

УДК 541.127

**НОВЫЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
В ГАЗОФАЗНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ*****Саркисов О. М., Ческис С. Г.***

Проанализированы возможности использования достижений лазерной техники для решения задач газофазной химической кинетики. Изложены основные принципы некоторых лазерных методов регистрации и создания активных химических частиц. Рассмотрены примеры использования лазеров для изучения реакций радикалов, возбужденных частиц, диагностики сложных химических процессов, проведения селективных лазерохимических реакций.

Библиография — 110 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	396
II. Методы лазерной спектроскопии	398
III. Применение лазеров в газофазной химической кинетике	404

I. ВВЕДЕНИЕ

На разных этапах развития газофазной химической кинетики преимущественное внимание уделяется различным вопросам. Это зависит от состояния теории, запросов практики и имеющихся методов исследования. В последние годы в физико-химических методах исследования произошел качественный скачок. Создание лазеров, в особенности перестраиваемых, позволило разработать эффективные методы как для исследования химического взаимодействия, так и для воздействия на него. Эти методические возможности не только подняли на качественно более высокую ступень исследование в традиционных направлениях, но и определили новые перспективные задачи в газофазной кинетике.

С самого начала возникновения газофазной химической кинетики в ней существовало два основных направления: исследование общих закономерностей протекания сложных химических реакций и изучение элементарных стадий. Исследование сложных химических реакций показало, что большинство из них является совокупностью элементарных стадий, в которых участвуют чрезвычайно реакционноспособные промежуточные частицы — радикалы. Были установлены общие кинетические закономерности радикальных, цепных и цепных разветвленных реакций. Эти общие закономерности были показаны на примере реакций окисления, галогенирования и крекинга. Фундаментальным вкладом в развитие этого направления является создание Н. Н. Семеновым общей теории цепных реакций [1, 2].

Кроме активных частиц, на характер протекания химической реакции существенно влияет и энергия, которая выделяется в экзотермических элементарных стадиях. Учет выделяющейся энергии привел к установлению закономерностей неизотермического протекания реакции. Была создана теория теплового самовоспламенения [2, 3]. Однако в этих теориях принималось, что энергия выделяется в форме тепла, и ее можно характеризовать единой для всех степеней свободы температурой.

Анализ совокупности установленных закономерностей показал, что исследование сложных химических реакций не может ограничиться кинетическими измерениями концентраций стабильных частиц, а должно включать регистрацию ведущих цепь радикалов и количественное изу-

чение элементарных реакций. Необходимость в количественных данных по элементарным реакциям все время увеличивается. Это связано с возрастающими запросами практики, которая требует все более надежной количественной информации о механизмах химических процессов.

В настоящее время для расчета констант скорости элементарных реакций, протекающих в условиях максвелл-больцмановского распределения частиц по энергиям, имеются сравнительно простые и общие теоретические подходы. Это метод переходного состояния в случае прямых бимолекулярных реакций и существенно использующая представления этого метода статистическая теория мономолекулярных (теория РРКМ) и бимолекулярных реакций. Указанные теории дают явные выражения для констант скорости реакций через параметры поверхностей потенциальной энергии [4—6]. Однако эти параметры известны с крайне недостаточной точностью, и поэтому экспериментальное определение констант скорости элементарных реакций остается актуальной задачей газовой химической кинетики.

Дальнейшее развитие теории газовой химической кинетики связано с тем, что различные формы энергии молекул (поступательная, вращательная, колебательная и энергия электронного возбуждения) не эквивалентны с точки зрения преодоления активационного барьера. Многочисленные исследования показали, что нарушение максвелл-больцмановского распределения энергии по различным степеням свободы реагирующих частиц может существенно влиять на характер протекания реакции. Одним из ярких примеров этого является открытие класса реакций с энергетическим разветвлением [7—9]. В этом классе реакций в элементарных стадиях продолжения цепи образуются колебательно-возбужденные продукты. Эти колебательно-возбужденные частицы различным образом участвуют в разветвлении цепи. Вероятно, многие сложные химические реакции сегодня нужно анализировать с учетом энергетической неравновесности. Нарушение максвелл-больцмановского распределения может создаваться не только химической реакцией, но и физическими методами воздействия, как, например, в плазменно-химических и фотохимических процессах. Создание химических лазеров [10, 11] показало, что химические реакции могут с успехом применяться для преобразования химической энергии в энергию когерентного оптического излучения.

Для кинетического анализа энергетически неравновесных процессов недостаточно простого учета реакций атомов и радикалов. Необходимо знание констант скорости микроскопических процессов, в которых реагенты и продукты участвуют в определенных квантовых состояниях. В этом смысле можно говорить, что газовая химическая кинетика вышла сейчас на квантовый уровень. Для расчета такого типа элементарных реакций требуется, как правило, детальный анализ динамики процесса, который не проводится при использовании метода переходного состояния и статистической теории [4—6].

В принципе, если квантовые эффекты несущественны (а это бывает довольно часто), решение соответствующей задачи при заданной потенциальной поверхности вполне доступно при современной вычислительной технике, даже если в процессе химической перестройки участвует десяток атомов. Однако, как указано выше, данные о потенциальных поверхностях практически отсутствуют. Поэтому развитие теоретических представлений требует экспериментальных данных о распределении энергии в продуктах реакции, о межмолекулярных процессах передачи различных форм энергии, о внутримолекулярных процессах передачи возбуждения, о реакциях частиц в определенных квантовых состояниях.

Достижения лазерной техники резко увеличили возможности фотохимии. В лазерной фотохимии широко обсуждается вопрос — возможно ли посредством организации определенного характера неравновесности осуществлять селективные химические превращения. Примером реализации селективных лазерных фотохимических процессов являются успехи в разделении изотопов под действием лазерного излучения [12].

Исследование более общих принципов селективной лазерной фотохимии ведется в настоящее время в трех направлениях.

1. Селективный разрыв молекулярных связей в определенных местах и не по статистическим законам. Для этого необходимо разработать методику возбуждения мощным и коротким импульсом излучения «локальных связей» столь эффективно, чтобы их разрыв происходил раньше, чем энергия, полученная молекулой в этом импульсе, успеет статистически перераспределиться.

2. Проведение эндотермических реакций при низких температурах посредством передачи реагирующим частицам именно той формы энергии, которая наиболее эффективна для преодоления активационного барьера.

3. В последнее время в литературе обсуждается новый тип элементарных процессов, который получил название «химические радиационные столкновения» [13]. Эти новые процессы заключаются в том, что в реакции одновременно участвуют реагирующие частицы и фотоны. Подчеркнем, что речь идет не о реакциях возбужденных светом реагентов, а о том, что мощное электромагнитное поле световой волны изменяет потенциальную поверхность системы, а следовательно, вероятность и канал реакции. Развитие исследований в этом направлении сдерживается необходимостью применения очень мощных источников монохроматического излучения.

Если в период становления газофазная химическая кинетика уделяла в основном внимание чисто научным вопросам, то сегодня фундаментальные исследования тесно переплетаются с запросами практики. Например, исследование химических процессов в атмосфере связано с такими практическими задачами, как сохранение озонового слоя и чистоты тропосферы (смог, кислые дожди и т. п.). Задача организации экономических, незагрязняющих окружающую среду процессов горения сегодня может решаться на основе детализации химического механизма горения с учетом неравновесных и гидродинамических факторов. Для оптимизации работы активных сред для различных газовых лазеров необходимо знание количественных характеристик элементарных процессов с участием возбужденных частиц. Поиск новых активных сред для химических лазеров тесно связан с исследованием распределения продуктов реакции по энергетическим состояниям.

Кроме того, организация таких энергетически неравновесных процессов, в которых энергия используется в наиболее эффективной для преодоления активационных барьеров форме, может явиться одним из перспективных путей создания новых процессов для химической технологии.

II. МЕТОДЫ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В этой главе мы рассмотрим методы образования и регистрации лабильных частиц (атомов, радикалов, возбужденных частиц). При этом среди существующих методов ограничимся рассмотрением только тех, которые основаны на достижениях лазерной техники.

1. Методы регистрации лабильных частиц

Лазерная спектроскопия уже широко применяется для аналитических целей (см. обзор [14]). Мы остановимся только на тех методах, которые уже используются в газофазной химической кинетике.

Метод лазерной абсорбционной спектроскопии (ЛАС). Абсорбционный метод успешно и чаще других используется в классической спектроскопии. Достаточно, например, напомнить о тех достижениях, которые были получены при использовании метода кинетической спектроскопии, совмещенной с методом импульсного фотолиза [15]. Одной из основных задач, которые ставятся перед абсорбционными методами, является повышение их чувствительности при высоком спектральном разрешении. Классические источники света, как правило, обладают

незначительной мощностью в узком спектральном диапазоне, что ограничивает чувствительность методов классической абсорбционной спектроскопии.

Использование лазера в качестве источника света в абсорбционном методе позволяет резко повысить как чувствительность метода, так и спектральное разрешение. Это связано с тем, что излучение лазеров имеет высокую монохроматичность, направленность и интенсивность. В настоящее время в этом методе используются лазеры как инфракрасного, так и видимого диапазона. Так, создан спектрометр на основе пере-страиваемых полупроводниковых лазеров, имеющий рабочую область спектра 4÷20,5 мкм и спектральное разрешение $\sim 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ [16]. Примерные параметры абсорбционного метода (как и других методов) приведены в табл. 1.

Метод лазерного магнитного резонанса (ЛМР). Физические основы метода ЛМР близки к основам метода ЭПР. Энергия кванта лазера выбирается близкой к энергетическому расстоянию (ΔE) между двумя уровнями тонкой структуры в случае атомов и двумя вращательными или колебательно-вращательными уровнями в случае радикалов. Резонанс между ΔE и энергией кванта света достигается с помощью внешнего магнитного поля. В качестве источников излучения используются газовые лазеры субмиллиметрового (лазеры на H_2O , лазеры с оптической накачкой) и инфракрасного (лазеры на CO_2 и CO) диапазонов.

Первый лазерный спектрометр магнитного резонанса (ЛСМР) в субмиллиметровом диапазоне был создан в США в 1970 г. [17], а первый ЛСМР ИК-диапазона на базе лазера на CO_2 был создан в 1975 г. в ИХФ АН СССР [18].

Высокая чувствительность методов магнитного резонанса обязана прежде всего применению магнитной модуляции и системы синхронного детектирования. Вторым моментом, повышающим чувствительность, является помещение реактора внутрь резонатора лазера. Теоретический анализ внутрирезонаторного поглощения в методе ЛМР был проведен в [19], а экспериментальная проверка теории — в работе [20]. Оказалось, что существует оптимальное значение частоты магнитной модуляции (которое близко к частоте собственных релаксационных колебаний лазера), при котором происходит значительное увеличение эффективной длины оптического пути. Близость этой оптимальной частоты к частоте модуляции серийных ЭПР-спектрометров позволила Гершензону с сотр. в [21] создать новый класс комбинированных ЭПР — ЛМР-спектрометров на базе серийных радиоспектрометров. В этом спектрометре газовый образец находится одновременно в резонаторе спектрометра ЭПР и в резонаторе CO_2 -лазера. Параметры метода ЛМР при использовании его в непрерывном режиме приведены в табл. 1.

Недавно появилась работа [22], в которой демонстрируется возможность использования метода ЛМР с разрешением $\sim 4 \text{ мкс}$. Относительно

ТАБЛИЦА 1

Сравнительная характеристика методов лазерной спектроскопии

Параметр	Методы				
	ЛАС	ВРЛС	ЛМР	ЛФ	ҚАРС
Временное разрешение, с	10^{-6}	10^{-6}	$10^{-2} - 10^{-3}$	$10^{-8} - 10^{-9}$	10^{-8}
Пространственное разрешение	1 мм	1 мм	1 мм	10^{-6} см^{-3}	$10^{-5} - 10^{-6} \text{ см}^{-3}$
Чувствительность, см^{-3}	$10^{12} - 10^{13}$	$10^8 - 10^{10}$	$10^8 - 10^{10}$	$10^6 - 10^{10}$	$10^{13} - 10^{14}$
Спектральное разрешение, см^{-1}	0,03	0,03	$10^{-2} - 10^{-4}$	10^{-3}	$10^{-2} - 10^{-3}$
Спектральный диапазон, мкм	0,2—10	0,4—1,2 и 2,7—3,0	4,0—2000	0,2—1,0	ИК-область

высокая чувствительность ($\sim 10^{11}$ радикалов SiH_3 на 1 см^3) достигалась в работе [22] за счет накопления сигнала.

Метод внутриврезонаторной лазерной спектроскопии (ВРЛС). Метод ВРЛС предложен советскими учеными в 1970 г. [23]. Метод основан на влиянии исследуемого вещества на параметры лазерного излучения. В методе ВРЛС исследуемое вещество, например газ с частицами, имеющими узкие линии поглощения в полосе генерации лазера, помещают внутрь резонатора лазера с широким контуром усиления. При этом параметры активной среды лазера подбираются так, чтобы усиление интенсивности света в ней компенсировало потери на зеркалах, но не компенсировало потери, связанные с исследуемым поглощением (эти потери отличаются своей частотной зависимостью). Потери на зеркалах являются более широкополосными по сравнению с узкими линиями поглощения исследуемого вещества.

Вопросы, связанные с анализом необходимых условий для получения высокой чувствительности, изложены в работе [24]. Отметим только, что в методе ВРЛС могут использоваться среды, в которых ширина однородного контура генерации много больше ширины линии поглощения в газах. Теоретически экспериментально показано, что интенсивность генерации на частоте линии поглощения будет описываться формулой:

$$I = I_0 \exp\left(-\sigma n \frac{l}{L} ct\right)$$

где n — концентрация исследуемого вещества; σ — сечение поглощения фотона; c — скорость света; l — длина кюветы; L — длина резонатора; t — время генерации; I_0 — интенсивность излучения в начале генерации, которая, как предполагается, не зависит от частоты. При этом интенсивность генерации на других частотах, не совпадающих с линиями поглощения, практически не зависит от времени.

Из приведенной формулы видно, что этот метод аналогичен абсорбционному методу; при этом длина оптического пути равна $(l/L)ct$. При времени генерации 10^{-3} с и $l/L=0,3$ длина оптического пути равна 10^5 м. Отметим, что столь большая длина оптического пути может быть реализована при малых геометрических размерах реакционного сосуда. В то же время яркость источника света остается большой и можно применять спектрографы с высоким спектральным разрешением.

В методе ВРЛС используются следующие активные среды: стекло, активированное неодимом, растворы органических красителей, щелочно-галогенидные кристаллы с центрами окраски.

Метод флуоресценции, индуцированной лазерным излучением (ФИЛИ). Метод ФИЛИ заключается в возбуждении лазером электронно-возбужденных состояний атомов и молекул и последующем наблюдении флуоресценции из этих состояний. При этом интенсивность флуоресценции в большинстве случаев оказывается пропорциональной населенности состояния, возбуждаемого светом, что дает возможность измерять концентрацию молекул в этом состоянии. В качестве источника возбуждения используются импульсные и непрерывные лазеры, наиболее часто — лазеры на красителях. Флуоресценция обычно наблюдается в направлении, перпендикулярном линии распространения лазерного излучения. Применимость метода ограничивается требованием достаточно высокого выхода флуоресценции. Последнее требование из-за наличия безызлучательной дезактивации электронно-возбужденных состояний ограничивает возможность метода при достаточно высоких давлениях. Однако в тех случаях, когда метод ФИЛИ применим, он является очень эффективным. Это связано с тем, что метод обладает высоким временным и пространственным разрешением и уникальной чувствительностью. Высокое пространственное разрешение позволяет проводить локальный анализ в очень малом объеме. Теоретически этот объем может составлять λ^3 , где λ — длина волны; практически легко достигается объем $\sim 10^3 \text{ мкм}^3$. Временное разрешение метода связано с длительностью импульса (до 10^{-12} с).

Наиболее высокой чувствительности удается достигнуть при использовании для возбуждения лазеров непрерывного действия; при этом часто удается реализовать условия насыщения, т. е. условия, при которых изучаемая частица одинаковое время находится в возбужденном и в основном состояниях. В этом случае даже единичный атом успевает за одну секунду испустить большое число фотонов, что обеспечивает возможность регистрации единичных атомов [25]. Однако использование непрерывных лазеров имеет такие недостатки, как относительно малый спектральный диапазон действия (400—900 нм) и невысокое временное разрешение. Поэтому для ряда задач целесообразно использование импульсных лазеров (особенно УФ-диапазона) в методе ФИЛИ.

Развитие нелинейной оптики позволило при использовании мощных импульсных лазеров и кристаллов удвоения частоты продвинуться далеко в коротковолновую область спектра. Сейчас довольно легко достигается область спектра 200 нм. Однако уже имеются работы, в которых получена генерация в намного более коротковолновой области спектра. Так, например, в работе [26] сообщается о получении перестраиваемого излучения в области 39 нм.

Метод активной спектроскопии комбинационного рассеяния (АСКР или КАРС). Этот метод основан на том, что в поле достаточно интенсивных световых лучей с частотами ω_1 и ω_2 , удовлетворяющих условию $\Omega = \omega_1 - \omega_2$ (Ω — частота молекулярных колебаний), происходит раскачка молекулярных колебаний частоты Ω . В результате этого луч света с частотой ω_1 начинает рассеиваться на возбужденных колебаниях с появлением излучения на антистоксовой частоте ($\omega_a = \omega_1 + \Omega = \omega_2 + 2\Omega$). Чувствительность метода зависит от интенсивности излучения на частоте ω_a . Для получения достаточно интенсивного излучения на частоте ω_a необходимо, чтобы были выполнены определенные соотношения между волновыми векторами световых лучей с частотами ω_1 и ω_2 . Наиболее часто это условие удовлетворяют, используя коллинеарно распространяющиеся лучи света с частотами ω_1 и ω_2 . Хотя такая конфигурация легко реализуема, она снижает пространственное разрешение метода. Существуют, однако, приемы, позволяющие получить в этом методе высокую чувствительность наряду с хорошим пространственным разрешением. Подробно метод КАРС изложен в монографии [27]. Наиболее часто в методе КАРС используют вторую гармонику лазера на ИАГ: Nd^{3+} (частота ω_1) и перестраиваемый лазер на растворах красителей (частота ω_2).

2. Сопоставление методов

Возможности применения методов лазерной спектроскопии к решению задач газофазной химической кинетики определяют следующие параметры: чувствительность, временное разрешение (характеризует быстроедействие метода), спектральное разрешение (позволяет регистрировать частицы в определенных квантовых состояниях), пространственное разрешение (показывает возможности локального анализа), спектральный диапазон действия метода (характеризует универсальность метода). Именно эти характеристики методов показывают для решения каких задач предпочтительнее тот или иной метод. В табл. 1 представлены параметры описанных выше методов. Подчеркнем, что приведенные в табл. 1 цифры — это не наилучшие, а типичные значения, которые достигались во многих работах. Чувствительность зависит не только от метода, но и от сечения поглощения фотона регистрируемой частицей. Поскольку для разных молекул значения сечений различны, в табл. 1 чувствительность методов представлена довольно широким интервалом значений.

Из табл. 1 видно, что абсорбционный метод, а также методы ВРЛС и ЛМР не позволяют проводить локальный анализ. Однако в тех случаях, когда реакционная среда имеет симметрию по какой-либо из осей, эти методы могут быть применены для анализа распределения концентрации частиц по пространству. Объемный локальный анализ можно

проводить только методами ФИЛИ и КАРС. Эти методы имеют и наиболее высокое временное разрешение. Метод ФИЛИ обладает самой высокой чувствительностью, хотя и не имеет большой универсальности, так как часто радиационный канал релаксации возбуждения является очень слабым. В то же время метод КАРС достаточно универсален. Использование в этом методе перестраиваемого лазера позволяет подобрать любую разность частот $\omega_1 - \omega_2$, поэтому метод КАРС может быть применен для регистрации любой частицы, в которой существует активный комбинационный переход. Недостатком метода КАРС является относительно слабая чувствительность.

Абсорбционный метод и метод ЛМР также довольно универсальны, поскольку охватывают ИК-диапазон, в котором лежат колебательные частоты многих частиц. Метод ЛМР может регистрировать только парамагнитные частицы, в то время как абсорбционный метод — любые частицы. Однако чувствительность метода ЛМР значительно выше. Объединение методов ЛМР и ЭПР в одном приборе увеличивает возможности метода ЛМР, так как измерение абсолютных концентраций методом ЛМР можно проводить с помощью метода ЭПР, для которого методика измерения абсолютных концентраций уже существует. Метод ЛМР, а также абсорбционный метод с использованием лазеров непрерывного действия обладают относительно низким временным разрешением. В последнее время появились импульсные варианты как метода ЛМР, так и абсорбционного метода, позволяющие получать временное разрешение $\sim 10^{-6}$ с [16, 22]. Одним из недостатков работы в ИК-области является резкое ухудшение чувствительности при работе с высокими давлениями из-за уширения линий поглощения. Метод ВРЛС позволяет работать с высокой чувствительностью при более высоких давлениях. Этот метод имеет и достаточно высокое временное разрешение. Метод ВРЛС позволяет регистрировать с высокой чувствительностью не только поглощение, но и усиление света при наличии в исследуемой среде инверсии населенности уровней энергии. Недостатком метода ВРЛС является ограничение спектрального диапазона действия со стороны УФ-области (до 350 нм).

Из сопоставления параметров описанных методов видно, что эти методы взаимно дополняют друг друга. Приведенные в табл. 1 параметры этих методов показывают, для какого типа задач целесообразно применять тот или иной метод. Так, метод КАРС следует наиболее широко применять для зондирования пламен. В процессах горения концентрации даже лабильных частиц, как правило, относительно высоки, и поэтому высокая чувствительность не требуется. Первостепенное значение для решения этих задач приобретают такие характеристики метода КАРС, как универсальность и возможность локального анализа. Для изучения реакции с участием радикалов наиболее применимы методы лазерной спектроскопии в ИК-диапазоне. Для регистрации радикалов целесообразно использование метода ЛМР. Особенно перспективен для изучения кинетики реакции двух радикалов метод ЛМР, совмещенный с ЭПР.

Для изучения процессов с участием очень короткоживущих частиц целесообразно применять такие импульсные методы, как ВРЛС и ФИЛИ, которые позволяют обеспечить необходимое временное разрешение. Метод ФИЛИ из-за его уникальной чувствительности целесообразно применять и для получения информации о первичном распределении энергии в элементарном химическом опыте.

Конкретные примеры применения этих методов будут изложены ниже.

3. Методы образования лабильных частиц

Для изучения различных процессов с участием лабильных частиц необходимо иметь методы их получения. Мы ограничимся рассмотрением только лазерных методов образования радикалов и возбужденных частиц. Наиболее распространенным методом получения радикалов

является метод импульсного фотолиза. Сочетание этого метода с классической кинетической спектроскопией позволило начать количественное изучение реакций с участием радикалов. Однако в классическом варианте метода обычно необходимо было использовать большую энергию вызывающего фотолиз импульса; при этом свет был немонахроматичным. В результате поглощения световая энергия частично расходовалась на диссоциацию молекулы, а частично выделялась на различных степенях свободы как самих молекул, так и их осколков. Наличие возбужденных частиц различного типа, а также неизотермические условия протекания реакции часто затрудняли количественные исследования.

Применение для регистрации радикалов более чувствительных методов лазерной спектроскопии позволяет резко понизить энергию вызывающего фотолиз излучения. Замена источника света на лазерный позволяет использовать для фотолиза монахроматическое излучение и, следовательно, получать радикалы (и другие частицы) с определенным запасом энергии. Другим достоинством использования лазеров для образования радикалов и возбужденных частиц является возможность создания необходимой концентрации лабильных частиц в локальном объеме и за очень короткие времена. Если регистрировать лабильные частицы в локальном объеме с очень малыми временами задержки между облучающим и зондирующим импульсами, то для создания регистрируемой концентрации лабильных частиц требуются еще более незначительные энергии импульса облучения.

Наиболее простым и довольно часто применяемым методом образования возбужденных частиц является метод прямого однофотонного оптического возбуждения. Наиболее часто этот метод применяется в ИК-области для селективного возбуждения низших колебательных состояний молекул [28—30]. При средних сечениях поглощения $\sigma = 10^{-18} - 10^{-20}$ см² и существующих мощностях лазеров довольно легко достичь условий насыщения, т. е. перевести половину возбуждаемых молекул из основного состояния в возбужденное. Аналогичный прием можно использовать и для возбуждения электронных состояний молекул в видимой и УФ-области. Возможности в этом случае (с точки зрения легкости получения больших концентраций возбужденных частиц) не очень сильно отличаются от условий в ИК-области.

Прямым однофотонным оптическим возбуждением можно получать и возбужденные частицы на высших колебательных уровнях. При этом можно использовать первоначальное возбуждение молекулы в электронно-возбужденное состояние квантом видимого или УФ-света и последующую внутреннюю конверсию молекулы из возбужденного электронного состояния в основное на высокие колебательные уровни [31]. Другим способом является прямое возбуждение квантом видимого света высоких обертонов колебательных переходов молекулы. Несмотря на то, что сечение такого процесса мало, высокая мощность лазерного источника позволяет в ряде случаев создать заметную концентрацию молекул в возбужденных до высоких колебательных уровней состояниях [32, 33].

Высокая мощность лазерного излучения позволяет использовать для создания возбужденных частиц различного вида многофотонные процессы. К таким процессам относятся, например, процессы комбинационного рассеяния, в частности вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР). В ряде случаев можно получить до 10^{16} фотонов со стоксовой частотой за один импульс лазера. Если учесть, что каждому фотону со стоксовой частотой соответствует одна возбужденная молекула, то легко понять, что методом ВКР можно получать значительные концентрации возбужденных частиц. При этом особенно удачным оказывается то обстоятельство, что при использовании КР удается возбуждать уровни молекул, соответствующие переходам, неактивным в ИК-спектре, и, таким образом, недоступные возбуждению методом прямого оптического возбуждения, например полносимметричные колебания (в частности, можно возбуждать гомоядерные двухатомные молекулы H_2 , N_2 и т. д.).

Часто для создания возбужденных частиц используют метод ВКР в

допороговом режиме, при малых давлениях исследуемой смеси. При этом на изучаемый объект направляют лазерное излучение двух частот в видимой области ω_1 и ω_2 , причем их разность соответствует частоте колебательного перехода исследуемой молекулы. В качестве излучения частоты ω_1 обычно используют мощное излучение какого-либо непрерывно действующего лазера (например, вторую гармонику излучения лазера на ИАГ: Nd^{3+}), а излучение частоты ω_2 получают с использованием ВКР в кювете высокого давления, заполненной тем же веществом, что и исследуемое. Перспективным является использование в качестве источника ω_2 перестраиваемого по частоте излучения лазера на красителе (метод ДКВ [34]). Широкое распространение получил метод многофотонного ИК-возбуждения молекул [35, 36].

До сих пор мы рассматривали методы приготовления частиц, возбужденных на определенные уровни внутренних степеней свободы. Однако в ряде случаев лазерными методами также удается получать молекулы с определенной величиной и направлением вектора скорости. Если для возбуждения молекулы, контур линии которой обусловлен доплеровским уширением, использовать лазер, спектральная ширина которого заметно меньше ширины линии поглощения, то возбуждению подвергнутся лишь молекулы, двигающиеся с определенной скоростью в направлении луча лазера. Если, например, частота лазера соответствует частоте центра линии поглощения, то возбуждаться будут лишь «покоящиеся» молекулы [37]. Лазерные методы позволяют возбуждать и определенным образом ориентированные молекулы. При этом используется поляризация лазерного луча, а именно тот факт, что при взаимодействии излучения с веществом избирательно возбуждаются те молекулы, для которых момент перехода параллелен вектору поляризации света. Таким образом, можно исследовать реакции определенным образом ориентированных молекул и изучать влияние стерических факторов на протекание реакции. Некоторые примеры будут приведены позже.

III. ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРОВ В ГАЗОФАЗНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

В этой главе мы попытаемся на конкретных примерах продемонстрировать возможности использования лазеров для решения задач газофазной химической кинетики.

1. Элементарные реакции с участием радикалов

Современное развитие теории химических превращений, а также возрастающие запросы химической промышленности требуют все более надежных и точных количественных данных по константам скорости элементарных реакций. Кроме того, появилась актуальная область исследований — химия атмосферы, в которой традиционные макрокинетические методы, вероятно, вообще неприменимы, а определяющее значение приобретает моделирование химических процессов с помощью набора элементарных реакций. Большинство газофазных реакций протекает с участием атомов и радикалов. Наибольшие экспериментальные трудности возникают при регистрации многоатомных радикалов. В табл. 2 приведены примеры нескольких типов элементарных процессов с участием многоатомных радикалов: а) реакции радикалов со стабильными молекулами; б) взаимодействие радикалов; в) процессы гетерогенной гибели радикалов. Мы ограничились лишь некоторыми примерами реакций с участием радикалов, состоящих из трех и более атомов.

Высокая реакционная способность радикалов делает затруднительным получение их в достаточно высоких концентрациях. Кроме того, если все же удастся создать высокие концентрации радикалов, то изучение реакции радикала с какой-либо молекулой всегда затруднено наличием квадратичных реакций взаимодействия радикалов. Поэтому одним

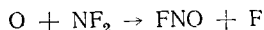
Некоторые элементарные реакции радикалов, изученные методами лазерной спектроскопии

Радикал	Реагент	Метод
NH ₂	NO [38—40]; O ₂ [41, 42]; O ₃ [43, 44]; C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ [40]; HO ₂ ; NH ₂ [45]; CH ₃ [46]	ВРЛС [38, 42, 43, 45]; ЛАС [41]; ФИЛИ [39, 40, 44, 46]
CHF	O ₂ , NO [47]	ФИЛИ [47]
HCO	O ₂ [48, 49]; NO [48, 50]; H [51]; HCO [52]	ВРЛС [48—52]
HNO	NO, HNO [53]	ВРЛС [53]
PH ₂	O ₂ [54], PH ₂ [55]	ВРЛС [54, 55]
NO ₂	NO [56]; HO ₂ , O, Cl, OH [57, 58]; ClO [59]; H [60]	ЛМР [56—60]
NF ₂	NF ₂ [61]; O, N, F, H [62]	ЛМР [61, 62]
CH ₃ O	O [63]	ФИЛИ [63]
C ₆ H ₅ CH ₂	O ₂ , Cl ₂ [64]	ФИЛИ [64]
NH ₂	Поверхность кварцевого реактора	ВРЛС [38]; ФИЛИ [40]
HO ₂	То же	ЛМР [65]

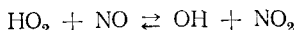
из основных требований, предъявляемых к современному методу изучения элементарных реакций, является высокая чувствительность. Именно из-за низкой чувствительности метод КАРС, как это видно из табл. 2, для количественного изучения элементарных реакций обычно не применяется. Все остальные методы, о которых сообщалось ранее, находят применение для изучения элементарных реакций.

Попробуем теперь обсудить достоинства и недостатки каждого метода в связи с задачей, обсуждаемой в настоящем разделе. Метод ЛМР привлекает прежде всего своей универсальностью, возможностью регистрировать (особенно для ЛМР с использованием лазеров в субмиллиметровой области спектра) многие парамагнитные частицы, участвующие в элементарной реакции. Кроме того, возможность одновременного получения спектров ЭПР и ЛМР при использовании комбинированных ЛМР—ЭПР-спектрометров облегчает задачу определения абсолютных концентраций при изучении реакций взаимодействия радикалов, когда концентрации реагирующих частиц сопоставимы.

В работе [62], в которой изучалась реакция $O + NF_2$ с помощью комбинированного ЛМР—ЭПР-спектрометра, регистрировали $[O]$, $[NF_2]$, $[F]$. В результате была получена константа скорости этой реакции и определен основной канал ее протекания:



В работе [56] изучалась обратимая реакция:



С методической стороны работа [56] интересна тем, что измерялись концентрации частиц OH , HO_2 и NO_2 . Это позволило изучить температурную зависимость скорости как прямой, так и обратной реакции.

Недостатком метода ЛМР является низкое временное разрешение. Именно поэтому метод ЛМР сочетают со струевыми методами. При использовании достаточно мощных потоков газа эффективное временное разрешение может быть доведено до уровня $\sim 10^{-3}$ с. Тем не менее при изучении реакции в струевых условиях на исследуемую реакцию могут накладываться различного рода побочные процессы, например, гетерогенные. Выше упоминалось, что уже разработан метод ЛМР с высоким временным разрешением [22].

Методы ВРЛС и ФИЛИ обладают достаточно высоким временным разрешением (см. табл. 1). Это дает возможность использовать их в статических системах с импульсным образованием радикалов. Использование этих методов позволяет за счет их высокого временного разрешения избежать влияния гетерогенных процессов, т. е. изучать реакцию за времена, меньшие времени диффузии активной частицы к стенкам реактора. В качестве примера можно привести работы [54, 55], где ме-

тодом ВРЛС изучены реакции радикалов RN_2 . Другим важным преимуществом метода ВРЛС в видимом диапазоне длин волн является возможность его использования при больших давлениях в системе. Это, например, дает возможность измерять константы скорости достаточно медленных реакций. В работе [42] методом ВРЛС, совмещенным с методом импульсного фотолиза, изучали гибель радикалов NH_2 , образованных при фотолизе NH_3 , в присутствии O_2 . Полное давление в системе достигало 570 мм рт. ст. и в принципе могло быть еще выше. Это дало возможность оценить значение константы скорости реакции $\text{NH}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{k_1}$ продукты; $k_1 < 3 \cdot 10^{-18}$ см³/с. В работе [66] методом ВРЛС получена оценка константы скорости еще более медленной реакции: $\text{HNO} + \text{O}_2 \xrightarrow{k_2}$ продукты; $k_2 < 8 \cdot 10^{-20}$ см³/с.

Главным недостатком метода ВРЛС является пока незначительный спектральный диапазон его действия, что ограничивает универсальность метода. Вместе с тем в настоящее время в рамках этого метода осваивают применение излучения в ИК-области, что должно существенно расширить возможности метода.

Метод ФИЛИ, как видно из данных табл. 1, имеет наивысшую предельную чувствительность. Хотя, как уже отмечалось, требование высокого квантового выхода флуоресценции ограничивает число частиц, за которыми можно следить этим методом; он широко применяется, особенно за рубежом, для изучения кинетики химических реакций. С помощью этого метода были измерены константы скорости большого числа реакций с участием как двухатомных радикалов (OH , SH , CH , C_2 и др.) [67, 68], так и многоатомных (NH_2 , CHF , CH_3O , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ и др.). Некоторые примеры изученных методом ФИЛИ реакций с участием многоатомных радикалов приведены в табл. 2.

Довольно часто для измерения констант скорости реакций используют метод ФИЛИ на основе непрерывных лазеров на красителях. При этом используют, как и в методе ЛМР, струевую систему. Примером исследований такого рода служит работа [40], где измеряли константы скорости реакций радикала NH_2 с NO , NO_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , алленом и др.

Наиболее перспективным, с нашей точки зрения, является сочетание метода ФИЛИ с лазерным импульсным фотолизом. Отметим, например, работу [69], где исследовали реакцию $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$ в диапазоне температур 291–591 К и давлений 50–600 мм рт. ст. За концентрацией OH наблюдали методом ФИЛИ с использованием квазинепрерывного лазера на красителях, который производил последовательность импульсов генерации с длительностью 8–10 пикосекунд и частотой повторения 246 МГц. Это позволило изучить кинетику гибели радикалов OH , образованных при фотолизе смеси $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ под действием излучения эксимерного лазера на ArF . Измеренные сразу после фотолизирующего импульса начальные концентрации OH были равны $5 \cdot 10^9 \div 10^{11}$ см⁻³. Отметим также, что в работе [69] метод ФИЛИ применялся вплоть до давления 600 мм рт. ст. Это было возможно благодаря запасу чувствительности метода, несмотря на заметное тушение флуоресценции радикалов при таком давлении. В работе [70] методом ФИЛИ исследовали реакцию ¹ $\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$ при давлениях вплоть до 10 атм.

2. Элементарные процессы с участием возбужденных частиц

Под элементарными процессами с участием возбужденных частиц мы будем понимать молекулярные столкновения, которые сопровождаются либо изменением энергии внутренних степеней свободы сталкивающихся частиц, либо химическими превращениями. Изучение реакций частиц в определенных квантовых состояниях тесно связано с изучением распределения продуктов элементарных реакций по энергетическим состояниям. Эта связь осуществляется благодаря принципу мик-

¹ Здесь М — молекула инертного газа.

роскопической обратимости. Поэтому в данном разделе будут рассмотрены три типа элементарных процессов: а) процессы передачи и релаксации энергии внутренних степеней свободы при столкновениях; б) реакции возбужденных частиц; в) распределение продуктов элементарных реакций по энергетическим состояниям.

Исследования указанных выше процессов могут сделать существенный вклад в развитие представлений, позволяющих понимать, в каких рода реакциях для преодоления активационного барьера наиболее эффективна та или иная форма энергии. В то же время наличие таких представлений позволит, вероятно, сформулировать более общие закономерности для сложных энергетически неравновесных химических реакций. Изучение реакций возбужденных частиц поможет выяснить динамику взаимодействия частиц. Дело в том, что константы скорости элементарных реакций, полученные в условиях максвелл-болцмановского распределения, несут мало информации о динамике взаимодействия частиц. Задание определенных квантовых состояний реагентов и продуктов позволяет обнаружить более тонкие детали динамики столкновения и влияния характерных особенностей поверхностей потенциальной энергии на эту динамику.

Очень существенным является получение информации о распределении продуктов реакции по энергиям. Такие данные позволяют решить вопрос о возможности использования этих реакций в качестве активных сред для преобразования химической энергии в энергию когерентного излучения. Кроме того, количественные данные о поведении возбужденных частиц необходимы для понимания конкретных энергетически неравновесных процессов, происходящих в химических лазерах, плазмохимических реакторах, в верхних слоях атмосферы и т. д.

а) Процессы передачи и релаксации энергии внутренних степеней свободы при столкновениях

Эти процессы в настоящее время исследуются довольно широко как в физических, так и в химических лабораториях. Имеются подробные монографии, где приведены как экспериментальные результаты, так и теоретический анализ этих процессов [71, 72].

Поэтому на этих процессах мы остановимся очень кратко, ограничившись несколькими их типами, чтобы продемонстрировать возможности лазерной техники. В табл. 3 приведены примеры различных типов рассматриваемых процессов с указанием методов образования и регистрации возбужденных частиц.

Первый пример в табл. 3 демонстрирует возможности лазерных методов как для образования возбужденных частиц, так и для их регистрации. Используемый для образования возбужденных частиц метод ДКВ очень перспективен. Особенно следует отметить, что этот метод позволяет получать значительные концентрации возбужденных частиц не только в нижних, но и в высоких колебательных возбужденных состояниях. Второй пример показывает возможности изучения процессов колебательно-колебательного ($v-v$)-обмена для изотопных молекул. При этом метод ЛАС за счет высокого спектрального разрешения позволяет регистрировать обе изотопные частицы. Последний пример показывает, что процессы передачи и релаксации колебательной энергии уже изучаются не только для стабильных частиц, но и для радикалов.

б) Реакции с участием возбужденных частиц

В настоящее время выполнено уже большое число работ, в которых изучены реакции с участием колебательно- или электронно-возбужденных частиц. Мы проиллюстрируем возможности использования лазеров в этой области на примере трех типов реакций: возбужденных молекул с атомами, возбужденных молекул со стабильными молекулами и реакций изомеризации и распада возбужденных молекул (табл. 4).

ТАБЛИЦА 3

Примеры процессов колебательной релаксации и перераспределения энергии, изученных методами лазерной спектроскопии

№ п/п	Процесс	Метод возбуждения	Метод регистрации	Ссылки
1	$\text{CO}_2(10^0 0) + \text{CO}_2(01^{10}) \rightarrow \text{CO}_2(11_1 0) +$ $+ \text{CO}_2(00^0 0)$	ДКВ	КАРС	[73]
2	$^{12}\text{CH}_3\text{F}(v_3) + ^{13}\text{CH}_3\text{F}(0) \rightarrow ^{12}\text{CH}_3\text{F}(0) +$ $+ ^{13}\text{CH}_3\text{F}(v_3)$	CO_2 -лазер	ЛАС	[74]
3	$\text{NH}_2(010) + \text{M} \rightarrow \text{NH}_2(000) + \text{M}^{**}$	ИФ *	ВРЛС	[75, 76]

* Метод импульсного фотолиза.

** Здесь М—молекулы He, Ar, CO, N₂, NH₃, O₂ или C₂H₄.

ТАБЛИЦА 4

Примеры химических реакций с участием возбужденных частиц

№ п/п	Реакция	Метод возбуждения	Ссылки
1	$\text{O} + \text{O}_3(v) \rightarrow 2\text{O}_2$	CO_2 -лазер	[28]
2	$\text{Br} + \text{CH}_3\text{F}(v) \rightarrow \text{HBr} + \text{CH}_2\text{F}$	CO_2 -лазер	[29]
3	$\text{Sr} + \text{HF}(v) \rightarrow \text{SrF} + \text{H}$	HF-лазер	[30, 77]
4	$\text{NO}_2^* + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	Ar-лазер	[78, 79]
5	$\text{NO}_2^* + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}$	Лазер на красителе	[80]
6	$\text{NO}_2^* + \text{C}_2\text{F}_4 \rightarrow \text{CF}_2\text{O} + \text{CF}_2 + \text{NO}$	То же	[79]
7	$\text{O}_3(v) + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	CO_2 -лазер	[81]
8	$\text{O}_3 + \text{NO}(v) \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	CO-лазер	[81]
9	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{NC} + h\nu \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CN}$	Лазер на красителе	[82]

* NO_2^* обозначает электронно-возбужденную молекулу NO_2 .

Реакцию № 1 изучали в работе [28]. Предварительно молекулы O_3 возбуждали излучением CO_2 -лазера (метод прямого однофотонного оптического возбуждения (ПООВ)) на первый колебательный уровень мод колебаний v_2 (или v_1) и v_3 . Определяли эффективность колебательной энергии с точки зрения преодоления активационного барьера этой экзотермической реакции.

Реакцию № 2 изучали в работе [29]. Для образования колебательно-возбужденных частиц также использовали метод ПООВ. Эксперименты показали, что под действием излучения CO_2 -лазера мощностью 20 Вт скорость реакции увеличивается в десятки и сотни раз (особенно сильно при низких температурах). Такое увеличение скорости невозможно объяснить участием в реакции лишь тех колебательно-возбужденных состояний CH_3F , которые непосредственно возбуждаются лазерным излучением. Это заставило авторов [29] предположить, что ускорение реакции обусловлено участием в ней более высоких колебательно-возбужденных состояний, образующихся в процессах $v-v$ -обмена энергией. Авторы показали, что колебательная энергия эффективна в преодолении активационного барьера этой реакции.

Большой интерес представляют работы [30, 77] по исследованию реакций атомов Sr с молекулой HF в состояниях с $v=0$ или 1 (реакция № 3 в табл. 4). Для исследования реакционной способности колебательно-возбужденных молекул HF ($v=1$) использовалась так называемая конфигурация пучок—газ, т. е. пучок атомов Sr из печи направляли в кювету с фтористым водородом при низком давлении ($\sim 10^{-4}$ мм рт. ст.). Молекулы HF возбуждали в состояние с $v=1$ методом ПООВ с помощью лазера на HF. За кинетикой реакции наблюдали методом ФИЛИ, регистрируя продукт реакции SrF. Было обнаружено, что сечение этой эндотермической реакции ($\Delta H=6,4 \pm 1,6$ ккал/моль) для HF ($v=1$) по крайней мере на 4 порядка выше, чем для HF ($v=0$).

Авторы работы [30] сравнивали свои данные с результатами исследования зависимости сечения реакции № 3 от поступательной энергии молекул HF. В этом случае использовали метод скрещенных молекулярных пучков Sr и HF. За реакцией наблюдали также методом ФИЛИ по продукту SrF. Сравнение результатов обоих экспериментов показало, что колебательная энергия, по-видимому, несколько более эффективна, чем поступательная, в преодолении активационного барьера реакции.

Примерами реакции возбужденных частиц со стабильными молекулами могут являться взаимодействия возбужденных молекул NO_2^* с NO_2 , CO и C_2F_4 [78–80]. В этих работах молекулы NO_2 возбуждали либо аргоновым лазером, либо лазером на растворах красителей. Реакция $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ эндотермическая, реакция же $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}$ экзотермическая. Тем не менее константы скорости реакции возбужденных молекул NO_2^* с NO_2 и CO имеют одинаковую зависимость от длины волны облучающего света. Этот факт трудно объяснить, если предположить, что для преодоления активационного барьера в этих реакциях эффективна только колебательная форма энергии [79].

В табл. 4 приведены также примеры процессов изомеризации молекулы под действием лазерного излучения. Направление и скорость таких реакций существенно зависят от процессов внутримолекулярного перераспределения энергии.

В многоатомной молекуле даже в отсутствие столкновений из-за сильного взаимодействия различных степеней свободы за короткое время происходят релаксационные процессы, стирающие «память» молекулы о тех состояниях, в которых она была после возбуждения, и приводящие в конце концов к некоторому статистическому распределению энергии в молекуле. Интересным в этой связи представляется вопрос: возможно ли осуществить такие условия, когда химическая реакция успевает произойти за время до полного статистического перераспределения энергии. В этом случае с помощью лазерного излучения можно было бы управлять направлением реакций. Поэтому одной из основных задач лазерохимии является выяснение возможностей проведения под действием лазера химических реакций не по статистическим законам.

До последнего времени общепринятой была точка зрения, согласно которой процессы внутримолекулярного перераспределения энергии для многоатомных молекул при достаточно высоком уровне возбуждения протекают очень быстро (за времена $\leq 10^{-12}$ с). Основанием к этому служило, например, большое количество экспериментальных данных по химической активации, которые хорошо объясняются теорией РРКМ для мономолекулярных реакций. Согласно этой теории, энергия колебательного возбуждения молекулы за времена, более короткие, чем характерное время реакции, успевает полностью перераспределиться внутри сложной молекулы, и распад таким образом подчиняется законам статистики. Однако в ряде работ [83, 84] выдвигаются соображения, что в некоторых случаях статическая теория (РРКМ) хорошо объясняет эксперименты по химической активации из-за статистического характера образования возбужденных молекул.

В настоящее время имеются работы, в которых делаются успешные попытки проследить за внутримолекулярными процессами перераспределения энергии. Эти работы можно разделить на две группы. К первой группе относятся работы по изучению спектров, в которых проявляются линии, относящиеся к высоким обертонам колебаний многоатомных молекул. Высокочувствительные методы лазерной спектроскопии — ВРЛС и оптико-акустический позволили зарегистрировать спектры обертонов колебаний большого числа молекул [85, 86]. Ширина линий в таких спектрах связана с временем жизни возбужденного состояния соотношением неопределенности. Зарегистрированные спектры, как правило, относятся к обертонам сильно ангармоничных колебаний связей C—H и N—H. В большинстве случаев ширина линий велика (например, 100 см^{-1} в случае бензола [85]). Это соответствует временам жизни со-

стояния $\sim 10^{-13}$ с. С другой стороны, в ряде случаев удается наблюдать спектры высоких обертонов молекул с довольно узкими линиями (например, для NH_3 и C_2H_2 ширина линии равна $0,3 \text{ см}^{-1}$ при энергиях возбуждения $\sim 2 \text{ эВ}$) [86]. Это, по-видимому, должно свидетельствовать о невысокой скорости перераспределения энергии в этом случае. Второе направление исследований заключается в измерении скорости различных мономолекулярных реакций молекул, колебательно-возбужденных за счет поглощения одного кванта лазерного излучения, и сопоставлении полученной константы скорости реакции [33, 82] с теорией РРКМ.

В работе [82] изучали реакцию мономолекулярной изомеризации изоцианистого аллила $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{NC}$. Возбуждению подвергались уровни, соответствующие обертонам колебаний различных $\text{C}-\text{H}$ -связей в молекуле: предельно-олефиновой ($\text{H}_2\text{C}=\text{}$), непредельно-олефиновой ($=\text{CH}-$) и метиленовой ($-\text{CH}_2-$). Возбуждение осуществляли, помещая исследуемое вещество в резонатор лазера на красителе, настроенного на длину волны, соответствующую поглощению исследуемого обертона. Контроль за ходом реакции проводили, измеряя концентрацию реагентов оптико-акустическим методом.

Авторы [82] пришли к выводу, что измеренная скорость изомеризации несколько выше предсказанной теорией РРКМ. Более того, скорость реакции оказалась заметно зависящей от типа возбужденного колебания (наивысшая скорость наблюдалась при возбуждении колебаний группы $=\text{CH}-$). Полученные данные свидетельствуют, по-видимому, о том, что молекула изоцианистого аллила при лазерном возбуждении изомеризуется быстрее, чем происходит полное статистическое перераспределение энергии внутри молекулы. Следует отметить, что хотя наблюдаемые отклонения от теории РРКМ довольно малы, но, как указывают авторы [82], их малость может быть связана с различными релаксационными столкновительными процессами, «замазывающими» реально существующую роль в реакции нерандомизированных состояний.

в) Распределение продуктов элементарных реакций по энергетическим состояниям

Примеры исследований этого типа приведены в табл. 5. Как уже было отмечено, при изучении реакции № 3 (табл. 4) методом ФИЛИ регистрировали молекулы продукта SrF , которые образовывались в различных квантовых состояниях. Была обнаружена зависимость распределения молекул SrF по колебательным состояниям от направления поляризации излучения лазера на HF , возбуждающего молекулу реагента HF на первый колебательный уровень. Так, если поляризация луча лазера была перпендикулярна направлению пучка атомов Sr , то для реакции $\text{Sr} + \text{HF}$ ($v=1, J=1$) наблюдаемое распределение молекул SrF по колебательным степеням свободы соответствовало следующему отношению: $v_0 : v_1 : v_2 = 1,00 : 0,63 : 0,29$. Если же поляризация луча лазера была параллельна направлению пучка атомов Sr , то наблюдаемое распределение было уже другим: $v_0 : v_1 : v_2 = 1,00 : 0,72 : 0,13$. Этот экспериментальный результат соответствует теоретическим предсказаниям, основанным на предположении о том, что минимум на реакционном пути для реакции HF с щелочноземельными атомами соответствует изогнутой конфигурации молекулы.

В работах [37, 88] также показана возможность исследования лазерными методами влияния относительной взаимной ориентации молекул реагентов на распределение продуктов по энергетическим состояниям. В работе [88] была исследована реакция атомов Ca (1P_1) с молекулой HCl . Атомы Ca возбуждались в состоянии 1P_1 из основного состояния 1S_0 с помощью лазера на красителях с длиной волны $422,6 \text{ нм}$. Использовалась конфигурация пучков атомов — газ (давление $\sim 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$). Наблюдали флуоресценцию образовавшихся в ходе реакции молекул CaCl в состояниях $A^2\Pi$ и $B^2\Sigma$. Обнаружено, что, когда поляризация возбуждающего лазерного луча изменялась с параллельной

ТАБЛИЦА 5

Реакция	Метод регистрации	Ссылки
$\text{Ca } (^1P_1) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl } (A^2 \Pi) + \text{H}$	ФИЛИ	[87]
$\text{Ca } (^1P_1) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl } (B^2 \Sigma) + \text{H}$	ФИЛИ	[87]
$\text{O } (^1D) + \text{RH} \rightarrow \text{R} + \text{OH}$	ФИЛИ	[88]
$\text{HONO} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	ФИЛИ	[37]

(относительно направления пучка атомов Ca) на перпендикулярную, интенсивность флуоресценции из состояния $B^2\Sigma$ уменьшалась на 16%, а флуоресценция из состояния $A^2\Pi$ увеличивалась на 7%. Поскольку имелось большое количество факторов, уменьшавших селективность возбуждения, авторы отметили, что наблюдается существенное влияние геометрии подхода на соотношение каналов протекания реакции.

Большое количество работ посвящено изучению распределения вращательной и колебательной энергии радикалов OH, образующихся при реакциях атома O(1D) с различными водородсодержащими молекулами. Рассмотрим работу [89], авторы которой исследовали динамику реакции атома O(1D) с насыщенными углеводородами. Атомы кислорода в синглетном возбужденном состоянии O(1D) получали при лазерном фотолизе озона: $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O } (^1D) + \text{O}_2(^1\Delta)$ излучение четвертой гармоники лазера на ИАГ: Nd^{3+} (длительность 7 нс). С короткой (20 нс ÷ 0,5 мкс) задержкой после фотолизирующего импульса энергетическое распределение продукта реакции — радикала OH зондировали с помощью метода ФИЛИ (использовали лазер на красителе с длительностью импульса ~10 нс).

Было измерено распределение энергии в радикалах OH, образовавшихся в ходе реакции, по колебательным и вращательным степеням свободы. Большой интерес представляют данные по распределению вращательной энергии. Было обнаружено, что распределение имеет «бимодальный» характер, что свидетельствует о наличии двух каналов реакции. Один канал отвечает вращательному распределению, в котором сильно населены лишь уровни с малыми квантовыми числами j . Этот канал интерпретирован как прямой отрыв атома H от углеводорода. Второму каналу соответствует широкое распределение, в котором сильно заселены также и уровни с высокими значениями j . Второй канал реакции интерпретируется авторами как внедрение атома O в молекулу углеводорода с образованием возбужденной молекулы спирта и ее последующим распадом. Высокая величина параметра неожиданности свидетельствует о нестатистическом характере распада молекулы спирта. Отмечено, что канал с отрывом атома H более характерен для высших углеводородов: C_3H_8 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$, тогда как для CH_4 и C_2H_6 больший вклад вносил канал реакции, протекающей через образование возбужденной молекулы спирта.

Существенную информацию о динамике элементарного акта может дать изучение лазерными методами процессов фотодиссоциации. Часто говорят в этом случае о процессе распада возбужденной светом молекулы как о «половине столкновения», понимая под этим, что изучение распада возбужденной молекулы дает как бы половину информации о неупругом соударении молекул, которое протекает через образование такого же возбужденного состояния, как и фотодиссоциация.

В работе [37] лазерными методами изучена фотодиссоциация молекулы транс-азотистой кислоты (HONO). Молекула транс-HONO возбуждалась лазерным излучением с длиной волны 369 нм и быстро распадалась на OH и NO. Распад молекулы HONO происходит так быстро, что молекула за время после поглощения кванта света до распада не успевает существенно изменить свою ориентацию. Распределение энергии продукта реакции — радикала OH по различным степеням свободы изучали методом ФИЛИ. Обнаружено, что доплеровский контур линий возбуждения ФИЛИ радикала OH имеет раздвоенный максимум,

что соответствует малой доле молекул OH, имеющих вектор скорости, направленный перпендикулярно направлению лучей лазеров. Учитывая, что вследствие поляризации излучения фотолизирующего лазера возбуждались лишь молекулы, ориентированные таким образом, что дипольный момент перехода параллелен направлению поляризации, можно утверждать, что образующиеся при фотодиссоциации HONO радикалы OH разлетаются в основном в плоскости, перпендикулярной моменту перехода молекулы HONO. Моделирование формы контура линии спектра возбуждения флуоресценции показало, что средняя скорость разлета радикалов OH составляла $\sim 2,58$ км/с (что соответствует поступательной энергии 4720 см $^{-1}$). Из соображений сохранения импульса определено, что на поступательные степени свободы фрагментов OH и NO приходится 72% энергии, выделившейся при фотодиссоциации. Распределение радикалов OH по вращательным степеням свободы было изучено при различных направлениях поляризации излучения фотолизирующего лазера. Это дало возможность установить, что ось вращения радикалов OH предпочтительно ориентируется в направлении, параллельном моменту перехода молекулы HONO. Установлено, что эффективная вращательная температура радикалов OH близка к комнатной, причем существует неравновесность между уровнями типов F_1'' и F_2'' (компоненты спин-орбитального расщепления).

На примере рассмотренных выше работ видно, какая обширная и тонкая информация о динамике элементарного акта может быть получена с помощью лазерных методов.

3. Диагностика сложных химических реакций

До последнего времени из-за отсутствия чувствительных методов регистрации радикалов выводы о механизмах сложных химических реакций делались на основании макрокинетических измерений концентрации исходных реагентов и стабильных продуктов. Появление прямых методов изучения элементарных реакций позволило подкреплять выводы о механизме сложной реакции экспериментальными данными о ключевых элементарных стадиях. Такой путь выяснения сложного механизма остается основным и сегодня. Это связано с тем, что даже методы лазерной спектроскопии обычно не обладают достаточной чувствительностью для диагностики медленных химических реакций. Однако для цепных разветвленных реакций диагностика нестабильных промежуточных частиц может быть с успехом реализована с помощью описанных выше методов. Так, методом ЛМР зарегистрирован радикал SiH $_3$ в разреженном пламени SiH $_4$ + O $_2$ [89] или SiH $_4$ + Cl $_2$ [90], а также радикал HO $_2$ в разреженном пламени H $_2$ + O $_2$ [91].

Возможен и более общий подход к выяснению механизмов цепных разветвленных реакций при проведении их в режиме стационарного изотермического распространения зоны реакции [92–94]. Макрокинетическими характеристиками в этом случае являются измерения скорости распространения зоны реакции в зависимости от начальных условий. При этом в зоне реакции образуются концентрации промежуточных частиц, достаточные для регистрации методами лазерной спектроскопии. Совместные измерения профилей концентраций промежуточных частиц и скорости распространения зоны реакции, вероятно, позволили бы в серии из сравнительно небольшого числа опытов получать достаточную информацию для надежного установления механизма реакции.

Возможности кинетической лазерной спектроскопии для изучения элементарных реакций позволяют развить и другой подход к установлению механизмов сложных химических реакций. Суть этого подхода заключается в «конструировании» механизма сложной реакции на основе последовательного изучения элементарных реакций с последующим апробированием его для объяснения имеющихся данных по макрокинетическим измерениям. Такой подход применяли авторы [66] для выяснения механизма фотоокисления аммиака. Однако такой подход является, как правило, очень трудоемким.

Еще большие трудности возникают при описании процессов горения. В этом случае на сложный механизм реакции оказывают влияние неизо-термическое протекание процесса и гидродинамические факторы. Именно поэтому для исследования процессов горения необходимы лазерные методы, которые обладают высоким пространственным разрешением. Наиболее предпочтительными методами диагностики процессов горения являются методы КАРС и ФИЛИ.

Обзор возможностей применения этих методов для изучения процессов горения дан в [95]. Отметим лишь, что при использовании как метода КАРС, так и метода ФИЛИ для диагностики горения встречаются и некоторые трудности. В первую очередь затруднения в применении этих методов вызывают всякого рода эффекты паразитного свечения: свечение пламени, рассеяние лазерного луча на неоднородностях, свечение аэрозольных частиц под действием луча лазера и т. д. Особенно затрудняют эти явления применение метода ФИЛИ. Другой трудностью при его использовании является тушение флуоресценции. Хотя высокая чувствительность ФИЛИ в сочетании с достаточно большой концентрацией частиц позволяет наблюдать и частично потушенную (даже на много порядков по интенсивности) флуоресценцию, неопределенность скоростей тушения и возможная их зависимость от концентрации различных веществ в пламени делают трудным получение надежного профиля даже относительной концентрации изучаемой частицы в пламени. В настоящее время, однако, разработан так называемый насыщенный метод ФИЛИ [96, 97], при котором изучение зависимости сигнала частично насыщенного ФИЛИ от мощности возбуждающего лазера позволяет определять скорость тушения флуоресценции и относительную концентрацию изучаемого объекта в данном локальном объеме.

Отсутствие тушения флуоресценции, высокая универсальность, а также меньшее влияние различного рода паразитного рассеяния (поскольку наблюдение ведется в антистоксовой области спектра) делают метод КАРС очень удобным для изучения процессов горения. Недостатком метода является наличие сигнала нерезонансного рассеяния, который ограничивает возможности измерения концентрации частиц, составляющих небольшую долю от основного газа; вместе с тем совершенствование метода КАРС позволяет рассчитывать на то, что эта трудность будет преодолена [98].

Хотя абсорбционные методы не дают возможности измерять локальные концентрации в данной точке, их можно использовать при исследовании так называемых плоских пламен. При этом пространственное разрешение может быть довольно высоким. Здесь хотелось бы выделить возможности применения метода ВРЛС, особенно в варианте с использованием комбинационного рассеяния [99]. В этом случае наряду с универсальностью метод ВРЛС имеет еще и то преимущество, что он мало чувствителен к слабо зависящим от частоты потерям и не чувствителен к паразитным рассеяниям.

За последнее время появилось большое число работ, в которых лазерные методы применялись для изучения процессов горения. Приведем лишь некоторые из них. В работе [100] методом ФИЛИ были измерены профили концентраций OH и NH в стехиометрическом пламени $\text{CH}_4 + \text{N}_2\text{O}$. Удалось также получить профили температуры в этом пламени. В работе [101] методом ФИЛИ, ЛАС и с помощью анализа продуктов исследовано образование полициклических ароматических углеводородов в богатых пламенах $\text{CH}_4 + \text{O}_2$.

Метод КАРС и другие методы с использованием комбинационного рассеяния, индуцированного лазерным излучением, также широко применяются при исследовании пламен. В работе [95] сообщается об измерении методом КАРС концентраций N_2 , O_2 , H_2 , H_2O , CO , CO_2 и CH_4 в пламени. Имеются работы, в которых метод КАРС применяется для измерения температурных профилей в двигателях [102].

4. Лазерная химическая технология

Требования к химической технологии постоянно возрастают, что связано во многом с различными аспектами проблемы охраны окружающей среды. В настоящее время на повестку дня поставлен вопрос о создании безотходной химической технологии. Селективная лазерная фотохимия открывает перспективы для ее создания в некоторых случаях. Подробное рассмотрение возможностей использования лазерной фотохимии в химической технологии дано в обзорах [103–105].

Мы кратко остановимся на этом вопросе, рассмотрев несколько примеров селективных лазерохимических реакций, приведенных ниже:

Реакция	Метод возбуждения	Ссылки
$N_2 + O_2 + h\nu \rightarrow 2NO$	ВКР	[106]
$2NO_2 + C_2F_4 \xrightarrow{h\nu} CF_2O + 2NO$	аргоновый лазер	[79]
$C_2H_4Cl_2 \xrightarrow{h\nu} C_2H_3Cl + HCl$	экимерный лазер	[107]

Реакция по связыванию атмосферного азота является эндотермической реакцией. Она представляет собой первый пример, в котором продемонстрирована реакция с участием колебательно-возбужденных молекул, полученных с помощью лазерных методов. В работе [106] колебательно-возбужденные молекулы азота получали с помощью вынужденного комбинационного рассеяния.

Реакция окисления тетрафторэтилена двуокисью азота представляет пример экзотермической реакции, имеющей активационный барьер. Поэтому темновая реакция $NO_2 + C_2F_4$ при комнатной температуре протекает очень медленно и неселективно с образованием нескольких продуктов — фторфосгена, окиси тетрафторэтилена, перфторацетальдегида и т. д. При проведении изотермической (при 300 К) реакции под действием излучения аргонового лазера ее скорость возрастает в десятки раз, при этом реакция идет селективно с образованием единственного продукта — фторфосгена [79]. Существует возможность селективно провести эту реакцию в другом направлении с образованием важного для практики продукта — окиси тетрафторэтилена. Недостатком этого процесса является довольно низкий квантовый выход.

Третий пример интересен тем, что под действием излучения лазера осуществляется цепная реакция; поэтому в этом случае квантовый выход продукта очень большой ($\sim 10^3$). Лазерный фотолиз только инициирует зарождение цепи, что позволяет осуществлять реакцию при более низких температурах, чем при термическом инициировании. Это приводит к уменьшению выхода побочных продуктов, т. е. к увеличению селективности реакции. Преимущество лазера в качестве фотолизирующего источника заключается в том, что можно осуществить высокую интенсивность такого монохроматического света, который затрагивает только исходное вещество, а не фотолизирует продукты.

Другим перспективным применением лазеров в химической технологии является лазерная очистка веществ [108]. Принципы лазерной очистки основаны на селективном воздействии лазерного излучения на примеси. Суть метода сводится к переводу молекул примеси под действием излучения в частицы, которые могут быть легко выведены из реактора. Фотолиз примесных соединений осуществляют либо с помощью многофотонной диссоциации под действием лазеров ИК-диапазона, либо однофотонной диссоциацией с помощью лазеров видимого или УФ-диапазона. Примером применения лазеров инфракрасного диапазона является работа [109]. В этой работе осуществляли селективную многофотонную диссоциацию органических примесей в $AsCl_3$ под действием импульсного CO_2 -лазера.

Следует отметить, что при использовании многофотонной диссоциации для очистки газов большая часть световой энергии лазера расходуется на нагрев основного вещества. Кроме того, селективность воздействия может снижаться из-за столкновительных процессов при увеличении

давления газа. Поэтому можно полагать, что использование лазеров видимого и УФ-диапазонов должно быть более перспективно для лазерной очистки газов. Рассмотрим пример использования эксимерного лазера для очистки синтез-газа (смесь СО и H_2) от сероводорода. Хорошо известно, что из синтез-газа с использованием катализатора получают ценные вещества; однако даже ничтожно малые примеси H_2S отравляют катализатор. В работе [110] показано, что с помощью лазерной очистки можно снизить концентрацию серосодержащих соединений в синтез-газе до уровня ниже 10^{-7} , что достаточно для хорошей работы катализатора. Авторы [110] провели также предварительные оценки экономического эффекта метода лазерной очистки газа. Авторы пришли к выводу, что при концентрации H_2S ниже 10^{-6} использование эксимерных лазеров для очистки синтез-газа становится экономически выгодным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Н. Н. Цепные реакции. Л.: ГХТИ, 1934.
2. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
3. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.—Л.: Наука, 1967.
4. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981.
5. Atom-Molecule Collisions Theory, A Guide for Experimentalists/Ed. by R. B. Bernstein. New York: Plenum, 1979, p. 483.
6. Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции. М.: Мир, 1975.
7. Капралова Г. А., Трофимова Е. М., Русин Л. Ю., Чайкин А. М., Шилов А. Е. Кинетика и катализ, 1963, т. 4, с. 654.
8. Веденев В. И., Чайкин А. М., Шилов А. Е. Там же, 1963, т. 4, с. 320.
9. Семенов Н. Н., Шилов А. Е. Там же, 1965, т. 6, с. 3.
10. Агроскин В. Я., Васильев Г. К., Кирьянов В. И., Тальрозе В. Л. Химич. физика, 1983, т. 2, с. 1320.
11. Башкин А. С., Игошин В. И., Никитин А. И., Ораевский А. И. Химические лазеры. Серия радиотехника. М.: Изд. ВИНТИ, 1975.
12. Карпов Н. В. Вестн. АН СССР, 1981, с. 56.
13. Дубов В. С., Ланскер Я. Э., Гуревич Л. В. Химич. физика, 1982, т. 1, с. 1642.
14. Летохов В. С. Успехи физ. наук, 1976, т. 118, с. 199.
15. Norrish R. G. W., Porter G., Thrush B. A. Nature, 1952, v. 169, p. 582.
16. Веденев В. И., Засавицкий И. И., Колошников В. Г., Курицын Ю. А., Пак И., Снегирев Е. П., Шотов А. П. Докл. II Советско-французского симпозиума по оптическому приборостроению (Москва, 1981). М., 1982, с. 47.
17. Evenson K. M., Broida H. P., Wells S., Mahler R. Phys. Rev. Letters, 1968, v. 21, p. 1038.
18. Броуде С. В., Гершензон Ю. М., Ильин С. Д. Докл. АН СССР, 1975, т. 233, с. 366.
19. Гершензон Ю. М., Лившиц Б. Л. Квантовая электроника, 1979, т. 6, с. 933.
20. Браун В. Р., Красноперов Л. Н., Панфилов В. Н. Там же, 1980, т. 7, с. 1895.
21. Гершензон Ю. М., Ильин С. Д., Кишкович О. П., Курбатов В. А., Кучерявый С. И., Лебедев Я. С., Розенштейн В. Б. Химич. физика, 1983, т. 2, с. 488.
22. Красноперов Л. И., Чесноков Е. Н., Панфилов В. Н. Докл. АН СССР, в печати.
23. Пахомычева Л. А., Свириденков Э. А., Сучков А. Ф., Титова Л. Б., Чурилов С. С. Письма в ЖЭТФ, 1970, т. 12, с. 60.
24. Саркисов О. М., Свириденков Э. А., Сучков А. Ф. Химич. физика, 1982, с. 1155.
25. Балыкин В. И., Летохов В. С., Мишин В. И. Ж. эксперим. теорет. физики, 1979, т. 77, с. 2221.
26. Egger H., Luk T. S., Boyer K., Muller D. F., Pummer H., Shrivasan T., Rhodes C. K. Appl. Phys. Letters, 1982, v. 41, p. 1032.
27. Ахманов С. А., Коротеев Н. И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М.: Наука, 1981.
28. Chekin S. K., Gershenzon Yu. M., Konoplev A. V., Rozenshtein V. B. Chem. Phys. Letters, 1979, v. 68, N 2/3, p. 386.
29. Strunin V., Serdjuk N. K., Chesnokov E. N., Panfilov V. N. React. Kin. and Cat. Letters, 1976, v. 5, N 1, p. 37.
30. Gupta A., Perry D. S., Zare R. N. J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 6250.
31. Reiser H., Pessine F. B. T., Haas Y., Witting C. Ibid., 1983, v. 78, p. 11, p. 3785.
32. Heller D., Mukamel S. Ibid., 1979, v. 70, p. 463.
33. Chandler D. W., Farneth W. E., Zare R. N. Ibid., 1982, v. 77, p. 4447.
34. Бродниковский А. М., Гладков С. М., Коротеев Н. И. Селективное возбуждение комбинационно-активных колебаний молекул углекислого газа и изучение межмолекулярных обменов методом АСКР. Препринт физ. фак. МГУ. М., 1981, № 16, с. 1.
35. Basov N. G., Oraevsky A. N., Pankratov A. V. In: Chemical and Biochemical Application of Laser/Ed. by C. B. Moore. New York: Acad. Press, 1974, p. 203.
36. Multiphoton Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules/Ed. by C. D. Caurell. New York: Springer, 1981.

37. Vasudev R., Zare R. N., Dixon R. H. Chem. Phys. Letters, 1983, v. 96, p. 399.
38. Саркисов О. М., Ческис С. Г., Свириденков Э. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 2612.
39. Hancock G., Lauge W., Lenzi M., Welge K. H. Chem. Phys. Letters, 1975, v. 33, p. 168.
40. Hack W., Schröter M. R., Wagner H. Gg. Bericht 13/1979, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung. Göttingen, 1979.
41. Demissy M., Lesclaux R. Nouv. J. Chim. 1977, v. 1, p. 443.
42. Cheskis S. G., Sarkisov O. M. Chem. Phys. Letters, 1979, v. 62, p. 72.
43. Bulatov V. P., Buloyan A. A., Cheskis S. G., Kozliner M. Z., Sarkisov O. M., Trostin A. I. Ibid., 1980, v. 74, p. 288.
44. Hack W., Horie O., Wagner H. Gg. Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem., 1981, B. 85, S. 72.
45. Лозовский В. А., Надточенко В. А., Саркисов О. М., Ческис С. Г. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 1118.
46. Lesclaux R., Demissy M. J. Photochem., 1978, v. 9, № 2/3, p. 110.
47. Hancock G., Kelley G. W. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1982, v. 78, p. 1283.
48. Clark J. H., Moore C. B., Reilly J. P. Intern. J. Chem. Kinetics, 1978, v. 10, p. 427.
49. Надточенко В. А., Саркисов О. М., Веденеев В. И. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, с. 152.
50. Надточенко В. А., Саркисов О. М., Свириденков Э. А., Ческис С. Г. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 520.
51. Надточенко В. А., Саркисов О. М., Веденеев В. И. Докл. АН СССР, 1978, т. 243, с. 418.
52. Надточенко В. А., Саркисов О. М., Веденеев В. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 651.
53. Cheskis S. G., Nadtochenko V. A., Sarkisov O. M. Int. J. Chem. Kinetics, 1981, v. 13, p. 1041.
54. Захарьин В. И., Надточенко В. А., Саркисов О. М. Химич. физика, 1982, т. 1, с. 1068.
55. Захарьин В. И., Надточенко В. А., Саркисов О. М., Тейтельбойм М. А. Докл. АН СССР, 1982, т. 263, с. 127.
56. Howard C. J. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 6937.
57. Burrows J. P., Cliff P. I., Harris G. E. Proc. Roy. Soc., 1979, v. A368, p. 463.
58. Hack W., Preuss A. W., Wagner H. Gg., Hoyer mann K. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1979, B. 83, S. 1275.
59. Stimpfle R. M., Perry R. A., Howard C. J. J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 5183.
60. Thrush B. A., Wilkinson J. P. T. Chem. Phys. Letters, 1979, v. 66, p. 441.
61. Гершензон Ю. М., Ильин С. Д., Колесников С. А., Лебедев Я. С., Малхасян Р. Т., Налбандян А. Б., Розенштейн В. Б. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 1405.
62. Gershenzon Yu. M., Il'in S. D., Kishkovich O. P., Malchasian R. T. Jr., Rozenshtein V. B., Umanskii S. Ja. Int. J. Chem. Kinetics, 1983, v. 15, p. 399.
63. Sanders N., Butler J. E., Pasternack J. R., McDonald J. R. Chem. Phys., 1980, v. 49, p. 17.
64. Nelson H. H., McDonald J. R. J. Phys. Chem., 1982, v. 86, p. 1242.
65. Гершензон Ю. М., Ильин С. Д., Кишкovich О. П., Розенштейн В. Б. В кн.: Материалы Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму реакций в газовой фазе. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1982, с. 10.
66. Лозовский В. А., Рябчук С. В., Саркисов О. М., Ческис С. Г. Химич. физика, 1982, с. 113.
67. Райслер Х., Манжир М., Витинг К. В кн.: Применение лазеров в спектроскопии и фотохимии. М.: Мир, 1983, с. 140.
68. Butler J. E., Fleming J. W., Goss J. P., Lin M. C. Chem. Phys., 1981, v. 56, p. 355.
69. Tully F. P. Chem. Phys. Letters, 1983, v. 96, p. 148.
70. Robertshaw J. C., Smith I. W. M. J. Phys. Chem., 1982, v. 86, p. 785.
71. Jurdley J. T. Introduction to Molecular Energy Transfer. New York — London — Toronto: Acad. Press, 1980.
72. Molecular Energy Transfer/Ed. by R. D. Levine, J. Jordner. New York: John Wiley, 1976.
73. Brodnikovskiy A. M., Gladkov S. M., Koroteev N. I. Opt. Commun., 1982, v. 40, p. 312.
74. Струнин В. П., Куйбида А. Б., Чесноков Е. Н. Кинетика и катализ, 1982, т. 21, с. 873.
75. Саркисов О. М., Уманский С. Я., Ческис С. Г. Докл. АН СССР. 1979, т. 246, с. 662.
76. Надточенко В. А., Саркисов О. М., Фролов М. П., Цанава Р. А., Ческис С. Г. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 865.
77. Karny Z., Estler R. C., Zare R. N. J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 5199.
78. Creel C. L., Ross J. Ibid., 1976, v. 64, p. 3560.
79. Булатов В. П., Костиков С. А., Балахнин В. П., Саркисов О. М. Химич. физика, 1984, т. 3, с. 234.
80. Herman I. P., Mariella P. P. (Jr.), Javan A. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 1070.
81. Gordon R., Lin M. C. Chem. Phys. Letters, 1973, v. 22, p. 262.
82. Reddy R. V., Berry M. J. Ibid., 1979, v. 66, p. 223.
83. Zewail A. Phys. Today, 1980, p. 27.
84. Thiele E., Goodman M., Stone J. Opt. Eng., 1980, v. 19, p. 10.

85. Bray R. G., Berry M. J. J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 4909.
86. Фролов М. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: МФТИ, 1977.
87. Rettner C. T., Zare R. N. J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 3636.
88. Luntz A. C. Ibid., 1980, v. 73, p. 1143.
89. Браун В. Р., Красноперов Л. И., Панфилов В. Д. Докл. АН СССР, 1981, т. 260, с. 901.
90. Браун В. Р., Красноперов Л. И., Панфилов В. Н. Химич. физика, 1982, т. 1, с. 759.
91. Азатян В. В., Гоганидзе К. И., Колесников С. А., Трубников Г. Р. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, с. 244.
92. Качанова З. И., Новожилов Б. В. Химич. физика, 1982, с. 1110.
93. Булатов В. П., Веденеев В. И., Китайгородский А. И., Новожилов Б. В., Посвянский В. С., Саркисов О. М. Физ. горения и взрыва, 1976, т. 12, с. 915.
94. Азатян В. В., Новожилов Б. В., Посвянский В. С., Семенов Н. Н. Кинетика и катализ, 1976, т. 17, с. 1386.
95. Eckbreth A. C., Bonczyk P. A., Verdick J. F. Progress in Energy and Combustion Science, 1979, v. 5, N 4, p. 253.
96. Baronavski A. P., McDonald J. R. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 3300.
97. Baronavski A. P., McDonald J. R. Appl. Opt., 1977, v. 16, p. 1897.
98. Ахманов С. А., Бункин А. Ф., Иванов С. Г. Ж. эксперим. теорет. физики, 1978, с. 1272.
99. Баев В. М., Вернке В., Свириденков Э. А. Квантовая электроника, 1975, т. 2, с. 857.
100. Anderson W. R., Decker L. J., Kotlar A. J. Combust. Flame, 1982, v. 48, p. 179.
101. Dilorenzo A., D'Alessio A., Cincotti V., Masi S., Menna P., Venitozzi C. XVIII Symposium on Combustion. Pitsburg, 1980, p. 485.
102. Eckbreth A. C. Combust. Flame, 1980, v. 39, p. 133.
103. Ораевский А. Н. Вестник АН СССР, 1982, № 6, с. 132.
104. Letochov V. S., Moore C. B. In: Chemical and Biochemical Application of Lasers, v. 3/Ed. by C. B. Moore. New York: Acad. Press., 1977, p. 1.
105. Chen H. L., Davis J. I. Photohics Spectra, 1982, v. 16, p. 59.
106. Басов Н. Г., Беленов Э. М., Исаков В. А. Квантовая электроника, 1975, т. 2, с. 938.
107. Schneider M. Directe Untersuchung der Chlorvasser Stoffeeliminiierung aus 1,2-Dichlorethan durch Laserinduzierte Radikalkettenreactionen. Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Report № 21. Göttingen, 1981.
108. Хартфорд А. (мл.), Кларк Дж. В кн.: Применение лазеров в спектроскопии и фотохимии. М.: Мир, 1983, с. 213.
109. Амбарцумян Р. В., Горохов Ю. А., Григорович С. Л., Летохов В. С., Макаров Г. Г., Матинин Ю. А., Пурецкий А. А., Филиппов Е. П., Фурзиков Н. П. Квантовая электроника, 1977, т. 7, с. 96.
110. Chen H. L., Borzileri C. J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 853.

Институт химической физики
АН СССР, Москва