

УДК 547.220

ХИМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ИЗЛУЧЕНИЯ ЛАЗЕРОВ

Ю. П. Ямпольский

Обзор посвящен химическим эффектам, наблюдаемым под действием света лазеров. Кратко рассмотрены принцип действия лазера, основные типы лазеров и свойства лазерного излучения. Отмечены возможности применения лазерной техники для получения и исследования короткоживущих возбужденных состояний. Рассмотрен ряд одно- и многофотонных процессов, инициированных лазерным светом. Некоторые из приведенных примеров свидетельствуют о специфическом характере реакций, инициированных светом лазера.

Библиография — 140 названий.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|------|
| I. Введение | 1111 |
| II. Свойства лазерного излучения. Различные типы лазеров | 1112 |
| III. Механизм действия лазерного излучения | 1116 |
| IV. Высокотемпературные реакции | 1127 |
| V. Химические эффекты лазерного света в различных системах | 1128 |

I. ВВЕДЕНИЕ

С появлением лазеров в распоряжении исследователей и инженеров оказался существенно новый способ воздействия на вещество. Физические принципы, лежащие в основе лазеров, были сформулированы в результате фундаментальных исследований в области квантовой электроники в СССР (группа Н. Г. Басова — А. Н. Прохорова) и в США (группа Ч. Таунса — А. Шавлова). В 1958 г. Шавлов и Таунс¹ указали на возможность создания оптического квантового генератора (лазера), основанного на процессах вынужденного (индуцированного) излучения*. Первый твердотельный лазер на рубине был построен Мэйманом² в 1960 г., а через год Джаван, Беннет и Херриот создали первый газовый гелий-неоновый лазер³. В это время в литературе стали появляться предложения использовать свет лазеров для управления химическими процессами^{4, 5}. Особенно заманчивыми представлялись высокая интенсивность и монохроматичность, свойственные излучению лазеров, а также направленность пучка лазерного света, позволяющая передавать энергию на большие расстояния или концентрировать в малых по объему изолированных областях вещества. Излучение многих лазеров лежит в ИК-области спектра, то есть в области, в которой поглощение сопровождается возбуждением внутримолекулярных колебаний. Создание монохроматических и интенсивных источников света в этой спектральной области, естественно, связывалось с появлением инфракрасной фотохимии, то есть с возбуждением определенных колебаний молекул, и, таким образом, с селективным индуцированием химических процессов или управлением ими.

* Впервые этот принцип усиления света был предложен В. А. Фабрикантом в 1940 г.

За последующие годы исследованию действия излучения лазера на вещество и вызываемых с его помощью химических реакций посвящено большое число работ как теоретических, так и экспериментальных. Среди них выделились определенные направления и стало возможным обобщить часть полученных результатов.

II. СВОЙСТВА ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ. РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ ЛАЗЕРОВ

Лазеры представляют собой устройства, в которых генерация или усиление света происходит благодаря вынужденному излучению. Рассмотрим сосуд, на который падает определенный световой поток. Под

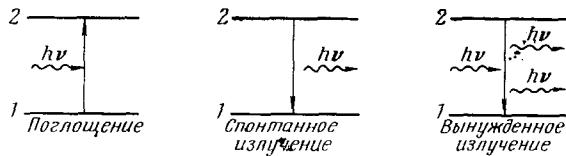


Рис. 1. Модель процессов поглощения, спонтанного и вынужденного излучения: 1 — основной уровень; 2 — возбужденный уровень

действием этого потока в атомах и молекулах вещества, находящегося в сосуде, будут происходить поглощающие переходы. Переход с возбужденного уровня на основной может осуществляться как спонтанно, так и путем индуцированных (вынужденных) переходов (рис. 1). Число поглощающих и индуцированных переходов за единицу времени в единице объема равно:

$$\Delta N_{ik} = B_{ik} u_v N_i \quad (1)$$

$$\Delta N_{ki} = B_{ki} u_v N_k \quad (2)$$

причем, как показал Эйнштейн в 1917 г.,

$$B_{ik} = B_{ki} \quad (3)$$

(u_v — поток фотонов; N_i , N_k — число атомов на i -ом и k -ом уровне в единице объема; B_{ik} , B_{ki} — коэффициенты Эйнштейна).

Снижение мощности потока излучения в единице объема в направлении падающего потока света определяется по формуле:

$$-\Delta U = B_{ik} N_i u_v \Delta E - B_{ki} N_k u_v \Delta E \quad (4)$$

где $\Delta E = h\nu = E_k - E_i$, E_k и E_i — энергия k -ого и i -ого уровня; v -частота, соответствующая переходу.

Учитывая (3)

$$-\Delta U = u_v B_{ik} N_i \Delta E \left(1 - \frac{N_k}{N_i} \right) \quad (5)$$

В состоянии термодинамического равновесия

$$\frac{N_k}{N_i} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (6)$$

и, поскольку $\Delta E > 0$, экспоненциальный множитель в выражении

$$-\Delta U = u_v B_{ik} N_i \Delta E \left(1 - e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \right) \quad (7)$$

всегда меньше единицы и, следовательно, при любой конечной температуре должна иметь место убыль энергии потока излучения (в пределе при $T \rightarrow \infty$, $\Delta U \rightarrow 0$). Для того чтобы получить усиление света, или так называемое «отрицательное» поглощение, необходимо, чтобы выполнялось условие

$$\frac{N_k}{N_i} > 1 \quad (8)$$

что может быть достигнуто только благодаря неравновесным процессам. Заселенность энергетических уровней, удовлетворяющая неравенству (8), называется инверсной заселенностью. Чем выше инверсия заселенности, тем больше усиление мощности светового потока. Рассмотрим, как можно создать инверсию заселенности. Пусть атомная или молекулярная система может находиться на трех энергетических уровнях 0, 1, 2, (рис. 2). В основном состоянии система находится на низшем уровне (0). При внешнем воздействии система может переходить на уровень (2). Инверсия заселенности возникает, если вероятность перехода $2 \rightarrow 0$ меньше вероятности перехода $2 \rightarrow 1$ при условии, что скорость перехода $2 \rightarrow 0$ достаточно мала.

Лазеры состоят из активной среды, т. е. вещества, оптические переходы которого используются для генерации, системы накачки (возбуждения) и резонаторов (зеркал), возбуждающих определенные колебания в активной среде. В качестве активной среды можно использовать твердые, газообразные и жидкые тела. Для накачки, т. е. для получения инверсной заселенности, используются различные методы в зависимости от типа лазера: твердотельные лазеры возбуждают оптической накачкой, полупроводниковые — импульсами электрического тока, газовые лазеры, в основном, электрическими разрядами. Резонатором чаще всего является система двух плоско-параллельных зеркал.

На рис. 2 условно изображена схема энергетических уровней рубинового лазера. При освещении кристалла рубина вспышкой ксеноновой лампы в нем создается инверсная заселенность уровня 2E . За счет многократного отражения от посеребренных торцов кристалла плотность излучения u_v возрастает и возникает вынужденное излучение. Оно будет лавинообразно нарастать до тех пор, пока уровень 1 не окажется обедненным. Длительность светового импульса («пичка») составляет 10^{-6} сек, а общая длительность последовательности отдельных пичков имеет порядок 10^{-3} сек. Такой режим работы импульсного лазера называют режимом свободной генерации.

Существует и другой режим работы лазеров — так называемый режим модулированной добротности или гигантского импульса (по английской терминологии Q-swith)⁶. В этом случае в процессе накачки с помощью закрытого затвора, помещенного между кристаллом и одним из зеркал, снижают поток фотонов в активной среде лазера, в результате чего уменьшается число вынужденных переходов, происходящих в единицу времени, и, следовательно, значительно возрастает инверсия

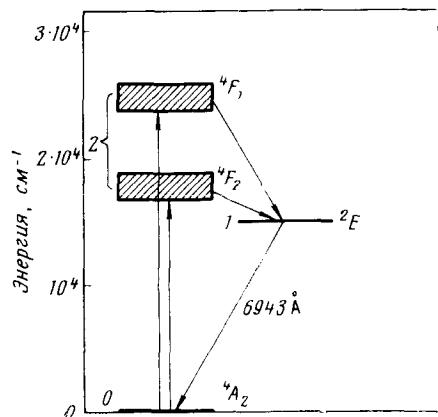


Рис. 2. Энергетические уровни рубина $\text{Cr}^{3+} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

заселенности. При мгновенном открытии оптического затвора возникает очень интенсивный импульс света. Хотя энергия гигантского импульса снижается по сравнению с режимом свободной генерации приблизительно на порядок, длительность импульса убывает до 10^{-8} сек. и соответственно резко возрастает мощность, достигая сотен $Mвт$. В качестве оптического затвора чаще всего используются растворы красителей, обесцвечивающихся под действием интенсивного светового потока (см. разд. III, 1, 2, а).

Дальнейшее развитие метода модулирования добротности позволило получить еще более мощные и короткие импульсы длительностью от 10^{-11} до 10^{-12} сек. Для получения пикосекундных импульсов лазерного света применяют метод синхронизации мод. Излучение твердотельного лазера представляет собой наложение многих мод или частот колебаний, вблизи основной частоты. Некоторые просветляющиеся красители ведут себя как амплитудные модуляторы — они усиливают частоты, имеющие максимальную амплитуду, и гасят все остальные. В результате происходит синхронизация фазы множества частот, генерируемых лазером, а усиливающая и ослабляющая интерференция приводит затем к появлению серии узких импульсов, длительность которых обратно пропорциональна ширине полосы частотных составляющих^{7,8}.

Основные типы лазеров, а также некоторые свойства их излучения представлены в табл. 1. Излучаемый лазерами свет обладает рядом уникальных свойств, не характерных для обычных источников света — когерентностью, высокой монохроматичностью и интенсивностью и другими. Не все они в равной степени существенны при использовании излучения лазера для инициирования химических реакций. Наиболее важным с этой точки зрения свойством лазеров является то, что они излучают мощные потоки световой энергии в узких спектральных интервалах. Как видно из табл. 1, для любого лазера ширина полосы генерации значительно меньше ширины полос поглощения молекул. Плотность излучения лазера, кроме описанных выше методов, может быть повышена с помощью фокусировки. Монохроматический луч лазера, имеющий малую расходимость, может быть сфокусирован в область, имеющую сечение порядка $10^{-6} - 10^{-4} см^2$. Благодаря когерентности излучения лазера внутри фокальной области может происходить интерференция. В точках, отстоящих одна от другой на расстояниях полуволны, амплитуда поля излучения будет гаситься до нуля или возрастать вдвое. Так как многие эффекты излучения лазера являются нелинейными, т. е. зависят от квадрата (а иногда и высших степеней) интенсивности излучения, то в результате интерференции эффекты интенсивного излучения лазера будут проявляться сильнее. Столь высоким интенсивностям излучения сопутствуют весьма большие значения векторов электрического и магнитного поля световой волны. Так, при фокусировке импульса излучения рубинового лазера мощностью 1 $Mвт$ в кружок диаметром 0,2 мм средняя напряженность электрического поля составит $10^6 в/см$. Такая напряженность сравнима с напряженностью поля внутри молекулы. Это означает, что электрическое поле световой волны будет создавать сильное возмущение, вызывающее поляризацию и в пределе ионизацию или диссоциацию молекулы.

При использовании лазерного излучения для инициирования химических реакций весьма желательной является возможность плавного сдвига волны генерации в зависимости от облучаемой системы (при сохранении мощности и монохроматичности излучения). Лазеры излучают дискретные линии, причем большинство их расположено в ИК-области или вблизи красной границы видимой области. Между тем для химиче-

ТАБЛИЦА 1

Основные типы лазеров

| Активная среда | Режим работы | Накачка | Длина волны генерации, \AA | Монохроматичность, $\Delta \lambda$ | Длительность звучания, сек. | Мощность | Световой поток ^a фотон/(см ² с) к | Примечание | Ссылка на литературу |
|--|--|---|---|--|-----------------------------|--|--|--|----------------------|
| Лазеры на примесных кристаллах и стеклах | | | | | | | | | |
| Рубиновый ($\text{Cr}^{3+}/\text{Al}_2\text{O}_3$) | имп. ^б имп. м. д. ^в | оптическая | 6943 \AA | $<1 \text{\AA}$ 0,08—0,5 \AA | 10^{-3} 10^{-8} | 1—100 kvt 10—100 Mvt | $3 \cdot 10^{21}$ — $3 \cdot 10^{23}$ $3 \cdot 10^{28}$ — $3 \cdot 10^{29}$ | КПД < $<1\%$ | 9 |
| Nd ³⁺ /стекло | имп. имп. м. д. | | 1,06 $\mu\text{к}$ | 100 \AA 20—100 \AA | 10^{-3} 10^{-8} | 1—100 kvt 10—100 Mvt | $5 \cdot 10^{21}$ — $5 \cdot 10^{23}$ $5 \cdot 10^{28}$ — $5 \cdot 10^{29}$ | | |
| Полупроводниковые лазеры | | | | | | | | | |
| GaAs | имп. имп. | импульсы тока | 9020 \AA 8430 \AA | 5—10 \AA 5—10 \AA | 10^{-6} — 10^{-7} | 1—60 вт при 10^4 — 10^5 имп./сек. | $4 \cdot 10^{18}$ — $3 \cdot 10^{20}$ | при 300°K при 77°K | 10 |
| Газовый лазеры | | | | | | | | | |
| He—Ne | непр. ^г | разряд | 6328 \AA 1,15 $\mu\text{к}$ | 10^{-4} \AA и менее | — | 1—100 Mvt | $3 \cdot 10^{15}$ — $3 \cdot 10^{17}$ | | 11 |
| CO ₂ | непр. ^г | разряд или оптическая | 10,6 $\mu\text{к}$ | 0,01 \AA | — | 50 вт —8 kvt | $2 \cdot 10^{21}$ — $4 \cdot 10^{23}$ | 50—80 $\text{вт}/\text{м}$ длины разрядной трубы | 12 |
| N ₂ | имп. м. д. | разряд | 3371 \AA | 0,01 \AA | 10^{-8} | 50 kvt | $8 \cdot 10^{22}$ | | 13 |
| He—Cd | непр. | разряд | 3250 \AA 4416 \AA | — | — | 5—50 Mvt | $8 \cdot 10^{15}$ — $8 \cdot 10^{16}$ | | 14 |
| Лазеры на растворах красителей | имп. м. д | моноимпульсы лазерного света и оптическая | 4000—12000 \AA | 0,6—300 \AA | 10^{-8} | 1—10 Mvt | $2 \cdot 10^{27}$ — $6 \cdot 10^{28}$ | КПД от 0,001% до 90% | 15 16 |

^a Поток рассчитан для нефокусированного пучка диаметром 1 см^2 ^б Импульсный режим свободной генерации.^в Импульсный режим модулированной добротности.^г Непрерывный режим.

сих приложений наибольший интерес представляло бы излучение, лежащее в УФ-области или вблизи ультрафиолетовой границы видимой области (энергия фотонов 4—7 эв). В данной спектральной области излучают два газовых лазера: импульсный лазер на N_2^{13} , имеющий сравнительно небольшую мощность, и недавно разработанный гелий-кадмиевый лазер, работающий в непрерывном режиме¹⁴. Лазерное излучение в УФ-области можно кроме того получить путем удвоения частот при прохождении излучения мощных импульсных лазеров через некоторые кристаллы (KH_2PO_4 , $NH_4H_2PO_4$). Так получают свет с $\lambda=3471\text{ \AA}$ (удвоение частоты генерации рубинового лазера), с $\lambda=2650\text{ \AA}$ (двукратное удвоение частоты генерации лазера на Nd^{3+}). Таким образом, используя гармоники лазерного света, можно увеличить набор дискретных длин волн генерации монохроматического света и расширить их в коротковолновую область при мощности порядка 0,1 Мвт. Задача подбора и плавного регулирования частоты генерации в представляющем интерес интервале может быть решена с помощью лазеров на растворах органических красителей^{15, 16}. Длину волны излучения этих лазеров можно плавно изменять в довольно широких пределах порядка сотен ангстрем. Эти лазеры появились позже других (в 1967 г.), однако число красителей, на которых уже удалось наблюдать генерацию, превышает количество всех прочих активных сред, использованных до сих пор в различных лазерах. В принципе набор красителей, которые можно использовать в качестве активной среды, неограничен, причем можно вести направленный синтез красителей с заданными свойствами (частотой генерации, коэффициента усиления) и для каждого сравнительно узкого интервала частот подобрать специальный лазер. Таким образом, с помощью лазеров на растворах органических красителей со сравнительно небольшими потерями может быть осуществлено преобразование дискретного и ограниченного набора частот твердотельных лазеров практически в любые частоты видимой и близкой ИК-области спектра. Недавно появилось сообщение о генерации с помощью лазера на красителе 4-метилумбелифероне, начиная с 3850 \AA , т. е. уже в УФ-области¹⁷.

III. МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

1. Эффекты, связанные с электронным возбуждением

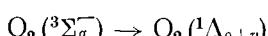
a. Однофотонные эффекты

Прямое возбуждение в триплетные состояния. При облучении вещества, основной уровень которого синглетный, обычным светом, имеющим сравнительно низкую интенсивность, прямого возбуждения триплетных уровней не происходит, так как коэффициенты экстинкции излучения с частотой, соответствующей этим переходам, в 10^5 — 10^6 раз меньше величин для разрешенных переходов. Хотя низший триплетный уровень большинства молекул расположен между основным и первым возбужденным синглетным уровнями (рис. 3), заметное поглощение в электронных спектрах молекул начинается с частот, соответствующих переходам $S_1 \leftarrow S_0$. При обычном фотохимическом возбуждении светом низкой интенсивности триплетные состояния могут возникать только путем переходов $T_0 \leftarrow S_1$ из возбужденных синглетных состояний (рис. 3).

Прямое заселение триплетных уровней можно, однако, осуществить с помощью излучения лазера. Несмотря на низкие вероятности переход-

дов $T_0 \leftarrow S_0$, они все же становятся наблюдаемыми под действием излучения высокой интенсивности. Прямое возбуждение триплетов наблюдали для различных ароматических углеводородов и красителей, уровни возбуждения которых низко расположены¹⁸⁻²¹ (см. также²², где обсуждены критерии прямого образования триплетных состояний). Наиболее удобным объектом для исследования этого процесса является антрацен, для которого частота, соответствующая переходу в триплетное состояние ($14\ 750\ cm^{-1}$) близка к частоте излучения рубинового лазера ($14\ 400\ cm^{-1}$). Фосфоресценцию антрацена наблюдали²³ при его облучении светом рубинового лазера, работающего в режиме гигантского импульса. Так как энергия кванта излучения рубинового лазера на $350\ cm^{-1}$ ниже уровня возбуждения антрацена, прямое поглощение должно протекать с небольшой энергией активации, которая может и превышать $350\ cm^{-1}$, если при поглощении образуется колебательно-возбужденный триплет антрацена.

У молекулярного кислорода основной уровень — триплетный. Однако под действием интенсивного света лазера на Nd^{3+} возбуждаются переходы на синглетный колебательно-возбужденный уровень²⁴ $O_2(^1\Delta_{g+v})$:



и, таким образом, инициируются реакции синглетного кислорода.

Лишь для одной системы убедительно доказан²⁵ однофотонный механизм перехода в триплетное состояние, являющееся промежуточным продуктом химической реакции. Изучено инициированное излучением рубинового лазера газофазное фотохимическое бромирование перфторолефинов (скорость темновой реакции для этих соединений очень мала). При обычном фотобромировании под действием света с длиной волн менее $6800\ \text{\AA}$ происходит диссоциация молекулы Br_2 на атомы, и реакция протекает по радикально-цепному механизму. Энергия кванта света с $\lambda=6940\ \text{\AA}$ недостаточна для прямой фотодиссоциации Br_2 , однако он может возбуждать переход из основного в низшее возбужденное состояние ($^3\Pi_{1u} \leftarrow ^1\Sigma_{g+}$). Колебательную энергию этого состояния молекулы $Br_2(^3\Pi_{1u})$ можно также изменять, варьируя в пределах нескольких cm^{-1} частоту излучения²⁶. Это позволило исследовать возможность присоединения к двойной связи молекул брома в триплетном состоянии и в строго определенных колебательных состояниях. Показано, что скорость реакции резко зависит от длины волны в пределе полосы поглощения и прямо пропорциональна интенсивности падающего света при постоянной длине волны. Таким образом, реакция не является следствием прямой диссоциации молекул Br_2 , которая обнаруживается по появлению континуума в спектре. В то же время ингибирование реакции добавками NO указывало на участие в процессе атомарного брома. Масс-спектрометрический анализ продуктов опытов по бромированию меченными молекулами ^{79}Br — ^{79}Br и ^{81}Br — ^{81}Br свидетельствовал об отсутствии изотопного обогащения продуктов реакции, которое наблюдалось бы при молекулярном механизме присоединения Br_2 . Первичный продукт фотобромирования $Br(^3\Pi_{1u})$ имеет плотное расположение колебательных уровней, такое, что разность между соседними не превышает величину kT при комнатной температуре. Следствием этого являются высокие веро-

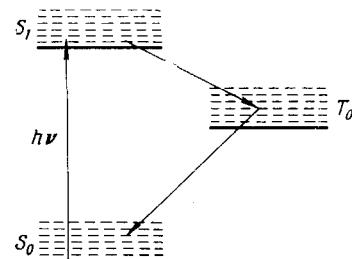


Рис. 3. Схема уровней энергии органической молекулы (пунктиром условно показаны колебательные подуровни)

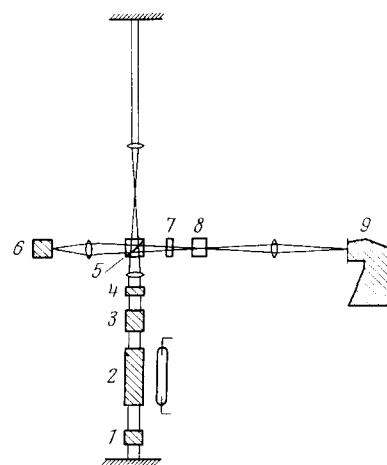
ятности передачи колебательной энергии. Так как энергия диссоциации этого состояния молекулы Br_2 составляет всего 6 ккал/моль молекула $\text{Br}_2(^3\Pi_{1u})$ в дальнейшем при столкновениях набирает колебательную энергию, необходимую для диссоциации на атомы Br , которые и осуществляют цепной процесс бромирования. Вклад же молекулярной реакции пренебрежимо мал.

Возбуждение в синглетные состояния. Специфика возбуждения синглетных уровней гигантскими импульсами лазерного света связана с тем, что для такого возбуждения характерна высокая интенсивность и малая длительность, меньшая, чем среднее время жизни синглетных возбужденных состояний или сравнимая с ним. Следствием большой интенсивности является возможность получения высоких заселенностей возбужденных уровней. В результате этого изменяются спектральные свойства вещества, и появляется возможность наблюдать спектры поглощения возбужденного синглета. Короткая длительность лазерного импульса позволила исследовать процессы, протекающие в течение нескольких наносекунд²⁷ и даже пикосекунд, если процесс сопровождается быстрой эмиссией²⁹. Частоты переходов в возбужденные синглетные состояния органических молекул лежат в УФ-области. Так как лазеры, излучающие в этой области, недостаточно мощны, то для однофотонного возбуждения в синглетные состояния, как правило, используют высшие гармоники света мощных импульсных лазеров, получая импульс УФ-света. Для исследования возбужденных синглетов и процессов, в которых они участвуют, был применен метод, являющийся развитием метода импульсного фотолиза и спектроскопии, разработанного Норришем и Портером²⁹. Как известно, метод этот основан на действии мощного импульса света, в результате которого в облучаемой системе создаются макроскопические концентрации первичных продуктов фотохимического процесса — свободных атомов, радикалов или молекул в возбужденных состояниях. Исследование подвергнутой возбуждению системы может быть либо спектроскопическим, либо кинетическим. В первом случае вторая, зондирующая вспышка проходит через систему спустя определенный промежуток времени после возбуждающей вспышки и регистрируются спектры короткоживущих продуктов. При кинетическом исследовании через ячейку непрерывно проходит свет с длиной волн^λ, соответствующей максимуму поглощения короткоживущего продукта, и регистрируется изменение пропускания в течение определенного периода после возбуждающей вспышки. В классическом методе импульсного фотолиза длительность вспышки импульсной разрядной лампы составляет около 10^{-6} сек. Эта величина ограничивала область применения метода, позволяя исследовать лишь процессы, скорость протекания которых $< 10^6$ сек⁻¹. Использование лазерной возбуждающей вспышки позволило исследовать процессы в 100—1000 раз более быстрые. Схема установки, использованной Портером и Топпом^{30, 31} для получения спектров поглощения возбужденных синглетов ароматических соединений, приведена на рис. 4. Спектры получали с определенной задержкой после возбуждающего гигантского импульса первой гармоники рубинового лазера (3470 Å). Часть света, прошедшего через делитель потока, фокусировали в ячейке с раствором исследуемого вещества. Остальная часть светового потока проходила через делитель, отражалась от зеркала, возвращалась назад в делитель, а оттуда к ячейке со сцинтиллятором, флуоресценция которого обеспечивала континuum в представляющей интерес области спектра. Зондирующая вспышка проходила через ячейку и попадала в спектрограф, где регистрировался спектр полученных под действием лазерной вспышки синглетных возбужденных состояний.

Время задержки определяется расстоянием между делителем потока и зеркалом: например, при времени задержки 25 нсек это расстояние должно составлять $\sim 3,5$ м. Для кинетических измерений в качестве зондирующего источника света можно использовать импульсный разряд, длительность которого (несколько мксек) велика по сравнению с длительностью лазерной возбуждающей вспышки. Для этой цели можно использовать, например, небольшую часть светового потока ламп нааки лазера. Существенно, что за время измерения интенсивность такого источника света остается практически постоянной.

Новак и Виндзор³² применили несколько иной принцип для получения зондирующей вспышки. Поток первичного излучения лазера, обычно теряемый при удвоении частоты в кристалле KH_2PO_4 , они выделили с помощью призмы и сфокусировали в кювету с инертным газом, где происходил диэлектрический пробой. Возникающее при этом свечение, имеющее непрерывный спектр, использовали в качестве зондирующей вспышки. Вре-

Рис. 4. Установка для получения спектров короткоживущих продуктов в наносекундной области: 1 — модулятор добротности лазера; 2 — рубиновый лазер; 3 — кристалл $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; 4 — фильтр; 5 — делитель светового потока; 6 — источник зондирующей вспышки; 7 — ослабитель; 8 — ячейка с исследуемым соединением; 9 — спектрограф



менную развертку осуществляли, подавая на быстрый фотокатод свет зондирующей вспышки, прошедший через ячейку. По-видимому, время задержки можно было бы регулировать как и в³¹, изменяя с помощью зеркал расстояние между призмой и кюветой с инертным газом. Наконец, используя монохроматор, можно изучать спектр поглощения возбужденных синглетов, фиксируя различные длины волн и при каждой длине волн получать временную развертку. Такой метод применен в работах³³⁻³⁸.

С помощью описанной выше методики Портер и Топп³¹ смогли получить спектры $S_{\alpha} \leftarrow S_1$ поглощения для многих ароматических углеводородов, а также измерить среднее время жизни первого возбужденного синглета. Эта величина может быть измерена кроме того независимо по длительности флуоресценции. В большинстве случаев результаты обоих измерений практически совпадают. Интерпретация спектров синглет-синглетного поглощения затруднена тем, что по мере исчезновения возбужденного синглета S_1 в растворе накапливается триплет T_0 , и наблюдаемый спектр является суммарным. Для некоторых углеводородов (пирена, коронена) время жизни возбужденного синглета оказалось значительно больше длительности лазерного импульса, и потому наблюдаемые при минимальных временах задержки спектры принадлежат только возбужденному синглету. Выделение спектра $S_{\alpha} \leftarrow S_1$ поглощения на фоне нарастающего во времени $T_{\alpha} \leftarrow T_0$ поглощения затруднено еще и потому, что, как было отмечено в^{33, 34}, спектры эти обнаруживают большое сходство. Такая закономерность прослежена для ряда углеводородов: нафтилина и бензантрацена^{33, 34}, антрацена³⁶, дифенила³⁹, пирена и коронена³¹, и, по-видимому, это общее явление, что согласуется с предсказаниями теории⁴⁰. Однако поглощение с S_1 и T_0 -уровней име-

ет различную поляризацию^{36, 41}. Спектры поглощения возбужденных синглетов наблюдали также для галоидопроизводных углеводородов^{35, 42}.

Для красителей, электронные спектры поглощения которых лежат в видимой области, однофотонное возбуждение синглетных уровней может происходить под действием излучения рубинового лазера. Эти процессы играют важную роль при обесцвечивании красителей, используемых в качестве пассивных оптических затворов для модулирования добротности лазера. Под действием света высокой интенсивности заселенность

основного уровня молекул красителя понижается, в результате чего наблюдаются отклонения от закона Бера, и пропускание раствора начинает возрастать с увеличением интенсивности. Как показано на рис. 5, так ведут себя растворы фталоцианина и криптоцианина. Можно представить себе по крайней мере два различных механизма этого явления. Согласно первому⁴³⁻⁴⁴ краситель представляет собой двухуровневую систему, а насыщение перехода является следствием выравнивания заселенностей основного и возбужденного уровня и выравнивания скоростей поглощения и вынужденного излучения. Однако, как было показано⁴⁵, для большинства красителей при реализуемых в эксперименте потоках фотонов, скорость вынужденных излучательных переходов с возбужденного уровня будет меньше скорости интеркомбинационной конверсии, в результате которой заселяются триплетные уровни. Таким образом, краситель

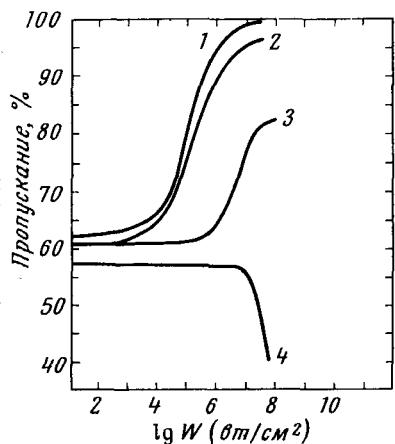


Рис. 5. Зависимость пропускания растворов красителей от интенсивности потоков излучения лазера³⁰: 1 — фталоцианин в растворе хлорнафталина; 2 — ванадилфталоцианин в растворе толуола; 3 — криптоцианин в растворе изопропилового спирта; 4 — Судан черный в растворе уксусной кислоты

следует рассматривать как многоуровневую систему. Необходимое условие обесцвечивания красителя состоит в том, что сечение поглощения света с частотой генерации лазера молекулами на заселенном возбужденном уровне меньше, чем на основном. В противном случае наблюдается потемнение, как в случае красителя Судан черный (рис. 5). Однако подобные явления можно объяснить только на основе многофотонного возбуждения.

б. Многофотонные процессы

Многие эффекты, вызываемые лазерным излучением, осуществляются путем многофотонных процессов. Важная роль многофотонных процессов вызвана двумя причинами. В тех случаях, когда под действием лазерного излучения происходит возбуждение, ионизация или химическая реакция, процесс этот, как правило, должен включать поглощение нескольких квантов излучения, поскольку энергия квантов существующих сейчас мощных лазеров в несколько раз меньше энергии диссоциации связей, энергии электронного возбуждения или потенциалов ионизации. Скорость многофотонного процесса пропорциональна I^n , где $n > 1$. Поэтому с увеличением интенсивности относительная роль многофотонных процессов должна возрастать тем быстрее, чем больше n . В табл. 2 приведены сечения n -фотонного поглощения. Из табл. 2 следует, что

ТАБЛИЦА 2
Сечения n -фотонного поглощения⁴⁶

| n | Сечение |
|-----|---|
| 1 | $10^{-17} - 10^{-18} \text{ см}^2 \cdot \text{молекула}^{-1}$ |
| 2 | $10^{-48} - 10^{-54} \text{ см}^4 \cdot \text{сек} \cdot \text{фотон}^{-1} \cdot \text{молекула}^{-1}$ |
| 3 | $10^{-75} - 10^{-85} \text{ сек}^3 \cdot \text{сек}^2 \cdot \text{фотон}^{-2} \cdot \text{молекула}^{-1}$ |
| 4 | $10^{-115} \text{ см}^8 \cdot \text{сек}^3 \cdot \text{фотон}^{-3} \cdot \text{молекула}^{-1}$ |

даже при потоке 10^{30} фотон $\text{см}^{-2}\text{сек}^{-1}$ вероятность двухфотонного возбуждения меньше вероятности однофотонного. Однако роль многофотонных процессов может возрастать за счет нелинейного эффекта самофокусировки⁴⁷.

Многофотонные (в частности двухфотонные) процессы наблюдали первоначально в классической фотохимии, то-есть при сравнительно малых интенсивностях света⁴⁸. В этом случае для эффективного осуществления многофотонных процессов необходимо получить высокие концентрации метастабильных триплетных состояний, повышая их время жизни, что достигается при замораживании облучаемого соединения в твердых матрицах. Двухфотонное возбуждение включает интеркомбинационную конверсию и триплет-триплетное поглощение. Наблюдались различные реакции возбужденного триплета T_1 : взаимодействие с растворителем, распад, фотоионизация. Скорость двухфотонного процесса $r \sim I^2$ или точнее $r \sim I_{v_1} I_{v_2}$. В связи с этим обнаруживается интересная особенность фотохимических двухфотонных процессов: они протекают только при одновременном облучении светом с частотами v_1 и v_2 . Квантовые выходы многофотонных процессов невелики: при интенсивностях $10^{14} - 10^{17}$ фотон/ $\text{см}^2\text{сек}$ для двухфотонных процессов они составляют 10^{-2} . Однако с увеличением интенсивности света их величина и, следовательно, роль многофотонных процессов по сравнению с конкурирующими однофотонными, должна возрастать. При использовании импульсных некогерентных источников света, а в особенности лазеров для осуществления многофотонных процессов не требуется создавать специальных условий, обеспечивающих большие времена жизни метастабильных состояний. Высокая заселенность триплетных уровней в этом случае является следствием не малых вероятностей перехода с триплетного уровня, а больших скоростей зарождения триплетов под действием интенсивного света. Остановимся подробнее на некоторых многофотонных процессах индуцированных излучением лазера.

Многофотонное возбуждение. Многофотонное (преимущественно двухфотонное) возбуждение ароматических молекул с помощью гигантского импульса лазера наблюдали во многих работах^{23, 49-52}. В большинстве случаев возбуждение обнаруживалось по флуоресценции или поглощению, зависящих для двухфотонных процессов от квадрата интенсивности возбуждающего света. Флуоресценцию, выход которой пропорционален квадрату интенсивности света рубинового лазера, наблюдали⁵³ для бензохинона, нафтохинона, антрахинона, N-этилакридана и ряда других ароматических молекул. Все эти соединения не поглощают (по обычному однофотонному механизму) свет с длиной волны 6940 Å, но возбуждаются УФ-светом с длиной волны, близкой к половине длины волны излучения рубинового лазера. Если в исследуемом веществе имел место двухфотонный переход, оно содержит уровни возбуждения с энергией, равной удвоенной энергии кванта. Это позволяет говорить о двух-

и многофотонной спектроскопии как о методе определения уровней электронного возбуждения⁵⁴. Выполнение условий резонанса облегчается тем, что обладающие колебательной структурой полосы электронного поглощения в органических молекулах, как правило, широки. Поэтому при двухфотонных переходах может возникать колебательно-возбужденное синглетное состояние, как это, например, имеет место при возбуждении антрацена светом рубинового лазера²³. Важной особенностью двухфотонных переходов является то, что для них имеют силу другие квантово-механические правила отбора, чем для обычных однофотонных переходов. При однофотонном возбуждении молекул с центром симметрии разрешены переходы с изменением четности исходного и конечного состояний, в то время как при двухфотонном возбуждении — переходы без изменений четности^{55, 56}. Таким образом, путем двухфотонных переходов возбуждаются состояния, недоступные при обычном оптическом возбуждении. Такие переходы наблюдали, например, у коронена, 1,2-бензантрацена и других ароматических углеводородов³².

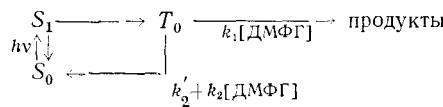
Так как двухфотонные переходы наблюдали не только с помощью лазеров, но и обычных некогерентных источников света, возник вопрос, какова роль когерентности и монохроматичности возбуждающего света. Для его выяснения Вейс и др.⁵⁷ сравнивали сечения двухфотонного возбуждения нафталина и антрацена светом лазера и импульсной ксеноновой лампы. Оказалось, что сечения имеют близкие величины. Теоретический анализ⁵⁸ также свидетельствовал о незначительной роли когерентности.

Более сильное влияние на сечения двухфотонного поглощения может оказывать степень поляризованности возбуждающего света⁵⁹. В работе⁶⁰ показано, что вероятности переходов в антрацене и 9,10-дихлорантрацене при возбуждении линейно поляризованным светом в несколько раз выше, чем при возбуждении светом, поляризованным по кругу. Кроме того колебательный подуровень конечного электронного состояния зависит от поляризованности света.

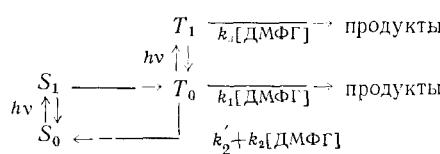
Многофотонная ионизация. Явление многофотонной ионизации в газах под действием лазерного излучения изучено довольно подробно^{60–63}. Меньше исследована многофотонная ионизация (фотопроводимость) в жидкой фазе. В работе⁶⁴ показано, что импульсы света лазера на N₂ по двухступенчатому механизму инициируют фотопроводимость N,N,N',N'-тетраметил-*p*-фенилendiамина в неполярных растворителях. В качестве промежуточного продукта могут выступать триплетные и синглетные возбужденные состояния, а возможно и комплексы с переносом заряда (КПЗ). Исследованию роли растворителя при фотоионизации того же соединения посвящена кроме того работа⁶⁵. По двухфотонному механизму через промежуточное метастабильное состояние протекает⁶⁶, по-видимому, и реакция Fe²⁺→Fe³⁺.

Химические реакции, индуцированные многофотонным возбуждением. Предшествующие двухфотонным химическим превращениям возбуждения могут протекать либо с образованием метастабильных (триплетных) состояний, либо путем одновременного поглощения двух квантов. Полагают, что последний процесс включает образование промежуточного виртуального состояния⁵⁶. Схема двухфотонных химических реакций первого типа аналогична обычным фотохимическим двухфотонным процессам⁴⁸. Примером такой реакции может служить изученный Танакой и др.⁶⁷ фотолиз метиленового синего под действием гигантских импульсов рубинового лазера. Фотовосстановление метиленового синего под действием обычного света включает взаимодействие низшего триплетного состояния красителя с восстановителем, в качестве которого

служил α -диметилфенилглицин (ДМФГ). При малых интенсивностях лазерного излучения процесс протекает по схеме:



причем соотношение $\frac{k_1 + k_2}{k_3}$ совпадает со значениями, измеренными при обычном фотолизе. Однако при увеличении интенсивности наблюдается кажущееся возрастание величины k_1 . Увеличение это было объяснено тем, что при больших интенсивностях имеет место триплет-триплетное поглощение метиленового синего и в реакцию вступает возбужденный триплет, благодаря чему и возрастает скорость фотовосстановления:

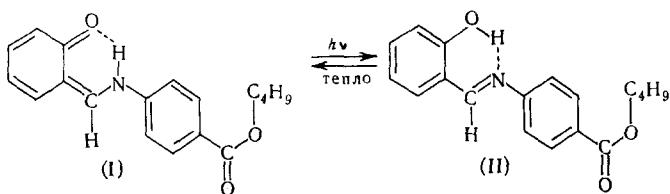


Приведенная выше схема аналогична двухфотонному возбуждению при обычном фотолизе*. В данном случае двухфотонный механизм осуществляется благодаря высокой скорости заселения S_1 при условии достаточно быстрой интеркомбинационной конверсии $T_0 \leftarrow S_1$, а во-вторых, эквидистантности уровней $T_0 - T_1$ и $S_0 - S_1$. Тот факт, что при лазерном фотолизе возбуждение метастабильного уровня может происходить только под действием фотона с той же энергией, что и возбуждение основного уровня, является недостатком, ограничивающим число систем, способных претерпевать химические реакции под действием света лазеров. В этом смысле метод инициирования двухфотонных процессов с помощью обычных источников света с двумя разными длинами волн является более гибким. В принципе для инициирования химических реакций можно было бы использовать две лазерные линии с разной длиной волн (например, используя газовый лазер, излучающий на разных частотах), или синхронизированный лазер и импульсную лампу⁷⁰. Однако до сих пор подобными методами не была исследована ни одна система.

При изучении *цис-транс*-изомеризации замещенных индиго-красителей, инициированной лазерным светом, были отмечены весьма высокие заселенности триплетных уровней⁷¹. При интенсивности излучения 10^{26} фотон/($\text{см}^2\text{сек}$) наблюдалось резкое снижение пропускания, которое связано со значительной заселенностью уровня, поглощение с которого в области 6940 Å сильнее, чем с основного. Сделанная авторами оценка показывает, что 62% молекул N,N-диметилиндиго переходит в триплетное состояние, в то время как в виде возбужденного синглета находится 6% молекул.

Ряд многофотонных химических процессов, протекающих под действием излучения лазера, изучен в работе⁵³. В некоторых азометиновых красителях под действием УФ-света возможен туннельный перенос водорода:

* Следует отметить, что механизм возбуждения метиленового синего гигантскими импульсами рубинового лазера значительно сложнее. В водных растворах этот краситель присутствует в частично ассоциированной форме в виде димера⁶⁸. Под действием лазерного излучения возникает⁶⁹ триплет мономера и триплет димера, который образует еще одно возбужденное состояние, вероятно, комплекс с переносом заряда.



сопровождающейся изменением электронной конфигурации молекулы и обнаруживаемый по изменению максимума полосы флуоресценции. Флуоресценция, характерная для соединения (II), наблюдалась при облучении (I) светом рубинового лазера, работавшего в режиме модулированной добротности. Так как $I_{\text{ФЛ}} \sim I^2_{\text{возд.}}$, перенос водорода инициируется двухфотонным возбуждением. Методом ЭПР зарегистрированы свободные радикалы, возникавшие при облучении гигантским импульсом рубинового лазера, трифенилметана, а-нитроафталина и других ароматических соединений, замороженных при 77°К. Трифенилметильный радикал (C_6H_5)₃C·, образующийся при облучении (C_6H_5)₃СН обычным светом с энергией кванта 5,5 эВ, был обнаружен при облучении (C_6H_5)₃СН светом рубинового лазера. По-видимому, он возникает по трехфотонному механизму. На это указывает выполнение зависимости $I_{\text{ФЛ}} \sim I^3_{\text{возд.}}$, а также тот факт, что энергия трех квантов излучения рубинового лазера близка к 5,5 эВ.

Портер и Стейнфельд⁷² наблюдали фотолиз паров фталоцианина при температурах 420—430°, при которых это соединение стабильно. Импульс рубинового лазера с энергией 40 дж (мощность 50 квт) не вызывал разложения, в то время как гигантский импульс, имевший энергию ~2 дж, но пиковую мощность 100 Мвт, вызывал разложение 50% вещества, находившегося на пути луча. Весьма резкая зависимость выхода реакции от интенсивности служила указанием на многофотонный механизм. Был обнаружен продукт реакции, имевший максимум поглощения в УФ-области, характерный для производных индола. В растворе при 25° реакция не наблюдалась. В рассмотренных случаях можно было предполагать наличие метастабильного или резонансного уровня, возбуждаемого светом лазера.

Двухфотонные реакции наблюдались также в системах, где электронное возбуждение реагентов происходило при одновременном поглощении двух квантов. Двухфотонное инициирование реакции хлора с водородом осуществил Порттер⁷³ в качестве эффектной лекционной демонстрации. При освещении смеси $\text{Cl}_2 + \text{H}_2$ светом рубинового лазера в режиме свободной генерации (30 Дж) реакции не наблюдалось, поскольку и хлор и водород прозрачны для красного света. При помещении в лазерную ячейку раствора криптоцианинового красителя и снижении энергии импульса в 10 раз хлоро-водородная смесь взрывалась. Взрыв вызывался двухфотонной диссоциацией хлора, так как энергия двух квантов рубинового лазера (3,57 эВ) попадает в область электронного поглощения хлора (3,0—5,2 эВ). По аналогичному механизму протекает реакция $\text{Cl}_2 + \text{CH}_4$ ⁷⁴. Продуктами ее являются все возможные хлормешенные метаны, что может служить указанием на радикальный механизм. В работе⁷⁵ наблюдали двухфотонное возбуждение и распад AgCl под действием света рубинового лазера. AgCl прозрачно для света с $\lambda = 693 \text{ нм}$, но поглощает при 347 нм . В результате реакции образуется коллоидное серебро, идентифицированное по спектру поглощения. Распад сопровождался люминесценцией ($(\tau = 10^{-4} \text{ сек})$, причем $I_{\text{люм.}} \sim I^2_{\text{возд.}}$). Свет Не—Не-лазера (633 нм), имевший значительно меньшую интенсивность, при той же полной поглощенной энергии не вызывал реакции.

2. Эффекты лазерного излучения, связанные с колебательным возбуждением

Лазеры являются мощными источниками излучения в ближней и средней ИК-области. При поглощении молекулами излучения с частотой 10^2 — 10^4 см^{-1} в них возникают колебательные возбуждения. Если облучаемое вещество достаточно хорошо поглощает на частоте генерации лазера, в нем будут возникать высокие неравновесные заселенности колебательных уровней. Дезактивация этих возбуждений может происходить как излучательным путем с помощью ИК-флуоресценции, так и по безызлучательному механизму путем различных релаксационных процессов. Пока мощность излучения лазера не слишком велика, очень высокие колебательные температуры могут иметь место при низких поступательных температурах, то есть в отсутствие нагрева вещества. Для очень мощных лазеров возможен инфракрасный нагрев вещества. Отличием его от обычного нагрева является то, что энергия в этом случае подводится по единственному каналу возбуждаемых лазерным светом колебаний, а затем переносится на другие степени свободы. Наряду с возбуждением всех колебательных, вращательных и поступательных степеней свободы при этом может протекать и распад молекул. Если до начала распада в системе успевает установиться равновесие по всем степеням свободы, то индуцированная лазерным излучением реакция не будет отличаться от обычного термического разложения при не слишком высоких температурах. Если же химическая реакция начинает протекать до завершения всех релаксационных процессов, то для нее могут быть характерны иные кинетические параметры (константы скорости, энергии активации), чем для обычного термического разложения. Это относится, в частности, к тем случаям, когда при поглощении кванта молекула переходит на возбужденный колебательный уровень, близкий к диссоциативному пределу, и существует определенная вероятность термического довозбуждения с последующей диссоциацией (ср. с данными²⁵). Другая возможность неравновесного протекания химической реакции связана с многофотонным колебательным возбуждением молекул. Примеры процессов обоих типов будут приведены ниже.

Лазерное колебательное возбуждение. Измерения временных зависимостей ИК-флуоресценции молекул, возбуждаемых лазерным излучением, является новым и эффективным методом исследования процессов обмена энергией в газах. С его помощью исследовано довольно много веществ (свыше 20), в том числе метан, этан, этилен, CO_2 . Сводку результатов можно найти в обзорах^{76, 77}. Развитие лазерной техники для получения и исследования пикосекундных импульсов света позволило исследовать⁷⁸ внутримолекулярную колебательную релаксацию в сложных молекулах, протекающую за время $7,5 \cdot 10^{-12}$ сек, т. е. в результате нескольких десятков колебаний.

Разложение под действием лазерного излучения. Как уже отмечалось, при достаточно больших мощностях излучения колебательное возбуждение может сопровождаться разложением облучаемого соединения. Такое разложение наблюдали при облучении различных углеводородов светом лазера на CO_2 ^{79, 80}. Дальнейшие исследования⁸¹ показали, что заметное разложение углеводородов (этилена, пропилена, аллена и дивинила) начинается только при давлениях выше некоторого порогового. Так, распад этилена начинается лишь при давлениях выше 120 мм рт. ст., а при давлениях выше 220 мм рт. ст. он сопровождается интенсивным нагревом газа, образованием смол и углерода и видимым свечением. Такая резкая зависимость от давления обусловлена уширением

нием полос поглощения, связанным с давлением. Чем больше уширение, тем большее степень поглощения веществом излучения лазера. Распределение продуктов реакции в целом такое же, как и при термическом превращении углеводородов.

Разложение CO_2 вызывает резкое снижение мощности запаянного газового лазера (т. е. лазера без циркуляции рабочей смеси)^{82, 83}. Было показано⁸², что значительные степени превращения CO_2 являются следствием того, что равновесие $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ в системе сдвигается благодаря адсорбции или химической реакции продуктов диссоциации (O_2 или O) с материалом электродов или стенок разрядной трубы.

Многофотонное колебательное возбуждение и диссоциация. Для современных мощных лазеров

$$(2 \div 3) \hbar\omega \approx D \quad \text{и} \quad \omega \approx 10\omega_c$$

где $\hbar\omega$ — энергия кванта, а D и ω_c — «типовы» энергия диссоциации и собственная частота колебаний химической связи. Из этих соотношений следует, что прямая фотодиссоциация (то-есть не включающая стадию предиссоциации) возможна по многофотонному механизму с резонансными переходами через несколько колебательных уровней. Теория «раскачки» молекулярных колебаний и фотодиссоциации молекул в интенсивном поле излучения лазера рассмотрена в работах Аскарьяна^{84, 85} и Бункина и др.⁸⁶.

Существуют два возможных режима колебательного возбуждения и диссоциации молекул под действием лазерного излучения. Режим первого типа осуществляется, когда возбуждающая сила, действующая на молекулу в интенсивном световом поле, линейна по полю и имеет частоту, совпадающую с частотой светового поля. Это наиболее характерно для полярных молекул. Раскачка молекул в поле осуществляется за счет взаимодействия среднего дипольного момента молекулы с электрическим полем излучения. В работе⁸⁶ оценены вероятности двух- и трехфотонных чисто колебательных переходов (то-есть без изменения электронного состояния) для двухатомной молекулы в приближении ангармонического осциллятора. Взаимодействие колебаний молекулы с полем возможно лишь за счет ангармонического характера колебаний, благодаря чему разрешаются переходы с $|\Delta h| > 1$. Вероятность процесса существенно зависит от того, есть ли в дискретном спектре колебаний резонансные переходы, определяемые условием:

$$(\omega - \omega_{n,0})^2 \ll \left(\frac{\mu\epsilon}{\hbar} \right)^2$$

где $\omega_{n,0} = \frac{1}{\hbar}(E_n - E_0)$; ϵ — напряженность поля электромагнитной волны, а μ — дипольный момент. Из формулы видно, что чем более полярна молекула и чем выше напряженность поля, тем легче удовлетворяется условие резонанса. При напряженности поля $3 \cdot 10^7 \text{ в/см}$ вероятность резонансного перехода более чем в 10^3 раз выше, чем нерезонансного. При меньших напряженностях различие еще большее. Трехфотонные переходы без резонанса при 10^7 в/см — мало вероятный процесс, однако они делаются вероятными при $\epsilon = 3 \cdot 10^8 \text{ в/см}$.

Второй режим возбуждения относится к случаю, когда возбуждающая сила имеет частоту, отличную от частоты световой волны. Такая сила может возникать за счет поляризуемости атомов, то-есть при возбуждении как гетерополярных, так и гомеополярных молекул. Сила эта квадратична по полю, поэтому она становится эффективной при увели-

чении напряженности в световой волне и может дать новые линии поглощения лишь для света высокой интенсивности^{84, 85}.

Имеются лишь две работы, в которых получено указание, что наблюдаемая химическая реакция инициировалась по рассмотренному выше механизму. Эйзенталь и др.⁸⁷ изучали действие на дифенил импульсов рубинового лазера с плотностью излучения 0,1—5 Мвт/см², что соответствовало пиковой напряженности поля 10^4 — 10^5 в/см. Наблюдавшаяся быстрая люминесценция имела спектр, отличный от спектра флуоресценции и фосфоресценции, и интенсивность, пропорциональную третьей степени интенсивности возбуждающего света. Это позволило заключить, что под действием лазерного света имело место трехфотонное колебательное возбуждение и диссоциация на два фенильных радикала. За люминесценцию ответственны продукты диссоциации, обладающие избытком энергии ~ 30 ккал/моль. По аналогичному механизму, вероятно, протекает фотодиссоциация дibenзофурана, дibenзтиофена, а также дibenзила, для которого был установлен двухфотонный механизм.

В работе⁵³ наблюдали разложение *α*-нитронафталина при облучении светом диспразиевого лазера ($h\nu=0,5$ эв), протекающее, вероятно, через ступенчатое возбуждение на колебательные подуровни основного электронного состояния с последующей диссоциацией связи, прочность которой равна $\sim 1,1$ эв.

IV. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РЕАКЦИИ

При освещении твердых тел импульсами лазерного света происходит мгновенный нагрев, испарение вещества, а при больших мощностях — образование плазмы. В связи с этим лазеры были успешно применены для масс-спектрометрического⁸⁸ и эмиссионного спектрального анализа твердых веществ⁸⁹, а также для пиролитической газовой хроматографии⁹⁰.

Синтез углеводородов из углерода, нагреваемого с помощью гигантского импульса лазера, и водорода был осуществлен в работе⁷⁴. В состав продуктов взаимодействия C + H₂ входили: ацетилен (90%), метан, этилен, аллен, метилацетилен и диацетилен. Как показали дальнейшие исследования^{91, 92}, образование ацетилена (которое можно наблюдать также и под действием нормальных лазерных импульсов) происходит в результате взаимодействия C₂ с водородом или углеводородами в газовой фазе. Реакции двухатомного радикала C₂ можно объяснить и некоторые другие процессы⁹³. При лазерном нагреве кремния и герmania в атмосфере водорода и углерода в атмосфере хлора были получены SiH₄, GeH₄ и CCl₄, соответственно⁷⁴. Запатентован метод получения алмаза из графита в лазерном пучке⁹⁴.

Состав газовой фазы, образующийся при нагреве импульсами лазерного излучения, часто отличается от состава паров при медленном нагреве. Подобные явления наблюдали⁹⁵ при нагреве окислов, сульфидов, селенидов и теллуридов мышьяка, сурьмы и висмута. Для газовой фазы, полученной лазерным испарением, характерна частица типа Bi₃X. Причина этого, по-видимому, в том, что в области, подвергаемой мгновенному нагреву, реализуются условия, близкие к критическим.

Как уже отмечалось, под действием сильных полей световой волны в прозрачных газах и жидкостях может возникать диэлектрический пробой. Важную роль в его образовании играют многофотонные процессы⁶⁰. Однако после того, как образовалась плазма, среда делается непрозрачной для лазерного излучения, дальнейшие порции которого могут ее нагреть до весьма высоких температур. Пробой инициирует фиксацию

атмосферного азота⁷⁴ и образование ацетилена из метана⁹⁶. Попытка получить аммиак при пробое в стехиометрической азотно-водородной смеси оказалась неудачной⁷⁴. В результате пробоя под действием импульсов рубинового лазера в парах органических соединений — CCl_4 , CHCl_3 , CH_3COCH_3 , CH_3OH , $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ — образуются C_2 , C , C^+ , C^{2+} , Cl и O^+ ⁹⁷. Колебательное состояние C_2 было различным при пробое в парах CCl_4 и CHCl_3 . Хлороформ и четыреххлористый углерод давали C_2Cl_4 , C_2Cl_6 , C_6Cl_6 и октахлорнафталин. Метанол давал лишь высокомолекулярные продукты.

V. ХИМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ЛАЗЕРНОГО СВЕТА В РАЗЛИЧНЫХ СИСТЕМАХ

Выше рассмотрены различные типы возбуждения, возникающие в веществе под действием лазерного излучения и, соответственно, различные механизмы индуцированных светом лазера химических реакций. В ряде случаев механизм наблюдаемых процессов неизвестен. Иногда наблюдаемые изменения можно приписать действию различных факторов. Системы такого рода целесообразно рассмотреть вне связи с возможным механизмом действия лазерного излучения.

1. Разложение органических веществ

Уайли и Вееравагу⁹⁸ изучали химическое действие сфокусированного света рубинового лазера, работавшего в режиме свободной генерации (энергия импульса 3,5 дж), на различные твердые или замороженные ароматические соединения. По распределению продуктов реакции все изученные вещества можно разделить на три группы (см. табл. 3). Для первой характерно образование ацетилена в заметно больших количествах, чем метана. Для веществ второй группы наблюдаются сравнимые выходы метана и ацетилена. Наконец, при облучении некоторых соединений (бензола, N,N-диметиланилина и N,N-диэтиланилина) метана образуется гораздо больше, чем ацетилена. Наряду с CH_4 и C_2H_2 в ряде

ТАБЛИЦА 3
Продукты разложения органических соединений⁹⁸

| Соединения | Продукты, об. % | | | | |
|-------------------|-----------------|------------------------|------------------------|------------------------|---|
| | CH_4 | C_2H_2 | C_2H_4 | C_2H_6 | $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}_6\text{H}_6$ |
| Дифенил | 7 | 84 | 6 | C^* | 3 |
| Нафталин | 4 | 87 | 4 | C | 5 |
| Антрацен | 4 | 85 | 3 | C | 8 |
| Фенантрен | 2 | 91 | 1 | C | 6 |
| Бензойная кислота | 3 | 85 | 1 | C | 11 |
| Бензил | 15 | 65 | 19 | 1 | — |
| Антрахинон | 3 | 86 | 2 | C | 9 |
| Метиловый желтый | 28 | 57 | 8 | 7 | C |
| Толуол | 38 | 51 | 10 | 1 | — |
| p-Ксиол | 42 | 48 | 9 | 1 | — |
| Мезитилен | 46 | 40 | 13 | 1 | — |
| Метиленовый синий | 44 | 43 | 8 | 3 | 2 |
| Бензол | 56 | 16 | 21 | 1,5 | — |
| N,N-Диметиланилин | 77 | 2 | 12 | 5 | — |
| N,N-Диэтиланилин | 51 | 9 | 26 | 7 | — |

* Следы

случаев были обнаружены заметные количества этилена, винилацетилена, диацетилена.

Своеобразное распределение продуктов реакции, представленных в табл. 3, позволяет сразу исключить чисто термический механизм разложения органических соединений в фокусе пучка лазерного света. С другой стороны, высокие выходы метана при разложении таких соединений, как бензол или бензил, не содержащих метильных или метиленовых групп, а также сравнение соотношений $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2$ для таких пар соединений, как бензол — дифенил или бензол — бензойная кислота сильно затрудняет интерпретацию результатов. Как видно из табл. 3, в одну и ту же группу попадают вещества, совершенно различные в химическом отношении и по структуре. Авторы полагают, что за образование значительных количеств метана и ацетилена могут быть ответственны реакции горячих атомов углерода или радикалов CH , CH_2 или CH_3 , образующихся в «специфических условиях фокуса лазерного пучка». Хотя при реакциях атомарного углерода⁹⁹ в некоторых случаях возникают те же продукты, что и при разложении ароматических соединений под действием излучения лазера, однако реакции образования таких частиц, как C или CH требует столь высоких энергетических затрат, что протекание их возможно лишь по многофотонному механизму, вероятность которого мала при сравнительно низких интенсивностях излучения лазера в режиме свободной генерации. Если изложенные выше результаты свидетельствовали о специфическом действии излучения рубинового лазера на твердые ароматические соединения, в частности на замороженный бензол, то данные работ Брагина и др.^{100, 101} показывают, что лазерное излучение инициирует в жидким бензоле (и других органических соединениях) неспецифическую реакцию пиролиза, единственными продуктами которой являются водород и сажа. Жидкий бензол облучали немодулированными импульсами лазерного света, энергия которых лежала в пределах 1—8 дж (т. е. световые потоки в опытах, описанных в работах^{98, 100, 101} по порядку величины совпадали). Не было отмечено влияния длины волны лазерного излучения. Реакция разложения бензола имела отчетливый пороговый характер — при энергии импульса меньше некоторой пороговой реакция не шла, выше энергетического порога появление твердых продуктов реакции сопровождалось появлением ударных волн. Пороговая энергия зависела от присутствия в жидком бензоле суспензии тонкодисперсных порошков (и не зависела от их химической природы). Это, а также аномально высокие значения квантового выхода (0,33) заставило авторов¹⁰¹ сделать вывод, что реакция инициируется при нагреве твердых микроскопических частиц, всегда взвешенных в жидкости, и имеет цепной механизм. Подобный механизм, однако, не объясняет, почему при облучении светом лазера твердого бензола процесс протекает совершенно по иному направлению и характер продуктов реакции указывает на специфический, не термический механизм. С другой стороны, если лазерное излучение инициирует пиролиз бензола, неясно почему не удалось обнаружить ацетилена, являющегося наиболее характерным продуктом высокотемпературных превращений углеводородов. При исследовании лазерного фотолиза бензола^{38, 102} ($\lambda = 3471$ и 2645 Å) был обнаружен промежуточный продукт с максимумом поглощения вблизи 5000 Å и временем жизни около $2 \cdot 10^{-8}$ сек. Первоначально это поглощение было приписано синглет-синглетному переходу $^1E_{1u} \leftarrow ^1B_{2u}$, однако тщательное сопоставление с данными импульсного радиолиза позволило заключить¹⁰³, что ответственная за поглощение частица является эксимером бензола, образующимся по двухфотонному механизму. Образование эксимера происходит из

высоковозбужденных состояний бензола с энергией ~ 7 эв. Одновременно образуются стабильные продукты реакции, накапливающиеся в растворе после многократного облучения (триены и производные фульвена). Вероятно, под действием лазерного излучения происходит раскрытие ароматического цикла, что может объяснить образование CH_4 в опытах⁹⁸. Промежуточным продуктом реакции является бирадикал бензола¹⁰³.

ТАБЛИЦА 4
Продукты превращения ацетилена под действием излучения неодимового лазера в режиме свободной генерации¹⁰⁴

| Сырье | Газообразные продукты, об. % | | | | |
|--|------------------------------|-------------|------------|---------------|------------|
| | этан | этилен | дивинил | винилацетилен | диацетилен |
| C_2H_2 C_2D_2 | — 71 | 71,7 2,0 | 0,5 5,5 | 13,7 21,3 | 13,2 — |

Данные работы⁹⁹, а также результаты опытов^{104, 105} по облучению лазерным светом некоторых непредельных газообразных углеводородов свидетельствуют о том, что при этом протекают реакции переноса водорода. В работе¹⁰⁴ отмечено образование этилена и этана при облучении ацетилена светом лазера на Nd^{3+} (10^{-3} сек., 1–10 дж). Как видно из табл. 4, углеводороды C_2 являются преобладающими продуктами реакции.

При этом не удалось обнаружить высших углеводородов (в частности бензола — обычного продукта при фотолизе ацетилена). Не наблюдалось также заметного образования водорода, сажи и пироуглерода. Подобный состав продуктов свидетельствовал о специфичности действия излучения неодимового лазера на ацетилен, которое не может быть отождествлено ни с пиролизом, ни с обычным фотолизом ацетилена. В колебательном спектре ацетилена (C_2H_2) имеется интенсивный обертон $3v_3$, частота которого (9640 см^{-1}) близка к частоте света, излучаемого неодимовым лазером (9400 см^{-1})¹⁰⁶. Если необходимым условием протекания химических реакций под действием излучения лазера является достаточно близкое совпадение частоты излучения лазера с частотой собственных колебаний облучаемого соединения, то при переходе

ТАБЛИЦА 5
Продукты превращения газообразных углеводородов под действием излучения рубинового лазера в режиме свободной генерации¹⁰⁵

| Исходный углеводород | Продукты | | | | |
|----------------------|---------------|------------------------|------------------------|------------------------|--------|
| | CH_4 | C_2H_6 | C_2H_4 | C_2H_2 | Высшие |
| Циклопропан | 26,5 | нет | 11,5 | 62 | нет |
| Этилен | 4,3 | нет | — | 95,7 | нет |
| Ацетилен | 59,3 | нет | 40,7 | — | нет |
| Этан | 32,1 | — | не определены | 67,9 | нет |
| Бутан | 25,4 | 1,2 | 26,9 | 43,4 | 3,6* |

* Пропилен

от C_2H_2 к C_2D_2 благодаря изотопическому сдвигу частот колебаний поглощение, а следовательно, и химическое превращение не должно наблюдаться. Полученные результаты, однако, показывают, что при облучении C_2D_2 светом неодимового лазера также происходит химическое превращение, но в преобладающих количествах возникает этан. При облучении эквимолярной смеси C_2H_2 и C_2D_2 происходит изотопный обмен с образованием C_2HD . Продуктами превращения этилена под действием излучения неодимового лазера были метан, ацетилен и дивинил в соотношении 3 : 1 : 1. Привлекает внимание высокий относительный выход метана, не характерный ни для пиролиза, ни для фотолиза этилена. В другой работе¹⁰⁵ при действии рубинового лазера в режиме свободной генерации на ацетилен также были отмечены неожиданно высокие концентрации метана в продуктах (табл. 5).

Судя по материальному балансу в одних случаях (C_2H_4) можно было ожидать выделения водорода, в других случаях (C_3H_6 , C_2H_2) — образования углерода или полимеров с низким содержанием водорода.

2. Полимеризация

Импульсы лазерного света могут инициировать полимеризацию. В первых экспериментах¹⁰⁷ полимеризацию осуществляли в присутствии сенсибилизаторов — красителей. При облучении светом аргонового лазера (4880 Å) акриламида в присутствии сенсибилизатора (4,5-дигромофлуоресцеин + N,N,N',N'-тетраметилэтидиамин) выход полимеризации равнялся 10^3 на каждый поглощенный фотон¹⁰⁸. Полимеризация винил-акетата, инициированная гигантским импульсом лазерного света с $\lambda=3472$ Å, в присутствии 2-азобисизобутиронитрила описана в патенте¹⁰⁹. Полимеризацию в отсутствие сенсибилизаторов впервые наблюдали Пао и Ренцепис¹¹⁰, облучавшие замороженный при $77^\circ K$ стирол светом рубинового лазера (0,3 Мвт). Высказано предположение о двухфотонном механизме. Выход полимера составлял 0,01% на импульс. Он имел ИК-спектр, не отличающийся от спектра полистирола, и молекулярный вес, равный $3,6 \cdot 10^5$. Стирол слабо поглощает при 3470 Å, поэтому его полимеризацию удалось наблюдать только в матрице, но не в жидкой фазе. Другие мономеры, лучше поглощающие свет в этой области, например, *p*-изопропилстирол, полимеризовались уже при комнатной температуре. Еще легче протекает полимеризация хлорпроизводных стирола.

Возможность полимеризации стирола под действием гигантских импульсов рубинового лазера в дальнейшем подтверждена в работе¹¹¹. В ней, однако, механизм процесса связывается не с двухфотонным возбуждением низших электронных уровней, а с многофотонной диссоциацией (по-видимому, по механизму⁸⁶) и ионизацией, вызывающей пробой, который сопровождается видимым излучением с непрерывным спектром.

3. Разрушение и деструкция высокомолекулярных соединений

В непрозрачных полимерах происходит поглощение энергии лазерных импульсов в очень малом объеме вещества и за счет этого нагрев до высоких температур (см. раздел IV). Гораздо сложнее интерпретировать механические разрушения и деструкцию, наблюдавшую при фокусировке достаточно мощных лазерных импульсов внутри прозрачных полимеров⁶⁰. Разрушения эти, по-видимому, тесно связаны с процессами химической деструкции полимеров. Деструкция может проявляться в образовании парамагнитных центров в полимерах¹¹². Этим процессам

могут предшествовать фазовые переходы — плавление и перекристаллизация отдельных элементов структуры полимера¹¹³. Исследование¹¹⁴ разложения полиметилметакрилата (ПММА) под действием импульсов рубинового и неодимового лазеров показало, что образование газов происходит в результате двух- и трехфотонного процесса (в зависимости от энергии кванта). В состав газообразных продуктов разложения ПММА входили CO, CO₂ и CH₄, тогда как при термической деструкции ПММА образуется либо мономер (при низких температурах), либо сложная смесь продуктов вторичных реакций, среди которых преобладает ацетилен и этилен¹¹⁵. Это позволяет отбросить чисто термический механизм деструкции прозрачных полимеров под действием излучения лазера.

Многочисленные работы^{116—120}, посвященные действию лазерного излучения на непрозрачные полимеры (фенольные смолы, эластомеры) и уголь, свидетельствуют о том, что в продуктах деструкции полимеров под действием лазерного света в преобладающих количествах содержится ацетилен и водород. Состав продуктов реакции не похож на состав продуктов низкотемпературной (500—900°) деструкции этих веществ, ни на их разложение под действием вспышек импульсных ксеноновых ламп¹¹⁹. Исследование лазерной деструкции угля в камере время-пролетного масс-спектрометра показало, что первичными продуктами реакции являются атомы H и метильные радикалы. Наиболее интенсивный пик в масс-спектре принадлежал ацетилену¹²¹.

За время подготовки к печати данного обзора был опубликован ряд работ, краткая сводка которых приведена ниже. Наиболее интересные результаты получены при исследовании возможности селективного инициирования химических реакций монохроматическим светом лазеров путем резонансного возбуждения определенных внутримолекулярных колебаний в системе. Показано¹²², что диссоциация BC_l₃ под действием света лазера на CO₂ протекает по каскадному механизму (т. е. по *n*-фотонному механизму с *n* > 1), причем спектрально обнаружены высшие колебательно-возбужденные состояния, близкие к диссоциативному пределу. При облучении смесей BC_l₃ и H₂ реакция протекает со взрывом. Инициирование химических реакций при возбуждении молекулярных колебаний также продемонстрировано для многих систем^{124—126}, в том числе для N₂F₄ и его смесей с N₂, H₂, CH₄, для CH₃OH и CD₃OD. Эти работы показывают, что во многих случаях ангармонизм колебаний не является непреодолимым препятствием для селективного разрыва связей. Для тех же систем, у которых процессы колебательно-поступательной релаксации успешно конкурируют с процессами резонансного возбуждения на высоких, но еще далеких от предела диссоциации уровнях, предполагается использовать двухступенчатое возбуждение¹²⁷, с помощью которого уже удалось наблюдать фотодиссоциацию HCl и фотоионизацию паров рубидия¹²⁸.

Барашев и Тальрозе¹²⁹ вывели критерий, позволяющий оценить, в каких случаях лазерное воздействие на вещество является фотохимическим, и в каких — чисто термическим. Теоретическому анализу инициирования химических реакций под действием лазерного света посвящены работы^{130—132}. Появились несколько обзоров по свойствам и применению различных типов лазеров — лазеров на растворах красителей¹³³, соединений редкоземельных элементов¹³⁴ и импульсных газоразрядных лазеров¹³⁵. В работе¹³⁶ продолжено исследование лазерного фотолиза бензола. Сообщалось также о лазерном фотолизе ацетофенона¹³⁷, тиоциклогексанов¹³⁸, двухфотонном разложении азоэтана в газовой фазе¹³⁹ и о фотоионизации воды¹⁴⁰.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. L. Schawlow, C. H. Townes, Phys. Rev., **112**, 1940 (1958).
2. T. H. Maiman, Nature, **187**, 493 (1960).
3. A. Javan, W. R. Bennett, D. R. Herriott, Phys. Rev. Letters., **6**, 106 (1961).
4. A. L. Schawlow, Infrared and Optical Masers, Bell. Lab. Record, November, 1960.
5. B. M. Oliver, Some Potentialities of Optical Masers, WESCON, San Francisco, Cal, August 2, 1961.
6. R. W. Hellworth, Lasers, Series of Advances, **1**, 253 (1966).

7. A. J. DeMaria, D. A. Stetser, W. H. Glenn, *Science*, **156**, 1557 (1967).
8. P. M. Rentzepis, Там же, **169**, 239 (1970).
9. А. М. Мак, Ю. А. Ананьев, Б. А. Ермаков, *Усп. физ. наук*, **92**, 373 (1967).
10. M. I. Nathan, *Appl. Opt.*, **5**, 1514 (1966).
11. W. R. Bennet, *Appl. Opt.*, 1965, Suppl. 2, 3.
12. H. Н. Соболев, В. В. Соковников, *Усп. физ. наук*, **91**, 425 (1967).
13. D. A. Leonard, *Laser Focus*, **3**, 26 (1967).
14. *Chem. Eng. News*, **47**, № 46, 48 (1969).
15. Б. И. Степанов, А. Н. Рубинов, *Усп. физ. наук*, **95**, 45 (1968).
16. D. Leupold, R. König, S. Dähne, *Ztschr. Chemie*, **10**, 409 (1970).
17. C. V. Shank, A. Dienes, A. M. Trozzolo, J. A. Meyer, *Appl. Phys. Letters*, **16**, 405 (1970).
18. R. G. Kepler, J. C. Caris, A. Anakian, *Phys. Rev. Letters*, **10**, 400 (1963).
19. W. F. Sosonocky, S. E. Harrison, *J. Appl. Phys.*, **37**, 4789 (1966).
20. M. L. Spaeth, W. R. Sooy, *J. Chem. Phys.*, **48**, 2315 (1968).
21. L. Lindqvist, С. г., **263**, 852 (1966).
22. J. F. Verdieck, A. W. H. Mau, *J. Chem. Phys.*, **53**, 3108 (1970).
23. S. Singh, W. Siebrand, B. P. Stoicheff, W. G. Schneider, Там же, **42**, 330 (1965).
24. I. B. C. Matheson, J. Lee, *Chem. Phys. Letters*, **7**, 475 (1970).
25. W. B. Tiffany, *J. Chem. Phys.*, **48**, 3019 (1968).
26. W. B. Tiffany, *Appl. Optics*, **7**, 67 (1968).
27. L. Patterson, G. Porter, *Chemistry in Britain*, **6**, 246 (1970).
28. P. M. Rentzepis, *Chem. Phys. Letters*, **2**, 117 (1968).
29. G. Porter. In: *Technique of Org. Chem.* ed. by Friess S. L., Lewis E. S., Weissberger A., 3, p. II, Interscience Publishers, N. Y., 1055 (1963).
30. G. Porter, M. R. Topp, *Nature*, **220**, 1228 (1968).
31. G. Porter, M. R. Topp, *Proc. Soc. A***315**, 163 (1970).
32. J. R. Novak, M. W. Windsor, *J. Chem. Phys.*, **47**, 3075 (1967).
33. J. K. Thomas, Там же, **51**, 770 (1969).
34. G. Porter, M. R. Topp, *Proc. Roy. Soc. A***315**, 163 (1970).
35. A. Müller, U. Sommer, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.*, **73**, 819 (1969).
36. D. S. Kliger, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **50**, 4109 (1969).
37. R. Bonneau, J. Faure, J. Joussot-Dubien, *Chem. Phys. Letters*, **2**, 65 (1968).
38. R. Bensasson, B. Bonneau, J. Joussot-Dubien, J. Faure, *J. Chim. Phys.*, **67**, N 3 (suppl.), 133 (1970).
39. S. K. Ho, S. Siegel, *J. Chem. Phys.*, **50**, 1142 (1969).
40. R. Pariser, Там же, **24**, 250 (1955).
41. D. Lavalette, *Chem. Phys. Letters*, **3**, 67 (1969).
42. I. Loeff, H. Lütz, L. Lindqvist, *Isr. J. Chem.*, **8**, 141 (1970).
43. R. Bellman, G. Birnbaum, W. G. Wagner, *J. Appl. Phys.*, **34**, 780 (1963).
44. Б. М. Овчинников, В. Е. Харциев, *ЖЭТФ*, **22**, 221 (1966).
45. C. R. Giuliano, L. D. Hess, *IEEE J. Quant. El.*, **3**, 358 (1967).
46. S. Speiser, S. Kimel, *Chem. Phys. Letters*, **7**, 19 (1970).
47. S. Speiser, S. Kimel, *J. Chem. Phys.*, **51**, 5614 (1969).
48. X. С. Багдасарьян, *ЖВХО им. Менделеева*, **11**, 216 (1966).
49. W. L. Peticolas, J. P. Goldsborough, K. E. Rieckhoff, *Phys. Rev. Letters*, **10**, 93 (1963).
50. W. L. Peticolas, K. E. Rieckhoff, *Phys. Letters*, **15**, 230 (1965).
51. S. Singh, B. P. Stoicheff, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2032 (1963).
52. A. Müller, E. Pfluger, *Chem. Phys. Letter*, **2**, 155 (1968).
53. А. М. Прохоров, В. Д. Шигорин, Г. П. Шипуло, *ДАН*, **175**, 793 (1967).
54. W. L. Peticolas, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **18**, 233 (1967).
55. M. W. Dowley, K. B. Eisenthal, W. L. Peticolas, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1609 (1967).
56. B. Honig, J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, **46**, 2714 (1967).
57. S. Z. Weiss, A. B. Zahlan, J. Gilreath, R. C. Jarnagin, M. Silver, Там же, **41**, 3491 (1964).
58. R. Guiconi-Gush, H. P. Gush, J. Van Krane donk, *Canad. J. Phys.*, **45**, 2513 (1967).
59. J. F. Hernandez, A. H. Gold, *Phys. Rev.*, **156**, 26 (1967).
60. Действие лазерного излучения, «Мир», М., 1968.
61. H. B. Webb, A. H. Gold, *Phys. Rev.*, **143**, 1 (1966).
62. Г. С. Воронов, *ЖЭТФ*, **51**, 1496 (1966).
63. Г. С. Воронов, Г. А. Делоне, Н. Б. Делоне, Там же, **51**, 1860 (1966).
64. M. Tamir, M. Ottolenghi, *Chem. Phys. Letters*, **6**, 369 (1970).
65. J. T. Richards, J. K. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 621 (1970).
66. А. В. Егунов, В. В. Коробкин, *Химия высоких энергий*, I, 202 (1967).

67. I. Tanaka, Y. Mori, Y. Minagawa, E. Okutsu, J. Phys. Chem., **72**, 2684 (1968).
68. K. Bergmann, C. T. O'Konsky, Там же, **67**, 2169 (1963).
69. R. M. Danziger, K. H. Bar-Eli, K. Weiss, Там же, **71**, 2633 (1967).
70. J. J. Hopfield, J. M. Worlock, K. Park, Phys. Rev. Letters, **11**, 414 (1963).
71. C. R. Giuliano, L. D. Hess, J. D. Margerum, J. Am. Chem. Soc., **90**, 587 (1968).
72. G. Porter, J. I. Steinfield, J. Chem. Phys., **45**, 3456 (1966).
73. G. Porter, Nature, **215**, 50 (1967).
74. J. F. Verdieck, A. W. H. Mau, Chem. Commun., **1969**, 226.
75. D. L. Rousseau, G. E. Leroy, G. L. Link, J. Chem. Phys., **42**, 4048 (1965).
76. C. B. Moore, Fluorescence, ed. G. G. Guilbault, N.—Y., 1967, стр. 133.
77. H. J. Gerritsen, Physics of Quantum Electronics, ed. P. L. Kelley, N.—Y., 1966, стр. 581.
78. P. M. Rentzepis, Chem. Phys. Letters, **2**, 117 (1968).
79. C. Borde, A. Henry, L. Непгу, С. р., **262B**, 1389 (1966); **263B**, 619 (1966).
80. В. В. Лосев, В. Ф. Папуловский, В. П. Тычинский, Т. А. Федина, Химия высоких энергий, **3**, 331 (1969).
81. С. Cohen, C. Borde, L. Непгу, С. р., **265B**, 267 (1967).
82. Э. Н. Лоткова, В. И. Макаров, Л. С. Полак, Н. Н. Соболев, Химия высоких энергий, **2**, 278 (1968).
83. Н. Н. Соболев, В. В. Соковников, ЖЭТФ, Письма, **5**, 122 (1969).
84. Г. А. Аскарьян, ЖЭТФ, **46**, 403 (1965).
85. Г. А. Аскарьян, Там же, **48**, 666 (1965).
86. Ф. В. Бункин, Р. В. Карапетян, А. М. Прохоров, Там же, **47**, 212 (1964).
87. K. B. Eisenthal, W. L. Petricolas, K. E. Rieckhoff, J. Chem. Phys., **44**, 4492 (1966).
88. A. F. Haught, Ann. Rev. Phys. Chem., **19**, 343 (1968).
89. Г. Менке, Л. Менке, Введение в лазерный эмиссионный микроспектральный анализ, «Мир», М., 1968.
90. Chem. Eng. News, **47**, № 4, 14 (1969).
91. K. Takei, P. H. Kim, S. Nambu, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 823, 2377 (1969).
92. K. Takei, P. H. Kim, S. Nambu, Там же, **43**, 3278 (1970).
93. K. Takei, P. H. Kim, S. Nambu, Там же, **43**, 1450 (1970).
94. M. Rocherolle, Франц. пат. 1370722 (1964) С. А., **62**, 1148c (1965).
95. V. S. Ban, B. E. Klopo, J. Chem. Phys., **52**, 243, 248 (1970).
96. L. M. Epstein, K. H. Sun, Nature, **211**, 1173 (1966).
97. A. H. Adelman, J. Chem. Phys., **45**, 3153 (1966).
98. R. H. Wiley, P. Weeraavagu, J. Phys. Chem., **72**, 2417 (1968).
99. R. Wolfgang, Ann. Rev. Phys. Chem., **16**, 15 (1965).
100. О. В. Брагин, О. Ф. Куликов, А. Л. Либерман, Б. А. Казанский, ДАН, **171**, 616 (1966).
101. О. Ф. Куликов, О. В. Брагин, М. В. Гурьев, М. В. Козьменко, Г. С. Пашенко, Там же, **187**, 1060 (1969).
102. R. Воппеац, J. Joussot-Dubien, R. Bensasson, Chem. Phys. Letters, **3**, 353 (1969).
103. J. T. Richards, J. K. Thomas, Там же, **5**, 527 (1970).
104. Ю. П. Ямпольский, Ю. В. Максимов, Н. П. Новиков, К. П. Лавровский, Химия высоких энергий, **4**, 283 (1970).
105. R. H. Wiley, E. Reich, Ann. Chem. Meeting, Div. Phys. Chem. Preprint, 1968.
106. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, М., 1949.
107. D. A. Buddehagen, A. V. Haeff, G. F. Smith, G. Oster, Proc. Nat. Acad. Sci. US, **49**, 303 (1962).
108. L. Parks, Sci. Res., **2**, 46 (1967).
109. R. H. Hoskins, Ам. пат. 3405045 (1968); С. А., **70**, 4798 (1969).
110. Y. I. Rao, R. M. Rentzepis, Appl. Phys. Letters, **6**, 93 (1963).
111. В. Н. Аплеталин, В. И. Гайдук, В. Е. Демин, В. А. Кудряшова, Ю. А. Михеев, Э. П. Шлитерис, Химия высоких энергий, **2**, 519 (1968).
112. Б. М. Ашкнадзе, В. А. Лихачев, С. Н. Рыбкин, В. А. Салманов, Э. Е. Томашевский, П. Д. Ярошевский, Физ. тв. тела, **8**, 2735 (1966).
113. Н. П. Новиков, Механика полимеров, **1966**, 817.
114. Г. В. Михайлова, Н. П. Новиков, Ю. И. Юдин, ДАН, **182**, 874 (1968).
115. С. Л. Мадорский, Термическое разложение органических веществ, «Мир», М., 1967.
116. W. H. Giles и др., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Preprints, **8**, 522 (1967).
117. F. S. Karp, R. A. Friedel, A. G. Sharkey, Carbon, **5**, 25, 57 (1967).

118. F. S. Karg, A. G. Sharkey, Fuel, **47**, № 3, 193 (1968).
119. A. G. Sharkey, J. L. Shultz, R. A. Friedel, Nature, **202**, 988 (1964).
120. F. S. Karg, R. A. Friedel, A. G. Sharkey, Chem. a. Ind., **1970**, 239.
121. W. R. Joy, M. Lardner, Nature, **217**, 690 (1968).
122. Н. В. Карлов, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, О. М. Стельмах, Письма в ЖЭТФ, **11**, 220 (1970).
123. Н. В. Карлов, Н. А. Карпов, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, О. М. Стельмах, Там же, **14**, 214 (1971).
124. S. W. Mayeg, M. A. Kwok, R. W. F. Cross, D. J. Spenser, Appl. Phys. Letters, **17**, 516 (1970).
125. Н. Г. Басов, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, А. В. Панкратов, ДАН, **198**, 1043 (1971).
126. Н. Г. Басов, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, А. В. Панкратов, А. Н. Скачков, Письма в ЖЭТФ, **14**, 251 (1971).
127. Н. В. Карлов, Ю. Б. Конев, А. М. Прохоров, Там же, **14**, 178 (1971).
128. Р. В. Амбарцумян, В. Н. Каляинян, В. С. Летохов, Там же, **13**, 305 (1971).
129. П. П. Барашев, В. Л. Тальрозе, Химия высоких энергий, **5**, 30 (1971).
130. Н. Д. Артамонова, В. Т. Иллационенко, Р. В. Хохлов, ЖЭТФ, **58**, 2195 (1971).
131. Э. А. Силинъш, Я. А. Эйдус, Кинетика и катализ, **11**, 555 (1970).
132. Ю. В. Афанасьев, Э. М. Беленов, Е. П. Маркин, И. А. Полуектов, Письма в ЖЭТФ, **13**, 462 (1971).
133. М. Басс, Т. Дейч, М. Вебер, Усп. физ. наук, **105**, 521 (1971).
134. И. М. Батяев, Усп. химии, **40**, 1333 (1971).
135. Г. Г. Петраш, Усп. физ. наук, **105**, 645 (1971).
136. R. V. Bensasson, J. G. Richards, J. K. Thomas, Chem. Phys. Letters, **9**, 13 (1971).
137. H. Lutz, L. Lindqvist, Chem., Commun., **1971**, 493.
138. E. P. Miknis, J. P. Biscar, J. Phys. Chem., **75**, 725 (1971).
139. S. Speiser, I. Ogef, T. Goldstein, S. Kimel, Chem. Phys. Letters, **11**, 117 (1971).
140. D. M. Goodall, R. C. Greenhow, Там же, **9**, 583 (1971).

Институт нефтехимического синтеза
АН СССР, Москва