

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539,196.5

**МНОГОАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ
В СИЛЬНОМ ИНФРАКРАСНОМ ПОЛЕ****В. С. Летохов, А. А. Макаров**

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	45
2. История ранних работ	47
3. Основные процессы	51
4. Многофотонное (МФ) поглощение ИК излучения и прохождение молекул через нижние колебательные уровни	54
а) Характеристики МФ поглощения (55). б) Доля возбуждаемых молекул (58). в) Теория прохождения нижних уровней при МФ возбуждении молекул (60). 1) Модель МФ переходов (61); 2) Модель компенсации ангармонизма (62); 3) Модель слабых переходов (64). г) Направления дальнейших исследований (65).	
5. Многофотонное возбуждение молекул в колебательном квазиконтинууме и распределение колебательной энергии	67
а) Свойства колебательного квазиконтинуума (ККК) (67). б) Возбуждение и распределение молекул в ККК (70). в) Стохастизация колебательной энергии (73). г) Направления дальнейших исследований (75).	
6. Диссоциация сильно возбужденных молекул	76
а) Характеристики МФ диссоциации (76). б) МФ диссоциация в двухчастотном ИК поле (79). в) Статистическая теория мономолекулярного распада молекул (79). г) Продукты МФ диссоциации (82). д) Направления дальнейших исследований (83).	
7. Области применения	84
а) Молекулярная спектроскопия (84). б) Химическая физика (84). в) Ядерная химия (85). г) Химический синтез (86).	
Цитированная литература	87

1. ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие света с молекулами — тонкий физический процесс, диапазон сложности которого простирается от сравнительно простого случая взаимодействия с двухатомными молекулами в газовой фазе до слабо изученного прямыми физическими методами случая взаимодействия света со сложными биомолекулами в конденсированной среде. Исследование его не только отвечает нашему стремлению все знать и понимать, но и представляет насущную необходимость, так как молекулярные фотопроцессы играют важнейшую роль в возникновении жизни и человека. Достаточно сослаться на сравнительно простые фотопроцессы в озоновом слое в верхней атмосфере Земли и фотопроцессы в сложных биомолекулах, ответственные за фотосинтез растений и зрение животных и человека.

Поглощение света дает молекуле избыток внутренней энергии, что проявляется в множестве процессов, которые можно собирательно назвать «фотохимическими». Сюда относится прежде всего изменение скорости химической реакции при облучении светом с поглощаемой в веществе длиной волны. Это явление было обнаружено еще в начале XIX века

(см. монографию ¹) и состоит в том, что электронно-возбужденная молекула может вступать в реакции, которые не протекают или протекают очень медленно в невозбужденном состоянии. Другой важнейший фотопроцесс — «фоторасщепление» простых молекул под действием ультрафиолетового света, обнаруженное и детально исследованное акад. А. Н. Терениным еще в 20—30-е годы ². Сейчас вся эта область исследований, лежащая на стыке молекулярной физики, химии и биологии, называется *фотохимией*. Ей посвящены многочисленные монографии ¹⁻⁶ и тысячи работ.

Все изученные до недавнего времени фотохимические процессы были связаны с возбуждением только электронных состояний атома или молекулы (рис. 1, а), и поэтому фотохимию более строго надо называть *фотохимией возбужденных электронных состояний* или *электронной фотохимией*. С другой стороны, в большинстве случаев в химии имеют дело

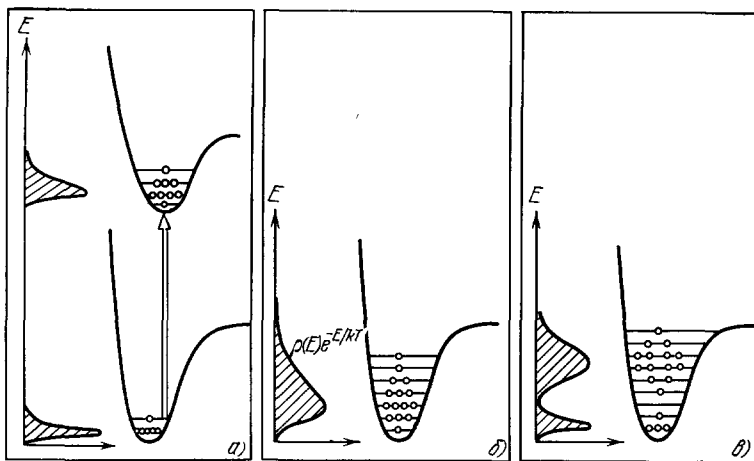


Рис. 1. Типы возбуждения молекул, ведущие к ускорению химических реакций. а) Неравновесное электронное возбуждение, лежащее в основе фотохимии в возбужденном электронном состоянии — электронной фотохимии; б) равновесное тепловое возбуждение, лежащее в основе термических реакций; в) неравновесное колебательное возбуждение, лежащее в основе фотохимии основного электронного состояния — колебательной фотохимии.

с процессами, протекающими с электронно-невозбужденными молекулами. В основном электронном состоянии молекулы распределены по колебательным, вращательным и поступательным степеням свободы. Если энергия в этих степенях свободы превышает некоторое минимальное значение, то также становятся возможными химические реакции. Такие реакции с молекулами в основном электронном состоянии играют наиболее важную роль в химической технологии, и, в отличие от фотохимических реакций, их называют *термическими*, так как они протекают в условиях равновесного теплового возбуждения молекул, в котором роль теплового излучения пренебрежимо мала *).

Принципиально существует еще одна возможность ускорения химических реакций. Достаточно сильное инфракрасное (ИК) излучение может создать неравновесное колебательное возбуждение молекул при сравни-

*) Заметим, что еще в 1919 г. известный французский физик Перрен для объяснения эффекта повышения скорости некоторых химических реакций сложных молекул при нагреве реакционного сосуда высказал гипотезу ⁷, согласно которой ИК излучение нагретых стенок сосуда возбуждает колебательные уровни молекулы и поэтому увеличивает скорость реакции. Но Лэнгмюр показал ⁸, что интенсивность теплового ИК излучения слишком мала, чтобы объяснить наблюдаемый эффект.

тельно низкой температуре среды, подобно тому, как это удастся сделать при возбуждении электронных состояний молекул УФ светом. В этом случае «трансляционно-холодная» молекула будет иметь значительную внутреннюю энергию и, следовательно, может участвовать в новых химических процессах (рис. 1, в). До создания лазеров ИК диапазона эта потенциальная возможность оставалась нереализованной. Тем не менее были проведены успешные эксперименты⁹ по прямому наблюдению повышения скорости химической реакции цис-транс изомеризации колебательно-возбужденных молекул HNO_2 в матрице с помощью некогерентного источника ИК излучения. Обсуждалась также возможность применения этого явления для фотохимического разделения изотопов¹⁰. Однако только после создания мощных импульсных ИК лазеров и открытия явления сильного возбуждения колебаний многоатомных молекул мощным резонансным ИК лазерным излучением была создана основа для быстрого развития новой области исследований — *фотохимии сильно возбужденных молекул в основном электронном состоянии или многофотонной колебательной фотохимии*.

Сегодня в этой области ведутся исследования в десятках лабораторий многих стран. Интернациональными усилиями физиков и химиков за последние пять лет создана новая область исследований, лежащая на границе квантовой электроники, спектроскопии, химии и составляющая, пожалуй, важнейшую часть *лазерной фотохимии*. О месте многофотонной колебательной фотохимии во всем широком фронте исследований селективного действия лазерным излучением на вещество читатель может получить представление из предыдущего обзора в УФН¹¹. Здесь же рассматривается только многофотонная (МФ) ИК фотофизика и фотохимия многоатомных молекул. Обзору этой проблемы уже посвящено несколько специальных обзорных статей^{12–14} и монография¹⁵. В монографии¹⁵ дан обзор свыше 400 работ, выполненных в этой области за короткое время. Цель же данного обзора состоит в том, чтобы дать читателю представление о физической картине поведения многоатомной молекулы в интенсивном ИК поле, опираясь лишь на ключевые работы и, таким образом, не стремясь к полному обзору всех опубликованных работ. Полный обзор читатель может найти в упомянутой монографии¹⁵. Но справедливости ради представляется целесообразным сначала сделать краткий обзор истории возникновения многофотонной ИК колебательной фотофизики и фотохимии. Это дает возможность отметить ранние работы, в которых предпринимался смелый, настойчивый, хотя и не всегда удачный поиск. В какой-то мере это продиктовано личным восприятием этих дней.

2. ИСТОРИЯ РАННИХ РАБОТ

Сразу же после создания лазера, когда стали наблюдаться многие нелинейные эффекты взаимодействия сильного светового поля с веществом, в 1964 г. в работах Аскарьяна¹⁶, Бункина и др.¹⁷ теоретически было рассмотрено многоквантовое возбуждение колебаний двухатомной ангармонической молекулы. В них обсуждалась раскачка молекулярных колебаний мощным излучением на частоте $\omega \approx \omega_{\text{гол}}$ и кратных частотах. Для диссоциации двухатомной молекулы (в модели ангармонического осциллятора Морзе), как показали их расчеты, требуется интенсивность излучения порядка $10^{11}–10^{12}$ Вт/см². Даже сейчас, когда при фокусировке мощных импульсов ИК излучения такие интенсивности вполне достижимы, многофотонное возбуждение колебаний двухатомной молекулы (рис. 2, а) не наблюдается.

После создания первого достаточно мощного ИК лазера непрерывного действия на молекуле CO_2 в области 10 мкм были проведены первые эксперименты по воздействию его излучения на молекулярный газ. Борде и др. наблюдали ¹⁸ видимое свечение газообразного аммиака и продуктов его распада под действием излучения CO_2 -лазера, частота которого совпадает с колебательно-вращательной линией поглощения NH_3 . Это явление объясняется ^{18,19} тепловым разогревом NH_3 лазерным излучением

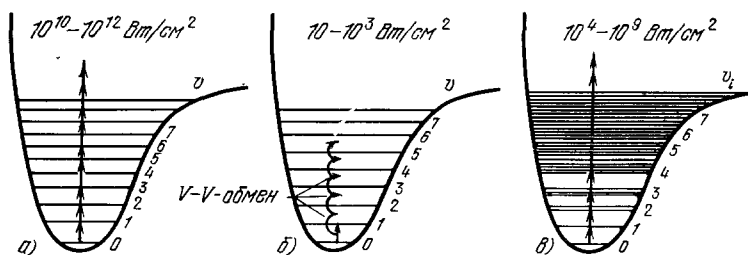


Рис. 2. Основные методы возбуждения колебательных уровней молекул.

а) Многофотонное возбуждение колебаний простой молекулы, требующее интенсивностей $10^{10}-10^{12}$ Вт/см²; б) столкновительное возбуждение колебаний за счет $V-V$ -обмена с молекулами, резонансно возбуждаемыми ИК излучением с интенсивностью $10-10^3$ Вт/см²; в) многофотонное возбуждение колебаний многоатомной молекулы, требующее интенсивности ИК излучения 10^4-10^9 Вт/см².

до высокой температуры. Аналогичные эксперименты были впоследствии проведены с CO_2 -лазером и молекулой BCl_3 ²⁰. Совершенно ясно было, что во всех этих экспериментах основную роль в возбуждении колебательных уровней играли столкновения, которые не только девозбуждали колебания, но и передавали колебательную энергию молекулам. В это время Хохлов с сотр. рассмотрели ²¹ возможность столкновительно-радиационного возбуждения колебаний молекул ИК излучением. В рассмотренном методе столкновительное возбуждение высоколежащих уровней молекул возможно при условии, что скорость обмена колебательным возбуждением ($V-V$ -обмена) $1/\tau_{VV}$ значительно превышает скорость релаксации колебательного возбуждения в тепло ($V-T$ -релаксации) $1/\tau_{VT}$. В этой работе были найдены условия, при которых можно ожидать ускорения фотохимической реакции под действием ИК излучения, возбуждающего непосредственно только первый колебательный уровень с последующей столкновительной передачей возбуждения на более высокие уровни (рис. 2, б). Требуемые интенсивности в этом случае невелики ($10-10^3$ Вт/см²), но ключевую роль играет выбор молекул, удовлетворяющих условию $\tau_{VV} \ll \tau_{VT}$. Начиная с работ ^{22,23}, проведено множество экспериментов по воздействию непрерывного ИК излучения на молекулярные смеси с целью ускорения химических реакций. Так как ни в одном из экспериментов с многоатомными молекулами, по-видимому, не было надежно выполнено условие $\tau_{VV} \ll \tau_{VT}$, то относительно результатов этих экспериментов в литературе нет единого мнения. Многие исследователи считают, что их можно объяснить чисто термическим эффектом (см., например, ²⁴⁻²⁶). В данной статье рассматривается поведение изолированных молекул в сильном ИК поле, когда роль столкновений пренебрежимо мала, и, естественно, этот метод здесь не обсуждается. Заинтересованный читатель может обратиться к обзорам ²⁶⁻²⁹.

Создание мощных импульсных CO_2 -лазеров атмосферного давления с поперечным разрядом (ТЕА-лазеры) позволило перейти к исследованию воздействия более интенсивного (10^6-10^9 Вт/см²) импульсного ИК

излучения на молекулы. В работе ³⁰ наблюдался оптический пробой и видимая флуоресценция ряда молекулярных газов (NH_3 , SiF_4 , CCl_2F_2 и др.) при фокусировке в них импульса излучения CO_2 -лазера. Было обнаружено, что видимая флуоресценция возникает при интенсивностях, гораздо меньших порога оптического пробоя в фокусе. Исследование спектра флуоресценции показало, что она принадлежит электронно-возбужденным молекулярным продуктам диссоциации. В работах ³¹ были проведены более детальные количественные измерения кинетики и спектров флуоресценции молекул NH_3 и $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ под действием импульса CO_2 -лазера. Исследование временных характеристик флуоресценции показало, что она возникает без наблюдаемой задержки по отношению к переднему фронту лазерного импульса. В работе ³² исследовалась диссоциация молекулы N_2F_4 под действием импульса CO_2 -лазера, но скорость диссоциации измерялась по появлению радикалов NF_2 в основном электронном состоянии (по спектрам УФ поглощения, а не флуоресценции). Особенностью ранних работ ^{31,32} является наблюдение диссоциации многоатомных молекул со скоростью, заметно превышающей скорость релаксации поглощенной энергии в тепло. Однако из-за сравнительно высокого давления (десятки Торр) за наблюдаемый интервал времени было возможно несколько столкновений с V—T-релаксацией.

Проведенное в работах ^{31,32} обсуждение возможного механизма диссоциации сразу показало, что объяснить наблюдаемые экспериментальные данные будет нетривиально. Более детальный расчет кинетики радиационного возбуждения колебаний молекул импульсом ИК излучения, сделанный в работе ³³, показал, что участие столкновений ни в каком из процессов (V—T-релаксация, V—V-обмен, вращательная релаксация) не обеспечивает наблюдаемой скорости диссоциации. С другой стороны, прямое радиационное возбуждение высоких колебательных уровней без какого-либо участия столкновений в принципе может обеспечить наблюдаемую скорость диссоциации, но встречает очевидное возражение — ангармонизм колебаний. Ангармоническая расстройка колебаний требует очень высоких интенсивностей (на несколько порядков выше используемой в экспериментах) ИК излучения для осуществления прямого многофотонного возбуждения.

Чтобы выяснить механизм диссоциации молекул, в частности доказать, что она возможна при взаимодействии изолированной молекулы с ИК полем, в Институте спектроскопии АН СССР в 1972 г. были проведены эксперименты по наблюдению изотопически-селективной диссоциации молекулы $^{15}\text{NH}_3$ в смеси с молекулами $^{14}\text{NH}_3$ сфокусированными импульсами CO_2 -лазера, частота которого настроена в резонанс с колебаниями молекулы $^{15}\text{NH}_3$. Эти эксперименты дали отрицательный результат, который вполне понятен сейчас, когда мы знаем условия изотопически-селективной ИК фотодиссоциации молекул. Тогда было решено провести детальное исследование эффектов флуоресценции и диссоциации на другой молекуле, в качестве которой была выбрана молекула BCl_3 . Аналогичная программа экспериментов была проведена канадскими исследователями с молекулой SiF_4 , результаты этой группы были опубликованы ³⁴ ранее нашей работы с BCl_3 . При уменьшении давления (до 0,03 Торр) по пику мгновенной флуоресценции была обнаружена бесстолкновительная фотодиссоциация этих молекул, а по запаздывающей флуоресценции был выявлен вклад столкновений. При всем сходстве методики и результатов этих независимых экспериментов ^{34,35} между ними имелись и существенные различия. Так, в работе ³⁴ с SiF_4 частота CO_2 -лазера была вне резонанса с основным колебанием, а в работе ³⁵ с BCl_3 диссоциация имела отчетливый резонансный характер. В работе

канадских исследователей ³⁴ для объяснения нерезонансного характера диссоциации была привлечена идея «колебательного квазиконтинуума», начинающегося при сравнительно низких энергиях колебательного возбуждения ($3000-5000\text{ см}^{-1}$), в который молекула попадает после многоквантового поглощения 3—5 ИК фотонов (рис. 2, *в*).

Наблюдение в нашей работе ³⁵ резонансного характера бесстолкновительной диссоциации BCl_3 предопределило дальнейшую программу — доказательство диссоциации изолированной молекулы в сильном ИК поле по наблюдению изотопической селективности диссоциации в естественной смеси изотопных молекул $^{10}\text{BCl}_3$ и $^{11}\text{BCl}_3$. После многих первоначальных неудачных попыток обнаружить этот эффект прямым наблюдением изменения изотопного состава BCl_3 были поставлены эксперименты по исследованию изотопного эффекта в первичных продуктах по спектру хемилюминесценции радикала BO с временным разрешением лучше 10^{-7} с. Это исключало какую-либо неопределенность в интерпретации результатов, связанную с потерей селективности в конечных продуктах диссоциации из-за вторичных процессов. В работе ³⁶ было впервые сообщено об обнаружении изотопически-селективной диссоциации молекулы BCl_3 . Это имело существенное значение по двум причинам. Во-первых, стало окончательно ясно, что действительно существует эффект диссоциации изолированной молекулы сильным ИК полем даже без участия столкновений. Во-вторых, появился еще один практический метод разделения изотопов в рамках развивавшегося нами фотодиссоциационного подхода в лазерном разделении изотопов ^{37,38}. Резонансный характер диссоциации, по-видимому, наблюдался и в работе ³⁹, в которой сообщалось о преимущественной (различие достигало 15%) диссоциации молекул транс-2-бутана излучением CO_2 -лазера в смеси с цис-2-бутаном. Однако полученные в этой работе данные были слишком скудны, чтобы сделать выбор между несколькими возможными механизмами, в том числе с участием столкновений.

После обнаружения изотопически-селективной диссоциации молекулы BCl_3 в сильном ИК поле нам стало ясно, что это явление носит общий характер и должно наблюдаться и для других многоатомных молекул. Действительно, сразу же в Институте спектроскопии АН СССР были проведены успешные эксперименты по изотопически-селективной диссоциации молекулы SF_6 и макроскопическому обогащению изотопов серы ⁴⁰. Эти эксперименты вскоре были воспроизведены в Лос-Аламосской Лаборатории США ⁴¹. Изотопически-селективная диссоциация была осуществлена и для тяжелых изотопов (изотопы осмия в молекуле OsO_4 ⁴²). В этой же работе удалось непосредственно (по изменению спектра УФ поглощения) наблюдать возбуждение высоколежащих колебательных уровней (КУ) молекулы OsO_4 в ИК поле умеренной интенсивности (около 10^6 Вт/см^2). По-видимому, таким возбуждением КУ ниже границы диссоциации можно объяснить результаты экспериментов ⁴³, в которых наблюдалась изотопически-селективная химическая реакция молекул BCl_3 с H_2S (или D_2S) под действием импульсов CO_2 -лазера.

Успешные эксперименты по изотопически-селективной диссоциации многоатомных молекул ^{36, 40-42} вызвали большой резонанс как у экспериментаторов, ведущих разработку новых методов разделения изотопов и управления химическими реакциями, так и у теоретиков, заинтересовавшихся нетривиальным эффектом бесстолкновительной резонансной диссоциации многоатомных молекул в сильном ИК поле. По существу, появился новый способ создания сильно неравновесного распределения молекул по колебательным уровням непосредственно интенсивным ИК полем без трансляционного нагрева молекул (см. рис. 2, *в*), который стал

главным направлением в фотохимии молекул в основном электронном состоянии. С точки зрения требуемой интенсивности излучения он занимает промежуточное положение между обсуждавшимися выше и условно изображенными на рис. 2 подходами: радиационным многофотонным возбуждением простых молекул, требующим интенсивности 10^9 — 10^{12} Вт/см², и радиационно-столкновительным возбуждением, требующим сравнительно низкой интенсивности 10 — 10^3 Вт/см².

3. ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Явления многофотонного (МФ) возбуждения и диссоциации многоатомных молекул в сильном ИК поле оказались довольно трудными для теоретического описания, и до сих пор, по существу, разработана только приближенная полуколичественная теория этих явлений. Эти трудности объясняются главным образом почти полной неизученностью спектра колебательно-вращательных переходов между возбужденными колебательными состояниями многоатомных молекул. Именно попытки объяснить и количественно описать явления МФ возбуждения и диссоциации молекул дали первые экспериментальные данные о спектре переходов между возбужденными и особенно высоковозбужденными КУ многоатомных молекул, а сами эти явления стали сейчас основными методами получения такой спектроскопической информации.

В дальнейшем рассмотрении будем опираться на сравнительно простую модель МФ возбуждения и диссоциации многоатомных молекул, в рамках которой удается качественно объяснить основные черты этих явлений. На рис. 3 упрощенно показаны основные стадии МФ возбуждения и последующей диссоциации многоатомной молекулы в сильном резонансном ИК поле, которая сейчас принята всеми исследователями.

На нижних колебательных переходах происходит резонансное многоступенчатое возбуждение молекулы в ИК поле умеренной интенсивности. Это достигается благодаря компенсации ангармонической расстройки частот последовательных колебательных переходов из-за изменения вращательной энергии молекулы, ангармонического расщепления возбужденных вырожденных колебательных состояний и др. В тех случаях, когда на каком-либо из нижних переходов не происходит точной компенсации ангармонизма, при чуть больших интенсивностях включаются двух- и трехфотонные колебательные переходы с близкими к резонансу

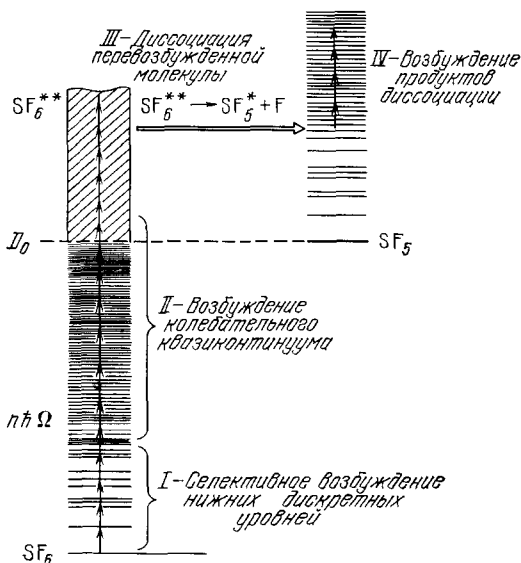


Рис. 3. Модель процесса диссоциации многоатомной молекулы интенсивным ИК полем. I стадия — резонансное возбуждение низколежащих колебательных переходов; II стадия — сильное возбуждение (колебательный нагрев) молекул на переходах между высоковозбужденными состояниями; III стадия — мономолекулярный распад перевозбужденной молекулы; IV стадия — последующее сильное возбуждение (и диссоциация) многоатомных продуктов распада.

промежуточными уровнями. На этой первой стадии возможно резонансное, в частности, изотопически-селективное возбуждение молекул.

По мере возбуждения многоатомной молекулы на верхние КУ резко возрастает число возможных колебательных переходов из заданного колебательно-вращательного состояния. Это обусловлено высокой плотностью колебательных уровней молекулы с большим числом степеней свободы и взаимодействием их. Поэтому спектр колебательных переходов между высоковозбужденными состояниями не имеет такого резкого резонансного характера, как для нижних переходов. Для обозначения широкополосного и, следовательно, относительно более слабого спектра переходов между ними принят термин «колебательный квазиконтинуум» (ККК). Если интенсивность (или, точнее, поток энергии) при отсутствии релаксации поглощаемой энергии ИК импульса достаточно велика, то многоатомная молекула способна подниматься по уровням ККК, несмотря на малое сечение поглощения на переходах между ними.

Таким образом, молекула может набрать энергию, сравнимую с энергией диссоциации. Эта энергия распределяется по многим колебательным степеням свободы, поскольку в поглощении на переходах в ККК могут участвовать многочисленные составные колебания. Для того чтобы молекула диссоциировала за время лазерного импульса (с обычной длительностью 10^{-7} с), скорость диссоциации ее должна превышать 10^7 с $^{-1}$. Для этого она должна иметь некоторое превышение запаса колебательной энергии над величиной энергии диссоциации, известной из термохимических данных. Другими словами, энергия нестационарной диссоциации несколько превышает известную энергию стационарной диссоциации за неограниченное время. Распад колебательно-перевозбужденной молекулы является третьей стадией процесса.

Если один из осколков молекулы сам является многоатомным, то он может далее участвовать в многофотонном поглощении ИК излучения и после диссоциации давать более простые фрагменты. Это возможно либо за счет избытка колебательной энергии, передаваемой перевозбужденной молекулой ее многоатомному осколку, так что он сразу попадает в область ККК, либо за счет сохранения резонансной с ИК излучением связи молекулы в ее многоатомном осколке. В обоих случаях многоатомный осколок, например, SF_5 способен сам поглощать ИК излучение. Последовательная диссоциация многоатомной молекулы и ее осколков — четвертая возможная стадия процесса распада многоатомной молекулы в сильном ИК поле.

Следует подчеркнуть, что такое деление процесса на стадии является во многом условным, так как эти стадии могут накладываться друг на друга, но оно удобно для понимания основных черт столь сложного процесса взаимодействия поля с квантовой системой, имеющей большое число степеней свободы и подвергающейся нелинейному разрушению внешней силой. Эта сравнительно простая модель процесса возникла постепенно в результате синтеза нескольких ключевых идей, высказанных различными исследователями. Идея мягкой компенсации ангармонизма на нижних колебательных переходах, в частности, из-за изменения вращательной энергии была высказана в работе ⁴⁴. Роль многофотонных процессов на нижних уровнях обсуждалась в работах ^{45,46}. Идея нерезонансного возбуждения молекулы на переходах между высоковозбужденными состояниями, образующими ККК, была высказана в работе ³⁴ и затем обсуждалась в работах ⁴⁷⁻⁵⁰. Прямые эксперименты ⁵⁰ по селективной диссоциации молекул в двухчастотном (резонансное ИК поле + нерезонансное для нижних переходов ИК поле) подтвердили справедливость этих качественных соображений. Роль перемешивания (или стохастизации)

различных колебательных мод при сильном возбуждении ИК излучением одной колебательной степени свободы была рассмотрена в работе ⁵¹. Степень колебательного перевозбуждения молекулы над границей диссоциации и возможность последующей диссоциации осколков молекулы были рассмотрены и исследованы в работах ^{52,53}. Именно эти эксперименты с молекулярными пучками показали, что диссоциация происходит путем разрыва слабой молекулярной связи и появление более простых фрагментов связано с эффектом последующей диссоциации первичных осколков.

Многочисленные последующие исследования характеристик МФ возбуждения и диссоциации большого числа различных молекул подтвердили справедливость описанной качественной картины. В частности, специальным выбором молекул удалось проследить изменение вклада каждой из стадий в процесс МФ возбуждения и диссоциации. Например, было предпринято систематическое исследование более сложных молекул, в частности S_2F_{10} ⁵⁴, у которой граница ККК лежит очень низко, в области первого возбуждаемого КУ (рис. 4, а). В этом случае первая стадия МФ возбуждения практически отсутствует и такая молекула сразу начинает совершать переходы в ККК. Такая же ситуация реализуется для многоатомных изолированных от столкновений молекулярных ионов, диссоциирующих под действием непрерывного излучения CO_2 -лазера сравнительно небольшой мощности (несколько Вт) ⁵⁵.

Для простых многоатомных молекул всегда граница ККК лежит на уровне 3—5 колебательных квантов, но диссоциация происходит при малом пре-

вышении полученной от ИК поля колебательной энергии над границей диссоциации (1—2 ИК фотона) и продукты диссоциации не могут эффективно поглощать ИК излучение в МФ процессе (рис. 4, б). Для таких молекул, как, например, CF_3I , процесс диссоциации не осложнен сильным перевозбуждением молекулы над границей диссоциации D_0 и вторичным процессом диссоциации осколков. Для них становится возможным довольно точное сравнение теории с экспериментом ⁵⁶.

Многие многоатомные молекулы имеют возбужденные электронные состояния, лежащие ниже границы диссоциации основного электронного состояния. В этих случаях происходит неизбежное перемешивание волновых функций высоковозбужденных КУ основного электронного состояния и нижних КУ возбужденного электронного состояния. При поглощении большого числа ИК фотонов возбуждаются такие смешанные электронно-колебательные состояния. В результате с некоторой вероят-

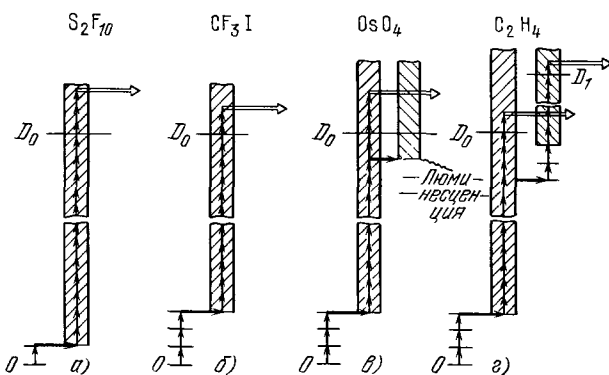


Рис. 4. Различные предельные случаи МФ возбуждения и диссоциации многоатомных молекул ИК излучением.

а) МФ возбуждение молекулы с очень низкой границей колебательного квазиконтинуума (заштрихованная область ниже границы диссоциации в стационарном случае D_0); б) распад молекулы при малом перевозбуждении ($E - D_0 \ll D_0$) над границей диссоциации D_0 в области реального континуума (заштрихованная область выше D_0); в) возбуждение смешанных электронно-колебательных состояний молекулы, способных люминесцировать в видимом или УФ диапазоне; г) МФ возбуждение смешанных электронно-колебательных состояний и последующее МФ колебательное возбуждение в электронно-возбужденном состоянии.

ностью, зависящей как от степени электронно-колебательного взаимодействия, так и от отношения статистических весов колебательных состояний в квазиконтинууме и в возбужденном электронном состоянии, многоатомная молекула может оказаться в возбужденном электронном состоянии. В этом состоянии она может, во-первых, флуоресцировать (рис. 4, в), что, по-видимому, происходит при возбуждении молекулы OsO_4 излучением CO_2 -лазера и объясняет⁵⁷ ее флуоресценцию даже без необходимости диссоциации и появления электронно-возбужденных фрагментов. Кстати, с этой точки зрения, возможно, придется пересмотреть интерпретацию результатов ранних экспериментов с SiF_4 ³⁴. Во-вторых, электронно-возбужденная молекула может продолжить МФ поглощение ИК фотонов вплоть до достижения границы диссоциации возбужденного электронного состояния (рис. 4, г) и, таким образом, диссоциировать по другому каналу, имеющему больший энергетический барьер. Так, вероятно, можно объяснить бесстолкновительное появление радикалов C_2 при диссоциации молекулы C_2H_4 излучением CO_2 -лазера^{58,59}.

Итак, даже эта упрощенная классификация показывает, что имеется значительное разнообразие процессов, происходящих с многоатомной молекулой в сильном ИК поле. Поэтому при первом же рассмотрении поведения конкретной многоатомной молекулы в ИК поле необходимо сначала понять, к какому из рассмотренных упрощенных случаев (рис. 4) ее следует отнести. Но для этого необходимо по крайней мере исследовать характеристики ее МФ возбуждения и диссоциации в широком диапазоне интенсивности и частоты ИК поля.

4. МНОГОФОТОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ИК ИЗЛУЧЕНИЯ И ПРОХОЖДЕНИЕ МОЛЕКУЛ ЧЕРЕЗ НИЖНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ УРОВНИ

В соответствии с приведенной выше моделью диссоциации молекулы в сильном ИК поле (гл. 3, рис. 3) и классификацией основных процессов (гл. 3, рис. 4), в данной главе рассмотрим первую стадию процесса, когда за счет МФ поглощения на колебательных переходах в системе нижних КУ молекула проходит в ККК.

В простейшем приближении процесс МФ поглощения излучения и возбуждения молекулы можно характеризовать величиной средней энергии $\bar{\epsilon}$, поглощаемой молекулой, или соответственно средним числом $\bar{n} = \bar{\epsilon}/\hbar\Omega$ поглощаемых ИК фотонов с энергией $\hbar\Omega$. Именно эта характеристика определяется в экспериментах по измерению поглощенной в облучаемом объеме энергии из импульса ИК излучения, когда поглощенная энергия при расчете делится поровну среди всех молекул в облучаемом объеме. Измерение зависимости \bar{n} от плотности энергии Φ (или интенсивности излучения P при заданной длительности импульса $\tau_{\text{и}}$) и частоты излучения Ω приводит сразу к важнейшим характеристикам — *ненасыщаемому* и *резонансному* характеру МФ поглощения для многоатомных молекул (см. п. а) гл. 4).

Однако такое усредненное описание МФ поглощения с помощью величины $\bar{n}(\Phi, \Omega)$ хотя и полезно, но является весьма упрощенным и, строго говоря, правильно только в пределе очень больших интенсивностей, когда заведомо все молекулы в облучаемом объеме вовлечены в процесс МФ поглощения. В действительности при умеренных интенсивностях далеко не все молекулы участвуют эффективно в МФ поглощении и способны подняться на высокие КУ. Это обусловлено начальным распределением молекул по многим вращательным состояниям и известно^{33,60} как явление «вращательного узкого горла» при возбуждении колеба-

ний молекул импульсом монохроматического ИК излучения. Определение доли q возбуждаемых МФ процессом молекул и зависимости ее от плотности энергии Φ (или интенсивности P) и частоты Ω ИК импульса дает более полное описание МФ возбуждения (п. б)). Конечно, наиболее полным является описание МФ возбуждения с помощью функции распределения $F(\epsilon)$ колебательной энергии ϵ , получаемой молекулами из ИК поля. В данной главе рассматривается МФ возбуждение с помощью усредненных характеристик $\bar{n}(\Phi, \Omega)$ и $q(\Phi, \Omega)$. Рассмотрение функции распределения колебательной энергии $F(\epsilon)$ будет дано позже, в гл. 5, при описании МФ возбуждения молекул в ККК.

а) Характеристики МФ поглощения

В ранних экспериментах ⁶¹ по МФ возбуждению молекулы SF_6 в ИК поле был установлен интересный факт — монотонный рост поглощаемой энергии ϵ по мере увеличения интенсивности импульса. Такое поведение поглощения резко отличается от хорошо известного поведения двухуровневой системы, которая сначала поглощает линейно, а затем из-за эффекта насыщения перестает поглощать излучение. Подобное поведение можно было ожидать и для молекулы из-за ангармонизма колебаний. Конечно, при очень больших интенсивностях можно было ожидать резкой степенной зависимости за счет n -квантового процесса. Вместо этого для SF_6 наблюдался монотонный рост, несколько более медленный, чем линейный. Это свидетельствует о возбуждении вслед за уровнем $\nu = 1$ или одновременно с ним более высоких КУ, т. е. о постепенном росте среднего уровня колебательного возбуждения при увеличении интенсивности P или плотности энергии Φ . Насыщение МФ поглощения наступает при уровнях $\bar{n} \gg 1$ из-за диссоциации возбужденных молекул.

Аналогичные зависимости затем были получены и для ряда других многоатомных молекул ⁶². В работе ⁶² было показано, что МФ поглощение для простых молекул (OCS , D_2O) имеет характер, подобный 2-уровневой насыщаемой системе с максимальным числом поглощаемых фотонов $\bar{n} < 1$ (рис. 5). К настоящему времени прямые измерения зависимости $\bar{n}(\Phi)$ осуществлены для многих молекул. Сводка данных таких измерений, собранная в работе ⁶³ и дополненная результатами работ ^{64,65}, приведена на рис. 5. Величина плотности энергии, при которой среднее число поглощенных фотонов $\bar{n} \gg 1$, лежит в диапазоне от 10^{-3} Дж/см² для сложных молекул (SF_5NF_2 , S_2F_{10}) и молекул с тяжелым атомом (UF_6) до десятков Дж/см² для менее сложных молекул с большой вращательной постоянной (C_2H_4).

Для упомянутых сложных молекул характерен почти линейный рост среднего числа поглощаемых фотонов, т. е. линейная зависимость $\bar{n}(\Phi)$. В работах ⁶⁶⁻⁶⁹, в которых было осуществлено систематическое измерение МФ поглощения для сложных молекул, это объясняется высокой плотностью КУ в области низких энергий из-за наличия низкочастотных колебаний и, следовательно, опускания нижней границы ККК в область уровня $\nu = 1$ (рис. 4, а).

Отметим некоторые отклонения от монотонного характера зависимостей $\bar{n}(\Phi)$. Для молекулы OsO_4 зависимость $\bar{n}(\Phi)$ имеет ступенчатый характер с несколькими участками насыщения ^{57,70}. Авторы работы ⁷⁰ связывают это со ступенчатой зависимостью от Φ доли молекул, взаимодействующих с ИК полем. Для молекулы SF_6 при низкой температуре (137 К) наблюдается более быстрая, чем линейная, зависимость \bar{n} от Φ

⁷¹. Это объясняется ролью двух- и трехфотонных процессов возбуждения нижних КУ.

Зависимость числа поглощенных фотонов от частоты \bar{n} (Ω), называемая спектром МФ поглощения, имеет отчетливый резонансный характер. Именно это обеспечивает возможность избирательного МФ возбуждения молекул и, в частности, применение для лазерного разделения изотопов. Поэтому резонансные характеристики МФ поглощения важны для практики и исследованию их уделяется большое внимание. К настоящему

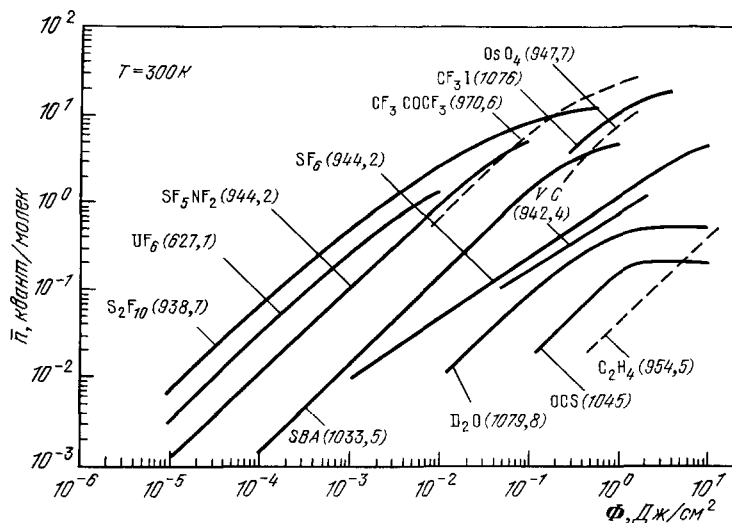


Рис. 5. Сравнение зависимостей среднего числа \bar{n} поглощенных в расчете на одну молекулу ИК фотонов от плотности потока энергии импульса Φ для различных молекул.

Сводка данных из обзорной работы ⁶⁸, дополненных данными работ ^{64, 65}.

времени измерены спектры МФ поглощения для десятка молекул, правда, главным образом в области 9—11 мкм, с помощью CO_2 -лазера. Главными чертами спектров МФ поглощения являются: высокая чувствительность спектра к интенсивности излучения, уширение и сдвиг резонанса в «красную» сторону спектра по мере увеличения интенсивности, появление отчетливых узких резонансов в спектре в некотором диапазоне интенсивностей. Проиллюстрируем это двумя примерами.

Рис. 6 показывает эволюцию спектра МФ поглощения двух молекул (SF_6 и OsO_4) при увеличении интенсивности. В случае SF_6 наблюдается отчетливый сдвиг максимума поглощения в длинноволновую сторону и уширение полосы поглощения. Этот результат был получен в работе ⁶² оптико-акустическим методом и позже был подтвержден в работе ⁷² измерениями пропускания. Качественно сдвиг и уширение полосы МФ поглощения с ростом интенсивности объясняются ангармонизмом колебаний. Действительно, при увеличении интенсивности ИК излучения увеличивается средний уровень возбуждения молекул и, следовательно, вклад в МФ поглощение все более высоких колебательных переходов. Поскольку спектр переходов между высокими КУ из-за ангармонизма с ростом номера уровня сдвигается в длинноволновую сторону, то это и приводит к постепенному «красному» сдвигу и уширению полосы МФ поглощения.

Заметим, что при комнатной температуре лишь 30% молекул находится в основном колебательном состоянии, а остальные равновесно рас-

пределены по низколежащим КУ. Это приводит к появлению «горячих» полос в линейном спектре поглощения (длинноволновые пики на сплошной кривой рис. 6, а). Распределение молекул по многим начальным состояниям, естественно, сильно усложняет спектр МФ поглощения, так как открывается много различных путей МФ возбуждения молекулы. Охлаждение SF_6 приводит к сужению спектра линейного ИК поглощения ⁷³ за счет уменьшения интенсивности «горячих» полос, а также за счет уменьшения ширины распределения молекул по вращательным уровням. Это сразу изменяет спектр МФ поглощения, в котором появляется некоторая структура ^{71,74}.

В некоторых случаях структура в спектре МФ поглощения появляется в определенном диапазоне интенсивности даже при комнатной температуре, например, для молекулы OsO_4 (рис. 6, б) ⁷⁰. При плотности

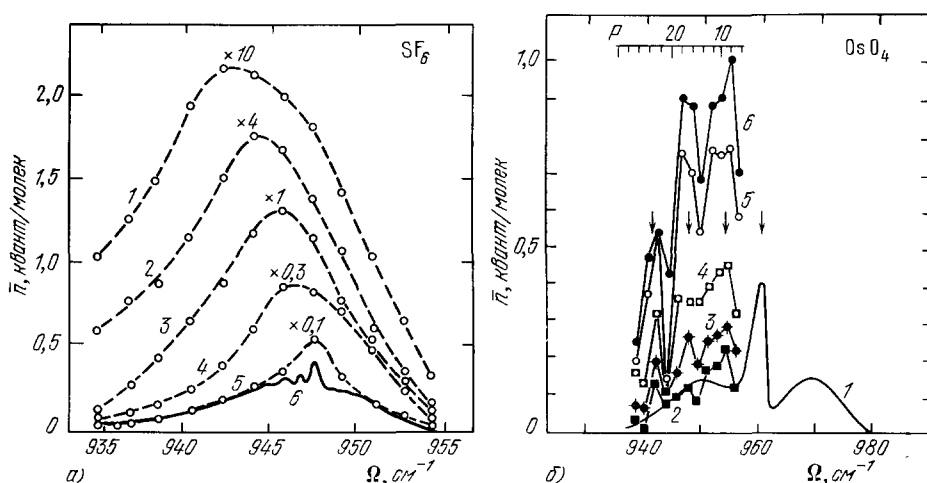


Рис. 6. Эволюция спектров МФ поглощения молекул SF_6 и OsO_4 при увеличении плотности энергии ИК импульса при 300 К.

Условия экспериментов: а) давление SF_6 0,45 Торр; длительность импульса CO_2 -лазера 100 нс; интенсивности для кривых 1—5 составляют 60; 10; 1,2; 0,15 и 0,035 МВт/см² соответственно; кривая 6 — спектр линейного поглощения. Действительный масштаб кривых определяется множителем у кривых (из работы ⁸²); б) давление OsO_4 0,18 Торр; длительность импульса 90 нс; плотности энергии для кривых 2—5 составляют 0,31; 0,64; 0,94; 1,26 Дж/см² соответственно; кривая 1 — спектр линейного поглощения; стрелками указаны положения последовательных ангармонических сдвигов $2|x_{33}|$ и ω_3 (из работы ⁷⁰).

энергии ИК импульса $\Phi > 0,03$ Дж/см² для OsO_4 наблюдается отклонение поглощения от линейного характера и в спектре МФ поглощения появляются три пика на линиях Р (8), Р (16) и Р (22) CO_2 -лазера. Положение этих пиков согласуется с последовательными ангармоническими сдвигами ($2|x_{33}| = 5,98$ см⁻¹) моды ν_3 . С ростом Φ положение пиков не изменяется, но их контраст падает, а ширина полосы МФ поглощения возрастает. Появление и подобная эволюция узких резонансов в спектре МФ поглощения исследованы в работах ^{64,75} для молекулы C_6H_4 . При плотности энергии лазерного импульса в области 10^{-3} — 10^{-2} Дж/см² наблюдалось возникновение весьма узких (с шириной около 10^{-2} см⁻¹) резонансов МФ поглощения. В подобном измерении использовался CO_2 -лазер высокого давления с плавной перестройкой частоты генерации. Узкие резонансы МФ поглощения с помощью аналогичной лазерной техники были недавно получены и для SF_6 ⁷⁶.

б) Доля возбуждаемых молекул

При малых плотностях энергии ИК импульса, когда МФ возбуждение высоких КУ еще не существенно, с монохроматическим ИК полем при отсутствии вращательной релаксации взаимодействует лишь малая доля молекул, находящихся на вращательных уровнях J , для которых возможен резонансный переход $v = 0 \rightarrow v = 1$ на частоте поля Ω . Тепловая населенность этих вращательных уровней определяет максимальную долю молекул f , которая может быть возбуждена коротким импульсом на уровень $v = 1$ при насыщении колебательно-вращательного перехода. Этот эффект, называемый «вращательным узким горлом», был предсказан в работе ³³ и экспериментально обнаружен в работе ⁶⁰. Величина f по оценкам для разных молекул лежит в области 0,1—0,001 и сильно зависит от температуры газа.

В первых работах по исследованию МФ поглощения ^{61,77} была сделана попытка учесть этот эффект для оценки истинного числа поглощаемых фотонов молекулами SF_6 , вовлеченными в МФ возбуждение. Для этого поглощенная энергия распределялась только среди f -й части молекул в области облучения. Такая грубая оценка привела первоначально к

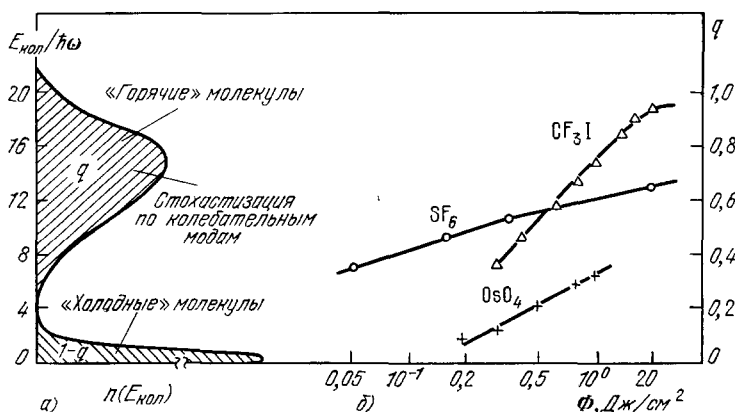


Рис. 7. Образование двух ансамблей колебательно «горячих» и «холодных» молекул при МФ возбуждении мощным импульсом ИК излучения.

а) Распределение колебательной энергии молекул при МФ возбуждении; б) зависимость относительной доли сильно возбужденных молекул q от плотности энергии импульса CO_2 -лазера для молекул SF_6 (данные из работы ⁸⁰), OsO_4 (данные из работы ⁷⁹) и CF_3I (данные из работы ⁸¹).

сильному завышению числа поглощаемых молекулой ИК фотонов. В работе ⁷⁸ путем наблюдения просветления полосы ИК поглощения одновременно на многих колебательно-вращательных переходах был сделан вывод об опустошении многих начальных вращательных состояний под действием мощного ИК импульса. Этот эксперимент показал, что доля вовлекаемых в процесс МФ поглощения молекул SF_6 $q(\Phi)$ при $\Phi = 10^{-2}$ —1,0 Дж/см^2 гораздо выше доли молекул f , взаимодействующих с ИК полем в линейном пределе, т. е.

$$q(\Phi) \gg f = q(0). \quad (4.1)$$

Вопрос о том, насколько величина $q(\Phi)$ близка к единице, оставался открытым.

В последовавших вскоре работах с молекулами OsO_4 ⁷⁹, SF_6 ⁸⁰ и CF_3I ⁸¹ различными методами было установлено, что величина $q(\Phi)$ при МФ возбуждении растет по мере увеличения Φ от сравнительно

небольших значений до максимального единичного значения. Таким образом, было показано, что в типичных условиях МФ возбуждение создает два ансамбля молекул. Часть молекул q , вовлекаемых в МФ возбуждение, образует ансамбль колебательно «горячих», т. е. сильно возбужденных молекул. Остальная часть $(1 - q)$ молекул остается на нижних КУ и образует ансамбль колебательно «холодных» молекул при условиях, вероятно, не сильно отличающихся от начальных (рис. 7, а).

Другими словами, было найдено, что функцию распределения колебательной энергии $F(\epsilon)$ молекул после МФ возбуждения можно приближенно представить в виде

$$F(\epsilon) = q(\Phi) F_B(\epsilon) + (1 - q) F_0(\epsilon), \quad (4.2)$$

где $F_0(\epsilon)$ — начальное колебательное распределение молекул, которое описывает ансамбль «холодных» молекул, $F_B(\epsilon)$ — колебательное распределение сильно возбужденных молекул, описывающее ансамбль «горячих» молекул. Введенное ранее среднее по всем молекулам число поглощенных ИК фотонов \bar{n} :

$$\hbar\Omega\bar{n} = \int_0^\infty \epsilon [F(\epsilon) - F_0(\epsilon)] d\epsilon \quad (4.3)$$

связано со средним числом фотонов \bar{n}_q , поглощенных молекулами «горячего» ансамбля:

$$\hbar\Omega\bar{n}_q = \int_0^\infty \epsilon [F_B(\epsilon) - F_0(\epsilon)] d\epsilon \quad (4.4)$$

простым соотношением

$$\bar{n}(\Phi, \Omega) = \bar{n}_q(\Phi, \Omega) q(\Phi, \Omega), \quad (4.5)$$

где полагается, что средняя энергия молекул в «горячем» ансамбле $\bar{\epsilon}_q = \bar{n}_q \hbar\Omega$ гораздо больше средней энергии молекул в «холодном» ансамбле ϵ_0 .

На рис. 7, б приведены зависимости доли возбуждаемых в ККК молекул q от плотности энергии Φ для трех молекул, полученные в работах ⁸⁰⁻⁸². Отчетливо видно, что при типичных для большинства экспериментов значений плотности энергии ИК импульса $0,1-1,0$ Дж/см² в ККК попадает только часть молекул. Поэтому корректное измерение средней энергии возбужденных молекул $\bar{\epsilon}_q$ не может быть осуществлено без учета эффекта «вращательного узкого горла» или, в данном случае, эффекта образования двух ансамблей молекул. Однако по мере роста плотности энергии до нескольких Дж/см² на примере упомянутых молекул отчетливо видно, что происходит МФ возбуждение всех молекул, т. е. образование одного «горячего» ансамбля. В этих условиях, когда $q \approx 1$, можно

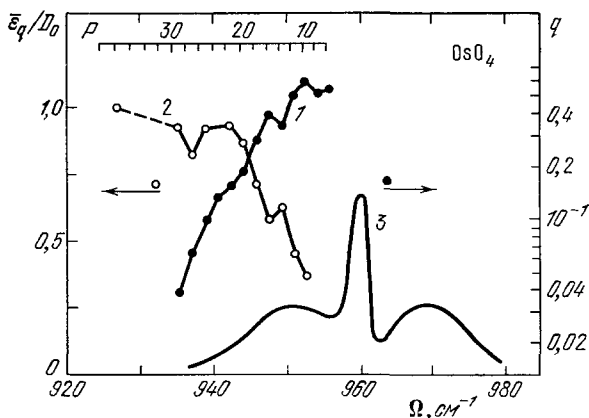


Рис. 8. Зависимость относительной доли q сильно возбужденных молекул OsO_4 (кривая 1) и их средней энергии $\bar{\epsilon}_q = \bar{n}_q \hbar\Omega$ в единицах энергии диссоциации D_0 (кривая 2) от частоты Ω импульса ИК излучения с плотностью энергии $\Phi = 1,2$ Дж/см² при давлении газа $0,03$ Торр (кривая 3 — спектр линейного поглощения); данные из работы ⁸².

не учитывать эффект образования двух ансамблей. Именно, чтобы преодолеть неопределенность в оценке доли молекул q , вовлекаемых в МФ возбуждение, и корректно измерить поглощаемую энергию, Бломберген с сотр.⁸³ использовали для МФ возбуждения SF_6 субнаносекундный импульс CO_2 -лазера. Такой импульс даже при умеренной плотности энергии $\Phi \approx 1 \text{ Дж/см}^2$ имеет высокую интенсивность (более 10^9 Вт/см^2), и поэтому можно было ожидать МФ возбуждения всех молекул, т. е. реализации условия $q \approx 1$. Это позволило измерить зависимость выхода диссоциации молекул от энергии, получаемой из ИК поля, без измерения величины q .

Зависимость величины q от частоты измерена только для двух молекул: OsO_4 ⁸² и CF_3I ⁵⁶. На рис. 8 приведена полученная в работе⁸² зависимость $q(\Omega)$ при фиксированной величине плотности энергии $\Phi = 1,2 \text{ Дж/см}^2$ ИК импульса. В области максимума полосы линейного ИК поглощения величина $q = 0,6$ и значительно падает на длинноволновом краю полосы. На рис. 8 приведена также частотная зависимость средней энергии молекул ε_q в «горячем» ансамбле. Число поглощаемых «горячими» молекулами ИК фотонов, наоборот, возрастает на длинноволновом краю. Это связано с увеличением сечения поглощения в ККК в длинноволновой области. Таким образом, можно сделать вывод, что резонансный характер спектров МФ поглощения, т. е. величины $\bar{n}(\Omega)$, определяемой, согласно (4.5), произведением $\bar{n}_q(\Omega)$ и $q(\Omega)$, связан с резонансной зависимостью доли молекул, попадающих в ККК.

в) Теория прохождения нижних уровней при МФ возбуждении молекул

Теория возбуждения нижних КУ молекул вплоть до границы ККК рассматривалась в большом числе работ, в которых обсуждались самые различные модели. Оказалось, что это наиболее трудная для количественного теоретического описания стадия процесса, что объясняется несколькими причинами. Во-первых, спектроскопическая информация о нижних КУ с $v \geq 2$ и переходах между ними практически отсутствует и для получения ее только сейчас разрабатываются подходящие экспериментальные методы. Во-вторых, в сильном поле необходимо рассматривать многоступенчатые и многофотонные переходы (для краткости они всюду называются собирательно многофотонными переходами) из большого числа состояний, по которым распределены молекулы при реально существующей в эксперименте температуре газа. В-третьих, теория должна описывать не только резонансные характеристики прохождения нижних КУ, но и долю молекул $q(\Phi, \Omega)$, попадающих в ККК. Поэтому исследование первой стадии процесса МФ возбуждения молекул — резонансного прохождения нижних КУ — продолжается и еще далеко от завершения.

На нижних колебательных переходах монохроматическое лазерное поле из-за ангармонизма колебаний и распределения молекул по вращательным уровням не может, очевидно, находиться в точном резонансе с несколькими последовательными колебательно-вращательными переходами одновременно из многих вращательных состояний. Поэтому все теоретические модели направлены на то, чтобы объяснить резонансное МФ возбуждение молекул в ККК при наличии расстройек частот ИК поля относительно частот колебательно-вращательных переходов. Все рассмотренные в литературе модели можно подразделить на три типа: а) модель многофотонных переходов из основного колебательного состояния в ККК; б) различные модели компенсации ангармонического сдвига; в) модель слабых колебательно-вращательных переходов. Однако следует

еще раз отметить, что эти модели не дают полной количественной интерпретации эффекта возбуждения молекулы в ККК. Их скорее нужно рассматривать как апробацию различных теоретических подходов для объяснения качественных сторон явления и как необходимую основу для дальнейшего поиска.

1) Модель МФ переходов. Наличие квазинепрерывного спектра переходов для достаточно высоко расположенных колебательных уровней в ККК (см. ниже, гл. 5), очевидно, делает возможным МФ резонансный переход из основного состояния непосредственно в ККК. Этот механизм возбуждения молекул, рассмотренный впервые в работах ^{49, 84} и затем во многих других работах ^{85–88}, можно довольно просто понять на языке кваптовомеханического «просачивания».

Рассмотрим возбужденный КУ $|a\rangle$, энергия которого отличается от условной нижней границы ККК на величину, меньшую $\hbar\Omega$. Вероятность его заселения W_{0a} мала, поскольку частота ИК поля Ω всегда имеет расстройки $\Delta_1, \Delta_2, \dots$ относительно частот последовательных колебательно-вращательных переходов из основного колебательного состояния

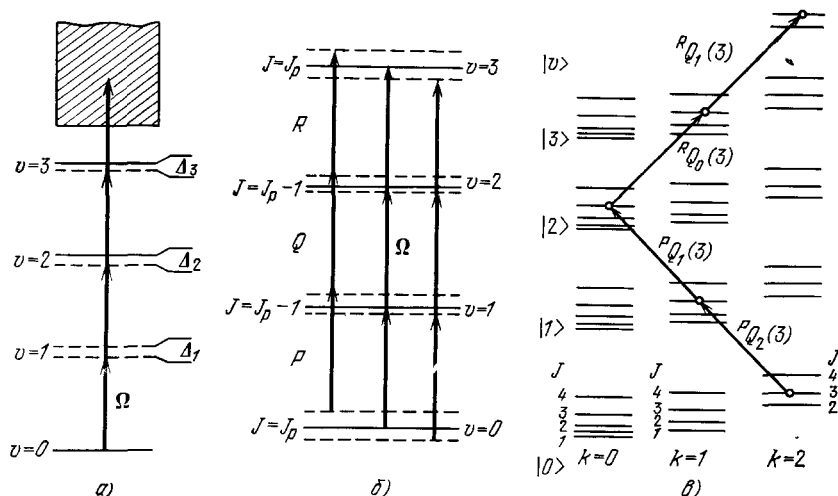


Рис. 9. Модели резонансного возбуждения молекул из основного колебательного состояния в колебательный квазиконтинуум (ККК).

а) 4-фотонное; возбуждение прямо в ККК или 3-фотонное возбуждение дискретного уровня $v=3$ с последующим индуцированным просачиванием в ККК; б) вращательная компенсация ангармонизма на 3-ступенчатом PQR -переходе (переходы между сплошными уровнями) и 3-фотонный резонанс для многих вращательных состояний (переходы между пунктирными уровнями); в) многократный резонанс из-за вращательной компенсации ангармонизма на колебательно-вращательных переходах перпендикулярных полос молекул типа симметричного волчка.

в $|a\rangle$ (на рис. 9, а в качестве последнего дискретного уровня $|a\rangle$ взят уровень $v=3$). Из всех экспериментов по МФ возбуждению следует, что интенсивность ИК импульса недостаточна для компенсации всех расстройек методом «грубой силы», т. е. полевым уширением переходов. Однако, несмотря на соотношение $W_{0a} \ll 1$, если за время лазерного импульса τ_n происходит много элементарных актов необратимого распада уровня $|a\rangle$ в ККК, то эффект возбуждения молекулы может быть довольно заметным. Скорость «просачивания» из нижних состояний в ККК дается простым соотношением

$$\mathcal{K} = W_{0a} \sigma_{ak} P, \quad (4.6)$$

где σ_{ak} — сечение радиационного перехода из уровня $|a\rangle$ в ККК, P — интенсивность излучения (в фотон/см²с). Вероятность «просачивания» за время импульса $\tau_{\text{и}}$ есть ⁸⁷

$$\xi = 1 - \exp(-\mathcal{K}\tau_{\text{и}}) = 1 - \exp(-W_{0a}\sigma_{ak}\Phi). \quad (4.7)$$

Таким образом, можно получить $\xi \approx 1$ даже при $W_{0a} \ll 1$, если $\sigma_{ak}\Phi \gg 1$, т. е. индуцированный распад последнего дискретного КУ в ККК имеет достаточно высокую скорость.

Такой же механизм возбуждения молекул в ККК в ряде работ ⁸⁹⁻⁹¹ рассматривался в терминах распада возбуждаемой ангармонической моды в другие колебательные степени свободы молекулы.

Процесс можно также описывать в терминах прямых многофотонных (на рис. 9, а — 4-фотонных) переходов молекулы из различных вращательных состояний уровня $v = 0$ в ККК. В этом случае можно рассмотреть эффект опустошения многих вращательных уровней. Конечно, вероятности переходов для различных начальных состояний неодинаковы и, как всегда это имеет место для многофотонных процессов (см., например, ^{92,93}), зависят от величины расстройек Δ_k по отношению к промежуточным резонансным (рис. 9, а). Вероятность такого процесса определяется следующей формулой:

$$\mathcal{K} = \frac{\sigma_{ak}I}{2\pi c\hbar\Omega} \left(\frac{I}{2\hbar^2\pi c^3} \right)^{n-1} \prod_{k=1}^{n-1} \left(\frac{\mu_{k-1,k}}{\Delta_k} \right)^2, \quad (4.8)$$

где \mathcal{K} выражена в с⁻¹, n — число квантов, требуемых для возбуждения молекулы в ККК, $I = P\hbar\Omega$.

Оценка по формуле (4.8) показывает, что при интенсивности $I = 10^8$ Вт/см² в течение $\tau_{\text{и}} = 100$ нс 4-фотонный PQQR-переход обеспечивает возбуждение молекул со всех начальных состояний с вероятностью $\mathcal{K}\tau_{\text{и}} \approx 1$. Это соответствует экспериментальным данным, так как при $\Phi \approx 10$ Дж/см² действительно $q \approx 1$. Однако при уменьшении интенсивности всего лишь в несколько раз вероятность возбуждения в ККК становится пренебрежимо малой из-за сильной зависимости \mathcal{K} от интенсивности ($\mathcal{K} \propto I^4$ в рассмотренном примере). Это уже не соответствует экспериментальным данным, дающим сравнительно медленную зависимость q от I (см. рис. 7, б).

2) Модель компенсации ангармонизма. Предложено несколько возможных схем компенсации ангармонизма на нижних колебательных переходах: за счет изменения вращательной энергии молекулы и ангармонического расщепления КУ, которые не требуют очень сильного ИК поля. Поэтому иногда их называют схемами «мягкой» компенсации ангармонизма.

Вращательная компенсация ангармонизма ⁴⁴ основана на возможности совпадения частоты ИК поля Ω с частотами трех последовательных колебательно-вращательных переходов (рис. 9, б)

$$|v_i=0, J=J_p\rangle \xrightarrow{P(J_p)} |1, J_p-1\rangle \xrightarrow{Q(J_p-1)} |2, J_p-1\rangle \xrightarrow{R(J_p-1)} |3, J_p\rangle, \quad (4.9)$$

если частота Ω настроена в резонанс с Q -ветвью перехода $v_i = 1 \rightarrow v_i = 2$. Такая цепочка переходов возможна только для молекул с определенным «резонансным» значением вращательного квантового числа J_p , удовлетворяющим условию

$$2BJ_p = 2\omega^i |x_{ii}|, \quad (4.10)$$

где B — вращательная постоянная, $|x_{ii}|$ — постоянная ангармонизма возбуждаемой i -й колебательной моды.

Вращательная компенсация также может привести к увеличению эффективности рассмотренных выше МФ резонансов ⁴⁶. Это связано с тем, что при учете вращений становятся возможными комбинации промежуточных уровней для МФ переходов с существенно меньшими расстройками относительно промежуточных точных резонансов. Указанный трехступенчатый PQR-резонанс является вырожденным случаем, когда все расстройки на промежуточных переходах равны нулю. Если на той же частоте Ω рассмотреть PQR-переходы для молекул с $J \neq J_p$ (между пунктирными уровнями на рис. 9, б), то окажется, что при $B_{v_i} = B = \text{const}$ частота 3Ω в точности равна частоте трехфотонного резонансного перехода. В работе ⁴⁶ была отмечена довольно большая эффективность 4-фотонных резонансов типа PRRR и PQQR. Последний случай как раз рассмотрен в упомянутом выше примере МФ перехода в ККК. По оценкам работы ⁴⁶ для молекулы SF_6 скорости переходов в поле с интенсивностью $I = 2,5 \cdot 10^7$ Вт/см² не менее 10^9 с⁻¹ для большинства заселенных вращательных уровней основного колебательного состояния.

Оценки становятся более жесткими, если учесть, что вращательные постоянные отличаются для различных колебательных состояний. Это проявляется в конечной ширине Q-ветви линейного ИК поглощения (для SF_6 $\Delta\nu_Q \gtrsim 1$ см⁻¹). Поэтому следует все же сделать вывод, что в модели вращательной компенсации ангармонизма даже с учетом МФ резонансов на данной частоте поля Ω может быть эффективно возбуждена лишь сравнительно малая доля молекул из всех нижних вращательных уровней.

Для молекул типа симметричного волчка, имеющих две вращательные постоянные B_{v_i} и A_{v_i} , существует еще одна возможность компенсации ангармонизма при настройке частоты поля Ω на перпендикулярные полосы ^{62,94}. Правила электрических дипольных переходов для таких полос допускают изменение не только J -, но и K -проекции углового момента на ось молекулы ($-J \leq K \leq J$): $\Delta K = \pm 1$. Поэтому при выполнении условия

$$A - B = |x_{ii}| \omega_i \quad (4.11)$$

возможен многократный резонанс частоты поля Ω с последовательностью переходов (рис. 9, в):

$$\begin{aligned} |v_i=0, J_0, K_0\rangle &\xrightarrow{P_{QK_0}} |1, J_0, K_0-1\rangle \xrightarrow{P_{QK_0-1}} |2, J_0, K_0-2\rangle \rightarrow \dots \\ \dots &\rightarrow |K_0, J_0, 0\rangle \xrightarrow{R_{Q0}} |K_0+1, J_0, -1\rangle \xrightarrow{R_{Q1}} \dots \\ &\dots \xrightarrow{R_{QK_0}} |2K_0, J_0, -K_0\rangle. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Такой $2K_0$ -кратный колебательно-вращательный резонанс может возникать при каждом совпадении частоты поля Ω с центром PQ_{K_0} -ветви. Поэтому спектр МФ поглощения в случае такого механизма компенсации ангармонизма должен иметь периодическую структуру. Такая структура спектра МФ поглощения была обнаружена для перпендикулярной полосы ν_7 молекулы C_2H_4 ⁶². Правда, этот механизм не может объяснить МФ поглощение на параллельных полосах молекул типа симметричного волчка ($\Delta K = 0$), наблюдаемое в молекулах CF_3I ⁹⁵ и CF_3Br ⁹⁶.

На возможность компенсации ангармонизма на нижних переходах молекул типа сферического волчка за счет ангармонического расщепления было обращено внимание в работах ^{85,97,98}. Как известно, в этих молекулах активные в ИК поглощении моды трехкратно вырождены (например,

мода ν_3 молекулы SF_6). Учет ангармонических членов в гамильтониане, соответствующем трехкратно вырожденной моде, приводит не только к обычному сдвигу уровней, но также и к частичному снятию вырождения (рис. 10). Если расщепление вырожденных уровней достаточно велико, то оно может компенсировать ангармонический сдвиг. За счет ангармонического расщепления уровней появляются новые МФ резонансы, которые существенно усложняют структуру спектра МФ поглощения. Вращательное движение приводит к тому, что каждая компонента ангармонического расщепления имеет вращательную структуру. Спектры МФ поглощения с учетом всех этих эффектов были рассчитаны на примере молекулы SF_6 в работах ⁹⁹⁻¹⁰¹ с использованием значений дипольных моментов разрешенных переходов, вычисленных в работе ¹⁰². Авторы работ ^{99,101} отмечают нечувствительность результатов расчета при температуре SF_6 300 К к ангармоническому расщеплению. Эксперименты при температуре 140 К

показывают ⁷⁸ некоторую структуру в спектре МФ поглощения SF_6 , которая интерпретируется как результат ангармонического расщепления. Здесь необходимы дальнейшие исследования.

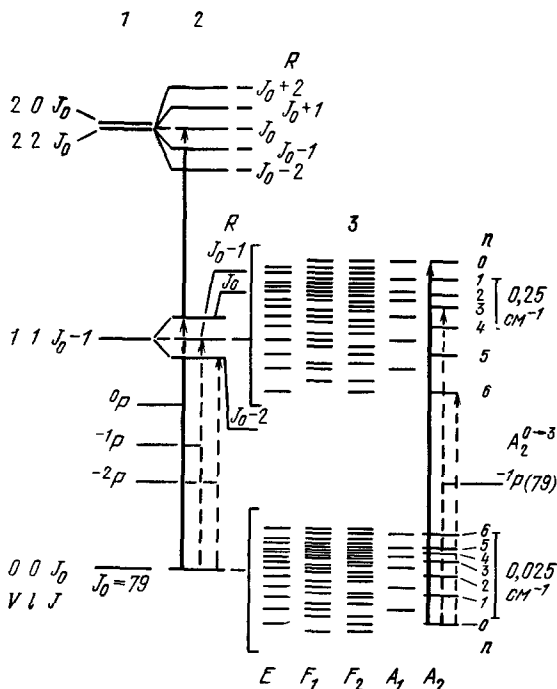


Рис. 10. Структура колебательно-вращательных уровней энергии трехкратно вырожденных колебаний сферически-симметричных молекул (на примере колебания ν_3 SF_6).

1 — структура, учитывающая ангармоническое расщепление, 2 — схема кориолисова расщепления уровней, 3 — тензорная (октаэдрическая) структура уровней. Сплошные вертикальные линии соответствуют разрешенным переходам, штриховые — слабым запрещенным переходам. Справа для компонент с симметрией A_2 приведены примеры переходов с $\Delta l \neq 0$ (из работы ⁶⁴).

возбуждении молекул типа сферического волчка. Недавно в работе ¹⁰⁷ было показано, что правило отбора $\Delta R = 0$ может нарушаться в высших порядках колебательно-вращательного взаимодействия. По приближенным оценкам, вероятность переходов с $\Delta R \neq 0$ для тяжелых молекул (SF_6 , UF_6) составляют $\sim (10^{-8} - 10^{-10}) J^4$ от вероятности разрешенных переходов с $\Delta R = 0$. Для молекулы SF_6 верхняя оценка дает для дипольных

3) Модель слабых переходов. Правила отбора по вращательным квантовым числам для разрешенных электрических дипольных переходов имеют вид ¹⁰³

$$\Delta J = 0, \pm 1, \quad \Delta R = 0, \quad [(4.13)]$$

где $R = J + l$ — полный угловой момент молекулы; J — вращательный угловой момент; l — угловой момент молекулы, обусловленный колебательным возбуждением вырожденных колебаний (типичная ситуация для трехкратно вырожденных мод сферических волчков).

Запрещенные переходы с $\Delta R \neq 0$ наблюдались в спектрах линейного поглощения молекулы CH_4 ^{104,105}. Поэтому в работах ^{65,106} было высказано предположение об участии таких переходов в сильном ИК поле при МФ

моментов переходов с $\Delta R \neq 0$ при $J \approx 50$ $\mu \approx 0,7 \cdot 10^{-2}$ Дб. Такая величина μ уже при интенсивности ИК поля 10^5 Вт/см² приводит к скорости индуцированных переходов $2 \cdot 10^7$ с⁻¹. Следовательно, слабые переходы с $\Delta R \neq 0$ вполне могут насыщаться даже в полях с умеренной интенсивностью.

Для молекул типа сферического волчка каждая вращательная компонента ангармонически расщепленного вырожденного состояния (см. рис. 10) имеет тонкую структуру, обусловленную так называемым октаэдрическим расщеплением¹⁰⁸. Величина октаэдрического расщепления, как показывают измерение и идентификация спектров линейного поглощения молекулы SF₆ с высоким разрешением¹⁰⁹, превышает вращательное расщепление в спектре. В работе¹⁰⁸ было показано, что из каждой октаэдрической компоненты нижнего колебательно-вращательного состояния разрешен только один переход в строго определенную компоненту верхнего колебательно-вращательного состояния. В обозначениях этой работы октаэдрические компоненты типа симметрии C нумеруются индексом n , и справедливы правила отбора

$$C' = C'', \quad \Delta n = 0. \quad (4.14)$$

Как было отмечено в работе¹⁰⁸, правило отбора $\Delta n = 0$ не является строгим. Поэтому в работах^{65,106} была рассмотрена возможность участия слабых переходов с $\Delta n \neq 0$ в процессе МФ возбуждения нижних колебательных переходов. Теоретическая модель МФ возбуждения, учитывающая переходы с $\Delta n \neq 0$, рассматривалась также в работах¹¹⁰. При учете слабых переходов с $\Delta n \neq 0$ для данной компоненты октаэдрического расщепления становится возможным довольно большое ($\sim J$) число переходов. Это может привести к вовлечению в процесс резонансного взаимодействия с ИК полем на фиксированной частоте значительной доли молекул. В работе¹⁰⁶ было показано, что учет слабых переходов с $\Delta R \neq 0$ и $\Delta n \neq 0$ для молекулы SF₆ приводит к увеличению q от значения порядка 0,01 до значений порядка 0,1. В дальнейшем необходимо выяснить, насколько правило отбора $\Delta n = 0$ является жестким, и экспериментально исследовать переходы с $\Delta n \neq 0$.

Наконец, следует отметить возможность запрещенных (для однофотонных правил отбора) колебательно-вращательных переходов с $|\Delta J| > 1$, которая была рассмотрена в работе¹¹¹. Переходы с $|\Delta J| > 1$ можно трактовать как МФ переходы, для которых все промежуточные ступени являются разрешенными, но отстроенными от точных резонансов. Например, переход $|v = 0, J_0\rangle \rightarrow |v = 1, J_0 - 3\rangle$ с $\Delta J = -3$ соответствует 3-фотонному переходу, в котором роль промежуточных состояний играют уровни $|v = 1, J = J_0 - 1\rangle$ и $|v = 0, J = J_0 - 2\rangle$. Оценки показывают, что при интенсивности ИК поля 10^7 Вт/см² скорость такого 3-фотонного перехода достигает значений 10^7 с⁻¹. Следовательно, такого типа переходы могут давать вклад в опустошение вращательных уровней в сильном ИК поле.

г) Направления дальнейших исследований

Сегодня можно говорить лишь о качественном сравнении экспериментальных данных и теоретических моделей резонансного прохождения молекулой нижних КУ. Количественная интерпретация МФ поглощения, в частности, приведенных выше зависимостей (см. рис. 6—8) является до сих пор весьма сложной задачей по нескольким причинам. Во-первых,

для многих многоатомных молекул, особенно для тяжелых молекул с малой вращательной постоянной, а также для молекул типа асимметричных волчков еще не осуществлена идентификация даже спектров линейного поглощения. Для такой идентификации необходимо измерение спектров с разрешением порядка 10^{-3} см $^{-1}$, что стало возможным только недавно, с развитием техники диодных полупроводниковых лазеров. Сравнительно недавно выполнены первые успешные работы с молекулами SF_6 ¹⁰⁹ и OsO_4 ¹¹². Во-вторых, в настоящее время почти полностью отсутствуют спектроскопические данные для КУ молекул с $v \geq 2$. Поэтому пока теоретически

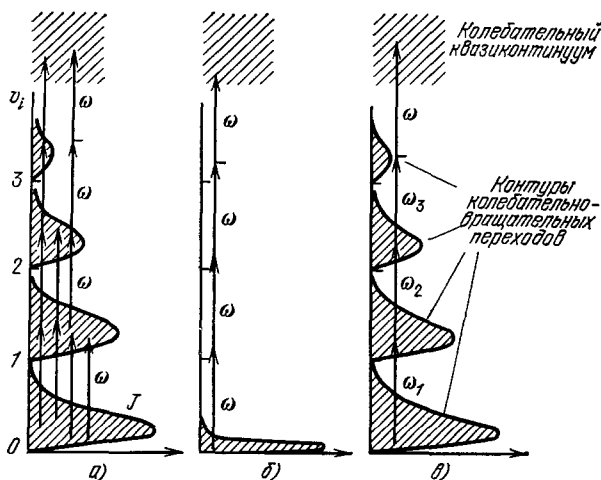


Рис. 11. Возможные схемы МФ возбуждения нижних колебательных уровней многоатомной молекулы. а) МФ возбуждение одночастотным полем из многих начальных состояний (широкий резонанс МФ поглощения, теоретическая интерпретация трудна); б) МФ возбуждение одночастотным полем при низкой температуре (узкие резонансы МФ поглощения, теоретическая интерпретация облегчена); в) многоступенчатое возбуждение многочастотным полем (узкие резонансы МФ поглощения, теоретическая интерпретация легка).

весьма трудно предсказать структуру спектра МФ поглощения, возникающую за счет суммы многоступенчатых и многоквантовых переходов в системе нижних КУ из многих начальных состояний (рис. 11, а). Для получения более легко интерпретируемых данных о МФ возбуждении молекул необходимо, во-первых, проводить эксперименты при низких температурах. Уже выполнено несколько экспериментов с SF_6 при 140 К^{74,76}. С этой точки зрения представляется весьма перспективным исследование спектров МФ поглощения с использованием глубоко охлажденных свободных молекул в сверхзвуковых струях¹¹³. В этом случае вращательная и колебательная температуры могут составлять единицы градусов К и появляется возможность измерять спектр МФ переходов из строго определенного начального квантового состояния (рис. 11, б). В сочетании с плавно перестраиваемыми ИК лазерами этот подход должен дать много полезной информации о вероятности многофотонных переходов через различные промежуточные состояния. Во-вторых, необходимы эксперименты по многоступенчатому возбуждению КУ с помощью нескольких ИК лазеров с перестраиваемой частотой (рис. 11, в). Это важно как с точки зрения получения информации о спектре переходов между возбужденными КУ, так и с точки зрения разработки методов МФ высокоселективного возбуждения молекул в ККК в ИК полях умеренной интенсивности даже при нормальной температуре газа. На этом пути можно будет сравнить вклады многоступенчатых и многофотонных переходов в МФ возбуждение. Только после успешного развития указанных двух направлений будет получена необходимая спектроскопическая информация для количественного сравнения экспериментов с различными теоретическими моделями и в конце концов для теоретического описания и предсказания наблюдаемых уже сегодня характеристик МФ поглощения: $\bar{n}(\Omega, \Phi)$, $q(\Omega, \Phi)$, $\bar{n}_q(\Omega, \Phi)$ для конкретных молекул.

5. МНОГОФОТОННОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ МОЛЕКУЛ В КОЛЕБАТЕЛЬНОМ КВАЗИКОНТИНУУМЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

а) Свойства колебательного квазиконтинуума (ККК)

Квазиконтинуум колебательных переходов для многоатомных молекул в высоковозбужденных состояниях образуется по двум физическим причинам. Во-первых, из-за высокой плотности КУ многоатомных молекул, которая довольно быстро растет с увеличением колебательной энергии молекулы. Эта ситуация типична для любой квантовой системы со многими степенями свободы, когда одно и то же значение энергии может быть получено очень большим числом вариантов их возбуждения. Например, очень высокая плотность уровней известна для сильновозбужденного ядра ¹¹⁴, и в этом смысле имеется глубокая аналогия между поведением сильно-возбужденной молекулы и сильновозбужденного ядра. Во-вторых, ангармоническое взаимодействие различных колебательных мод приводит к тому, что в принципе становятся возможными переходы между любыми колебательными уровнями.

Для количественного описания плотности уровней ККК многоатомных молекул существует несколько хороших приближений. Наиболее известным является приближение Виттена — Рабиновича (см., например, ¹¹⁵), которое описывает зависимость плотности состояний ρ от колебательной энергии $E_{\text{кол}}$ через частоты нормальных колебаний молекулы. Выражение для функции $\rho(E_{\text{кол}})$ имеет следующий вид:

$$\rho(E_{\text{кол}}) = \frac{[E_{\text{кол}} + E_0 - \beta w(\eta) E_0]^{s-1}}{(s-1)! \prod_{i=1}^s \omega_i} [1 - \beta w'(\eta)], \quad (5.1)$$

где s — число колебательных степеней свободы молекулы, колебательная энергия $E_{\text{кол}}$ отсчитывается от энергии нулевых колебаний:

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s \omega_i, \quad (5.2)$$

параметр β определяется формулой

$$\beta = \frac{s-1}{s} \frac{\langle \omega^2 \rangle}{\langle \omega \rangle^2}, \quad (5.3)$$

а численный параметр $w(\eta)$, зависящий от переменной $\eta = E_{\text{кол}}/E_0$, принимает значения от 0,3 ... 0,1 (при $0 < \eta < 1$) до 0 при $\eta > 8$. На рис. 12 приведены зависимости $\rho(E_{\text{кол}})$ для ряда многоатомных молекул с различным числом атомов, которые были предметом многих экспериментов.

Наряду с высокой плотностью КУ для образования ККК переходов необходимо также, чтобы ангармоническое взаимодействие перекрывало хотя бы несколько межмодовых резонансов, которые определяют степень перемешивания волновых функций различных нормальных колебаний. Эффективность ангармонического взаимодействия определяется тем, насколько сильно отличаются наборы квантовых чисел двух уровней в ККК. Чем сильнее отличаются эти наборы квантовых чисел, тем выше порядок ангармоничности члена, который мог бы быть ответствен за взаимодействие КУ. Самыми сильными являются трехчастотные резонансы Ферми,

т. е. резонансы типа $\omega_1 + \omega_2 \approx \omega_3$ или $2\omega_1 \approx \omega_2$, которые приводят к взаимодействию КУ с наборами квантовых чисел $|a\rangle = |n_1, n_2, n_3, n_i\rangle$ и $|b\rangle = |n_1 - 1, n_2 - 1, n_3 + 1, n_i\rangle$ для первого случая и $|a\rangle = |n, n_2, n_i\rangle$ и $|b\rangle = |n_1 - 2, n_2 + 1, n_i\rangle$ для второго случая. За трехчастотное взаимодействие $\omega_1 + \omega_2 - \omega_3$ ответствен оператор

$$\hat{V} = \alpha \hat{x}_1 \hat{x}_2 \hat{x}_3, \quad (5.4)$$

где \hat{x}_i — операторы нормальных координат, α — константа взаимодействия. Матричный элемент $V_{ab} \propto (n_1 n_2 n_3)^{1/2}$. Помимо резонансов Ферми

следует иметь в виду и другие типы резонансов, например резонанс Кориолиса (подробнее о межмодовых резонансах в молекулах см. монографию ¹⁰³, а также работу ¹¹⁶).

Первые прямые экспериментальные данные о существовании ККК многоатомных молекул и спектре переходов в нем были получены из экспериментов ^{50,117} по МФ диссоциации молекул в двухчастотном ИК поле. Относительно слабое ИК поле частоты Ω_1 резонансно возбуждало молекулы из основного колебательного состояния в ККК, а второе достаточно интенсивное ИК поле частоты Ω_2 , отстроенной от частоты резонанса с невозбужденными молекулами, осуществляло МФ возбуждение молекул в ККК вплоть до диссоциации. В этом методе осуществляется разделение функций селективного возбуждения молекул на нижних переходах и возбуждения

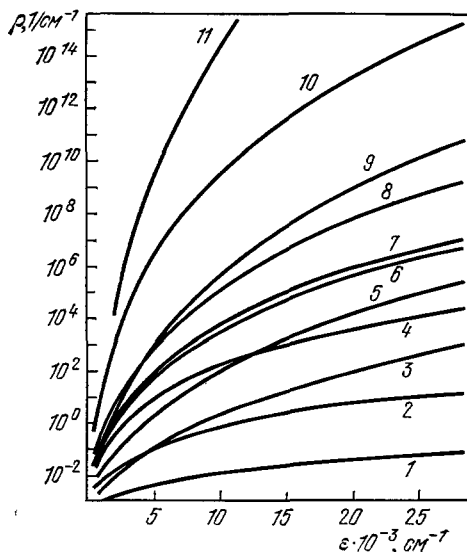


Рис. 12. Зависимости плотности колебательных уровней от величины колебательной энергии для различных молекул.

1 — D_2O , 2 — OCS , 3 — CH_3F , 4 — BCl_3 , 5 — C_2H_4 , 6 — CF_3I , 7 — OsO_4 , 8 — C_2F_5Cl , 9 — SF_6 , 10 — UF_6 , 11 — S_2F_{10} .

в ККК между двумя импульсами различных частот и интенсивностей, что позволяет исследовать независимо спектр переходов в ККК. По частотной зависимости выхода диссоциации β можно судить об эффективности возбуждения ККК на различных частотах. Такие измерения были сделаны с молекулами SiF_4 ¹¹⁸, SF_6 ^{118,119} и OsO_4 ⁷⁹ и было обнаружено сильное смещение максимума зависимости β (Ω_2) в длинноволновую область спектра. Пример зависимости β (Ω_2) для молекулы OsO_4 приведен на рис. 13. Отчетливо видно увеличение эффективности возбуждения при сдвиге частоты Ω_2 в длинноволновую область, что отражает рост сечения переходов в ККК. Отметим, что из-за экспоненциальной зависимости выхода диссоциации β (см. гл. 6) от поглощенной энергии сравнительно небольшой рост сечения поглощения в ККК приводит к сильному увеличению β . Поэтому для измерения спектра поглощения в ККК более корректно измерять частотную зависимость плотности энергии $\Phi_{нас}^2$ (Ω_2), вызывающей сильное возбуждение (насыщение) переходов в ККК, и, следовательно, диссоциацию молекул. Такие измерения были сделаны для молекул OsO_4 ⁷⁹ и SF_6 ¹¹⁸; было обнаружено уменьшение значения $\Phi_{нас}^2$ от уровня порядка 1 Дж/см² до 0,1 Дж/см² при смещении Ω_2 в «красную» область.

Проведенные эксперименты по МФ диссоциации молекул в двухчастотном ИК поле, а также эксперимент ¹²⁰ по измерению спектра ИК поглоще-

ния нагретого газа SF_6 показывают, что спектр переходов для возбужденной молекулы, находящейся в ККК, концентрируется вблизи ее частот, активных в ИК поглощении. Следует особо подчеркнуть, что это свойство спектра переходов в ККК отнюдь не противоречит предположению о сильном перемешивании колебательных мод молекулы за счет ангармонического взаимодействия, а просто означает, что реально каждое гармоническое состояние эффективно перемешивается лишь с достаточно близкими состояниями, так что ширина зоны перемешивания остается заметно меньше, чем разности молекулярных частот.

Максимумы полос поглощения в ККК с ростом колебательной энергии E , разумеется, смещаются в длинноволновую сторону из-за ангармонизма колебаний. В ряде работ ^{56, 121}

рассматривались теоретические модели спектра поглощения в ККК и было найдено, что экспериментальные данные можно описать с помощью лоренцевского контура для спектральной плотности квадрата модуля матричного элемента дипольного момента переходов $|\mu_\Omega|^2$:

$$\mu_\Omega^2(E) \approx \frac{1}{\pi} \frac{\langle \mu^2(E) \rangle \delta(E)}{[\Omega - \nu(E)]^2 + \delta^2(E)}, \quad (5.5)$$

где $\nu(E)$ и $\delta(E)$ описывают частоту центра и полуширину контура поглощения из состояния в ККК с энергией E . Простые модельные представления позволяют оценить приближенно зависимости $\delta(E)$ и $\nu(E)$ от энергии.

Рассмотрим, например, молекулу в ККК с энергией E . В гармоническом приближении для нее возможен дипольно разрешенный переход вверх в состояние с энергией $E + \hbar\omega_i$, где ω_i — частота колебания молекулы, активного в ИК поглощении. Перемешивание гармонических волновых функций за счет резонансов типа резонанса Ферми приводит к тому, что резонанс уширяется, причем его характерную полуширину $\delta(E)$ можно оценить как полусумму интервалов «сильного» перемешивания в окрестности энергии E и энергии $E + \hbar\omega_i$ ^{56, 122}:

$$\delta(E) \approx \frac{1}{2} [\Delta_0(E) + \Delta_0(E + \hbar\omega_i)] \approx \langle V_{ab}(E) \rangle + \langle V_{ab}(E + \hbar\omega_i) \rangle. \quad (5.6)$$

Зависимость $\delta(E)$ следует рассматривать конкретно для данной молекулы. Например, для молекулы CF_3I главную роль, по-видимому, играют трехчастотные резонансы Ферми, описываемые оператором (5.4). Поэтому для нее в работе ⁵⁶ была принята зависимость $\langle V_{ab} \rangle \propto E^{3/2}$.

Для частоты переходов $\nu(E)$ в центре контура поглощения из состояния с энергией E можно использовать оценку ^{56, 123}

$$\nu(E) = \omega_i - |x_0| E, \quad \text{где } x_0 = \sum_k x_{ik} \frac{\omega_i}{\omega_k} (1 + \delta_{ik}), \quad (5.7)$$

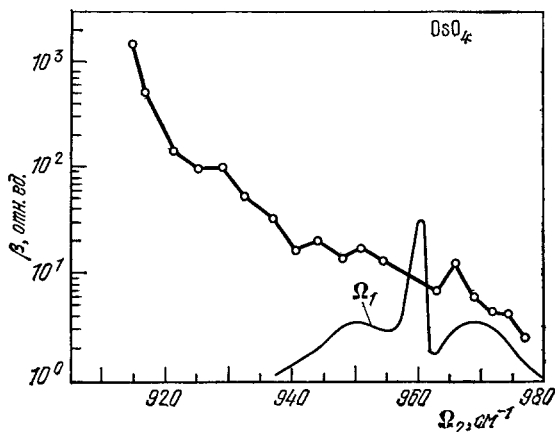


Рис. 13. Зависимость выхода диссоциации молекулы OsO_4 в двухчастотном поле от частоты Ω_2 второго импульса при фиксированных остальных параметрах импульсов: $\Omega_1 = 954,5 \text{ см}^{-1}$, $\Phi_1 = 0,24 \text{ Дж/см}^2$, $\Phi_2 = 0,22 \text{ Дж/см}^2$.

Наблюдается сильное смещение максимума частотной зависимости $\beta(\Omega_2)$ в длинноволновую область спектра (из работы ⁷⁹).

где использованы обычные спектроскопические обозначения для констант ангармонизма x_{ik} .

Отметим, что лоренцев контур переходов в ККК является также следствием модельного подхода, развивавшегося в целом ряде работ^{89-91, 124, 125}. В этих работах рассматривалось когерентное возбуждение активной в ИК поглощении моды молекулы, а вклад остальных мод учитывался феноменологически членами, описывающими релаксацию недиагональных элементов матрицы плотности.

В простой формуле (5.5) не учтена вращательная структура полос поглощения. Ее можно учесть, зная зависимость вращательной постоянной молекулы от ее колебательной энергии. Например, для молекул типа сферического волчка, а также для параллельных полос молекул типа симметричного волчка контур поглощения молекулы с заданным вращательным квантовым числом J должен формироваться наложением трех контуров типа (5.5), соответствующих Р-, Q- и R-ветвям. Такой более сложный контур поглощения был использован в работе⁵⁶ для расчета МФ возбуждения и диссоциации молекулы CF_3I .

б) Возбуждение и распределение молекул в ККК

Из-за высокой плотности состояний и их перемешивания в ККК процесс возбуждения молекул в ККК можно считать некогерентным. Это всегда можно сделать, если скорость индуцированных переходов меньше скорости потери фазовой памяти в начальном и (или) конечном состоянии перехода:

$$\omega_R = \frac{\mu_\Omega E}{\hbar} \ll \frac{1}{T_2}, \quad (5.8)$$

где ω_R — частота Раби, равная скорости индуцированных переходов; T_2 — время поперечной релаксации, обусловленное в данном случае высокой плотностью и перемешиванием квантовых состояний в ККК, взаимодействующих с ИК полем.

Некогерентное взаимодействие молекул в ККК с ИК полем можно описывать простыми кинетическими уравнениями. Например, необратимый уход молекулы из последнего дискретного уровня в нижней системе колебательных уровней в ККК можно описывать простым уравнением

$$\dot{z} = -W_{ak}z, \quad (5.9)$$

где z — населенность дискретного уровня, W_{ak} — вероятность индуцированного перехода в состояния непрерывного спектра ККК, энергия которых отличается от энергии дискретного уровня на величину $\hbar\Omega$ (рис. 14, а). Из-за сильного различия плотности состояний дискретного уровня и возбуждаемого участка в спектре ККК нет необходимости учитывать обратные переходы из ККК на дискретный уровень.

В колебательном квазиконтинууме индуцированные переходы молекулы вследствие закона сохранения энергии происходят между узкими зонами квазинепрерывного спектра, отстоящими на величину энергии кванта¹²⁶⁻¹²⁸. Поэтому необходимо учитывать не только прямые, но и обратные переходы (рис. 14, б). Соотношение между скоростями прямых и обратных переходов в соответствии с принципом детального равновесия определяется отношением плотностей уровней в верхнем ρ_{n+1} и нижнем ρ_n участках квазинепрерывного спектра (зонах). Кинетика населенностей z_n уровней в ККК описывается уравнениями

$$\dot{z}_n = \sigma_{n-1, n} P \left[z_{n-1} - \frac{\rho_{n-1}}{\rho_n} z_n \right] - \sigma_{n, n+1} P \left[z_n - \frac{\rho_n}{\rho_{n+1}} z_{n+1} \right], \quad (5.10)$$

где P — интенсивность излучения (в фотон/см²с), σ — сечения последовательных переходов, которые выражаются через спектральную плотность квадрата дипольного момента перехода на частоте поля Ω ,

$$\sigma_{n-1, n} = \mu_{\Omega}^2 (E_{n-1}) \frac{8\pi^2 \Omega}{\hbar c}. \quad (5.11)$$

Для частного случая лоренцевского контура $\mu_{\Omega}^2 (E_{n-1})$ определяется выражением (5.5). Уравнения (5.10) были использованы для описания возбуждения в ККК молекулы SF_6 в работе ⁵².

Свойства решений этих уравнений рассматривались в работах ^{88, 129, 130}. Наиболее существенным в них является отличие скоростей прямых и обратных переходов ($\rho_n > \rho_{n-1}$). Например, в предельном случае $\rho_n \gg \rho_{n-1}$ решение уравнений (5.10) имеет простой вид

$$z_n = \frac{(\sigma P \tau_n)^n}{n!} \exp(-\sigma P \tau_n) = \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}}, \quad (5.12)$$

где $\bar{n} = \sigma P \tau_n = \sigma \Phi$ — средний уровень колебательного возбуждения, создаваемый под действием импульса с длительностью τ_n и плотностью энергии Φ .

Распределение колебательной энергии молекул в ККК, т. е. в ансамбле «горячих» молекул, описываемое решением системы уравнений (5.10), определялось в ряде работ как аналитически ^{121, 129, 130}, так и численно ^{52, 53, 56, 122, 128, 132}. Оказалось, что для реальных значений отношений вероятностей прямых и обратных переходов вид распределения $z(n)$ довольно близок к пуассоновскому распределению (5.12). Отличие плотностей уровней всего лишь в 1,5–2 раза при изменении энергии молекулы на энергию одного кванта $\hbar\Omega$ CO_2 -лазера оказывается весьма существенным. На рис. 15 на примере молекулы CF_3I показано колебательное распределение, рассчитанное в работе ⁵⁶ с помощью уравнений (5.10), и больцмановское распределение при одинаковых значениях поглощенной энергии при двух значениях плотности энергии лазерного импульса. Видно, что действительное распределение молекул в «горячем» ансамбле отличается от больцмановского в основном на «хвосте». А именно, хвост колебательного распределения, лежащий выше границы диссоциации D_0 , дает вклад в выход диссоциации молекулы (см. гл. 6). Поэтому отличие действительного распределения от больцмановского хорошо проявляется на зависимости выхода диссоциации β от поглощенной энергии.

Таким образом, колебательное распределение молекул, создаваемое под действием мощного ИК импульса, является существенно неравновесным в двух отношениях. Во-первых, образуются два ансамбля молекул — колебательно-возбужденных в ККК (горячий ансамбль) и оставшихся на нижних уровнях (холодный ансамбль). Во-вторых, действительное колебательное распределение в горячем ансамбле несколько отличается от больцмановского, особенно на хвосте. Поэтому после окончания лазерного импульса из-за столкновений молекул происходит установление коле-

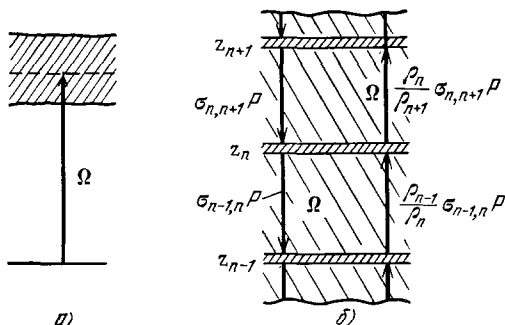


Рис. 14. Индуцированные переходы из дискретного колебательного уровня (КУ) в колебательный квазиконтинуум (ККК) (а) и между КУ в ККК (б).

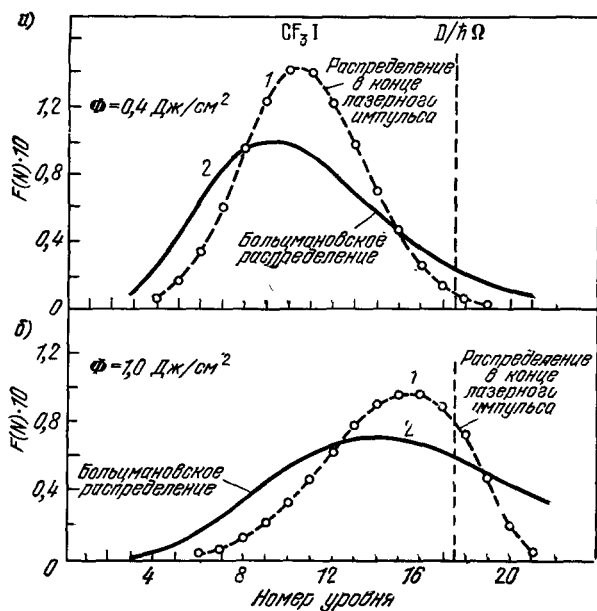


Рис. 15. Вид колебательных энергетических распределений при МФ возбуждении молекулы CF_3I , рассчитанный на основании полуэмпирической модели (кривые 1), и больцмановское распределение при той же средней внутренней энергии молекул (кривые 2).

а) $\bar{\epsilon} = 10\,500\text{ см}^{-1}$, б) $\bar{\epsilon} = 16\,000\text{ см}^{-1}$ (из работы ⁴⁶).

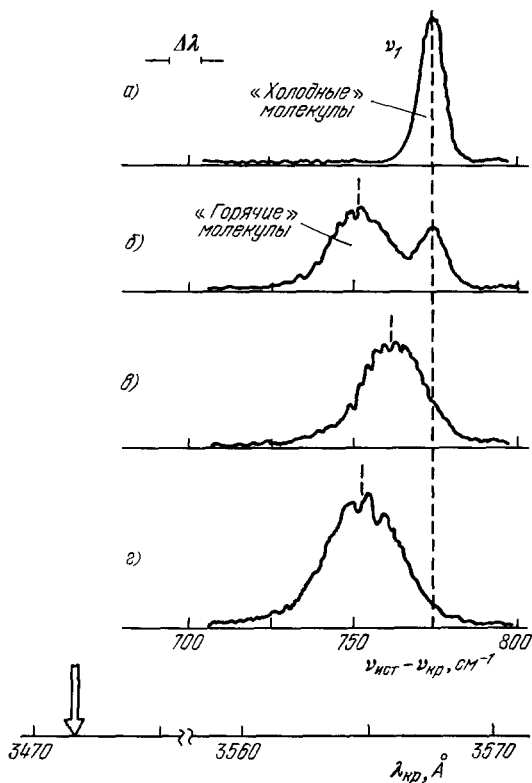


Рис. 16. Спектры стоксова сигнала комбинационного рассеяния 2-й гармоники рубинового лазера на колебании ν_1 молекулы SF_6 .

а) Невозбужденные молекулы SF_6 ; б) — г) молекулы SF_6 возбуждены импульсом CO_2 -лазера с плотностью энергии $0,5\text{ Дж/см}^2$. Задержка зондирующего импульса рубинового лазера относительно возбуждающего импульса CO_2 -лазера равна $\tau_2 = 50\text{ нс}$ (б, в) и $\tau_3 = 4\text{ мкс}$ (г). Последний спектр (г) получен при наличии буферного газа: Xe , 120 Торр (из работы ¹³⁴).

бательного равновесия за счет двух процессов. Столкновение горячих и холодных молекул приводит к колебательному обмену энергией между двумя ансамблями и слианию их в один ансамбль. Этот процесс наблюдался экспериментально по изменению спектра ИК поглощения⁸⁰ и УФ поглощения¹³³ возбужденных молекул SF_6 и CF_3I .

Наиболее прямые данные были получены недавно в экспериментах¹³⁴ по наблюдению спектра комбинационного рассеяния на колебаниях молекул, возбужденных импульсом CO_2 -лазера. На рис. 16 приведены результаты этих экспериментов, наглядно подтверждающих описанные основные физические эффекты при МФ возбуждении молекул. Вверху показан спектр КРС в стоксовой области на колебании ν_1 молекул SF_6 без какого-либо возбуждения. При возбуждении молекул импульсом CO_2 -лазера в спектре КРС появляется дополнительный пик, принадлежащий ансамблю горячих молекул, который несколько меньше из-за ангармонического сдвига колебаний смещен в стоксову область (рис. 16, б). Этот спектр однозначно свидетельствует об образовании двух ансамблей колебательно-возбужденных молекул сразу после окончания импульса CO_2 -лазера. При увеличении задержки между импульсом CO_2 -лазера и зондирующим импульсом до 3 мкс (рис. 16, в) оба ансамбля сливаются в один из-за колебательного обмена. Наконец, при добавлении буферного газа вращательная релаксация в течение МФ возбуждения обеспечивает просачивание в ККК всех молекул из нижних уровней и тогда образуется только один ансамбль колебательно-горячих молекул (рис. 16, г).

Другим релаксационным процессом после окончания лазерного импульса является установление больцмановского распределения населенностей в горячем ансамбле молекул. Это приводит к появлению экспоненциального хвоста в распределении (см. рис. 15, а) и может давать существенный вклад в диссоциацию молекул после окончания лазерного импульса⁵⁶. Пока не проведены эксперименты по измерению формы колебательного распределения молекул в горячем ансамбле. Косвенным образом по выходу диссоциации (см. гл. 6) можно утверждать, что оно действительно отличается от больцмановского.

в) Стохастизация колебательной энергии

При сильном колебательном возбуждении многоатомной молекулы возбуждаются уровни энергии, являющиеся сложной, близкой к случайной комбинацией различных нормальных колебаний. В результате движение ядер также становится сложным, близким к стохастическому. Это можно понять на примере перемешивания колебаний «по цепочке» для конкретного случая резонансов Ферми в молекуле CF_3I ⁵⁶. Существует большое число трехчастотных и четырехчастотных комбинаций, которые могут приводить к резонансам Ферми. На рис. 17 показано начало цепочки, возникающей за счет связи трех трехчастотных резонансов, имеющих наименьший дефект энергии, в окрестности уровня $1\nu_1$ возбуждаемого колебания ν_1 в предположении гармонического положения уровней. В рассмотрение включены состояния, гармонические положения которых отстоят от уровня $1\nu_1$ не более чем на 11 см^{-1} . Ясно, что если матричные элементы операторов типа (5.4), ответственных за ангармоническое взаимодействие, превышают эту величину (11 см^{-1}), то резонансы перекрываются и колебательные волновые функции должны описываться суперпозициями гармонических волновых функций мод ν_1 , ν_3 , ν_5 и ν_6 , которые носят случайный характер. На классическом языке это означает, что движение ядер становится случайным или стохастическим^{51,135}.

Известно, что для молекул с числом атомов ≥ 4 колебательное движение вблизи границы диссоциации стохастично и может описываться статистическими методами. В то же время для низких колебательных уровней движение описывается в терминах нормальных координат молекулы. Наиболее важен и мало изучен вопрос о положении энергетической границы стохастичности. Этот вопрос важен для молекулярной спектроскопии, для многофотонной лазерной химии и для теории нелинейных колебаний систем со многими степенями свободы.

Имеется несколько экспериментальных работ¹³⁶⁻¹³⁸, выполненных методом двойного ИК — ИК резонанса, в которых авторы сообщили, что им удалось исследовать эффект стохастизации колебательной энергии в молекуле SF_6 . Газ SF_6 возбуждался лазерным импульсом и с временным

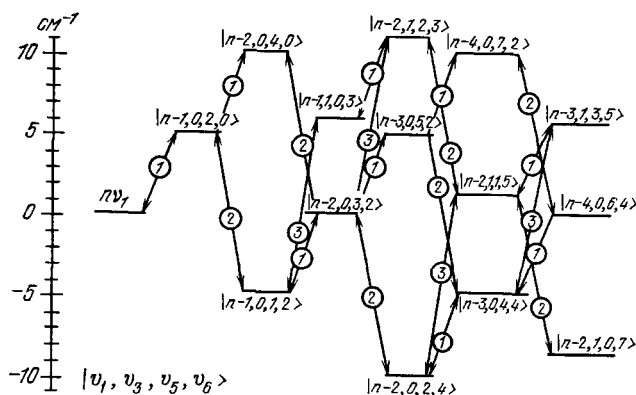


Рис. 17. Механизм перемешивания по цепочке волновых функций колебательных состояний молекулы CF_3I за счет трехчастотных резонансов Ферми.

1 — $2\nu_5 - \nu_1$, 2 — $2\nu_6 - \nu_5$, 3 — $\nu_3 - \nu_5 + \nu_6$.

разрешением измерялось ИК поглощение пробного лазерного луча. Однако, на наш взгляд, к количественной интерпретации любых попыток наблюдения стохастизации колебательной энергии с помощью метода двойного ИК — ИК резонанса следует подходить осторожно. Причина состоит в том, что интегральное поглощение в полосе, сконцентрированной вблизи активной в ИК спектре колебательной моды молекулы, должно слабо зависеть от энергии в этой моде. Эта зависимость связана только с ангармоническими членами, вносящими различие в вероятности переходов молекулы вверх и вниз.

Для надежного исследования стохастизации колебательного движения в молекулах необходимо разделить переходы молекулы вверх и вниз. Это позволяет сделать, например, метод спонтанного комбинационного рассеяния. Первый эксперимент по исследованию процесса МФ возбуждения молекул методом спектроскопии КРС был осуществлен в работе¹³⁹. В этом эксперименте в условиях, когда средняя энергия молекул SF_6 и CF_3I в горячем ансамбле составляла примерно $10\,000\text{ см}^{-1}$, было обнаружено антистоксово комбинационное рассеяние от второй гармоники рубинового лазера на всех колебательных модах, активных в КРС. Это однозначно свидетельствует о возбуждении этих мод, причем уровень возбуждения остается неизменным при изменении задержки пробного импульса относительно возбуждающего в диапазоне от 20 пс до величин 10^{-6} с , когда распределение колебательной энергии по всем модам должно стать заведомо равновесным за счет столкновительного колебательного обмена. Таким образом, стохастизация колебательного движения в условиях экспе-

римента ¹³⁹ происходит уже в самом процессе МФ возбуждения. Это позволяет сделать вывод, что энергетическая граница стохастизации колебательного движения в молекулах SF_6 и CF_3I расположена не выше $10\,000\text{ см}^{-1}$. Последние наши измерения ¹⁴⁰ методом КРС позволяют снизить эту оценку до величин 3900 см^{-1} для SF_6 и 6000 см^{-1} для CF_3I .

г) Направления дальнейших исследований

Для количественного описания МФ возбуждения молекул в ККК необходимы прямые экспериментальные данные о спектре поглощения молекул в ККК, по крайней мере зависимостей $\nu(E)$ и $\delta(E)$ от величины поглощенной энергии E . Для этого необходимо развить новые методы лазерной спектроскопии высоковозбужденных колебательных состояний. По-видимому, для этой цели можно использовать метод возбуждения молекул двумя ИК импульсами различных частот Ω_1 и Ω_2 ^{50,117}. Здесь, однако, необходимо выйти за рамки использования ограниченного по диапазону перестройки CO_2 -лазера, особенно при зондировании поглощения в ККК.

Время стохастизации колебательной энергии $\tau_{\text{стох}}$ определяется ангармоническим взаимодействием и, вероятно, лежит в пикосекундной области. Эта область длительностей ИК импульсов сегодня очень трудна для экспериментов по измерению $\tau_{\text{стох}}$. Однако и здесь есть несколько перспективных возможностей. В частности, большой интерес представляет ситуация, когда в образовании ККК переходов вблизи частоты возбуждаемой моды принимают участие не все колебательные степени свободы, а только некоторая часть их. Такая ситуация может, например, возникнуть в сложных молекулах, имеющих различные пространственно разделенные функциональные группы ¹⁴¹. Тогда ангармоническое взаимодействие между колебательными модами этих функциональных групп может оказаться достаточно слабым. Также нельзя исключать ситуацию, когда для какой-либо моды молекулы нет подходящего резонанса Ферми, обеспечивающего ее связь с остальными модами. В обоих случаях можно, вероятно, наблюдать неполную стохастизацию колебательного движения в молекуле даже за время порядка 10^{-8} — 10^{-9} с. Разумеется, при переходе в субнаносекундный диапазон длительностей импульсов вероятность такой неполной стохастизации существенно возрастает.

Возбуждение ИК излучением молекул в высокие колебательные состояния, лежащие в области ККК, тесно связано с общей проблемой отклика на внешнюю переменную силу нелинейных систем со многими степенями свободы, которая развивается уже давно (см., например, обзор ¹³⁵). Поэтому открывшаяся возможность систематического исследования многоатомных молекул — этих мельчайших нелинейных колебательных систем со многими степенями свободы, разнообразных по своему устройству и доступных в неограниченном для экспериментаторов количестве, — в частности исследования энергетической границы и времени полной стохастизации колебательной энергии, представляет фундаментальный интерес. Предстоит развить методы для проведения таких исследований. Весьма обнадеживающим представляется метод КРС, особенно при сокращении длительностей возбуждающего и зондирующего импульсов в субнаносекундную область.

Интересно также использовать другие методы возбуждения молекул в состояния ККК, отличные от МФ возбуждения, которое по своей природе сразу возбуждает много колебательных мод. В частности, может оказаться перспективным метод возбуждения колебательных обертонов высокого порядка излучением лазеров в ближней ИК или видимой области ¹⁴² или возбуждения молекул в охлажденных струях из немногих вращатель-

ных состояний (см. п. г) гл. 4). Это даст принципиальную возможность исследования стохастизации колебательной энергии при различных начальных условиях на населенность колебательных уровней.

6. ДИССОЦИАЦИЯ СИЛЬНО ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ

Сильно возбужденная молекула, имеющая большой запас колебательной энергии, может подвергаться превращениям даже без столкновений с другими реагирующими партнерами, которые называют мономолекулярными реакциями. Среди них можно назвать диссоциацию, изомеризацию, диссоциативную ионизацию и т. д. Интересуясь физической стороной дела, ограничимся рассмотрением одного наиболее важного и хорошо изученного мономолекулярного процесса — диссоциации сильно возбужденных молекул.

а) Характеристики МФ диссоциации

Основными характеристиками диссоциации являются выход β , т. е. вероятность распада молекулы за один импульс ИК излучения, и канал диссоциации, определяющий продукты распада. Выход диссоциации β имеет две наиболее характерные черты: резкую, почти пороговую зависимость от плотности энергии Φ лазерного импульса и резонансную зависимость от частоты Ω лазерного импульса. Зависимость $\beta(\Phi, \Omega)$, конечно, определяется соответствующими зависимостями МФ поглощения. Рассмотрим эти характеристики МФ диссоциации более подробно.

Уже в самых первых работах ^{34,35}, в которых было обнаружено явление видимой люминесценции молекул в сильном ИК поле в бесстолкновительных условиях, отмечался крутой, пороговый характер зависимости интенсивности свечения от интенсивности лазерного импульса. Пороговые свойства эффекта МФ диссоциации впервые были тщательно исследованы в работе ¹⁴³ на примере молекулы SF_6 . Зависимость выхода диссоциации $\beta(\Phi)$ от плотности энергии лазерного импульса, полученная в этой работе, приведена на рис. 18, а. Видно, что при $\Phi = 2,1 \text{ Дж/см}^2$ наблюдается отчетливый порог диссоциации молекул. Уменьшение энергии импульса всего на 8% не приводило к какой-либо заметной диссоциации, хотя при плотностях энергии ниже пороговой число импульсов существенно увеличивалось. Зависимость выхода диссоциации при превышении порога имела вид $\beta \propto \Phi^3$. В работе ¹⁴⁴ были измерены выходы диссоциации при воздействии на молекулу SF_6 импульсов CO_2 -лазера с длительностями 0,5 нс и 100 нс. Было показано, что порог диссоциации определяется величиной плотности энергии лазерного импульса, а не его интенсивностью. Заметим, что эта работа изменила терминологию. До нее говорили о пороге МФ диссоциации по интенсивности лазерного излучения (см., например, ^{34,35,143,145}). Рис. 18, а из работы ¹⁴³ приведен уже в этой более корректной терминологии.

В первых же работах, посвященных теории эффекта МФ диссоциации, были предприняты попытки объяснить наличие порога. В этих работах пороговое свойство эффекта связывалось с прохождением молекулой нижних уровней, лежащих ниже границы ККК, за счет полевого уширения ^{47,48} или за счет многофотонных переходов ^{45,46}, якобы отражающих степенную зависимость $\beta(\Phi)$. Однако при такой трактовке столь же крутая зависимость от Φ должна была бы наблюдаться и для величины поглощенной энергии $\bar{n}(\Phi)$, что совершенно не соответствует экспериментальным данным (см. гл. 4).

Ключ к правильной трактовке порогового свойства эффекта МФ диссоциации был найден в работе ¹⁴⁵, где сравнивались зависимости β (Φ) для молекулы SF_6 при возбуждении полосы сильной в ИК поглощении моды ν_3 и слабого составного колебания $\nu_2 + \nu_6$. Было обнаружено, что хотя величина выхода диссоциации при возбуждении полосы $\nu_2 + \nu_6$ гораздо меньше, чем для ν_3 , но пороги для обоих случаев практически одинаковы. Этот экспериментальный факт позволил связать пороговое

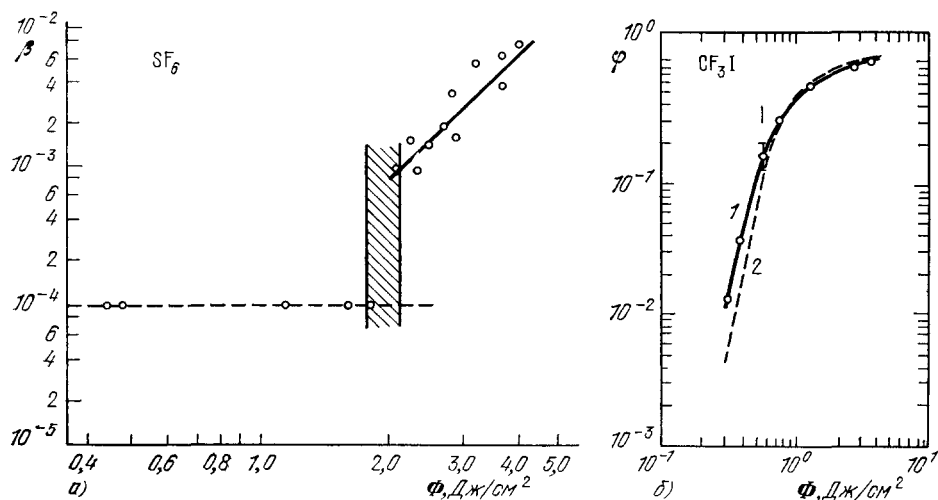


Рис. 18. Зависимость выхода МФ диссоциации β и эффективности ϕ от плотности энергии Φ импульса CO_2 -лазера для молекулы SF_6 (из работы ¹⁴³, β в произв. ед.) (а) и молекулы CF_3I (из работы ⁵⁶) (б).

Штриховой линией на рис. б) показан результат расчета в рамках полумпирической модели, развитой в работе ⁵⁶.

свойство с возбуждением молекул в ККК, которое не зависит от того, насколько легко молекула проходит область энергий, лежащую ниже границы ККК ^{49,84}. В дальнейшем при теоретическом исследовании возбуждения молекул в ККК было показано, что при возбуждении формируется распределение (гл. 5), имеющее резкий экспоненциальный спад в сторону высоких энергий. Положение хвоста распределения пропорционально плотности энергии лазерного импульса Φ , и, следовательно, порог диссоциации физически связан со значением $\Phi_{\text{пор}}$, при котором хвост распределения достигает границы диссоциации (см. рис. 15). Такое объяснение порога МФ диссоциации сейчас всеми признается правильным для молекул, граница ККК которых расположена не слишком высоко и которые поэтому диссоциируют при вполне достижимых плотностях энергии лазерного импульса (1—100 Дж/см²).

Так как спектр поглощения в ККК зависит от частоты, то и порог диссоциации должен зависеть от частоты. В частности, вывод работы ¹⁴⁵ об одинаковом пороге диссоциации SF_6 при воздействии на полосы ν_3 и $\nu_2 + \nu_6$ был уточнен в работе ¹⁴⁴, где было показано, что при воздействии на полосу $\nu_2 + \nu_6$ порог примерно в два раза выше, чем при воздействии на полосу ν_3 . Более того, даже в пределах одной полосы поглощения неоднородность поглощения в ККК (см. гл. 5) может играть роль в изменении порога для разных лазерных частот ^{146,147}.

При превышении плотности энергии лазера над порогом происходит быстрое увеличение выхода диссоциации. Когда величина β становится значительной, например порядка 0,2—0,3, то рост β (Φ) замедляется

и затем выходит на насыщение. Пример такой зависимости показан на рис. 18, б для молекулы CF_3I . Заметим, что на этом рисунке вместо выхода диссоциации за импульс β по оси ординат отложена величина так называемой квантовой эффективности МФ диссоциации:

$$\varphi = \beta \frac{D_0}{\bar{\epsilon}}, \quad (6.1)$$

которая физически более правильно отражает процесс распада сильно возбужденной молекулы и подходит для сравнения теории с экспериментом. Дело в том, что на выход диссоциации за импульс β влияют два фактора: доля молекул q , попавших в ККК, и вероятность распада сильно возбужденной молекулы, зависящая от поглощенной ею энергии $\bar{\epsilon}_q = \bar{\epsilon}/q$. Очевидно, величина φ не зависит от q , так как и β и $\bar{\epsilon}$ пропорциональны доле молекул q , попавших в ККК.

Связь между эффектами МФ диссоциации и МФ поглощения отчетливо проявляется в сходстве спектральных зависимостей выхода диссоциации и поглощенной энергии. На рис. 19 приведена зависимость выхода диссоциации молекулы $^{32}\text{SF}_6$ от частоты лазерного импульса Ω при возбуждении в полосе ν_3 ¹⁴³. Максимум этой зависимости, как и соответствующей

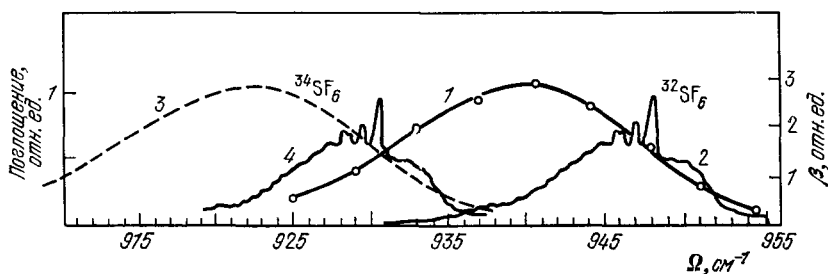


Рис. 19. Зависимость выхода МФ диссоциации молекулы SF_6 от частоты излучения ИК импульса, объясняющая эффект изотопической селективности МФ диссоциации. 1 — экспериментальная зависимость $\beta(\Omega)$ для молекулы $^{32}\text{SF}_6$, 2 — спектр линейного поглощения $^{32}\text{SF}_6$, 3 — предполагаемая зависимость $\beta(\Omega)$ для молекулы $^{34}\text{SF}_6$, 4 — спектр линейного поглощения молекулы $^{34}\text{SF}_6$ (из работы¹⁴³).

зависимости поглощенной энергии (см. рис. 6, а), сдвинут в длинноволновую область спектра. Хотя спектры МФ диссоциации $\beta(\Omega)$ и МФ поглощения $\bar{\epsilon}(\Omega)$ существенно шире спектра линейного ИК поглощения, для многих случаев ширина $\beta(\Omega)$ заметно меньше изотопического сдвига полос поглощения различных изотопных молекул. Типичный пример такой ситуации показан на рис. 19 для двух изотопов ^{32}S и ^{34}S молекулы SF_6 ¹⁴³. Из приведенных зависимостей ясно, что при облучении газа SF_6 , содержащего смесь изотопных молекул $^{32}\text{SF}_6$ и $^{34}\text{SF}_6$, селективность диссоциации будет отсутствовать на частоте излучения Ω_0 , на которой относительные выходы диссоциации обеих изотопных молекул равны. При смещении частоты в длинноволновую область спектра относительно Ω_0 должна происходить преимущественная диссоциация молекул $^{34}\text{SF}_6$, а при смещении в коротковолновую область — молекул $^{32}\text{SF}_6$. Зависимости $\beta(\Omega)$ играют ключевую роль для выбора частоты излучения при использовании эффекта МФ ИК диссоциации в качестве метода лазерного разделения изотопов.

б) МФ диссоциация в двухчастотном ИК поле

Существенную роль в понимании процесса МФ диссоциации сыграли эксперименты ^{50,117} с двумя ИК импульсами с различными частотами Ω_1 , Ω_2 и различными плотностями энергии Φ_1 , Φ_2 , которые уже упоминались в п. а) гл. 5 (рис. 20). Они позволили впервые разделить и отдельно исследовать МФ возбуждение молекул на нижних колебательных переходах (Ω_1 , Φ_1) и в ККК (Ω_2 , Φ_2). Эти эксперименты явились основным подтверждением модели процесса МФ диссоциации, изображенной на рис. 3. В частности, отсутствие порога по плотности энергии первого импульса Φ_1 , наблюдавшееся в ^{50,117} и исследованное в ¹¹⁹, подтвердило, что

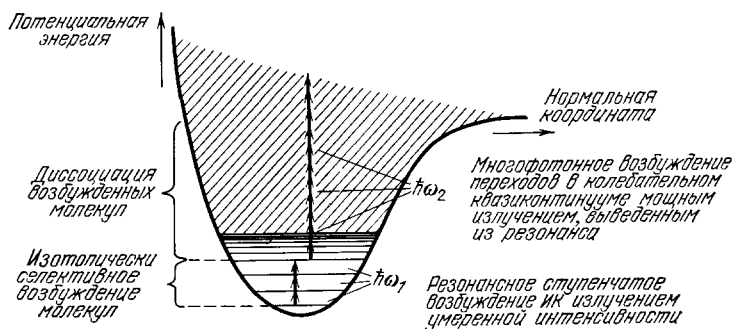


Рис. 20. Схема МФ диссоциации молекулы в двухчастотном ИК поле с разделением функций резонансного возбуждения нижних КУ относительно слабым импульсом на частоте Ω_1 и возбуждения уровней ККК мощным импульсом на частоте Ω_2 .

нижние колебательные уровни молекулы проходят постепенно, а пороговый характер диссоциации обусловлен возбуждением молекул в ККК. Исследование частотных зависимостей β (Ω_1 , Ω_2) ^{50,79,117,118} показало, что резонансный характер диссоциации связан главным образом с прохождением нижних колебательных уровней, но в то же время и переходы в ККК не лишены хотя и более слабого, но резонансного характера (см. рис. 13).

МФ диссоциация в двухчастотном ИК поле имеет и важные для практики свойства. При уменьшении плотности энергии Φ_1 первого импульса, осуществляющего резонансное возбуждение молекул на нижних переходах, можно увеличить селективность возбуждения молекул в ККК, поскольку при этом происходит уменьшение ширины спектра МФ поглощения. Это продемонстрировано в успешных экспериментах по разделению тяжелых изотопов в молекулах с малым изотопическим сдвигом (изотопы Os в молекуле OsO_4 ¹⁴⁸). Частота второго импульса Ω_2 , во-первых, отстраивается от Ω_1 , чтобы не уширять спектр МФ поглощения на нижних переходах, и, во-вторых, настраивается на частоту максимума поглощения в ККК, что обеспечивает снижение порога МФ диссоциации. Это успешно продемонстрировано в экспериментах с OsO_4 ¹⁴⁸, SF_6 ¹¹⁸.

в) Статистическая теория мономолекулярного распада молекул

Под действием сильного ИК импульса формируется неравновесное распределение молекул по колебательным уровням (см. п. б) гл. 5), причем хвост распределения достигает границы реального континуума состояний, соответствующего распаду молекулы. Если колебательная энергия молекулы превышает энергию диссоциации D_0 или, другими словами, энергию

разрыва самой слабой связи x_0 , то молекула способна к спонтанному распаду на фрагменты. Скорость распада, очевидно, должна зависеть от состояния молекулы. Например, если энергия колебательного возбуждения локализована на связи x_0 , то распад должен произойти очень быстро, примерно за один период колебания. Однако, если значительная часть энергии находится в других колебательных степенях свободы молекулы, то для диссоциации необходима флуктуация, в результате которой энергия сосредоточилась бы на связи x_0 . Реализация необходимой флуктуации требует большего времени, чем один период колебания.

Статистический подход, в котором возбужденная молекула рассматривается как замкнутая равновесная система, а ее диссоциация рассматривается как результат термодинамической флуктуации, впервые был сформулирован Ландау^{149, 150}. Впоследствии расчеты были существенно детализированы, да и сама терминология несколько изменилась. В теорию было введено понятие активированного комплекса, под которым понимается конфигурация ядер в молекуле, когда достаточная для диссоциации энергия локализована на связи x_0 . При этом избыток энергии над границей диссоциации может находиться и во внутренних степенях свободы активированного комплекса. Основным предположением статистической теории является предположение (см., например,¹⁵¹) о большом времени жизни активированного комплекса по сравнению с характерным временем обмена энергией между различными колебательными степенями свободы за счет нелинейных связей. Из этого предположения легко заключить, что для молекулы с энергией $E > D_0$ скорость распада должна быть пропорциональна полному числу $W(E - D_0)$ уровней комплекса, имеющих внутреннюю энергию в интервале между D_0 и E , или, другими словами, числу энергетически разрешенных каналов распада. Кроме того, скорость распада должна быть обратно пропорциональна числу $\rho(E)$ колебательно-возбужденных уровней молекулы, приходящемуся на единицу энергетического интервала в окрестности энергии E . Оказалось также, что коэффициент пропорциональности выражается через физические константы и формула для скорости распада имеет простой вид

$$k(E) = \frac{cW(E - D_0)}{\rho(E)}, \quad (6.2)$$

где $\rho(E)$ имеет размерность обратной частоты, т. е. см, c — скорость света.

Формула (6.2) имеет весьма общий характер, но для ее использования надо знать энергетические спектры колебательно-возбужденной молекулы и активированного комплекса. Теорию, которая основана на квантовомеханическом подходе к определению характеристик колебательного спектра, обычно называют теорией RRKM (аббревиация по фамилиям ее авторов¹⁵²). Для оценок, которые во многих случаях описывают наблюдаемые скорости распада с хорошей точностью, обычно используют один из вариантов теории RRKM, основанный на гармонической модели молекулы. В рамках этой модели плотность уровней ρ выражается через s значений частот нормальных колебаний молекулы, а число каналов распада W выражается через $s - 1$ значений частот нормальных колебаний активированного комплекса. В гармоническом приближении функции $\rho(E)$ и $W(E - D_0)$ по известным значениям частот могут быть рассчитаны численно. Существуют достаточно точные простые приближенные формулы, для которых общепринятым является приведенное выше выражение (5.4) для $\rho(E)$ в приближении Виттена — Рабиновича¹¹⁵. Но для оценок вполне достаточным является так называемое полуклассическое приближение, которое

дает следующую формулу для скорости мономолекулярного распада¹⁵³:

$$k(E) = \mathcal{K} \left(\frac{E - D_0 + E_0^{\text{комп}}}{E + E_0^{\text{мол}}} \right)^{s-1} = \mathcal{K} f(E), \quad (6.3)$$

где s — число колебательных степеней свободы молекулы, $E_0^{\text{мол}}$ и $E_0^{\text{комп}}$ — энергии нулевых колебаний молекулы и активированного комплекса, а частотный фактор \mathcal{K} , имеющий размерность с^{-1} , выражается через частоты нормальных колебаний молекулы $\omega_m^{\text{мол}}$ и активированного комплекса $\omega_m^{\text{комп}}$ следующей формулой:

$$\mathcal{K} = cL \left(\prod_{m=1}^s \omega_m^{\text{мол}} \right) \left(\prod_{m=1}^{s-1} \omega_m^{\text{комп}} \right)^{-1}, \quad (6.4)$$

где L — число путей для распада (например, для распада молекулы SF_6 на радикал SF_5 и атом F величина $L = 6$).

Частотный фактор \mathcal{K} , очевидно, по порядку величины равен частоте молекулярных колебаний, т. е. $\mathcal{K} \approx 10^{13} - 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Множитель $f(E)$ в (6.3) описывает быстрый рост скорости распада молекулы при увеличении ее энергии над границей диссоциации за счет увеличения числа энергетически разрешенных каналов. Однако численные значения $f(E)$ малы, причем тем меньше, чем больше у молекулы степеней свободы, что хорошо понятно на языке флуктуационного механизма распада молекулы.

Приведенные простые формулы позволяют оценить, насколько сильно может быть перевозбуждена молекула над границей диссоциации за счет взаимодействия с лазерным ИК импульсом в типичных экспериментальных условиях, когда длительность

импульса $\tau_{\text{л}} \approx 100 \text{ нс}$. Если плотность энергии лазерного импульса не очень сильно превышает пороговое значение, то число поглощенных квантов равно отношению $D_0/\hbar\Omega$. В этом случае для оценки скорости k_0 прохождения каждого последовательного перехода, связанного с поглощением одного ИК кванта, можно принять $k_0 \approx (D_0/\hbar\Omega) \tau_{\text{л}}^{-1}$. Поскольку типичные значения $(D_0/\hbar\Omega) \approx 20-50$, то $k_0 \approx (2-5) \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$. Из-за быстрого роста скорости распада $k(E)$ характерные значения энергии E , до которых молекула может быть возбуждена ИК

импульсом, можно оценить из соотношения $k_0 \approx k(E)$, что примерно соответствует значениям $f(E) \approx 10^{-4}$. На рис. 21 приведены зависимости $f(E)$ для различных значений s в пренебрежении энергиями нулевых колебаний. Видно, что, например, для пятиатомных молекул значения $f(E) \approx 10^{-4}$ достигаются уже при $(E - D_0) \leq 0,1 D_0$, для шестиатомных — при $(E - D_0) \leq 0,2 D_0$, для семиатомных — при $(E - D_0) \leq 0,3 D_0$. Таким образом, для молекул с числом атомов ≤ 7 реально перевозбуждение над границей диссоциации под действием импульса с $\tau_{\text{л}} \approx 10^{-7} \text{ с}$ может составлять величину $(0,1-0,3) D_0$. Для более сложных молекул или (и)

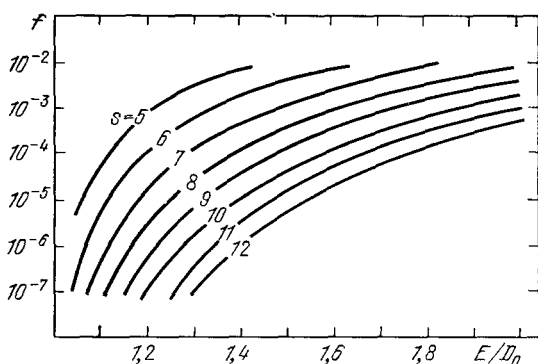


Рис. 21. Зависимость функции $f(E)$, входящей в выражение (6.3) для скорости мономолекулярного распада, от отношения E/D_0 колебательной энергии к энергии диссоциации для молекул с различным числом атомов s .

более коротких импульсов величина перевозбуждения может даже превышать энергию диссоциации D_0 . В этом состоит особенность ИК фото-диссоциации в нестационарных, импульсных условиях.

Для расчета выхода диссоциации β достаточно в кинетические уравнения (5.10) добавить член $-k_n(E) z_n$, описывающий распад состояний выше границы диссоциации со скоростью $k_n(E)$, определяемой выражением (6.3), и $k_n = 0$ для всех уровней, лежащих ниже границы диссоциации. Тогда решение системы уравнений (5.10) с этим членом позволяет определить выход диссоциации в течение лазерного импульса

$$\beta(\tau_n) = \sum_n \int_0^{\tau_n} k_n z_n(t) dt. \quad (6.5)$$

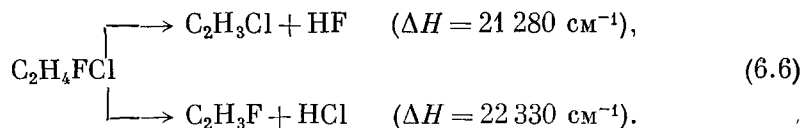
Молекулы, которые после окончания лазерного импульса находятся на уровнях, расположенных над границей диссоциации D_0 , могут диссоциировать и после лазерного импульса, давая дополнительный вклад в выход диссоциации. Полный выход диссоциации рассчитывается с помощью выражения (6.5), в котором интегрирование по времени ограничено временем неизбежной релаксации колебательного возбуждения. На рис. 18, б пунктиром показан результат расчета выхода диссоциации молекулы CF_3I в терминах квантовой эффективности ϕ диссоциации, определяемой (6.1). Такой расчет был выполнен в работе ⁵⁶ в рамках рассмотренных в гл. 5 модельных представлений о ККК и рассмотренных выше представлений о скорости многомолекулярного распада. Варьируемыми параметрами были средняя константа ангармонизма x_0 и средняя константа трехчастотного ферми-взаимодействия V_0 . Оказалось, что теоретическая и экспериментальная зависимости $\phi(\Omega, \Phi)$ совпадают в пределах экспериментальных ошибок при следующих значениях параметров ККК CF_3I : $\nu_1 |x_0| = 3,8 \pm 0,2 \text{ см}^{-1}$, $V_0 = 0,73 \pm 0,03 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, можно утверждать, что сегодня уже становится возможным последовательное теоретическое рассмотрение всех стадий МФ диссоциации и получение расчетным путем количественных данных.

г) П р о д у к т ы М Ф д и с с о ц и а ц и и

В согласии с приведенными выше представлениями статистической теории диссоциации, как правило, наблюдаемые продукты диссоциации соответствуют разрыву самой слабой связи в молекуле. Отметим, что прямая диагностика радикалов, образующихся в результате МФ диссоциации молекул, стала возможной с введением в практику эксперимента метода молекулярного пучка ^{52, 154, 155}. Таким методом, например, было установлено ⁵², что в случае SF_6 сначала происходит отрыв атома F, а затем МФ диссоциация радикала SF_5 приводит к образованию радикала SF_4 (рис. 3). Альтернативный механизм диссоциации $\text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_4 + \text{F}_2$ был отвергнут, поскольку молекулы F_2 обнаружены не были. Измерение функции распределения кинетической энергии образующихся радикалов $g(E_{\text{кин}})$ позволило авторам работы ⁵² получить данные о колебательной энергии образующихся радикалов и, следовательно, о степени перевозбуждения распадающихся молекул SF_6 над границей диссоциации. В частности, при плотности энергии лазерного импульса $\Phi = 4 - 10 \text{ Дж/см}^2$ превышение E над D_0 составляет 6—10 квантов CO_2 -лазера. Это хорошо согласуется с выводами статистической теории.

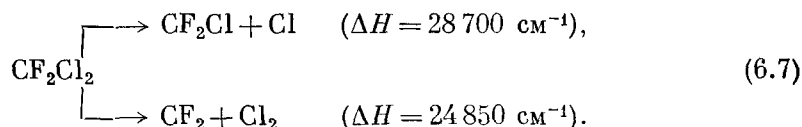
В ряде случаев наблюдаются два канала диссоциации, энергии которых ΔH близки. Характерным примером является молекула $\text{C}_2\text{H}_4\text{FCl}$, для

которой возможны следующие реакции распада:



Рассчитанные в работе ¹⁵⁶ скорости распада дали согласие теории RRKM с измеренными отношениями концентраций $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$ и $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$.

При наличии близких каналов распада, один из которых сопровождается отрывом атома, а другой — отрывом молекулы, часто более вероятным оказывается первый канал, даже если он энергетически менее выгоден. Типичным примером является молекула CF_2Cl_2 , для которой возможны следующие реакции распада:



В этом случае вероятность распада по первому каналу примерно на порядок выше, чем по второму ^{157, 158}. Причина этого эффекта состоит в наличии потенциального барьера для второй реакции. Доказательством этого служит измерение ¹⁵⁹ распределения колебательной энергии радикала CF_2 . Было обнаружено, что колебательная температура этого радикала остается постоянной ($T_v = 1050 \text{ K}$), хотя при изменении Φ выход радикалов изменяется на порядок. Это говорит в пользу того, что распад молекул происходит вблизи вершины барьера, высота которого составляет 6900 см^{-1} .

д) Направления дальнейших исследований

Теория RRKM развита в предположении об относительно большом времени жизни активированного комплекса и не учитывает упомянутую ситуацию, когда конфигурация ядер, соответствующая активированному комплексу, отделена от конфигурации ядер в молекуле потенциальным барьером. В этом случае скорость диссоциации должна описываться в терминах квантового туннелирования через барьер. Численно скорости распада в подбарьерной области становятся значительно меньше приведенных выше оценок, и реально распад происходит, лишь когда молекула в процессе МФ возбуждения достигает вершины барьера. Типичный пример такого рода — распад, упомянутый выше, с образованием двухатомной молекулы, атомы которой в исходной молекуле химически не связаны друг с другом. Предстоит экспериментально исследовать распад подбарьерным прохождением молекулы в континуум. Для этого необходимо разработать методы исследования сильно возбужденных молекул в условиях медленной релаксации возбуждения ($10^{-3} - 10^{-5} \text{ с}$), вероятно, с использованием молекулярных пучков.

Представляет большой интерес исследование МФ возбуждения многоатомных молекул ультракороткими импульсами когда происходит сильное колебательное перевозбуждение молекул над границей диссоциации. В этом случае можно ожидать открытия многих каналов диссоциации с энергией, существенно превышающей энергию разрыва слабой связи. Нестационарные эффекты МФ диссоциации дают много новых возможностей в получении разнообразных радикалов, в детальном сравнении существующей теории мономолекулярного распада с экспериментом.

Как отмечено в п. г) гл. 5, при МФ возбуждении ультракороткими импульсами за время короче времени стохастизации колебательной энер-

гии можно наблюдать преимущественное возбуждение и, следовательно, разрыв молекулярной связи, не являющейся самой слабой. С этой точки зрения особенно перспективны эксперименты со сложными молекулами, для которых можно ожидать неполной стохастизации колебательной энергии и сильного различия результатов экспериментов и предсказаний статистической теории.

Все проведенные до сих пор эксперименты и расчеты относились только к средним значениям, поскольку всегда приходится иметь дело с ансамблем громадного числа молекул. В последние годы были развиты новые методы лазерной спектроскопии, позволяющие детектировать одиночные атомы с наносекундным временным разрешением¹⁶⁰. Если удастся применить такие методы для детектирования атомов, образующихся при диссоциации молекулы, то откроется принципиальная возможность исследовать флуктуации, например, времени распада молекулы после ее быстрого МФ возбуждения. Исследование флуктуаций дает возможность более глубокой проверки статистической теории распада молекул.

7. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Применения явлений, возникающих при воздействии на многоатомные молекулы импульсов ИК лазерного излучения, охватывают довольно широкий круг проблем — от спектроскопии до ядерной химии. Скольконибудь подробное изложение возможных применений, над которыми работают сотни исследователей во многих странах, потребовало бы специального обзора. Поэтому мы здесь ограничимся лишь кратким их перечислением.

а) Молекулярная спектроскопия

Как уже отмечалось, именно МФ возбуждение молекул мощными импульсами ИК излучения открыло возможность систематического исследования высоковозбужденных КУ молекул и переходов между ними. По существу, с этого момента начала развиваться молекулярная спектроскопия возбужденных КУ, как дискретных, лежащих ниже границы ККК, так и возбужденных КУ, образующих ККК. Первоочередные задачи этого нового направления в спектроскопии и молекулярной физике были перечислены выше (п. г) гл. 4 и п. г) гл. 5).

Обратим внимание на возможность изучения так называемых «обратных безызлучательных» переходов, в которых происходит трансформация сильного колебательного возбуждения в электронное, в противоположность хорошо известному процессу безызлучательной релаксации электронной энергии в колебательную энергию. Такого типа процессы уже стали предметом экспериментальных исследований⁵⁷.

МФ диссоциация дает возможность получать высокие концентрации (10^{14} — 10^{16} см⁻³) радикалов определенного сорта. В первых же работах было предложено использовать это явление как метод ИК фотолиза молекул. Используя различные многоатомные молекулы даже при условии разрыва слабой молекулярной связи, можно в очень широких пределах варьировать тип радикалов. Это открывает возможность систематического исследования спектров радикалов от микроволновой области до вакуумного ультрафиолета.

б) Химическая физика

Импульсное получение свободных радикалов определенного сорта дает удобный метод исследования элементарных процессов, протекающих в газовой фазе с их участием, в частности кинетики и динамики химических

реакций¹⁶¹. Методом возбуждения флуоресценции радикалов излучением перестраиваемого лазера можно с наносекундным временным разрешением определять квантовое состояние свободного радикала. Так, например, были обнаружены^{58, 59} радикалы C_2 как в основном ($a^3\Pi_u$), так и в метастабильном ($d^3\Pi_g$) электронных состояниях при МФ диссоциации молекул C_2H_4 мощным импульсом CO_2 -лазера. Сейчас это направление в исследовании газофазных реакций является весьма актуальным (см. обзоры^{162, 163}).

Контролируемый быстрый вклад лазерной энергии в колебательные степени свободы многоатомной молекулы дал уникальную возможность для исследования мономолекулярных реакций диссоциации и изомеризации и сравнения их скоростей с предсказаниями теории RRKM¹⁵². Некоторые из актуальных направлений исследований уже упомянуты в п. д) гл. 6. Опять-таки здесь особенно ценно будет сочетание метода МФ возбуждения с методами лазерно-спектроскопической диагностики¹⁶⁴ электронного, колебательного и вращательного состояний продуктов фотодиссоциации.

в) Я д е р н а я х и м и я

Одним из важнейших направлений в ядерной химии и технологии является разделение изотопов. Быстрое развитие методов МФ возбуждения и диссоциации молекул стимулировано именно их изотопической селективностью, открытой в работе³⁶. К настоящему моменту продемонстрировано разделение самых различных изотопов: от легких H/D при высокоселективной диссоциации молекул CF_3Cl_2H ¹⁶⁵ до тяжелых изотопов Os при диссоциации молекулы OsO_4 в двухчастотном ИК поле¹⁴⁸. Задача лазерного разделения изотопов является одной из важных частных задач селективного действия лазерным излучением на атомы и молекулы (см. обзор¹¹). Она детально рассмотрена во многих обзорах^{166–169} и монографиях^{15, 170}.

Отметим, например, что наши недавние эксперименты^{56, 81, 171} с молекулой CF_3I показали возможность реализации предельных практических параметров метода МФ изотопически-селективной диссоциации: 1) минимальных энергетических затрат, равных энергии диссоциации слабойшей молекулярной связи (2 эВ энергии ИК излучения); 2) предельного (почти 100%) выхода диссоциации молекул в облучаемом объеме при умеренном потоке энергии импульса ИК излучения; 3) высокой изотопической селективности диссоциации (более 30) при сравнительно высоком (5–10 Торр) общем давлении газа CF_3I ; 4) значительной степени извлечения (около 50%) целевого редкого изотопа (^{13}C) без существенного разложения (менее 2%) остальных молекул ($^{12}CF_3I$); 5) устранения вторичных фотохимических процессов, разрушающих высокую селективность диссоциации. Все это позволило приступить к разработке метода разделения изотопов легких и средних масс в практическом масштабе, основанного на использовании ТЕА CO_2 -лазера с высокой (до 200 Гц) частотой повторения импульсов со средней мощностью 1 кВт^{172, 173}. Простота и технологичность этого метода лазерного разделения изотопов позволяют рассчитывать на его внедрение в промышленность в ближайшем будущем.

Случай разделения изотопов легких и средних масс с содержанием порядка 1% и более является относительно простым. Существуют более сложные и важные проблемы, в частности, извлечения редких изотопов (например, изотопа D с относительным содержанием 1/5000) и изотопов тяжелых элементов из молекулярных соединений с малым изотопным сдвигом (например, изотопа ^{235}U из UF_6). Для разработки жизнеспособного

метода лазерного разделения изотопов водорода необходимо иметь очень высокую селективность разделения. По крайней мере изотопическая селективность диссоциации α (D/H), определяемая как отношение выходов диссоциации молекул с нужным целевым изотопом D и без него (H):

$$\alpha \left(\frac{D}{H} \right) = \frac{\beta_D}{\beta_H}, \quad (7.1)$$

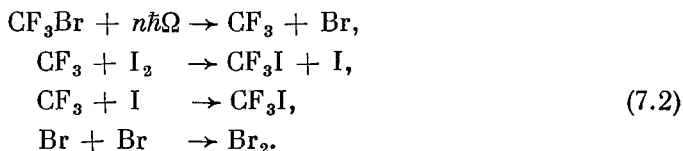
должна превышать 1000. Недавние успешные эксперименты¹⁶⁵ по МФ диссоциации ряда дейтеросодержащих молекул излучением CO_2 -лазера дают определенную надежду на будущий прогресс в этом направлении.

Представляется также, что подобная лазерная высокоселективная технология в будущем может оказать существенное влияние на очистку отходов ядерных реакторов от отравляющих его и окружающую среду радиоактивных примесей. Конечно, сегодня лазерная техника находится на начальном этапе развития с точки зрения подобных крупномасштабных применений. Но фундаментальные научные основы такой прогрессивной технологии создаются уже сейчас.

г) Х и м и ч е с к и й с и н т е з

За счет МФ возбуждения интенсивное ИК излучение может передать энергию порядка нескольких эВ молекулам только выбранного сорта в смеси, не передавая столь же большой энергии другим молекулам. Эта ситуация отлична от теплового возбуждения, когда все молекулы в газовой смеси имеют одинаковый запас колебательной энергии. Поэтому можно надеяться на возникновение новых путей химических реакций с участием сильно возбужденных молекул или продуктов их диссоциации. Именно сильное возбуждение выбранной молекулы в переходном режиме реакции и появление продуктов ее диссоциации до термализации возбуждения могут сделать более конкурентоспособными необычные пути химических реакций, изученных в равновесных условиях. Действительно, в стационарных условиях, как известно, состав начальных и конечных продуктов определяется термодинамикой. При импульсном возбуждении в переходных, нестационарных условиях помимо термодинамических факторов становятся существенными временные факторы, т. е. соотношение между скоростью протекания реакции по какому-либо пути и скоростью релаксации неравновесного состояния молекулярной смеси.

Пример высокоэффективного ИК фотохимического синтеза приведен в работе¹⁷⁴, где была исследована селективная ИК МФ диссоциация молекул CF_3Br и CF_3I в присутствии акцепторов. В частности, в этой работе продемонстрирована возможность высокоэффективной (практически 100%) фотохимической конверсии CF_3Br в смеси с I_2 (при давлении I_2 более 10 Торр) в молекулы CF_3I . В этом случае фотохимическая реакция протекает по схеме



На основании этой и других работ¹⁷⁵ можно сделать далеко идущий вывод о перспективности лазерного фотохимического синтеза, основанного на радикальных реакциях. С помощью ИК лазера и подходящих молекул можно получать на короткое время любые концентрации самых разнообразных радикалов. Это позволяет направить реакцию синтеза по кратчайшему пути, обеспечивающему максимальный выход нужного продукта

при минимальном использовании исходных материалов. В случае использования ИК МФ диссоциации для приготовления радикалов нужного сорта следует иметь в виду, что распад возбуждаемых молекул происходит за счет разрыва слабой связи. Тем не менее практически это оставляет достаточно большой простор для лазерного химического синтеза.

В заключение пользуемся случаем выразить глубокую благодарность нашим коллегам в Институте спектроскопии АН СССР за совместную разработку рассмотренной проблемы в течение последних десяти лет. Один из авторов (В. Л.) благодарен профессору Э. Ю. Салаеву за помощь и содействие, оказанные при написании этого обзора.

Институт спектроскопии АН СССР,
Троицк (Московская обл.)

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия.— М.: Мир, 1968.
2. Теренин А. Н. Фотохимия паров солей/Под ред. А. Ф. Иоффе и др.— Л.; М.: ГТТИ, 1934.— (Сер. «Проблемы новейшей физики». Вып. XII.)
3. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений.— М.; Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1967.
4. Турро Н. Молекулярная фотохимия.— М.: Мир, 1967.
5. Элементарные фотопротессы в молекулах/Под ред. Б. С. Непорента.— М.; Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1967.
6. K a n R. Organic Photochemistry.— N.Y.: McGraw Hill, 1966.
7. Perrin J.— Ann. de Phys., 1919, t. 11, p. 1.
8. Longmair I.— J. Am. Chem. Soc., 1920, v. 42, p. 2190.
9. Hall R. J., Pimental G. C.— J. Chem. Phys., 1963, v. 38, p. 1889.
10. Gilbert R.— J. de Chim. Phys., 1963, t. 60, p. 205.
11. Летохов В. С.— УФН, 1978, т. 125, с. 57.
12. Ambartzumian R. V., Letokhov V. S.— In: Chemical and Biochemical Applications of Lasers/Ed. C. B. Moore.— N.Y.; San Francisco; London: Academic Press, 1977.— V. 3, p. 166.
13. Bloembergen N., Yablonovitch E.— Phys. Today, 1978, v. 31, No. 5, p. 23.
14. Schulz P. A., Sudbo Aa. S., Krajnovitch D. J., Kwok H. S., Shen Y. R., Lee Y. T.— Annual Review of Physical Chemistry, 1979, v. 30, p. 379.
15. Баграташвили В. Н., Летохов В. С., Макаров А. А., Рябов Е. А. Многофотонные процессы в молекулах в инфракрасном лазерном поле.— М.: ВИНТИ, 1980.
16. Аскарьян Г. А.— ЖЭТФ, 1964, т. 46, с. 403; 1965, т. 48, с. 666.
17. Бункин Ф. В., Карапетян Р. В., Прохоров А. М.— ЖЭТФ, 1964, т. 47, с. 216.
18. Borde C., Henry A., Henry L.— C.R. Ac. Sci. Ser. B, 1966, t. 262, p. 1389.
19. Лосев В. В., Папуловский В. Ф., Тычинский В. П., Федина Г. А.— Хим. выс. энергий, 1969, т. 3, с. 331.
20. Карлов Н. В., Петров Ю. Н., Прохоров А. М., Стельмах О. М.— Письма ЖЭТФ, 1970, т. 11, с. 220.
21. Артамонова Н. Д., Платоненко В. Т., Хохлов Р. В.— ЖЭТФ, 1970, т. 58, с. 2195.
22. Басов Н. Г., Маркин Е. П., Ораевский А. Н., Панкратов А. В., Скачков А. Н.— Письма ЖЭТФ, 1971, т. 14, с. 251; Басов Н. Г., Маркин Е. П., Ораевский А. Н., Панкратов А. В.— ДАН СССР, 1971, т. 198, с. 1043.
23. Карлов Н. В., Петров Ю. Н., Прохоров А. М., Стельмах О. М.— Письма ЖЭТФ, 1971, т. 13, с. 464.
24. Елецкий А. В., Климов В. Д., Легасов В. А.— Хим. выс. энергий, 1976, т. 10, с. 126.
25. Самсонов Ю. Н. Автореферат кандидатской диссертации.— Новосибирск: Ин-т хим. кин. и горения СО АН СССР, 1977.
26. Кнеба М., Wolfrum J.— Ann. Rev. Phys. Chem, 1980, v. 31.
27. Панфилов В. Н., Молин Ю. Н.— Усп. химии, 1978, т. 47, с. 967.

28. Basov N. G., Oraevsky A. N., Pankratov A. V.— Цит. в ¹² сб.— 1974.—V. 1, p. 203.
29. Lyman J. L., Freund S. M., Cantrell C. D.— In: *Laser Handbook*/Ed. M. L. Stith. V. III.— N.Y.: North-Holland, 1979.
30. Isenor N. R., Richardson M. C.— *Appl. Phys. Lett.*, 1971, v. 18, p. 224.
31. Летохов В. С., Рябов Е. А., Туманов О. А.— *ЖЭТФ*, 1972, т. 63, с. 2025; *Optics Comm.*, 1972, v. 5, p. 168.
32. Lyman J. L., Jensen R. J.— *Chem. Phys. Lett.*, 1972, v. 13, p. 421.
33. Летохов В. С., Макаров А. А.— *ЖЭТФ*, 1972, т. 63, с. 2064.
34. Isenor N. R., Merchant V., Hallsworth R. S., Richardson M. C.— *Can. J. Phys.*, 1973, v. 51, p. 1281.
35. Ambartzumian R. V., Chekalin N. V., Doljnikov V. S., Letokhov V. S., Ryabov E. A.— *Chem. Phys. Lett.*, 1974, v. 25, p. 515.
36. Амбарцумян Р. В., Летохов В. С., Рябов Е. А., Чекалин Н. В.— *Письма ЖЭТФ*, 1974, т. 20, с. 597.
37. Летохов В. С. О возможности разделения изотопов методом резонансной фотоионизации атомов или фотодиссоциации молекул лазерным излучением.— Препринт Института спектроскопии АН СССР № 1.— М., 1979.
38. Letokhov V. S.— *Science*, 1973, v. 180, p. 451; *Природа*, 1974, № 8, с. 13.
39. Yoger A., Loewenstein-Benmair R. M. J.— *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, v. 95, p. 8487.
40. Амбарцумян Р. В., Горохов Ю. А., Летохов В. С., Макаров Г. Н.— *Письма ЖЭТФ*, 1975, т. 21, с. 375.
41. Lyman J. L., Jensen R. J., Rink J., Robinson C. P., Rockwood S. D.— *Appl. Phys. Lett.*, 1975, v. 27, p. 87.
42. Амбарцумян Р. В., Горохов Ю. А., Летохов В. С., Макаров Г. Н.— *Письма ЖЭТФ*, 1975, т. 22, с. 96.
43. Freund S. M., Ritter J. J.— *Chem. Phys. Lett.*, 1975, v. 32, p. 255.
44. Амбарцумян Р. В., Горохов Ю. А., Летохов В. С., Макаров Г. Н., Пурецкий А. А.— *Письма ЖЭТФ*, 1976, т. 23, с. 26.
45. Larsen D. M., Bloembergen N.— *Optics Comm.*, 1976, v. 17, p. 254.
46. Larsen D. M.— *Ibid.*, 1976, v. 19, p. 404.
47. Акулин В. М., Алимиев С. С., Карлов Н. В., Шелепин Л. А.— *ЖЭТФ*, 1975, т. 69, с. 836.
48. Bloembergen N.— *Optics Comm.*, 1975, v. 15, p. 416.
49. Letokhov V. S., Макаров А. А.— *Ibid.*, 1976, v. 17, p. 250.
50. Амбарцумян Р. В., Горохов Ю. А., Летохов В. С., Макаров Г. Н., Пурецкий А. А., Фурзиков Н. П.— *Письма ЖЭТФ*, 1976, т. 23, с. 217.
51. Шуряк Э. В.— *ЖЭТФ*, 1976, т. 71, с. 2039.
52. Grant E. R., Coggiola M. J., Lee Y. T., Schulz P. A., Sudbo Aa. S., Shen Y. R.— *Chem. Phys. Lett.*, 1977, v. 52, p. 595.
53. Grant E. R., Schulz P. A., Sudbo Aa. S., Coggiola M. J., Lee Y. T., Shen Y. R.— In: *Laser Spectroscopy III*/Ed. J. L. Hall, J. L. Carlsten.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1977.— P. 94.— (Springer Series in Optical Sciences. V. 7.)
54. Lyman J. L., Leary K. M.— *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 69, p. 1858.
55. Bomse D. S., Woodin R. L., Beauchamp J. L.— In: *Advances in Laser Chemistry*/Ed. A. N. Zewail.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1978.— P. 362.— (Springer Series in Chemical Physics. V. 3.)
56. Баграташвили В. Н., Должиков В. С., Летохов В. С., Макаров А. А., Рябов Е. А., Тяхт В. В.— *ЖЭТФ*, 1979, т. 77, с. 2238.
57. Амбарцумян Р. В., Макаров Г. Н., Пурецкий А. А.— *Письма ЖЭТФ*, 1978, т. 28, с. 696.
58. Chekalin N. V., Doljnikov V. S., Letokhov V. S., Lokhman V. N., Shibanov A. N.— *Appl. Phys.*, 1977, v. 12, p. 191.
59. Chekalin N. V., Letokhov V. S., Lokhman V. N., Shibanov A. N.— *Chem. Phys.*, 1979, v. 36, p. 415.
60. Летохов В. С., Макаров А. А., Рябов Е. А.— *ДАН СССР*, 1973, т. 212, с. 75.
61. Амбарцумян Р. В., Горохов Ю. А., Летохов В. С., Макаров Г. Н.— *ЖЭТФ*, 1975, т. 69, с. 1956.
62. Bagratashvili V. N., Knyazev I. N., Letokhov V. S., Lobko V. V.— *Optics Comm.*, 1976, v. 18, p. 525.
63. Lyman J. P., Qugley G. P., Judd O. P.— In: *Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules*/Ed. C. Cantrell.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1981.
64. Лобко В. В. Автореферат кандидатской диссертации.— М.: Институт спектроскопии АН СССР, 1979.

65. Князев И. Н., Лобко В. В.— ЖЭТФ, 1979, т. 77, с. 816; Квант. электрон., 1980, т. 7, с. 266.
66. Lyman J. L., Anderson R. G., Fisher R. A., Feldman B. J.— Optics Lett., 1978, v. 3, p. 238.
67. Leary K. M., Lyman J. L., Asprey L. B., Freund S. M.— J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 1671.
68. Lyman J. L., Leary K. M.— J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 1858.
69. Lyman J. L., Danen W. C., Nilsson A. C., Nowak A. V.— Ibid., 1979, v. 71, p. 1206.
70. Ambartzumian R. V., Knyazev I. N., Lobko V. V., Makarov G. N., Puzetzkyy A. A.— Appl. Phys., 1979, v. 19, p. 75.
71. Alimpiev S. S., Karlov N. V., Sartakov B. G., Khokhlov E. M.— Optics Comm., 1978, v. 26, p. 45.
72. Ham D. O., Rothschild M.— Optics Lett., 1977, v. 1, p. 28.
73. Houston P. L., Steinfeld J. I.— J. Mol. Spectr., 1975, v. 54, p. 335.
74. Deutsch T. F.— Optics Lett., 1977, v. 1, p. 25.
75. Knyazev I. N., Kuzmina N. P., Letokhov V. S., Lobko V. V., Sarkisian A. A.— Appl. Phys., 1980, v. 22, p. 429.
76. Алимпиев С. С., Карлов Н. В., Месяц Г. А., Никифоров С. М., Орловский В. М., Прохоров А. М., Сартаков Б. Г., Хохлов Э. М., Штарков А. Л.— Письма ЖЭТФ, 1979, т. 30, с. 279.
77. Ambartzumian R. V., Chekalin N. V., Gorokhov Yu. A., Letokhov V. S., Makarov G. N., Ryabov E. A.— In: Laser Spectroscopy II/Ed. S. Haroche et al.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1975.— P. 121.— (Lecture Notes in Physics. V. 43).
78. Алимпиев С. С., Баграташвили В. Н., Карлов Н. В., Летохов В. С., Лобко В. В., Макаров А. А., Сартаков Б. Г., Хохлов Э. М.— Письма ЖЭТФ, 1977, т. 25, с. 582.
79. Ambartzumian R. V., Letokhov V. S., Makarov G. N., Puzetzkyy A. A.— Optics Comm., 1978, v. 25, p. 69.
80. Баграташвили В. Н., Должиков В. С., Летохов В. С.— ЖЭТФ, 1979, т. 76, с. 18.
81. Bagratasvili V. N., Doljnikov V. S., Letokhov V. S., Ryabov E. A.— In: Laser Induced Processes in Molecules/Ed. K. L. Kompa, S. D. Smith.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1979.— P. 179.— (Springer Series in Chemical Physics. V. 6.)
82. Амбарцумян Р. В., Макаров Г. Н., Пурецкий А. А.— Письма ЖЭТФ, 1978, т. 28, с. 246.
83. Bloembergen N., Yablonovitch E.— Цит. в ⁵³ сб.— P. 86.
84. Летохов В. С., Макаров А. А. Когерентное возбуждение многоуровневых молекулярных систем в сильном квазирезонансном лазерном ИК поле: Препринт Института спектроскопии АН СССР.— Москва, 1976.
85. Акулин В. М., Алимпиев С. С., Карлов Н. В., Сартаков Б. Г.— ЖЭТФ, 1977, т. 72, с. 88.
86. Кузьмин М. В., Сазонов В. Н.— ЖЭТФ, 1977, т. 73, с. 422.
87. Letokhov V. S., Makarov A. A.— Appl. Phys., 1978, v. 16, p. 47.
88. Medvedev E. S.— Chem. Phys., 1979, v. 41, p. 103.
89. Agranovich V. M., Rupasov V. I. Preprint of the Institute of Spectroscopy, the USSR Acad. of Sci., No. 11/32.— Moscow, 1976.
90. Hodgkinson D. P., Briggs J. S.— J. Phys. Ser. B, 1977, v. 10, p. 2583.
91. Tamir M., Levine R. D.— Chem. Phys. Lett., 1977, v. 46, p. 208.
92. Bebb H. B., Gold A.— Phys. Rev., 1966, v. 143, p. 1.
93. Faisal F. H. M.— Optics Comm., 1976, v. 17, p. 247.
94. Аватков О. Н., Баграташвили В. Н., Князев И. Н., Колосимский Ю. Р., Летохов В. С., Лобко В. В., Рябов Е. А.— Квант. электрон., 1977, т. 4, с. 741.
95. Bittenson S., Houston P. L.— J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 4819.
96. Würzberg E., Kovalenko L. J., Houston P. L.— Chem. Phys., 1978, v. 35, p. 317.
97. Платоненко В. Т.— Письма ЖЭТФ, 1977, т. 25, с. 52.
98. Cantrell C. D., Galbraith H. W.— Optics Comm., 1976, v. 18, p. 513.
99. Acherhalt J. R., Galbraith H. W.— J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 1200.
100. Cantrell C. D., Fox K.— Optics Lett., 1978, v. 2, p. 151.
101. Galbraith H. W., Acherhalt J. R.— Ibid., v. 3, p. 109.
102. Fox K.— Ibid., 1977, v. 1, p. 214.
103. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул.— М.: ИЛ, 1949.

104. Barnes N. L., Susskind J., Hunt R. N., Piylar E. K.— *J. Chem. Phys.*, 1972, v. 56, p. 5160.
105. Pinkley L. W., Rao K. N., Dang-Nhu M., Tarrago G., Pous-sique G.— *J. Mol. Spectr.*, 1976, v. 63, p. 402.
106. Князев И. Н., Letokhov V. S., Lobko V. V.— *Optics Comm.*, 1978, v. 25, p. 337.
107. Алиев М. Р., Михайлов В. М.— *Письма ЖЭТФ*, 1979, т. 30, с. 300.
108. Moret-Bailly J.— *J. Mol. Spectr.*, 1965, v. 15, p. 344.
109. McDowell R. S., Galbraith H. W., Nereson N. G., Cantrell C. D., Hinkley E. D.— *Ibid.*, 1977, v. 68, p. 288.
110. Акулин В. М.— *ЖЭТФ*, 1979, т. 76, с. 1933.
111. Kuzmin M. V.— *Optics Comm.*, 1980, v. 33, p. 26.
111. Блок В. Р., Крочик Г. М., Хронополо Ю. Г.— *ЖЭТФ*, 1979, т. 76, с. 46.
112. McDowell R. S., Radziemski L. J., Flicker H., Galbraith H. W., Kennedy R. C., Nereson N. G., Krohn B. J., Aldridge J. P., King J. D., Fox K.— *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 69, p. 1513.
113. Levy D. H., Wharton L., Smalley R. E.— *Цит. в* ¹² *сб.*— 1977.— V. 2, p. 1.
114. Бор О., Моттельсон Б. Структура атомного ядра. Т. I.— М.: Мир, 1971.
115. Робинсон М., Холбрук К. Мономолекулярные реакции.— М.: Мир, 1975.
116. Nielsen H. H.— *Rev. Mod. Phys.*, 1951, v. 23, p. 90.
117. Ambartzumian R. V., Furzikov N. P., Gorokhov Yu. A., Letokhov V. S., Makarov G. N., Puzetzky A. A.— *Optics Comm.*, 1976, v. 18, p. 517.
118. Акулин В. М., Алимпиев С. С., Карлов Н. В., Прохоров А. М., Сартаков В. Г., Хохлов Э. М.— *Письма ЖЭТФ*, 1977, т. 25, с. 428.
119. Gower M. C., Gustafson T. K.— *Optics Comm.*, 1977, v. 23, p. 69.
120. Nowak A. V., Lyman J. L.— *J. Quantit. Spectr. and Rad. Transfer*, 1975, v. 15, p. 1945.
121. Fuss W.— *Chem. Phys.*, 1979, v. 36, p. 135.
122. Stephenson J. C., King D. S., Goodman M. F., Stone J.— *J. Chem. Phys.*, 1979, v. 70, p. 4496.
123. Акулин В. М., Алимпиев С. С., Карлов Н. В., Сартаков Б. Г. Препринт ФИАН СССР № 54.— Москва, 1978.
124. Mukamel S., Jortner J.— *Chem. Phys. Lett.*, 1976, v. 40, p. 150.
125. Yablonovitch E.— *Optics Lett.*, 1977, v. 1, p. 87.
126. Акулин В. М., Дыхне А. М.— *ЖЭТФ*, 1977, т. 73, с. 2098.
127. Макаров А. А., Платоненко В. Т., Тяхт В. В.— *ЖЭТФ*, 1978, т. 75, с. 2075.
128. Quack M.— *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 69, p. 1282.
129. Артамонова Н. Д., Платоненко В. Т.— *Вестн. Моск. ун-та. Сер. «Физика, астрономия»*, 1978, т. 19, № 4, с. 15.
130. Платоненко В. Т.— *Квант. электрон.*, 1978, т. 5, с. 1783.
131. Grant E. R., Schulz P. A., Sudbo Aa. S., Shen Y. R., Lee Y. T.— *Phys. Rev. Lett.*, 1978, v. 40, p. 115.
132. Lyman J. L.— *J. Chem. Phys.*, 1977, v. 67, p. 1868.
133. Kudriavtzev Yu. A., Letokhov V. S.— *Chem. Phys.*, 1980, v. 50, p. 351.
134. Bagratashvili V. N., Vainer Yu. G., Doljnikov V. S., Letokhov V. S., Makarov A. A., Maliavkin L. P., Ryabov E. A., Sil'kis A. G.— *Optics Lett.* (in press).
135. Заславский Г. М., Чириков Б. В.— *УФН*, 1971, т. 105, с. 3.
136. Deutsch T. F., Brueck S. R. J.— *J. Chem. Phys.*, 1979, v. 70, p. 2063.
137. Frankel D. S., Jr.— *Ibid.*, 1976, v. 65, p. 1696.
138. Kwok H. S., Yablonovitch E.— *Phys. Rev. Lett.*, 1978, v. 41, p. 745.
139. Баграшвили В. Н., Вайнер Ю. Г., Должиков В. С., Кольяков С. Ф., Макаров А. А., Малявкин Л. П., Рябов Е. А., Силькис Э. Г., Титов В. Д.— *Письма ЖЭТФ*, 1979, т. 30, с. 502.
140. Баграшвили В. Н., Вайнер Ю. Г., Должиков В. С., Кольяков С. Ф., Летохов В. С., Макаров А. А., Малявкин Л. П., Рябов Е. А., Силькис Э. Г., Титов В. Д.— *ЖЭТФ*, 1981, т. 80, вып. 3.
141. Letokhov V. S.— In: *Laser Spectroscopy IV. Proc. of Intern. Conference Rotach-Egern, BRD, June 11—15, 1979/Ed. H. Walther, K. W. Rothe.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1979.— P. 504.— (Springer Series in Optical Sciences. V. 21.)*

142. Reddy K. V., Brau R. G., Berry M. J.— Цит. в⁵⁵ сб.— Р. 48.
143. Амбарцумян Р. В., Горохов Ю. А., Летохов В. С., Макаров Г. Н., Пурецкий А. А.— ЖЭТФ, 1976, т. 71, с. 440.
144. Kolodner P., Winterfeld C., Yablonovitch E.— Optics Comm., 1977, v. 20, p. 119.
145. Амбарцумян Р. В., Горохов Ю. А., Летохов В. С., Макаров Г. Н., Пурецкий А. А.— Письма ЖЭТФ, 1975, т. 22, с. 374.
146. Gower M. C., Billman K. W.— Optics Comm., 1977, v. 20, p. 123.
147. Rothschild M., Tsay W. S., Ham D. O.— Ibid., 1978, v. 24, p. 237.
148. Амбарцумян Р. В., Горохов Ю. А., Макаров Г. Н., Пурецкий А. А., Фурзиков Н. П.— Квант. электрон., 1977, т. 4, с. 1590.
149. Ландау Л. Д. Собрание трудов.— М.: Наука, 1969.— Т. 1, с. 189.
150. Landau L.— Phys. Zs. Sowjet Union, 1936, Bd. 10, S. 67.
151. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах.— М.: Химия, 1970.
152. Rice O. K., Ramsperger H. C.— J. Am. Chem. Soc., 1927, v. 49, p. 1617; 1928, v. 50, p. 617.
Kassel L. S.— J. Phys. Chem., 1928, v. 32, p. 225.
Marcus R. A.— J. Chem. Phys., 1952, v. 20, p. 359; 1965, v. 43, p. 2658.
153. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций.— М.: Наука, 1974.
154. Coggiola M. J., Schulz P. A., Lee Y. T., Shen Y. R.— Phys. Rev. Lett., 1977, v. 38, p. 17.
155. Sudbo Aa. S., Schulz P. A., Grant E. R., Shen Y. R., Lee Y. T.— J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 1306.
156. Бакланов А. В., Петров А. К., Молин Ю. Н.— ДАН СССР, 1978, т. 242, с. 633.
157. Folcher G., Braun W.— J. Photochem., 1978, v. 8, p. 341.
158. Haddgens J. W.— J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 777.
159. King D. S., Stephenson J. C.— Chem. Phys. Lett., 1977, v. 51, p. 48.
160. Балыкин В. И., Беков Г. И., Летохов В. С., Мишин В. И.— УФН, 1980, т. 132, с. 293.
161. Ambartzumian R. V., Chekalin N. V., Letokhov V. S., Ryabov E. A.— Chem. Phys. Lett., 1975, v. 36, p. 301.
162. Levy M. R., Reisler H., Mangir M. S., Wittig C.— Optical Eng., 1980, v. 19, No. 1, p. 29.
163. Reisler H., Mangir M. S., Wittig C.— Цит. в¹² сб.— 1980.— V. 5, p. 139.
164. Zare R. N., Dagdighian P. J.— Science, 1974, v. 185, p. 739.
165. Нерман И. Р., Марлинг J. В.— Chem. Phys. Lett., 1979, v. 64, p. 75.
166. Летохов В. С., Мур Б.— Квант. электрон., 1976, т. 3, с. 248, 485.
167. Letokhov V. S., Moore C. B.— Цит. в¹² сб.— Р. 1.
168. Letokhov V. S.— Nature, 1979, v. 277, No. 5698, p. 605.
169. Robinson C. P., Jensen R. J.— In: Uranium Enrichment/Ed. S. Villani.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1979.— P. 269.— (Topics in Applied Physics. V. 35.)
170. Letokhov V. S.— Nonlinear Laser Chemistry.— Berlin; Heidelberg, New York: Springer-Verlag (Springer Series in Chemical Physics) (in press).
171. Баграташвили В. Н., Должиков В. С., Летохов В. С., Рябов Е. А.— Письма ЖЭТФ, 1978, т. 4, с. 1181.
172. Велихов Е. П., Летохов В. С., Макаров А. А., Рябов Е. А.— Квант. электрон., 1979, т. 6, с. 317.
173. Баранов В. Ю., Велихов Е. П., Казаков С. А., Коломийский Ю. Р., Летохов В. С., Письменный В. Д., Рябов Е. А., Стародубцев А. И.— Квант. электрон., 1979, т. 6, с. 823.
174. Абдушелишвили Г. И., Аватков О. Н., Андрющенко В. И., Баграташвили В. Н., Бахтадзе А. Б., Вецко В. М., Должиков В. С., Есадзе Г. Г., Летохов В. С., Рябов Е. А., Ткешелашвили Г. И.— Письма ЖЭТФ, 1979, т. 5, с. 849.
175. Clark J. H., Leary K. M., Logee T. R., Harding L. B.— Цит. в⁵⁵ сб.— Р. 74.