

РАДИАЦИОННО-СТОЛКНОВИТЕЛЬНОЕ ВОВЛЕЧЕНИЕ МОЛЕКУЛ В РЕЗОНАНС С ЛАЗЕРНЫМ ИК-ПОЛЕМ В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СРЕДЕ

В. Б. Лаптев, Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Е. А. Рябов*

*Институт спектроскопии Российской академии наук
108840, Троицк, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 9 марта 2022 г.,
после переработки 23 марта 2022 г.
Принята к публикации 24 марта 2022 г.

Представлены результаты исследований по радиационно-столкновительному вовлечению молекул, не поглощающих лазерное ИК-излучение, в резонанс с лазерным полем при их облучении с поглощающими излучение лазера молекулами в двухкомпонентной среде. Эксперименты проводились на примере смеси молекул $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br}$ (при соотношении давлений 1/1). Возбуждение молекул осуществлялось импульсным излучением CO_2 -лазера. Проведено два типа экспериментов: 1) облучение молекул в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения, который формировался перед твердой поверхностью при падении на нее сверхзвукового импульсного газодинамически охлажденного молекулярного потока и 2) облучение молекул в статических условиях при комнатной температуре газа в кювете. Показано, что в случае облучения колебательно охлажденных молекул в скачке уплотнения, когда их полосы ИК-поглощения узкие ($7\text{--}8\text{ см}^{-1}$ на полувысоте), происходит эффективное вовлечение молекул CF_2HCl , изначально не поглощающих лазерное излучение, в резонанс с лазерным полем. Обнаружена их эффективная диссоциация (с выходом диссоциации $\beta \geq 10\text{--}15\%$) при облучении смеси $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br}$ в случае отстройки частоты CO_2 -лазера от центра полосы ИК-поглощения колебательно охлажденных в скачке уплотнения молекул CF_2HCl более чем на $15\text{--}25\text{ см}^{-1}$. В случае облучения молекул при комнатной температуре газа в кювете, когда полосы ИК-поглощения молекул довольно широкие ($25\text{--}30\text{ см}^{-1}$), также наблюдается радиационно-столкновительное вовлечение молекул CF_2HCl в процесс взаимодействия с лазерным полем, но с менее ярко выраженным характером.

DOI: 10.31857/S0044451022070000

EDN: EDUYOQ

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проводится много исследований, направленных на разработку низкоэнергетических методов молекулярного лазерного разделения изотопов (МЛРИ) (MLIS — molecular laser isotope separation) [1–19]. Основной целью этих исследований является поиск эффективных и экономичных методов для разделения изотопов, в том числе изотопов урана, а также других тяжелых элементов [1, 2, 16–19]. Из большого числа предложенных на сегодня лазерных методов разделения изотопов наилучшие результаты были получены с применением

ем метода многофотонной ИК-диссоциации молекул излучением мощных импульсных CO_2 -лазеров [20–26]. На основе этого метода в России (в г. Калининграде) в недавнем прошлом было открыто и успешно функционировало производство по обогащению тяжелого изотопа углерода-13 (^{13}C) с использованием в качестве рабочего вещества молекул CF_2HCl (фреона-22) [24–26]. Однако в этом методе требуются довольно высокие плотности энергии лазерного излучения ($\Phi \geq 3\text{--}5\text{ Дж/см}^2$), поскольку для диссоциации молекул, подобных CF_2HCl , необходимо колебательно возбудить их до энергий порядка 2.4 эВ и более [1, 2, 20–28]. Это во многих случаях приводит к уменьшению изотопической селективности процесса, что особенно критично в случае селективной диссоциации молекул, характеризующихся небольшими изотопическими сдвигами в спектрах ИК-поглощения (WF_6 , MoF_6 , UF_6) [1, 2].

* E-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

В качестве низкоэнергетических методов МЛРИ (с энергией активации процесса не более 0.3–0.5 эВ [1, 2, 17]) сегодня рассматриваются хорошо изученные методы изотопно-селективного подавления кластеризации молекул при газодинамическом расширении на выходе из сопла и изотопно-селективной диссоциации небольших ван-дер-ваальсовых кластеров (в частности, димеров) [1, 2, 9–17], а также комбинация этих методов [1, 2, 17]. В настоящее время в США для разделения изотопов урана разрабатывается технология SILEX (Separation of Isotopes by Laser Excitation) [29–31]. Принципы этой технологии не раскрываются, однако с большой вероятностью можно полагать, что в ее основе лежат низкоэнергетические процессы [32]. Технология SILEX, по утверждениям разработчиков, применима также для разделения изотопов других элементов (кремния, бора, серы, углерода, кислорода и др.) [1, 29].

В работах [1, 33] было показано, что альтернативу низкоэнергетическим методам МЛРИ может составить подход, в котором изотопно-селективная диссоциация молекул проводится в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения, формирующегося перед твердой поверхностью при падении на нее сверхзвукового импульсного газодинамически охлажденного молекулярного потока. Этот подход был предложен и развит в работах [34–38], в которых в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения исследовалась изотопно-селективная ИК-диссоциация молекул SF_6 [34–37] и CF_3I [38] (см. также обзорную работу [39]).

Указанные молекулы характеризуются сравнительно большими изотопическими сдвигами в спектрах ИК-поглощения. В случае SF_6 и CF_3I изотопные сдвиги в спектрах поглощения возбуждаемых лазером колебаний ν_3 (SF_6) и ν_1 (CF_3I) составляют соответственно $\Delta\nu_{is} \approx 17 \text{ см}^{-1}$ (относительно изотопов ^{32}S и ^{34}S) [40, 41] и $\Delta\nu_{is} \approx 27 \text{ см}^{-1}$ (относительно изотопов ^{12}C и ^{13}C) [42]. Эти величины значительно превышают ширины полос ИК-поглощения молекул в охлажденном молекулярном потоке. Принципиально другая ситуация реализуется в случае молекул, имеющих небольшие изотопические сдвиги в спектрах возбуждаемых лазером колебаний, когда спектры поглощения разных изотопологов практически полностью перекрываются. Малая величина изотопического сдвига в спектрах ИК-поглощения молекул, содержащих изотопы тяжелых элементов, является одной из основных проблем в контексте получения высоких значений селективности при лазерном разделении изотопов методом ИК-диссоциации молекул.

Недавно в работах [43–47] в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения исследовалась изотопно-селективная ИК-диссоциация молекул CF_3Br и CF_2HCl . Указанные молекулы имеют небольшие изотопические сдвиги (по отношению к изотопам брома и хлора) в спектрах ИК-поглощения ($\Delta\nu_{is} \approx 0.25 \text{ см}^{-1}$ в случае молекул CF_3Br [48] и $\Delta\nu_{is} \approx 0.05 \text{ см}^{-1}$ в случае молекул CF_2HCl [49]), что представляет большой интерес в плане изотопно-селективной многофотонной ИК-диссоциации молекул UF_6 . Показано, что при небольших плотностях энергии возбуждения можно реализовать изотопно-селективную диссоциацию указанных молекул [43–46]. Обнаружено эффективное вовлечение молекул, не поглощающих лазерное ИК-излучение, в резонанс с лазерным полем при их облучении в смеси с поглощающими излучение лазера молекулами в двухкомпонентной среде [47]. Эксперименты проводились со смесью молекул CF_2HCl/CF_3Br (при соотношении давлений 1/1).

В данной работе нами приведены результаты более детального исследования обнаруженного в работе [47] радиационно-столкновительного вовлечения молекул, не поглощающих лазерное ИК-излучение, в резонанс с лазерным полем в двухкомпонентной молекулярной среде. В ходе исследований облучение молекул ИК-лазером проводилось как в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения в условиях низкой колебательной температуры молекул, так и в статических условиях при комнатной температуре газа в кювете. Описаны экспериментальная установка и суть метода, рассматриваются причины наблюдаемого явления. Результаты работы демонстрируют возможность проведения изотопно-селективной ИК-диссоциации молекул, находящихся первоначально вне резонанса с лазерным излучением, в смеси с поглощающими излучение лазера молекулами при сравнительно низких плотностях энергии возбуждения и значительном повышении, вследствие этого, селективности диссоциации.

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ В СКАЧКЕ УПЛОТНЕНИЯ

В процессе быстрого охлаждения молекулярного газа при расширении из сопла термодинамическое равновесие между различными степенями свободы молекул нарушается из-за разницы во временах поступательной, вращательной и колебательной релаксации: $\tau_{tr} \leq \tau_{rot} \leq \tau_{vib}$ [50]. Степень отклонения

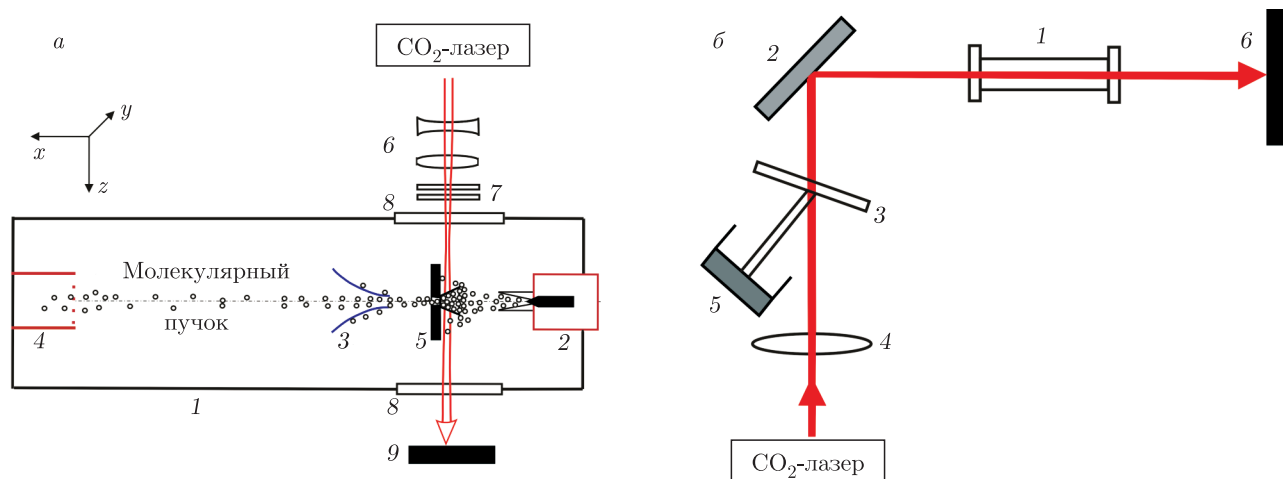


Рис. 1. а) Схема экспериментальной установки с молекулярным пучком: 1 — высоковакуумная камера; 2 — импульсное сопло; 3 — скиммер; 4 — квадрупольный масс-спектрометр; 5 — подложка с усеченной тетраэдрической пирамидой для формирования ударной волны; 6 — цилиндрические линзы; 7 — ослабители; 8 — окна из NaCl; 9 — поглотитель излучения. б) Схема облучения молекул ИК-лазером в кювете при комнатной температуре: 1 — оптическая кювета; 2 — плоское зеркало; 3 — разделительная пластинка; 4 — фокусирующая линза ($f = 140$ см); 5 — пироэлектрический приемник; 6 — поглотитель излучения

от локального равновесия зависит от числа столкновений z_{col} , необходимых для релаксации данной степени свободы. Для многоатомных молекул обычно выполняется соотношение: $\tau_{tr} \leq \tau_{rot} \leq \tau_{vib}$ [50]. Поэтому в газодинамически охлажденном молекулярном потоке для поступательной, вращательной и колебательной температур многоатомных молекул обычно реализуются [50] условия

$$T_{1,tr} \leq T_{1,rot} \leq T_{1,vib}. \tag{1}$$

В прямом скачке уплотнения [51, 52], который формируется при падении сверхзвукового газодинамически охлажденного молекулярного потока на твердую поверхность, из-за разницы в скоростях поступательной вращательной и колебательной релаксаций [53], реализуются обратные неравновесные условия [1, 34–36, 39]

$$T_{2,tr} \geq T_{2,rot} \geq T_{2,vib}. \tag{2}$$

При этом, из-за большого времени колебательно-поступательной релаксации молекул (например, для CF_3Br $\tau_{V-T} \approx 135$ мкс · Торр [54], для CF_2HCl $\tau_{V-T} \approx 65$ мкс · Торр [55]), колебательная температура молекул в скачке уплотнения в случае использования импульсного потока разреженного газа может практически не отличаться от колебательной температуры молекул в падающем потоке ($T_{2,vib} \approx T_{1,vib}$), в то время как поступательная и

вращательная температуры молекул в скачке уплотнения (из-за малого времени их поступательной и вращательной релаксации порядка 10–100 нс · Торр [50]) значительно выше, чем в невозмущенном потоке:

$$T_{2,tr} > T_{1,tr}, \quad T_{2,rot} > T_{1,rot}. \tag{3}$$

Таким образом, в скачке уплотнения создаются новые неравновесные условия, которые характеризуются тем, что колебательная температура молекул существенно меньше поступательной и вращательной температур. В условиях наших экспериментов колебательная температура молекул CF_2HCl и CF_3Br в падающем на поверхность потоке, вероятно, составляла $T_{1,vib} \leq 150$ К, а поступательная и вращательная температуры — $T_{1,tr} \approx T_{1,rot} \leq 50$ К [1, 35].

3. ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1. Экспериментальная установка

Схема установки с молекулярным пучком показана на рис. 1а. Она включает высоковакуумную камеру с импульсным источником молекулярного пучка, квадрупольный масс-спектрометр КМС-01/250 для детектирования частиц пучка и перестраиваемый по частоте импульсный CO_2 -лазер с энерги-

ей в импульсе до 4 Дж для возбуждения молекул. Импульс излучения лазера состоял из пика длительностью около 100 нс (на полувысоте) и хвостовой части длительностью ≈ 0.5 мкс, в которой содержалось примерно 50% полной энергии импульса. Экспериментальная установка включает также персональный компьютер для управления масс-спектрометром, систему синхронизации лазерного импульса с импульсом молекулярного пучка и систему сбора и обработки данных. Камеры источника молекулярного пучка и масс-спектрометра откачивались турбомолекулярными насосами до давления соответственно не более 10^{-5} Торр и 10^{-7} Торр.

Молекулярный пучок CF_3Br (либо CF_2HCl или смеси молекул $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br}$) генерировался в камере источника в результате сверхзвукового расширения указанных газов через импульсное сопло General Valve с диаметром выходного отверстия 0.8 мм. С целью увеличения интенсивности молекулярного пучка к соплу прикреплялся расходящийся конус длиной 20 мм и углом раствора 15° . Длительность импульса открывания сопла изменялась в диапазоне от 310 до 475 мкс (на полувысоте). Давление газа над соплом изменялось в диапазоне от 3.9 до 8.0 атм. Камера масс-спектрометра отделялась от камеры источника пучка скиммером (конусной диафрагмой) диаметром 1.05 мм, расположенном на расстоянии 150 мм от сопла. Сформированный таким образом пучок попадал в ионизационную камеру КМС. Расстояние от среза сопла до ионизационной камеры КМС составляло 350 мм.

Лазерное излучение пересекало молекулярный пучок под углом примерно 90° . Размеры лазерного пучка в области пересечения с молекулярным пучком составляли 8×6 мм². Расстояние от сопла до середины зоны облучения молекулярного потока составляло около 46 мм. CO_2 -лазер был настроен на частоту генерации 1084.635 см⁻¹ (линия излучения $9R(30)$). Эта линия излучения лазера попадает между Q -ветвями спектра поглощения колебания ν_1 молекул $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ (1084.769 см⁻¹) и $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$ (1084.521 см⁻¹) [48]. Указанная линия генерации лазера отстроена от Q -ветви колебания ν_3 молекулы CF_2HCl примерно на 15.4 см⁻¹ [56] в красную область.

Для формирования скачка уплотнения на расстоянии $x = 50$ мм от сопла располагалась перпендикулярно направлению молекулярного потока подложка из дюралюминия толщиной 6 мм и диаметром 50 мм. В центре подложки имелось полированное конусное отверстие с входным диаметром (со стороны сопла) 1.2 мм и выходным диаметром

5.0 мм. При падении интенсивного импульсного молекулярного потока на эту пластинку перед ней формировался скачок уплотнения (ударная волна) [51, 52] с неоднородными и неравновесными условиями [35, 36]. Характерный размер фронта скачка уплотнения, который по порядку величины равен длине свободного пробега молекул [51, 52], в условиях рассматриваемых экспериментов составлял 5–7 мм [35, 36, 39]. С целью получения более интенсивного скачка уплотнения к пластинке прикреплялась со стороны сопла сходящая усеченная четырехгранная пирамида высотой 12 мм. Две грани пирамиды были изготовлены из тонких пластинок NaCl, прозрачных для излучения лазера. Молекулы пучка, а также образующиеся в результате возбуждения лазером и последующей диссоциации молекул продукты, находящиеся в скачке уплотнения, выходили через конусное отверстие в пластинке, формировали вторичный молекулярный пучок [35, 39] и попадали в ионизатор масс-спектрометра.

Схема эксперимента по облучению молекул в статических условиях при комнатной температуре показана на рис. 16. Облучение молекул лазерным ИК-излучением осуществлялось в оптической кювете длиной 11.2 см. Облучались как чистые газы CF_2HCl и CF_3Br при давлениях в кювете 0.5, 1.0 и 2.0 Торр, так и смеси газов $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br}$ при соотношении давлений 1/1 и общем давлении 1.0 и 2.0 Торр. Расходы газов в кювете в результате облучения молекул определялись на основе измерений интенсивности ИК-спектров поглощения колебаний ν_3 и ν_8 молекул CF_2HCl и колебания ν_1 молекул CF_3Br до и после облучения с помощью ИК-спектрофотометра SPECORD-M82.

3.2. Суть наблюдаемого эффекта и метод исследования

Суть эффекта вовлечения молекул, не поглощающих лазерное излучение, в резонанс с лазерным ИК-полем, поясняется на рис. 2. На рис. 2а показаны полоса ИК-поглощения колебания ν_1 (частота 1084.5 см⁻¹ [48]) резонансно поглощающих излучение CO_2 -лазера молекул CF_3Br при низкой ($T \approx 50$ К) температуре [48], а также полосы ИК-поглощения колебаний ν_3 (1100 см⁻¹) и ν_8 (1118 см⁻¹) [56] молекул CF_2HCl в жидком аргоне при температуре $T \approx 110$ К. Стрелкой показано также расположение линии генерации CO_2 -лазера ($9R(30)$, частота 1084.635 см⁻¹), на которой осуществлялось облучение молекул. Частота излучения лазера находится в резонансе с полосой ИК-поглощения колебания ν_1 молекул CF_3Br (попадает между Q -ветвями моле-

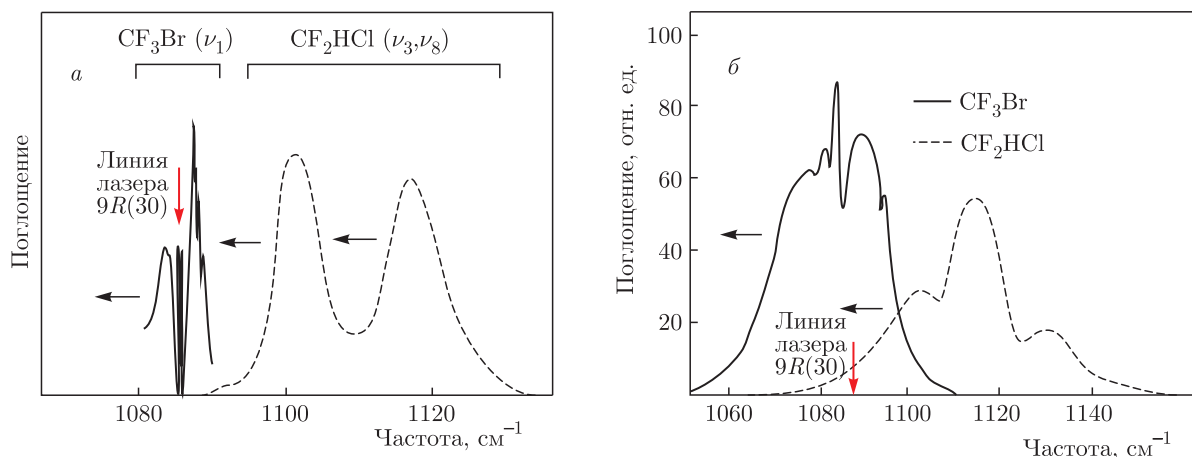


Рис. 2. а) Полоса ИК-поглощения колебания ν_1 (частота 1084.5 см^{-1} [48]) резонансно поглощающих излучение CO_2 -лазера молекул CF_3Br при температуре $T \approx 50 \text{ K}$ [48] и полосы ИК-поглощения колебаний ν_3 (1100 см^{-1}) и ν_8 (1118 см^{-1}) молекул CF_2HCl в жидком аргоне при температуре $T \approx 110 \text{ K}$ [56]. б) Полоса ИК-поглощения колебания ν_1 (частота 1084.5 см^{-1} [57]) резонансно поглощающих излучение CO_2 -лазера молекул CF_3Br и полоса ИК-поглощения колебаний ν_3 (1100 см^{-1}) и ν_8 (1118 см^{-1}) молекул CF_2HCl [56] при комнатной температуре. Вертикальными стрелками на рис. а и б показано расположение линии генерации CO_2 -лазера ($9R(30)$, частота — 1084.635 см^{-1}), на которой осуществлялось облучение молекул. Горизонтальными стрелками показано направление смещения полос ИК-поглощения молекул в низкочастотную область при их колебательном возбуждении

кул $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$ и $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$), и она довольно далеко отстроена от ближайшей полосы ИК-поглощения молекул CF_2HCl (отстройки от полос поглощения колебаний ν_3 и ν_8 молекул CF_2HCl составляют соответственно не менее 15 см^{-1} и 33 см^{-1}). На рис. 2б показаны полоса ИК-поглощения колебания ν_1 молекул CF_3Br [57], а также полоса ИК-поглощения колебаний ν_3 и ν_8 молекул CF_2HCl при комнатной температуре. Заметим, что полосы поглощения колебаний ν_3 и ν_8 молекул CF_2HCl при комнатной температуре не разрешаются (перекрываются).

Резонансное возбуждение лазером молекул CF_3Br в смеси с молекулами CF_2HCl приводит к колебательному возбуждению молекул CF_2HCl за счет процесса колебательно-колебательного обмена энергией с возбужденными молекулами CF_3Br . В результате этого полосы ИК-поглощения молекул CF_2HCl смещаются из-за ангармонизма колебаний в красную область (в сторону частоты излучения лазера, возбуждающего молекулы, см. рис. 1а) [20, 27]. Это приводит к тому, что изначально не поглощающие излучение лазера молекулы CF_2HCl за счет столкновений с возбужденными молекулами CF_3Br начинают вовлекаться в резонанс с лазерным полем. В дальнейшем становится возможным их радиационное резонансное возбуждение и диссоциация лазерным излучением.

При лазерной ИК-диссоциации молекул CF_2HCl образуются радикалы CF_2 и молекулы HCl . В результате последующей рекомбинации радикалов CF_2 образуются молекулы C_2F_4 [58]. Энергия диссоциации молекул CF_2HCl составляет $47.9 \pm 4.0 \text{ ккал/моль}$ [59]. При диссоциации молекул CF_3Br образуются радикалы CF_3 и атомы Br , а конечными продуктами диссоциации и последующих химических реакций являются молекулы C_2F_6 и Br_2 [60]. Энергия диссоциации молекул CF_3Br значительно больше, чем у молекул CF_2HCl . Она составляет $66.9 \pm 3.0 \text{ ккал/моль}$ [59].

Выходы диссоциации β_{35} и β_{79} молекул CF_2HCl и CF_3Br при облучении в скачке уплотнения определялись на основе измерений интенсивности времяпролетных спектров соответственно молекулярного иона $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^+$ ($m/z = 86 \text{ а. е. м.}$) и ионного фрагмента $\text{CF}_2^{79}\text{Br}^+$ ($m/z = 129 \text{ а. е. м.}$). Времяпролетные спектры указанных ионов измерялись как в отсутствие возбуждения молекул в формирующемся перед поверхностью скачке уплотнения, так и при их возбуждении лазером [43–46]. В случае молекул CF_2HCl

$$S_L = S_0(1 - \beta_{35}\Gamma), \quad (4)$$

где S_0 и S_L — времяпролетные ионные сигналы $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^+$ соответственно в отсутствие возбуждения молекул и при их возбуждении лазером, Γ —

отношение облучаемого объема ко всему объему молекулярного потока. В экспериментах нами анализировался состав лишь облучаемой лазерным излучением части молекулярного потока. Поэтому в нашем случае реализовывалось условие $\Gamma = 1$.

В экспериментах, проведенных по облучению молекул при комнатной температуре газа в кювете, выходы диссоциации молекул CF_2HCl и CF_3Br определялись на основе соотношения (например, для CF_2HCl)

$$p_N = p_0(1 - \beta_{\text{CF}_2\text{HCl}})^N, \quad (5)$$

где p_0 и p_N — давления молекулярного газа CF_2HCl в кювете соответственно до и после облучения лазерными импульсами, N — число импульсов облучения, $\Gamma \approx 0.11$ — отношение облучаемого лазером объема кюветы к полному ее объему (см. рис. 1б).

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. Результаты, полученные при облучении молекул в скачке уплотнения

При облучении смеси молекул $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br}$ в скачке уплотнения нами наблюдались вовлечение молекул CF_2HCl , не находящихся в резонансе с ИК-излучением CO_2 -лазера, в резонанс с лазерным полем и их эффективная диссоциация. В то же время при облучении чистого газа CF_2HCl при такой же плотности энергии излучения лазера (при $\Phi \leq 0.5$ Дж/см²) диссоциация молекул практически не имела места. На рис. 3 приведены зависимости выхода диссоциации β_{35} молекул $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}$ от плотности энергии Φ возбуждающего лазерного излучения. Эти зависимости измерялись по величине молекулярного ионного сигнала $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^+$ при возбуждении молекул в ударной волне в двух различных случаях. В первом случае (1) ударная волна формировалась молекулярным потоком чистого газа CF_2HCl , а во втором случае (2) — молекулярным потоком смеси газов $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br} = 1/1$. В обоих случаях общее давление газа над соплом составляло 4.0 атм. Видно, что в широком диапазоне плотностей энергии ($\Phi = 0.1$ – 2.5 Дж/см²) выход диссоциации молекул CF_2HCl намного (в 5–8 раз) больше, когда они возбуждаются в смеси с молекулами CF_3Br , чем при возбуждении чистого газа CF_2HCl . Увеличение выхода диссоциации молекул CF_2HCl в смеси с CF_3Br обусловлено [61] эффективной передачей им колебательной энергии от молекул CF_3Br ,

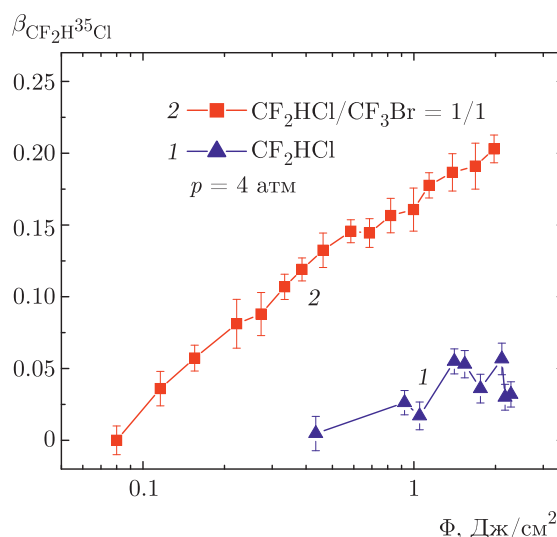


Рис. 3. Зависимости выхода диссоциации молекул $\text{CF}_2\text{H}^{35}\text{Cl}$ от плотности энергии лазерного излучения в случаях облучения молекул CF_2HCl в ударной волне в чистом газе (1) и в смеси $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br} = 1/1$ (2). Молекулы возбуждались на линии $9R(30)$ лазера (на частоте 1084.635 см⁻¹). В обоих случаях давление газа над соплом 4.0 атм. Длительность импульса открывания сопла 410 мкс

возбужденных лазером, и дальнейшим их радиационным возбуждением.

В случае облучения молекул в смеси резонансно поглощенная молекулами CF_3Br энергия лазерного излучения за счет колебательно-колебательного обмена энергией с молекулами CF_2HCl уже в течение возбуждающего лазерного импульса приводит к колебательному возбуждению молекул CF_2HCl и довольно сильному красному смещению полос их ИК-поглощения [20, 27]. Константы ангармонизма колебаний ν_3 и ν_8 CF_2HCl составляют соответственно $X_{33} = -5.0$ см⁻¹ и $X_{88} = -3.5$ см⁻¹ [56]. В результате смещения полос поглощения молекул CF_2HCl в низкочастотную область они вовлекаются в резонанс с лазерным полем. Последующее радиационно-столкновительное возбуждение молекулярной смеси приводит к эффективной ИК-диссоциации преимущественно молекул CF_2HCl , поскольку они имеют более низкую энергию диссоциации, чем молекулы CF_3Br . Поэтому при небольших плотностях энергии возбуждения ($\Phi \leq 1.0$ Дж/см²) реализуются условия, когда молекулы CF_2HCl в смеси диссоциируют, в то время как молекулы CF_3Br не будут подвергаться диссоциации [45, 46].

Оценки показывают [39, 44], что концентрации молекул CF_2HCl в падающем потоке и скачке уплотнения в условиях проведенных экспериментов (дав-

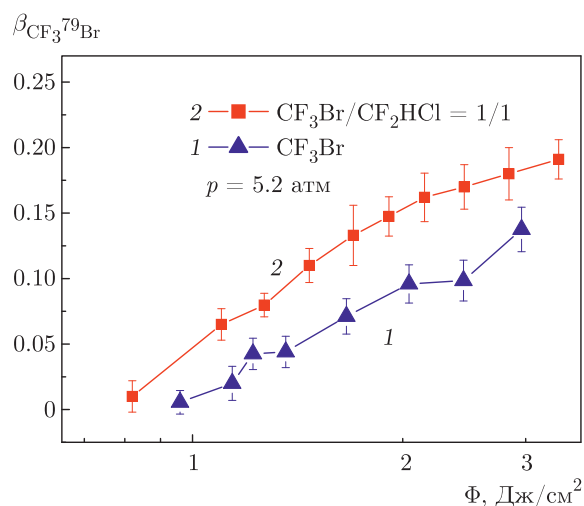


Рис. 4. Зависимости выхода диссоциации молекул $CF_3^{79}Br$ от плотности энергии лазерного излучения в случае облучения чистого газа CF_3Br в ударной волне (1) и в случае облучения смеси молекул $CF_2HCl/CF_3Br = 1/1$ (2). Молекулы возбуждались на линии $9R(30)$ лазера. Давление газа над соплом 5.2 атм. Длительность импульса открывания сопла 390 мкс

ление газа над соплом 4.2 атм, длительность импульса открывания сопла 410 мкс, число молекул, выходящих из сопла за импульс, $1.7 \cdot 10^{17}$ составляют соответственно $5.2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $6.3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Следовательно, уже при небольшом давлении газа в скачке уплотнения (1.5–2.0 Торр) происходит довольно быстрый обмен энергией между молекулами (за времена, меньшие длительности лазерного импульса ≈ 1 мкс), приводящий к эффективному вовлечению в процесс поглощения излучения лазера нерезонансных молекул. Столь быстрый процесс обмена энергией может быть связан с довольно высокой поступательной и вращательной температурами газа в скачке уплотнения ($T_{2,tr} \approx T_{2,rot} \approx 550\text{--}620 \text{ K}$ [39]) и дальнедействующим дипольно-дипольным взаимодействием колебательно возбужденных молекул [46, 61].

Тот факт, что дальнедействующее дипольно-дипольное взаимодействие колебательно возбужденных молекул имеет место в наших экспериментах, подтверждается тем, что при облучении молекул в смеси возрастает выход диссоциации не только молекул CF_2HCl , но и молекул CF_3Br . На рис. 4 показаны измеренные по ионному сигналу $CF_2^{79}Br^+$, зависимости выхода диссоциации β_{79} молекул $CF_3^{79}Br$ от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения в случае использования молекулярных потоков CF_3Br (1)

и $CF_2HCl/CF_3Br = 1/1$ (2). Суммарное давление газа над соплом составляло 5.2 атм. Молекулы возбуждались на линии $9R(30)$ лазера. Видно, что в исследуемом диапазоне плотностей энергии ($\Phi \approx 0.75\text{--}3.0 \text{ Дж/см}^2$) выход диссоциации молекул CF_3Br в случае возбуждения в смеси с молекулами CF_2HCl значительно (в 1.5–2 раза) больше, чем в случае возбуждения без CF_2HCl .

4.2. Результаты, полученные в случае облучения молекул в статических условиях при комнатной температуре газа в кювете

Как видно на рис. 2, условия для вовлечения молекул CF_2HCl в процесс взаимодействия с лазерным ИК-полем совершенно разные в случаях облучения молекул в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения и в статических условиях при комнатной температуре газа. В условиях скачка уплотнения молекулы CF_2HCl (из-за их сравнительно низкой колебательной температуры) первоначально не находятся в резонансе с лазерным излучением. В условиях комнатной температуры газа в кювете молекулы CF_2HCl (вследствие их довольно высокой колебательной температуры) уже изначально поглощают лазерное излучение. Поэтому в случае облучения молекул в кювете при комнатной температуре эффект вовлечения молекул в процесс взаимодействия с лазерным полем должен быть менее ярко выраженным, что и наблюдалось в наших экспериментах.

Облучение молекул при комнатной температуре газа в кювете проводилось при фиксированной плотности энергии лазерного излучения $\Phi = 2.0 \pm 0.1 \text{ Дж/см}^2$. Излучение лазера фокусировалось в кювету длиннофокусной линзой с фокусным расстоянием $f = 140 \text{ см}$. Сечение лазерного пучка было примерно одинаковым по длине кюветы и составляло $S_{irr} \approx 0.22 \text{ см}^2$. Внутренний диаметр кюветы 1.6 см, сечение примерно 2.09 см^2 . Особое внимание уделялось тому, чтобы расходы газов в кювете в ходе облучения составляли не более 30–35% от начального давления (отношение конечного и начального давлений $p_N/p_0 \geq 0.65\text{--}0.7$, N — число импульсов облучения) для того чтобы вторичные химические реакции (возможно, имеющие место в кювете) не сильно влияли на результаты измерений. В большинстве случаев число импульсов облучения составляло $N = 50$. Полученные результаты приведены в таблице.

Анализ результатов показывает, что выход диссоциации молекул CF_2HCl в чистом газе при дав-

Таблица. Результаты исследований по измерению выхода диссоциации молекул CF_2HCl и CF_3Br при их облучении в смеси друг с другом, а также в отдельности интенсивным излучением импульсного CO_2 -лазера в кювете при комнатной температуре. Плотность энергии возбуждающего лазерного излучения $\Phi = 2.0 \pm 0.1$ Дж/см². Число импульсов облучения в большинстве случаев равно 50

Состав и давление облучаемого газа	Отношение конечного и начального давлений, p_N/p_0	Выход диссоциации молекул CF_2HCl , $\beta_{\text{CF}_2\text{HCl}}$, %	Выход диссоциации молекул CF_3Br , $\beta_{\text{CF}_3\text{Br}}$, %
CF_2HCl , 1 Торр	0.768	5.2	—
	0.728	6.2	—
	0.789	4.7	—
	0.719	6.2	—
	0.762	5.1	—
	0.696	6.54	—
	0.837	3.36	—
	0.682	7.87	—
CF_2HCl , 2 Торр	0.722	6.72	—
CF_3Br , 1 Торр	0.678	7.63	—
	0.612	—	4.6 ± 0.1
	0.900	—	1.99 ± 0.09
CF_3Br , 1 Торр	0.992	—	1.69 ± 0.05
	Смесь: $\text{CF}_2\text{HCl} + \text{CF}_3\text{Br}$, 0.5 Торр + 0.5 Торр	$\text{CF}_2\text{HCl} - 0.879$, $\text{CF}_3\text{Br} - 0.864$	2.43
Смесь: $\text{CF}_2\text{HCl} + \text{CF}_3\text{Br}$, 1.0 Торр + 1.0 Торр	$\text{CF}_2\text{HCl} - 0.660$, $\text{CF}_3\text{Br} - 0.812$	7.8	3.92
	$\text{CF}_2\text{HCl} - 0.760$, $\text{CF}_3\text{Br} - 0.870$	5.2	2.62
	$\text{CF}_2\text{HCl} - 0.615$, $\text{CF}_3\text{Br} - 0.855$	8.76	2.83
	$\text{CF}_2\text{HCl} - 0.655$, $\text{CF}_3\text{Br} - 0.807$	7.95	4.04

лении 1 Торр, усредненный по шести измерениям, составляет $\beta_{\text{CF}_2\text{HCl}} = 5.66 \pm 0.75\%$ ($\pm 13\%$ от среднего) с максимальным разбросом от 3.36 до 7.87% (в 2.34 раза), а усредненный по девяти измерениям — $\beta_{\text{CF}_2\text{HCl}} = 5.77 \pm 1.32\%$ ($\pm 23\%$) с тем же максимальным разбросом. В то же время выход диссоциации молекул CF_2HCl при облучении в смеси с молекулами CF_3Br (1 Торр CF_2HCl + 1 Торр CF_3Br), усредненный по четырем измерениям, составляет $\beta_{\text{CF}_2\text{HCl}} = 7.42 \pm 1.55\%$ ($\pm 21\%$) с максимальным разбросом от 5.18 до 8.76% (в 1.69 раза). Выход диссоциации CF_2HCl при увеличении давления с 1 до 2 Торр увеличился в 1.14 раза, или в 1.32 раза относительно среднего значения. Следова-

тельно, выход диссоциации молекул CF_2HCl в смеси с молекулами CF_3Br в 1.29 раза или на 1.54% (7.42%–5.66%) больше выхода диссоциации в чистом газе.

Выход диссоциации молекул CF_3Br в случае их облучения в смеси с молекулами CF_2HCl также возрастает по сравнению с выходом диссоциации при облучении чистого газа. Так, в случае облучения чистого газа CF_3Br при давлении 1 Торр выход диссоциации, усредненный по трем измерениям, составил $\beta_{\text{CF}_3\text{Br}} = 2.76 \pm 1.60\%$ ($\pm 58\%$). При этом максимальный разброс в выходах диссоциации был от 1.69 до 4.6% (разница в 2.72 раза). А выход диссоциации молекул CF_3Br при облучении в смеси

с молекулами CF_2HCl (1 Торр CF_3Br + 1 Торр CF_2HCl), усредненный по четырем измерениям, равен $\beta_{\text{CF}_3\text{Br}} = 3.35 \pm 0.73\%$ ($\pm 22\%$). При этом максимальный разброс выходов диссоциации составил от 2.62 до 4.04% (в 1.54 раза).

4.3. Обсуждение результатов

Результаты исследований, выполненных по облучению CF_2HCl и CF_3Br при комнатной температуре в кювете, показывают, что эффект вовлечения молекул CF_2HCl в резонанс с лазерным полем при облучении в смеси с поглощающими ИК-излучение молекулами CF_3Br также имеет место, как и в случае облучения колебательно охлажденных молекул. Однако этот эффект существенно менее выражен вследствие того, что при комнатной температуре молекулы CF_2HCl уже изначально поглощают излучение лазера на частоте линии $9R(30)$. На наш взгляд, исследуемый эффект был бы более четко выражен в случае облучения молекул на линиях $9R(10)$ или $9R(12)$ лазера, отстроенных примерно на $11\text{--}13\text{ см}^{-1}$ в красную область от линии $9R(30)$, на частоте которых молекулы CF_2HCl при комнатной температуре практически не поглощают ИК-излучение (см. рис. 2б). Эффект вовлечения молекул в процесс взаимодействия с лазерным полем более четко проявляется в случае облучения молекул при меньшей плотности энергии лазерного излучения (при $\Phi \leq 1.0\text{ Дж/см}^2$). Это следует из приведенных на рис. 3 данных: чем меньше плотность энергии возбуждения, тем сильнее различие в выходах диссоциации молекул в случае их облучения в смеси и в отдельности.

Следует отметить, что механизм увеличения эффективности ИК-диссоциации молекул в смеси в общих чертах аналогичен механизму увеличения эффективности ИК-диссоциации молекул в однокомпонентной среде по мере увеличения температуры и/или давления газа [62, 63]. В работе [62] на примере CF_3Br было показано, что определяющий вклад в выход многофотонной ИК-диссоциации дают молекулы, стартующие из достаточно узких ($100\text{--}150\text{ см}^{-1}$) зон термически заселенных колебательных состояний. Средняя колебательная энергия этих состояний заметно выше тепловой даже при возбуждении молекул в центре полосы линейного поглощения, и она увеличивается (для CF_3Br вплоть до 2500 см^{-1}) по мере отстройки излучения на длинноволновый край полосы. Основная часть молекул, сосредоточенная в основном в термически возбужденных низкочастотных колебательных

состояниях, слабо взаимодействует с полем и не дает вклада в выход диссоциации («резервуар»). При повышении собственного давления газа увеличивается скорость колебательно-колебательного обмена между возбужденными молекулами и молекулами «резервуара». Это приводит к попаданию молекул из «резервуара» в зону колебательных состояний, взаимодействующую с излучением. С помощью такой модели в работе [63] объяснялся резкий рост выхода диссоциации при превышении определенного собственного давления газа. В нашем случае, по-видимому, имеет место такой же механизм. При лазерном возбуждении молекул CF_3Br за счет колебательно-колебательного обмена они передают колебательную энергию молекулам CF_2HCl , в результате чего те достигают взаимодействующих с излучением колебательных состояний, что приводит к увеличению их выхода диссоциации по сравнению с выходом диссоциации в чистом газе CF_2HCl .

По нашему мнению, именно процессы столкновений возбужденных молекул между собой, включая взаимные столкновения двух типов молекул в смеси, приводят совместно с процессами резонансного для обоих типов молекул радиационного возбуждения к столь сильному увеличению выходов диссоциации при их облучении в смеси по сравнению со случаем их облучения в отдельности. Это относится и к молекулам CF_3Br . Роль колебательно-колебательного обмена энергией между молекулами, в том числе разного типа, особенно велика в условиях наличия почти резонансных колебательных уровней молекул [64], что и реализовывалось в наших экспериментах. Кроме того, сравнительно большая концентрация молекул в скачке уплотнения и их высокая поступательная и вращательная температура [35, 36] способствуют более эффективному процессу образования конечных продуктов.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено (на примере молекул CF_2HCl и CF_3Br) индуцированное мощным ИК-лазером радиационно-столкновительное вовлечение молекул, не поглощающих лазерное излучение, в резонанс с лазерным полем при их облучении с поглощающими излучение лазера молекулами в двухкомпонентной молекулярной среде. Облучение молекул проводилось в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения (ударной волны), а также в статических условиях при комнатной температуре газа в кювете.

Показано, что в случае облучения колебательно-охлажденных молекул CF_2HCl в смеси с моле-

кулами CF_3Br в скачке уплотнения, когда полосы ИК-поглощения молекул узкие (не более $7\text{--}8\text{ см}^{-1}$), происходит эффективное вовлечение молекул CF_2HCl , изначально не поглощающих лазерное излучение, в резонанс с лазерным полем. Это происходит из-за колебательного возбуждения молекул CF_2HCl в результате быстрого столкновительного колебательно-колебательного обмена с резонансно возбуждаемыми лазером молекулами CF_3Br . Такое колебательное возбуждение приводит к заселению высоколежащих колебательных состояний молекул CF_2HCl . Ангармоническое взаимодействие, в свою очередь, приводит к красному сдвигу частоты переходов и попаданию этих состояний в резонанс с лазерным излучением.

Обнаружена эффективная диссоциация молекул CF_2HCl (с выходом диссоциации $\beta_{35} \geq 10\text{--}15\%$) при облучении смеси $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br}$ (при соотношении давлений 1/1) в случае отстройки частоты CO_2 -лазера от центра полосы ИК-поглощения колебательно охлажденных в скачке уплотнения молекул CF_2HCl более чем на $15\text{--}25\text{ см}^{-1}$, причем при довольно низких плотностях энергии возбуждения ($\Phi \leq 0.5\text{--}1.0\text{ Дж/см}^2$), т. е. в условиях, когда в чистом газе CF_2HCl диссоциация молекул практически не имела места. Установлено, что в случае облучения молекул при комнатной температуре газа в кювете, когда полосы ИК-поглощения молекул широкие ($\geq 25\text{--}30\text{ см}^{-1}$), также наблюдается радиационно-столкновительное вовлечение молекул CF_2HCl в процесс взаимодействия с лазерным полем, но с менее ярко выраженным характером.

Показано, что за счет радиационно-столкновительного механизма возбуждения молекул в двухкомпонентной молекулярной среде можно существенно увеличить выход диссоциации и образование продуктов при лазерном ИК-возбуждении молекул, а также значительно понизить порог их диссоциации. Это особенно важно при разделении изотопов в молекулах, характеризующихся небольшим изотопным сдвигом в спектрах ИК-поглощения. Можно полагать, что наблюдаемый эффект распространяется также и на другие молекулы.

Рассмотренный подход также расширяет потенциальные возможности лазерной технологии разделения изотопов. В частности, речь идет о возможности использования в качестве рабочего вещества молекул, которые невозможно напрямую возбуждать существующими лазерами. В этом случае можно использовать специальные молекулы-сенситизаторы, столкновительная передача колебательного возбуждения с которых на целевые мо-

лекулы будет «втягивать» их в область действия лазерного излучения.

Результаты исследований по возбуждению молекул в скачке уплотнения четко демонстрируют, что эффективность изотопно-селективной лазерной ИК-диссоциации молекул можно существенно увеличить, если их облучать в смеси с резонансно поглощающим излучением лазера молекулярным газом. Совместное действие радиационного и столкновительного механизмов возбуждения молекул в условиях значительного увеличения резонансных с излучением лазера колебательно-вращательных переходов взаимодействующих между собой молекул приводит к сильному увеличению эффективности их возбуждения и диссоциации.

Полученные результаты демонстрируют возможность проведения изотопно-селективной лазерной ИК-диссоциации молекул, находящихся первоначально вне резонанса с лазерным излучением, в смеси с молекулами, поглощающими излучение лазера, при сравнительно низких плотностях энергии возбуждения и повышении вследствие этого селективности диссоциации. Результаты работы представляют интерес в плане селективного воздействия лазерным излучением на молекулы и могут найти практическое применение при использовании метода изотопно-селективной лазерной ИК-диссоциации молекул для разделения изотопов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Макаров, УФН **185**, 717 (2015).
2. Г. Н. Макаров, УФН **192** (2022), в печати; <https://doi.org/10.3367/UFN.2021.02.038942>.
3. J. W. Eerkens and J. Kim, *AIChE J.* **56**, 2331 (2010).
4. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Письма в ЖЭТФ **93**, 123 (2011).
5. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, ЖЭТФ **146**, 455 (2014).
6. K. A. Lyakhov, H. J. Lee, and A. N. Pechen, *Separation and Purification Technol.* **176**, 402 (2017).
7. K. A. Lyakhov, A. N. Pechen, and H. J. Lee, *AIP Adv.* **8**, 095325 (2018).
8. J. Guo, Y.-J. Li, J.-P. Ma, X. Tang, and X.-S. Liu, *Chem. Phys. Lett.* **773**, 138572 (2021).
9. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, ЖЭТФ **152**, 627 (2017).

10. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, КЭ **48**, 157 (2018).
11. В. М. Апатин, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, А. Н. Петин, Е. А. Рябов, ЖЭТФ **154**, 287 (2018).
12. V. N. Likhman, G. N. Makarov, A. L. Malinovskii, A. N. Petin, D. G. Poydashev, and E. A. Ryabov, *Laser Phys.* **28**, 105703 (2018).
13. Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, А. Н. Петин, КЭ **48**, 667 (2018).
14. Г. Н. Макаров, УФН **188**, 689 (2018).
15. В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Д. Г. Пойдашев, Е. А. Рябов, ЖЭТФ **155**, 216 (2019).
16. А. Н. Петин, Г. Н. Макаров, КЭ **49**, 593 (2019).
17. Г. Н. Макаров, УФН **190**, 264 (2020).
18. Г. Н. Макаров, КЭ **51**, 643 (2021).
19. Г. Н. Макаров, ЖЭТФ **160**, 786 (2021).
20. V. N. Bagratashvili, V. S. Letokhov, A. A. Makarov, and E. A. Ryabov, *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry*, Harwood Acad. Publ. Chur (1985).
21. C. D. Cantrell, *Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules* (Topics in Current Physics, Vol. 35), Springer-Verlag, Berlin (1986).
22. J. L. Lyman, G. P. Quigley, and O. P. Judd, *Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules*, ed. by C. D. Cantrell, Springer, Berlin (1986), p. 34.
23. Г. Н. Макаров, УФН **175**, 41 (2005).
24. В. С. Летохов, Е. А. Рябов, в сб. *Изотопы: свойства, получение, применение*, под ред. В. Ю. Баранова, т. I, Физматлит, Москва (2005), с. 445.
25. В. Ю. Баранов, А. П. Дядькин, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, в сб. *Изотопы: свойства, получение, применение*, под ред. В. Ю. Баранова, т. I, Физматлит, Москва (2005), с. 460.
26. V. Yu. Baranov, A. P. Dyadkin, D. D. Malynta, V. A. Kuzmenko, S. V. Pigulsky, V. S. Letokhov, V. B. Laptev, E. A. Ryabov, I. V. Yarovoi, V. B. Zarin, and A. S. Podorashy, *Proc. SPIE (Progress in Research and Development of High-Power Industrial CO₂-lasers)* **4165**, 314 (2000).
27. А. В. Евсеев, А. А. Пурецкий, В. В. Тяхт, ЖЭТФ **88**, 60 (1985).
28. В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Е. А. Рябов, М. В. Сотников, КЭ **23**, 81 (1996).
29. <http://www.silex.com.au>
30. SILEX Process. www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Silex_Process.html
31. SILEX Uranium Enrichment, SILEX Annual Report 2019, <http://www.silex.com.au>
32. J. L. Lyman, Report LA-UR-05-3786, Los Alamos National Laboratory (2005).
33. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, КЭ **46**, 248 (2016).
34. G. N. Makarov and A. N. Petin, *Chem. Phys. Lett.* **323**, 345 (2000).
35. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, ЖЭТФ **119**, 5 (2001).
36. G. N. Makarov and A. N. Petin, *Chem. Phys.* **266**, 125 (2001).
37. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, А. Н. Петин, *Опт. и спектр.* **91**, 910 (2001).
38. Г. Н. Макаров, С. А. Мочалов, А. Н. Петин, КЭ **31**, 263 (2001).
39. Г. Н. Макаров, УФН **173**, 913 (2003).
40. R. S. McDowell, B. J. Krohn, H. Flicker, and M. C. Vasquez, *Spectrochim. Acta A* **42**, 351 (1986).
41. G. Baldacchini, S. Marchetti, and V. Montelatici, *J. Mol. Spectr.* **91**, 80 (1982).
42. W. Fuss, *Spectrochim. Acta A* **38**, 829 (1982).
43. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *Письма в ЖЭТФ* **111**, 361 (2020).
44. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *Письма в ЖЭТФ* **112**, 226 (2020).
45. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, КЭ **50**, 1036 (2020).
46. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, ЖЭТФ **159**, 281 (2021).
47. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *Письма в ЖЭТФ* **115**, 292 (2022).
48. A. Pietropolli Charmet, P. Stoppa, P. Toninello, A. Baldacci, and S. Giorgiani, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 2491 (2006).
49. M. Snels and G. D'Amico, *J. Mol. Spectr.* **209**, 1 (2001).

50. J. B. Anderson, in *Gasdynamics, Molecular Beams and Low Density Gasdynamics*, ed. by P. P. Wegener, Marcel Dekker, New York (1974).
51. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер, *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*, Наука, Москва (1966).
52. Г. Н. Абрамович, *Прикладная газовая динамика*, ч. 1, Наука, Москва (1991).
53. Е. В. Ступоченко, С. А. Лосев, А. И. Осипов, *Релаксационные процессы в ударных волнах*, Наука, Москва (1965).
54. R. Kadibelban, R. Ahrens-Botzong, and P. Hess, *Z. Naturforsch.* **37a**, 271 (1982).
55. V. Tosa, R. Bruzzese, C. De Listo, and D. Tescione, *Laser Chem.* **15**, 47 (1994).
56. J. G. McLaughlin, M. Poliakoff, and J. J. Turner, *J. Mol. Struct.* **82**, 51 (1982).
57. E. Borsella, C. Clementi, R. Fantoni, A. Giardini-Guidoni, and A. Polucci, *Nuovo Cimento* **73A**, 364 (1983).
58. M. Drouin, M. Gauthier, R. Pilon, P. A. Hackett, and C. Willis, *Chem. Phys. Lett.* **60**, 16 (1978).
59. В. Н. Кондратьев (ред.), *Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону*, Наука, Москва (1974).
60. D. S. King and J. C. Stephenson, *Chem. Phys. Lett.* **66**, 33 (1979).
61. R. S. Karve, S. K. Sarkar, K. V. S. Rama Rao, and J. P. Mittal, *Appl. Phys. B* **53**, 108 (1991).
62. В. Б. Лаптев, Е. А. Рябов, Н. П. Фурзиков, *ЖЭТФ* **89**, 1534 (1985).
63. В. Б. Лаптев, Н. П. Фурзиков, *КЭ* **14**, 2467 (1987).
64. В. Н. Mahan, *J. Chem. Phys.* **46**, 98 (1967).