАН, 7, 50 (1970).
31. Ю. Я. Ефимов, Ю. И. Наберухин, Кинетика и катализ, 15, 275 (1974).
32. C. Borde', A. Henry, L. Henry, Compt. rend., 262B, 1389 (1966).
33. C. Borde', A. Henry, L. Henry, Там же, 263B, 619 (1967).
34. C. Cohen, C. Borde', L. Henry, Там же, 265B, 267 (1967).
35. H. Brunet, F. Voignier, Там же, 266C, 1206 (1968).
36. E. Quel, X. DeHemptinne, Ann. de la Soc. Sci. Bruxelle, 83, 262 (1969).
37. E. Quel, X. DeHemptinne, Там же, 84, 128 (1970).
38. X. DeHemptinne, Там же, 87, 101 (1976).
39. J. Tardiende Malaisse, F. Lempereur, C. Marcal Chem. Phys. Letter, 42, 472 (1976).
40. В. В. Лосев, В. Ф. Папуловский, В. П. Тычинский, Т. А. Федина, Химия высоких энергий, 3, 331 (1969).
41. В. А. Дудкин, В. В. Панин, В. Б. Рухин, Там же, 10, 498 (1976).
42. A. Voge, R. M. Loewenstein, D. Adamar, J. Am. Chem. Soc., 94, 1091 (1972).
43. Ю. Н. Самсонов, Канд. дис., ИХКиГ СО АН СССР, Новосибирск, 1977.
44. F. Lempereur, C. Marcal, M. J. Tardieu, Compt. rend., C279, 433 (1974).
45. M. J. Tardieu, F. Lempereur, C. Marcal, R. J. Ben-Aim, Chem. Phys. Letters, 42, 46 (1976).
46. Ю. Н. Самсонов, А. К. Петров, А. В. Бакланов, В. В. Вижин, Сообщения по кинетике и катализу, 5, 197 (1976).
47. Ю. Н. Самсонов, А. В. Бакланов, А. К. Петров, Там же, 5, 435 (1976).
48. Ю. Н. Самсонов, А. К. Петров, А. В. Бакланов, Там же, 6, 385 (1977).
49. Н. В. Карлов, Г. П. Кузьмин, А. Н. Михеев, В. Н. Панфилов, А. К. Петров, В. Н. Сидельников, Краткие сообщения по физике. ФИАН, 5, 35 (1973).
50. В. Н. Сидельников, Н. Н. Рубцова, Ю. Н. Самсонов, Ю. Н. Молин, А. К. Петров, Изв. СО АН СССР, сер. хим., 5, 33 (1976).
51. W. M. Shaub, S. H. Bauer, Int. J. Chem. Kinet., 7, 509 (1975).
52. P. J. Moses, Diss. Abstr. Int., B35, 686 (1974).
53. Г. Соловьева, Л. М. Корсунская, Л. Б. Лидер, В. С. Либов, Оптика и спектроскопия, 40, 505 (1976).
54. R. T. Bailey, F. R. Cruickshank, J. Phys. Chem., 80, 1596 (1976).
55. А. В. Елецкий, В. Д. Клинов, В. А. Легасов, Химия высоких энергий, 10, 126 (1976).
56. В. Д. Клинов, В. А. Кузьменко, В. А. Легасов, Ж. неорган. химии, 21, 2100 (1976).
57. Н. Г. Басов, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, А. В. Панкратов, ДАН СССР, 198, 1043 (1971).
58. Н. Г. Басов, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, А. В. Панкратов, А. Н. Скачков, Письма в ЖЭТФ, 14, 251 (1971).
59. Н. Г. Басов, Э. М. Беленов, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, А. В. Панкратов, Ж. эксперим. теор. физики, 64, 485 (1973).
60. Н. Г. Басов, В. Т. Галочкин, С. И. Заворотный, В. Н. Косинов, А. А. Овчинников, А. Н. Ораевский, А. В. Панкратов, А. Н. Скачков, Г. В. Шмерлинг, Письма в ЖЭТФ, 21, 70 (1975).
61. В. В. Горлевский, А. Н. Ораевский, А. В. Панкратов, А. Н. Скачков, В. М. Шебаршин, Химия высоких энергий, 10, 443 (1976).
62. Н. Г. Басов, А. Н. Ораевский, А. В. Панкратов, Квант. электроника, 3, 814 (1976).
63. А. Н. Ораевский, А. В. Панкратов, А. Н. Скачков, Г. В. Шмерлинг, Там же, 2, 1725 (1975).
64. А. В. Панкратов, А. Н. Скачков, Ж. неорг. химии, 21, 3187 (1976).
65. J. L. Lyman, R. J. Jensen, Chem. Phys. Letters, 13, 421 (1972).
66. А. Н. Ораевский, А. В. Панкратов, А. Н. Скачков, В. М. Шебаршин, Химия высоких энергий, 11, 152 (1976).
67. А. К. Петров, А. Н. Михеев, В. Н. Сидельников, Ю. Н. Молин, ДАН СССР, 212, 915 (1973).
68. H. R. Bachmann, N. Noth, R. Rink, K. L. Kompa, Chem. Phys. Letters, 29, 627 (1974).
69. H. R. Bachmann, N. Noth, R. Rink, K. L. Kompa, Там же, 33, 261 (1975).
70. R. N. Zitter, R. A. Lau, K. S. Coils, Am. Chem. Soc., 97, 2578 (1975).
71. R. N. Zitter, D. F. Koster, Там же, 98, 1613 (1976).
72. E. Grünwald, K. J. Olszyna, Laser Focus, 12, 41 (1976).
73. Ю. А. Адамова, А. А. Бухаров, А. В. Панкратов, А. Н. Скачков, Ж. неорг. химии, 21, 937 (1976).
74. H. R. Bachmann, F. Bachmann, K. L. Kompa, N. Noth, R. Rink, Chem. Ber., 109, 3331 (1976).
75. H. R. Bachmann, R. Rink, K. L. Kompa, Chem. Phys. Letters, 45, 169 (1977).
76. F. Bachmann, N. Noth, R. Rink, W. Fuss, K. L. Kompa, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 81, 313 (1977).
77. Ю. П. Ямпольский, Ю. В. Максимов, Н. П. Новиков, К. П. Лавровский, Химия высоких энергий, 4, 283 (1970).
78. J. C. Bellows, F. K. Fong, J. Chem. Phys., 63, 3035 (1975).
79. В. И. Грицан, Л. Н. Красноперов, В. Н. Панфилов, ДАН СССР, 212, 1368 (1973).

80. E. R. Lory, S. H. Bauer, T. J. Manuccia, *J. Phys. Chem.*, **79**, 545 (1975).
81. K. R. Chien, S. H. Bauer, Там же, **80**, 1405 (1976).
82. T. Odiorne, P. R. Brooks, J. V. V. Kasper, *J. Chem. Phys.*, **55**, 1980 (1971).
83. J. G. Pruitt, F. R. Grabiner, P. R. Brooks, Там же, **63**, 1173 (1975).
84. D. Arnoldi, J. Wolfrum, *Chem. Phys. Letters*, **24**, 234 (1974).
85. Z. Kurny, B. Katz, A. Szoke, Там же, **35**, 100 (1975).
86. R. J. Gordon, M. C. Lin, Там же, **22**, 262 (1973).
87. W. Braun, M. J. Kurylo, A. Kaldor, P. Wayne, *J. Chem. Phys.*, **61**, 461 (1974).
88. A. Kaldor, W. Braun, M. J. Kurylo, Там же, **61**, 2496 (1974).
89. M. J. Kurylo, W. Braun, A. Kaldor, *Chem. Phys. Letters*, **27**, 249 (1974).
90. M. J. Kurylo, W. Braun, A. Kaldor, S. M. Freund, *J. Photochem.*, **3**, 71 (1974).
91. M. J. Kurylo, W. Braun, Chie Nguyen Xuan, *J. Chem. Phys.*, **62**, 2065 (1975).
92. S. M. Freund, J. C. Stephenson, *Chem. Phys. Letters*, **41**, 157 (1976).
93. R. J. Gordon, M. C. Lin, *J. Chem. Phys.*, **64**, 1058 (1976).
94. J. C. Stephenson, S. M. Freund, Там же, **65**, 4303 (1976).
95. R. G. Manning, W. Braun, M. J. Kurylo, Там же, **65**, 2609 (1976).
96. Е. Н. Чесноков, В. П. Струнин, Н. К. Сердюк, В. Н. Панфилов, Сообщения по кинетике и катализу, **3**, 131 (1975).
97. T. J. Manuccia, M. D. Clark, E. R. Lory, *Opt. Commun.*, **18**, 219 (1976).
98. В. П. Струнин, Н. К. Сердюк, Е. Н. Чесноков, В. Н. Панфилов, Сообщения по кинетике и катализу, **5**, 37 (1976).
99. В. П. Струнин, Н. Е. Сердюк, В. Н. Панфилов, ДАН СССР, **234**, 1395 (1977).
100. L. N. Krasnopyorov, V. N. Panfilov, *Chem. Phys.*, **25**, 375 (1971).
101. Л. Н. Краснопоров, В. Н. Панфилов, В сб. Кинетика химических реакций, Черноголовка, 1977, стр. 91.
102. Т. Каррингтон, Д. Гаврин, В сб. Возбужденные частицы в химической кинетике, «Мир», М., 1973, стр. 123.
103. J. C. Polanyi, *Accounts Chem. Res.*, **5**, 161 (1972).
104. J. H. Birely, J. L. Lyman, *J. Photochem.*, **4**, 269 (1975).
105. Ю. М. Гершензон, Е. Е. Никитин, Б. В. Розенштейн, С. Я. Уманский, в сб. Химия плазмы, ред. Б. М. Смирнов, Атомиздат, М., в печати.
106. S. Mayer, M. Kwok, R. Gross, D. Spencer, *Appl. Phys. Letters*, **17**, 516 (1970).
107. В. Вижин, А. Н. Михеев, А. К. Петров, Ю. Н. Молин, Сообщения по кинетике и катализу, **3**, 79 (1975).
108. C. Willis, R. A. Back, R. Gorkum, R. D. McAlpine, F. K. McClusky, *Chem. Phys. Letters*, **38**, 336 (1976).
109. D. Arnoldi, K. Kaufmann, J. Wolfrum, *Phys. Rev. Letters*, **34**, 1597 (1975).
110. S. R. Leone, R. G. Macdonald, C. B. Moore, *J. Chem. Phys.*, **63**, 4735 (1975).
111. N. R. Isenor, M. C. Richardson, *Appl. Phys. Letters*, **18**, 224 (1971).
112. N. R. Isenor, M. C. Richardson, *Opt. Commun.*, **3**, 360 (1971).
113. В. С. Летохов, Е. А. Рябов, О. А. Туманов, Ж. экспр. теор. физ., **63**, 2025 (1972).
114. V. N. Bagratashvili, I. N. Knyazev, V. S. Letokhov, V. V. Lobko, *Opt. Commun.*, **14**, 426 (1975).
115. S. R. Rockwood, *Chem. Phys.*, **10**, 453 (1975).
116. R. V. Ambartsumian, N. V. Chekalina, V. S. Letokhov, E. A. Ryabov, *Chem. Phys. Letters*, **36**, 301 (1975).
117. N. R. Isenor, V. Merchant, R. S. Hallsworth, M. C. Richardson, *Canad. J. Phys.*, **51**, 1281 (1973).
118. Р. В. Амбарцумян, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, Н. В. Чекалин, Письма в ЖЭТФ, **20**, 597 (1974).
119. Р. В. Амбарцумян, В. С. Должиков, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, Н. В. Чекалин, Ж. эксперим. теор. физики, **69**, 72 (1975).
120. В. М. Акулин, С. С. Алимпиев, Н. В. Карлов, Н. А. Карпов, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, Л. А. Шелепин, Письма в ЖЭТФ, **22**, 100 (1975).
121. В. Т. Галочкин, С. И. Заворотный, В. Н. Косинов, А. А. Овчинников, А. Н. Ораевский, Там же, **22**, 153 (1975).
122. Н. В. Карлов, Н. А. Карпов, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, Л. А. Шелепин, ДАН СССР, **226**, 305 (1976).
123. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, Письма в ЖЭТФ, **21**, 375 (1975).
124. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, Ж. эксперим. теор. физики, **69**, 1956 (1975).
125. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, Н. В. Чекалин, Е. А. Рябов, Квантовая электроника, **2**, 2197 (1975).
126. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, Письма в ЖЭТФ, **22**, 96 (1975).
127. R. V. Ambartsumian, Yu. A. Gorokhov, V. S. Letokhov, G. N. Makarov, A. A. Puretzky, *Phys. Letters*, **56**, A183 (1976).

128. S. M. Freund, J. J. Ritter, *Chem. Phys. Letters*, **32**, 255 (1975).
129. J. L. Lyman, R. J. Jensen, J. Rink, C. P. Robinson, S. D. Rockwood, *Appl. Phys. Letters*, **27**, 87 (1975).
130. G. Hancock, J. D. Campbell, K. H. Welge, *Opt. Commun.*, **16**, 177 (1976).
131. J. Dupre', P. Pinson, J. Dupre'-Maquaire, S. Meyer, *Compt. rend.*, **B282**, 357 (1976).
132. А. К. Петров, Ю. Н. Самсонов, А. В. Бакланов, В. В. Вижин, А. М. Оришиц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 2148.
133. G. Koren, U. R. Oppenheim, D. Tall, M. Okon, *Appl. Phys. Letters*, **29**, 40 (1976).
134. В. В. Вижин, В. Н. Лисицын, А. К. Петров, А. Р. Сорокин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 485.
135. Н. В. Карлов, Н. А. Карпов, Ю. Н. Петров, *Квантовая электроника*, **2**, 1563 (1975).
136. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурецкий, *Письма в ЖЭТФ*, **22**, 374 (1975).
137. В. М. Акулин, С. С. Алимпиев, Н. В. Карлов, Л. А. Шелепин, *Ж. эксперим. теор. физики*, **69**, 836 (1975).
138. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурецкий, *Письма в ЖЭТФ*, **23**, 26 (1976).
139. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурецкий, Н. П. Фурзиков, *Там же*, **23**, 217 (1976).
140. R. V. Ambartsumian, Yu. A. Gorokhov, V. S. Letokhov, G. N. Makarov, A. A. Puretzky, N. P. Furzikov, *Opt. Commun.*, **18**, 517 (1976).
141. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурецкий, *Ж. эксперим. теор. физики*, **71**, 440 (1976).
142. B. J. Feldman, C. J. Elliott, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **21**, 173 (1976).
143. J. D. Campbell, G. Hancock, J. B. Halpern, K. H. Welge, *Opt. Commun.*, **17**, 38 (1976).
144. В. М. Акулин, С. С. Алимпиев, Н. В. Карлов, Б. Г. Сартаков, Л. А. Шелепин, *Ж. эксперим. теор. физики*, **71**, 454 (1976).
145. V. N. Bagratashvili, I. N. Knyazev, V. S. Letokhov, V. V. Lobko, *Opt. Commun.*, **18**, 525 (1976).
146. Н. Г. Басов, В. Т. Галочкин, А. Н. Ораевский, Н. Ф. Стародубцев, *Письма в ЖЭТФ*, **23**, 569 (1976).
147. C. D. Cantrell, H. W. Galbraith, *Opt. Commun.*, **18**, 513 (1976).
148. C. D. Cantrell, F. A. Hopf, G. W. Rhodes, M. O. Scully, *Appl. Optics*, **15**, 1651 (1976).
149. D. R. Keefer, J. E. Allen, W. B. Person, *Chem. Phys. Letters*, **43**, 394 (1976).
150. V. E. Merchant, N. R. Isenor, *IEEE J. Quant. Electr.*, **12**, 603 (1976).
151. D. M. Larsen, N. Bloembergen, *Opt. Commun.*, **17**, 254 (1976).
152. D. P. Hodgkinson, I. S. Briggs, *Chem. Phys. Letters*, **43**, 451 (1976).
153. В. Т. Платоненко, *Письма в ЖЭТФ*, **25**, 52 (1977).
154. В. М. Акулин, С. С. Алимпиев, Н. В. Карлов, Б. Г. Сартаков, *Ж. эксперим. теор. физики*, **72**, 88 (1977).
155. J. Stone, M. F. Goodman, D. A. Dows, *Chem. Phys. Letters*, **44**, 411 (1976).
156. J. D. Campbell, G. Hancock, J. B. Halpern, K. H. Welge, *Там же*, **44**, 404 (1976).
157. M. F. Goodman, J. Stone, D. A. Dows, *J. Chem. Phys.*, **65**, 5052 (1978).
158. J. M. Preses, R. E. Weston, G. W. Flynn, *Chem. Phys. Letters*, **46**, 69 (1977).
159. P. Kolodner, C. Winsterfeld, E. Yablonovitch, *Opt. Commun.*, **20**, 119 (1977).
160. Н. Г. Басов, В. Т. Галочкин, В. Г. Картышов, А. Г. Ляпин, И. М. Мазурин, А. Н. Ораевский, Н. Ф. Стародубцев, *Ж. эксперим. теор. физики*, **72**, 918 (1977).
161. M. C. Cowher, X. W. Billman, *Opt. Commun.*, **20**, 123 (1977).
162. J. Dupre', P. Pinson, J. Dupre'-Maquaire, C. Meyer, P. Berchowitz, *Compt. rend.*, **C283**, 311 (1976).
163. V. S. Letokhov, A. A. Makarov, *Opt. Commun.*, **17**, 250 (1976).
164. С. С. Алимпиев, В. Н. Баграташвили, Н. В. Карлов, В. С. Летохов, В. В. Лобко, А. А. Макаров, Б. Г. Сартаков, Э. М. Хохлов, *Письма в ЖЭТФ*, **25**, 582 (1977).
165. M. J. Caggia, P. A. Schulz, Y. T. Lee, V. R. Shen, *Phys. Rev. Letters*, **38**, 17 (1977).
166. D. M. Larsen, *Opt. Commun.*, **19**, 404 (1976).
167. K. C. Kin, J. M. McAfee, *Chem. Phys. Letters*, **45**, 235 (1977).
168. Э. В. Шуряк, *Ж. эксперим. теор. физики*, **71**, 2039 (1976).
169. Г. Н. Макаров, Канд. дис., Ин-т спектроскопии АН СССР, М., 1977.
170. В. В. Вижин, Ю. Н. Молин, А. К. Петров, В. Н. Лисицын, А. Р. Сорокин, *Сообщения по кинетике и катализу*, **7**, 303 (1977).
171. В. В. Вижин, А. К. Петров, С. И. Туров, А. В. Бакланов, *Там же*, в печати.
172. W. Braun, W. Tsang, *Chem. Phys. Letters*, **44**, 354 (1976).
173. A. M. Ronn, *Laser Focus*, **12**, 53 (1976).
174. B. L. Earl, A. M. Ronn, *Chem. Phys. Letters*, **41**, 29 (1976).
175. R. V. Ambartsumian, N. V. Chekalina, V. S. Dolzhikov, V. S. Letokhov, V. N. Lokman, *J. Photochem.*, **6**, 55 (1976).
176. I. Glatt, A. Yoge, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7087 (1976).
177. B. J. Orr, M. Keentok, *Chem. Phys. Letters*, **41**, 68 (1976).
178. W. E. Farneth, G. Flynn, R. Slater, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7877 (1976).

179. S. R. Rockwood, J. M. Hudson, *Chem. Phys. Letters*, **34**, 542 (1975).
180. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горюхов, С. Л. Григорович, В. С. Летохов, Ю. А. Малинин, А. А. Пурецкий, Э. П. Филиппов, Н. П. Фурзиков, *Квантовая электроника*, **4**, 171 (1977).
181. S. Kimmel, A. M. Ronn, S. Speiser, *Chem. Phys. Letters*, **28**, 109 (1974).
182. Н. Г. Басов, Э. М. Беленов, В. А. Исаков, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, В. И. Романенко, Н. Б. Ферапонтов, *Квантовая электроника*, **2**, 938 (1975).
183. Н. Г. Басов, Э. М. Беленов, Л. К. Гаврилина, В. А. Исаков, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, В. И. Романенко, Н. Б. Ферапонтов, *Письма в ЖЭТФ*, **19**, 336 (1974).
184. M. D. Clark, T. Y. Manuccia, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **21**, 173 (1976).
185. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горюхов, А. З. Грасюк, И. Г. Зубарев, А. В. Котов, А. А. Пурецкий, *Квантовая электроника*, **3**, 2059 (1976).
186. Е. Е. Никитин, Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах, «Химия», М., 1970.
187. А. Каллир, Дж. Ламберт, в сб. *Возбужденные частицы в химической кинетике*, «Мир», М., 1973, стр. 214.
188. G. W. Flynn, in *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*, ed. C. B. Moore, v. 1, Acad. Press, N. Y.—San Francisco—London, 1974, p. 163.
189. Е. А. Андреев, Е. Е. Никитин, в сб. *Химия плазмы*, ред. Б. М. Смирнов, Атомиздат, М., 1976, стр. 28.
190. J. I. Steinfield, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **81**, 221 (1977).
191. L. O. Hocker, M. A. Covacs, C. K. Rhodes, G. W. Flynn, A. Javan, *Phys. Rev. Letters*, **17**, 189 (1966).
192. J. I. Steinfield, I. Burak, D. G. Sutton, A. V. Novak, *J. Chem. Phys.*, **52**, 542 (1970).
193. P. L. Houston, A. V. Novak, J. I. Steinfield, Там же, **58**, 3373 (1973).
194. J. M. Preses, G. W. Flynn, Там же, **66**, 3112 (1977).
195. Е. Н. Чесноков, В. Н. Панфилов, *Ж. эксперим. теор. физики*, **72**, 1694 (1977).
196. Е. Н. Чесноков, В. Н. Панфилов, Там же, **73**, 2122 (1973).
197. R. D. Bates Jr., J. T. Knudtson, G. W. Flynn, A. M. Ronn, *Chem. Phys. Letters*, **8**, 103 (1971).
198. J. T. Knudtson, G. W. Flynn, *J. Chem. Phys.*, **58**, 1467 (1973).
199. Hao-Lin Chen, C. B. Moore, Там же, **54**, 4072 (1971).
200. S. R. Leone, C. B. Moore, *Chem. Phys. Letters*, **19**, 340 (1973).
201. Z. Kurny, B. Katz, Там же, **38**, 382 (1976).
202. R. G. Macdonald, C. B. Moore, I. W. M. Smith, F. J. Wodarczyk, *J. Chem. Phys.*, **62**, 2934 (1975).
203. R. D. H. Brown, G. P. Glass, I. W. H. Smith, *Chem. Phys. Letters*, **32**, 517 (1975).
204. J. F. Bott, R. F. Heidner III, *J. Chem. Phys.*, **64**, 1544 (1975).
205. D. I. Rosen, T. A. Cool, Там же, **62**, 466 (1975).
206. G. A. West, R. E. Weston, G. W. Flynn, *Chem. Phys. Letters*, **42**, 488 (1976).
207. E. Weitz, G. W. Flynn, *J. Chem. Phys.*, **58**, 2679 (1973).
208. E. Weitz, G. W. Flynn, Там же, **58**, 2781 (1973).
209. G. T. Fujimoto, E. Weitz, Там же, **65**, 3795 (1976).
210. D. C. Frankel, Там же, **65**, 1696 (1976).
211. I. W. M. Smith, *Accounts Chem. Res.*, **9**, 161 (1976).
212. Б. Ф. Гордиец, Ш. С. Мамедов, Л. А. Шелепин, в сб. *Квантовая химия*, «Штиинца», Кишинев, 1975.
213. D. C. Emmony, B. M. Geerken, *Infrared Physics*, **16**, 87 (1976).
214. E. A. Gustorf Koerner, O. Jaenische, O. Wolfeis, *Angew. Chem.*, **87**, 300 (1975).
215. А. А. Эйдус, Э. А. Силины, В. П. Тизика, *Ж. прикл. спектр.*, **23**, 795 (1975).
216. Е. К. Карлова, Н. В. Карлов, Г. Н. Кузьмин, Б. Н. Ласкорин, А. М. Прохоров, Н. П. Ступин, Л. Б. Шурмель, *Письма в ЖЭТФ*, **22**, 459 (1975).
217. Н. В. Карлов, Н. П. Ступин, Л. А. Шелепин, *Письма в ЖЭТФ*, **2**, 828 (1976).
218. H. Dubost, R. Charneau, *Chem. Phys.*, **12**, 407 (1976).
219. A. M. McNeish, M. Poliakoff, K. P. Smith, J. I. Turner, *Chem. Comm.* **21**, 859 (1976).
220. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горюхов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурецкий, Н. П. Фурзиков, *Письма в ЖЭТФ*, **24**, 287 (1976).
221. Н. В. Карлов, Р. П. Петров, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, Там же, **24**, 289 (1976).
222. H. E. Bass, J. R. Fanchi, *J. Chem. Phys.*, **64**, 4417 (1976).
223. А. В. Хмелев, В. В. Апполонов, В. Д. Борман, Б. И. Николаев, А. А. Сазыкин, В. И. Троян, К. Н. Фирсов, Б. А. Фролов, *Квантовая электроника*, **4**, 2271 (1977).
224. К. С. Гогелашвили, Н. В. Карлов, А. Н. Орлов, Р. П. Петров, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, *Письма в ЖЭТФ*, **21**, 640 (1975).
225. К. С. Гогелашвили, Н. В. Карлов, А. И. Овченков, А. Н. Орлов, Р. П. Петров, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, *Ж. эксперим. теор. физики*, **70**, 531 (1976).
226. К. С. Гогелашвили, Н. В. Карлов, Н. А. Карпов, Н. И. Мдинарадзе, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, *Письма в ЖЭТФ*, **2**, 721 (1976).