

Леннард—Джонса:  $\epsilon/k = 37$  К,  $R_0 = 0.29$  Å. Последняя величина близка к вычисленной для пары He+Ar (0.281 Å) из потенциала Букингема [15]. Рассчитанный контур приведен на рисунке, б сплошной линией. В пределах погрешности рассчитанный с заданными параметрами контур (из эксперимента выбирается только амплитудный множитель) хорошо согласуется с наблюдаемым распределением интенсивности, что подтверждает правильность интерпретации спектра.

Используя опытное значение  $B_{ab}$  и определенную из отношения спектральных моментов величину  $\rho$ , можно, согласно [16], найти амплитудную характеристику индуцированного дипольного момента  $\mu(\sigma)$ , где  $\sigma$  — сечение столкновения. Рассчитанная с потенциалом Леннард—Джонса величина  $\mu(\sigma) = 7 \cdot 10^{-3}$  заметно меньше найденной аналогичным образом для пары He+Ar. Столь низкое значение дипольного момента  $\mu(\sigma)$  довольно неожиданно и не укладывается в корреляционные представления, предложенные в работе [17] для бинарных смесей благородных газов.

#### Литература

- [1] Z. L. Kiss, H. L. Welsh. Phys. Rev. Lett., 2, 166, 1959.
- [2] D. R. Bosomworth, H. P. Gush. Can. J. Phys., 43, 751, 1965.
- [3] В. А. Рыжов, М. В. Тонков. Опт. и спектр., 37, 833, 1974.
- [4] G. Birnbaum. J. Quant. Spectr. Rad. Transfer, 19, 51, 1978.
- [5] E. Bar-Ziv, S. Weiss. J. Chem. Phys., 57, 34, 1972.
- [6] Н. А. Чернявская, И. Г. Рудявская, М. А. Окатов, А. Е. Станевич, Т. Н. Фомина. Ж. прикл. спектр., 15, 86, 1971.
- [7] В. А. Рыжов, М. В. Тонков. Молекулярная спектроскопия, сб. 2, стр. 108. Изд. ЛГУ, 1973.
- [8] D. R. Douplin, R. H. Harrison, R. T. Moore, J. P. McCullough. J. Chem. Phys., 35, 1357, 1961.
- [9] J. A. Provine, F. V. Canfield. Physica, 52, 59, 1971.
- [10] A. Rosenberg, G. Birnbaum. J. Chem. Phys., 48, 1936, 1968.
- [11] А. Д. Афанасьев, М. В. Тонков. Опт. и спектр., 46, 256, 1979.
- [12] С. G. Gray. J. Phys. B, 4, 1661, 1971.
- [13] В. И. Бухтоярова, М. В. Тонков. Опт. и спектр., 43, 53, 1977.
- [14] В. И. Бухтоярова, М. В. Тонков. Молекулярная спектроскопия, сб. 4, стр. 3, 1977.
- [15] D. D. Kowalow. J. Chem. Phys., 50, 12, 1969.
- [16] J. D. Roll, J. Van Kranendonk. Can. J. Phys., 39, 189, 1961.
- [17] В. А. Рыжов, М. В. Тонков. Опт. и спектр., 37, 1058, 1974.

Поступило в Редакцию 31 марта 1980 г.

УДК 541.145

### СТИМУЛИРОВАНИЕ ИНФРАКРАСНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ РЕАКЦИИ ОЗОНА С NO В КРИОСИСТЕМЕ

В. В. Берцев, М. О. Буланин и А. П. Бурцев

Ранее было предложено [1] использовать жидкие криосистемы для изучения влияния колебательного возбуждения на процессы с низкими активационными барьерами. Возможность получения значительных населенностей возбужденных колебательных состояний примесных молекул при импульсной ИК накачке криосистем была продемонстрирована в [1-4], а большая удельная теплоемкость таких систем позволяет подавать термические эффекты, которые присутствуют во многих экспериментах по колебательной активации в газовой фазе. В конденсированной фазе предпринимались попытки наблюдения стимулированных ИК излучением молекулярных превращений в жестких низкотемпературных матрицах (например, [5-9]). Однако под воздействием ИК излучения достаточной мощности могут происходить частичная или полная сублимация матриц



и необратимые изменения их структуры. Это не только затрудняет интерпретацию изменений в неоднородно уширенных спектрах матриц [10], но и явилось причиной появления по крайней мере одной ошибочной работы [5]. Жидкие криосистемы свободны от этих недостатков и позволяют, на наш взгляд, проводить более чистые в методическом отношении эксперименты по стимулированию молекулярных процессов лазерным ИК излучением. В настоящей работе впервые сообщается о наблюдении на примере реакции озона с окисью азота колебательно-активированного процесса в криосистеме.

Протекающая в земной атмосфере реакция  $O_3 + NO$  нашла применение также в исследованиях колебательной релаксации озона [11]. Достаточно детально изучено ускорение этой реакции в газовой фазе под воздействием излучения  $CO_2$  лазера [12-14]. Реакция может проходить по двум каналам с образованием молекул  $NO_2$  в основном ( $^2A_1$ ) и возбужденном ( $^2B_1$ ) электронных состояниях с энергиями активации 2.3 и 4.2 ккал/моль соответственно. Благодаря таким низким энергиям активации в газовой фазе реакция протекает за доли секунды.

Наши эксперименты показали, что растворы  $O_3$  в  $NO$  при температурах 130—160 К достаточно стабильны. Растворы приготавливались методом, аналогичным описанному в [1], в криостате из нержавеющей стали с окнами из  $BaF_2$ , объем образца составлял около  $0.5 \text{ см}^3$ . Концентрации озона определялись по спектрам поглощения в области полосы колебания  $\nu_3$  при спектральном разрешении  $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ . При условии тщательной пассивации криостата убыль озона от исходной концентрации  $5 \cdot 10^{-5}$  мольн. долей за счет термической реакции не превышала 10% в час.

Этот результат является неожиданным, поскольку понижение температуры не должно было бы существенно замедлить термическую реакцию при высокой концентрации окиси азота. Спектроскопические данные указывают на более сильное по сравнению с другими криосистемами взаимодействие между молекулами  $O_3$  и  $NO$ . Так, полоса  $\nu_3$  озона имеет аномально большую полуширину ( $17 \text{ см}^{-1}$  при 140 К), а максимум ее ( $1028 \text{ см}^{-1}$ ) сдвинут в сторону меньших частот по сравнению с растворами в  $O_2$  и благородных газах. Кроме того, наблюдалось выпадение кристаллического осадка при добавлении небольшого количества ( $\sim 1\%$ )  $NO$  к раствору  $O_3$  в  $Ar$  с одновременным исчезновением из спектра полосы поглощения озона. Такое поведение является характерным для образующих примесными молекулами комплексов из-за их низкой растворимости в сжиженных благородных газах [15]. В работах [13, 14] высказывалось предположение о возможности существования комплекса  $ON \dots O_3$ , строение которого не благоприятствует протеканию реакции. Наши данные, во всяком случае, не противоречат такому предположению.

При проведении экспериментов по стимулированию реакции в криосистеме излучение ТЕА  $CO_2$  лазера (линия  $P$  (32) полосы  $9.5 \text{ мкм}$ ) фокусировалась в криостат сферическим зеркалом  $R=2 \text{ м}$ ; усредненная по поперечному сечению пучка плотность мощности составляла  $10 \text{ Мвт/см}^2$ . Поглощенная образцом энергия непосредственно не измерялась, поэтому мы можем сделать только оценку степени возбуждения молекул озона в криосистеме. Если в соответствии с [1] допустить, что приближенно

$$[\tau(O_3 - O_2) : \tau(O_3 - NO)]_{\text{газ}} = [\tau(O_3 - O_2) : \tau(O_3 - NO)]_{\text{рво}}$$

тогда, используя существующие данные о скорости  $VT$ -релаксации озона на молекулах  $O_2$  и  $NO$  [1, 13, 14] и измеренные параметры полосы  $\nu_3$ , найдем, что в растворе в  $NO$   $\tau=5-10 \text{ нс}$ , интенсивность насыщения достигает  $5 \text{ Мвт/см}^2$ , т. е. существенно выше, чем в растворах в  $O_2$  и  $Ar$  [1], а концентрация возбужденных молекул  $O_3$  составляет около 10%. Необходимо отметить, однако, что в данном случае из-за большой ширины полосы поглощения озона ангармоничность в принципе не препятствует возбуждению более высоких колебательных состояний  $O_3$ .



Было установлено, что облучение приводит к быстрой убыли озона из раствора: за 20 импульсов концентрация  $O_3$  уменьшалась на 30—50%, что соответствует в наших условиях квантовому выходу порядка  $3 \cdot 10^{-2}$  молек./фотон. Этот результат демонстрирует реальность стимулирования лазерным ИК излучением молекулярных процессов в криосистемах.

#### Литература

- [1] В. В. Берцев, А. П. Бурцев. Опт. и спектр., 46, 199, 1979.
- [2] А. П. Бурцев, М. О. Буланин. Письма ЖТФ, 4, 633, 1978.
- [3] М. О. Буланин, А. П. Бурцев, Т. Д. Коломийцова, Д. Н. Щепкин. Письма ЖЭТФ, 29, 47, 1979.
- [4] М. О. Буланин, А. П. Бурцев. Опт. и спектр., 47, 663, 1979.
- [5] Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурецкий, Н. П. Фурзиков. Письма ЖЭТФ, 24, 287, 1976.
- [6] V. Davies, M. P. Poliakoff, K. P. Smith, J. J. Turner. Chem. Phys. Lett., 58, 28, 1978.
- [7] L. H. Jones, S. Ekberg, L. V. Asprey. J. Chem. Phys., 70, 1566, 1979.
- [8] M. Poliakoff, N. Breedon, V. Davies, A. McNeish, J. J. Turner. Chem. Phys. Lett., 56, 474, 1978.
- [9] M. Tsumi, H. Takeuchi, H. Nakanoo. Chem. Phys. Lett., 68, 44, 1979.
- [10] M. Dubs, H. N. Günthard. Chem. Phys. Lett., 64, 105, 1979.
- [11] J. Moy, C.-R. Mao, R. J. Gordon. J. Chem. Phys., 72, 4216, 1980.
- [12] R. G. Gordon, M. C. Lin. J. Chem. Phys., 64, 1058, 1976.
- [13] E. Bar-Ziv, J. Moy, R. G. Gordon. J. Chem. Phys., 68, 1013, 1978.
- [14] K. K. Hui, T. A. Cool. J. Chem. Phys., 68, 1022, 1978.
- [15] Г. С. Денисов, А. И. Кульбида, В. М. Шрайбер. Ж. прикл. спектр., 26, 497, 1977.

Поступило в Редакцию 23 июня 1980 г.

УДК 539.186

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ МОНОГАЛОГЕНИДОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ В ИМПУЛЬСНОМ РАЗРЯДЕ ЧЕРЕЗ ДИЭЛЕКТРИК

В. С. Шевера, А. К. Шуаибов, А. Н. Малинин  
и С. Ю. Герц

За последние годы электроразрядные эксимерные лазеры получили значительное развитие. Особенно перспективным для их возбуждения оказалось применение комбинированного поперечного разряда, включающего для предварительной ионизации разряд через диэлектрик [1]. До настоящего времени, однако, отсутствуют систематические физические исследования образования эксимерных молекул в импульсном разряде через диэлектрик, что, естественно, затрудняет понимание сложной кинетики физико-химических процессов и механизма лазерной генерации.

В настоящей работе проведены исследования эффективности образования моногалогенидов инертных газов  $RX^*$  (где  $R=Xe, Kr, Ar, X=F, Cl, Br$ ) в импульсном электрическом разряде через стекло.

Исследование эффективности образования  $RX^*$  проводилось в разрядной кювете с активным объемом  $150 \times 10 \times 6$  мм<sup>3</sup>. Анод размещался за барьерным стеклом толщиной 6 мм вне кюветы. Расстояние между катодом и барьерным стеклом равнялось 6 мм (газоразрядный промежуток).

Разряд возбуждался тиратронным импульсным генератором с параметрами: амплитудное напряжение 30÷40 кВ, амплитуда тока 20 А, длительность импульса 50 нс, частота 10÷100 Гц. Образование  $RX^*$  изучалось спектроскопическим методом.

При возбуждении смесей инертных газов и галогеноагентов в импульсном разряде через стекло наблюдались все характерные эксимерные полосы излучения  $RX^*$ : 354 нм  $XeF^*$ , 308 нм  $XeCl^*$ , 282 нм  $XeBr^*$ , 249 нм  $KrF^*$ , 222 нм  $KrCl^*$ .