

# Селективная ИК многофотонная диссоциация $\text{CF}_3\text{I}$ в неравновесных условиях скачка уплотнения

Г.Н.Макаров\*, С.А.Мочалов\*, А.Н.Петин\*\*

*Исследована изотопически-селективная ИК многофотонная диссоциация  $\text{CF}_3\text{I}$  в неравновесных условиях скачка уплотнения, формирующегося при взаимодействии импульсного газодинамически охлажденного молекулярного потока с твердой поверхностью. В экспериментах измерялся выход продукта  $\text{C}_2\text{F}_6$  и коэффициент обогащения его изотопом  $^{13}\text{C}$ . Получены времяпролетные спектры  $\text{CF}_3\text{I}$  в потоке, взаимодействующем с поверхностью, а также в невозмущенном потоке. Изучены спектральные зависимости выхода продукта  $\text{C}_2\text{F}_6$  в невозмущенном потоке и в скачке уплотнения, а также селективность процесса. Показано, что за счет формирования скачка уплотнения можно существенно увеличить эффективность изотопически-селективной диссоциации молекул. Обсуждаются причины наблюдаемых результатов.*

**Ключевые слова:** изотопически-селективная ИК диссоциация молекул, газодинамически охлажденный молекулярный поток, взаимодействие потока с поверхностью.

## 1. Введение

Известно, что за счет охлаждения молекул в газодинамических струях и потоках [1] можно существенно увеличить селективность ИК многофотонного возбуждения и диссоциации [2–4]. Однако в струях и потоках низка эффективность фотохимических процессов. Из-за малой концентрации молекул и низкой температуры газа малы скорости химических реакций, в том числе приводящих к образованию целевых продуктов. В ряде случаев при малой концентрации молекул в потоке значительная часть радикалов теряется на стенках, не образуя продуктов (например, при диссоциации  $\text{CF}_3\text{I}$  [5–7]).

Более благоприятная ситуация может реализоваться в условиях, когда поток взаимодействует с твердой поверхностью. При взаимодействии потока с поверхностью перед ней формируется скачок уплотнения (ударная волна) [8–10], неравновесные условия в котором могут быть обратны неравновесным условиям в падающем (невозмущенном) потоке ( $T_{1\text{tr}} \leq T_{1\text{rot}} \leq T_{1\text{vib}}$  в падающем потоке и  $T_{2\text{tr}} \geq T_{2\text{rot}} \geq T_{2\text{vib}}$  в скачке уплотнения;  $T_{\text{tr}}$ ,  $T_{\text{rot}}$  и  $T_{\text{vib}}$  – поступательная, вращательная и колебательная температуры молекул соответственно). Формирование скачка уплотнения перед поверхностью приводит к значительному увеличению выхода диссоциации молекул, возбуждаемых в падающем потоке. В самом же скачке уплотнения реализуются новые неравновесные условия, представляющие интерес для исследования селективных фотохимических процессов.

Недавно в [11] было показано, что в случае возбуждения молекул в потоке, падающем на поверхность, за счет

формирования скачка уплотнения значительно (в несколько раз) увеличивается выход продуктов (по сравнению со случаем возбуждения молекул в невозмущенном потоке) при практически неизменной селективности процесса. В [12,13] впервые исследовалась селективная диссоциация  $\text{SF}_6$  в скачке уплотнения. Обнаружено большое (более чем на порядок) увеличение выхода продукта  $\text{SF}_4$  по сравнению со случаем возбуждения молекул в невозмущенном потоке при незначительном (на 25–30%) уменьшении селективности процесса.

Молекула  $\text{CF}_3\text{I}$  является, наряду с  $\text{SF}_6$ , наиболее изученной молекулой с точки зрения ИК многофотонного возбуждения и диссоциации. Изотопически-селективная диссоциация  $\text{CF}_3\text{I}$  исследовалась также в импульсном газодинамически охлажденном молекулярном потоке [5–7, 14]. В связи с этим представляет интерес исследование селективной диссоциации  $\text{CF}_3\text{I}$  в неравновесных условиях импульсного потока, взаимодействующего с твердой поверхностью, чему и посвящена данная работа.

## 2. Неравновесные условия в скачке уплотнения

В газодинамически охлажденных молекулярных струях и потоках для «эффективных температур» обычно реализуется условие [1]

$$T_{1\text{tr}} \leq T_{1\text{rot}} \leq T_{1\text{vib}}. \quad (1)$$

В скачке уплотнения [8–10], который формируется при взаимодействии импульсного потока с поверхностью, из-за различия в скоростях поступательной, вращательной и колебательной релаксации [15] могут реализоваться «обратные» соотношению (1) неравновесные условия, а именно:

$$T_{2\text{tr}} \geq T_{2\text{rot}} \geq T_{2\text{vib}}. \quad (2)$$

\*Институт спектроскопии РАН, Россия 142190 Троицк Моск. обл.; эл. почта: g.makarov@isan.troitsk.ru

\*\*ГНЦ РФ – Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований, Россия, 142190 Троицк Моск. обл.

При этом вследствие большого времени колебательно-поступательной релаксации (например, для  $\text{CF}_3\text{I}$   $\rho_{\text{VT}} \approx 350 \pm 100$  мкс·мм рт. ст. [16]) колебательная температура молекул в скачке уплотнения в случае использования импульсного потока разреженного газа может практически не отличаться от колебательной температуры в падающем потоке ( $T_{2\text{vib}} \approx T_{1\text{vib}}$ ), в то время как  $T_{2\text{tr}} > T_{1\text{tr}}$  и  $T_{2\text{rot}} > T_{1\text{rot}}$ . Таким образом, в скачке уплотнения создаются новые неравновесные условия, которые характеризуются тем, что колебательная температура молекул существенно меньше поступательной и вращательной. Именно в таких условиях исследовалась селективная диссоциация  $\text{CF}_3\text{I}$  в настоящей работе.

### 3. Экспериментальная установка и метод исследований

Экспериментальная установка и метод исследований подробно описаны в [5–7, 12]. Здесь мы упомянем кратко лишь основные моменты. Для получения молекулярного потока использовалось импульсное сопло типа «токовая петля» [17]. Диаметр отверстия сопла был равен 0.75 мм, длительность импульса открывания сопла составляла  $\sim 100$  мкс (по полувывоте). Давление газа над соплом могло изменяться в диапазоне 0.1–3.5 атм. Число молекул  $N_f$ , истекающих из сопла за один импульс, зависело от давления газа над соплом и в данных экспериментах изменялось от  $\sim 5 \cdot 10^{15}$  до  $1.2 \cdot 10^{17}$  мол./имп. Сопло могло работать как в режиме одиночных импульсов, так и с частотой повторения до 1 Гц.

Вакуумная камера (объем  $V_{\text{ch}} \approx 20$  л), в которой формировался молекулярный поток, откачивалась до давления  $(1-2) \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст. диффузионным насосом (скорость откачки 500 л/с). Молекулярный поток формировался с помощью двух тонких металлических полосок, которые были прикреплены к выходному конусу сопла таким образом, что образовывали двугранный угол с ребром, параллельным оси  $u$ . В плоскости  $xz$  они имели переменный радиус кривизны. Средняя скорость  $v_x$  молекулярного потока  $\text{CF}_3\text{I}$  в зоне возбуждения (на расстоянии  $x \geq 50$  мм от сопла) была равна  $400 \pm 20$  м/с.

На расстоянии  $\sim 50-150$  мм от сопла перпендикулярно направлению потока располагалась твердая поверхность (использовались пластинки из кристаллов  $\text{KBr}$ ,  $\text{CaF}_2$ ). В результате взаимодействия сверхзвукового молекулярного потока с поверхностью перед ней формировался скачок уплотнения (ударная волна) [8–10] с существенно неоднородными, нестационарными и неравновесными условиями. Характерный размер фронта скачка уплотнения, который по порядку величины был равен средней длине свободного пробега молекул [8, 9], в условиях эксперимента составлял 0.2–5 мм.

Возбуждение молекул производилось перестраиваемым по частоте излучением ТЕА  $\text{CO}_2$ -лазера. Энергия в импульсе достигала 3 Дж. Молекулы возбуждались вблизи поверхности, на расстоянии от нее  $\Delta x = 1.5-8$  мм. Излучение лазера фокусировалось в эту область цилиндрической линзой с фокусным расстоянием 25 см. Ось линзы была параллельна поверхности, поперечное сечение лазерного пучка в фокусе линзы составляло  $\sim 0.24 \times 12.5$  мм.

В экспериментах измерялись выход продукта  $\text{C}_2\text{F}_6$  и коэффициент обогащения его изотопом  $^{13}\text{C}$ . Процедура сбора, ИК и масс-анализа продуктов и оставшегося по-

сле облучения газа при диссоциации молекул в газодинамическом потоке подробно описана в [5–7]. Изотопный состав  $\text{C}_2\text{F}_6$  определялся по ионному осколку  $\text{C}_2\text{F}_5^+$ , а коэффициент обогащения – как

$$K_{13}^{\text{prod}} = \frac{2I_{121} + I_{120}}{(I_{120} + 2I_{119})\zeta}, \quad (3)$$

где  $I_{119}$ ,  $I_{120}$  и  $I_{121}$  – интенсивности масс-пиков иона  $\text{C}_2\text{F}_5^+$ ;  $\zeta \approx 0.011$  – отношение процентных содержаний изотопов углерода  $^{13}\text{C}$  и  $^{12}\text{C}$  в исходном газе  $\text{CF}_3\text{I}$ .

## 4. Результаты и обсуждение

### 4.1. Измерение параметров потока

Основными параметрами, влияющими на формирование скачка уплотнения перед поверхностью, являются скорость молекулярного потока  $v_x$ , его протяженность  $\Delta x_f$ , а также плотность (концентрация  $N_1$ ) молекул в потоке. Средняя скорость потока и его протяженность измерялись времяпролетным методом [18, 19] с помощью пироприемника, а также определялись из зависимости выхода  $\text{C}_2\text{F}_6$  от времени задержки  $\tau_d$  между импульсом открывания сопла и возбуждающим лазерным импульсом в случае возбуждения  $\text{CF}_3\text{I}$  в невозмущенном потоке.

Концентрация молекул в потоке  $N_1$  была оценена на основе измеренного полного числа частиц  $N_f$ , истекающих из сопла за один импульс, и расчетного объема потока  $V_f$  ( $N_1 \approx N_f/V_f$ ). Метод определения числа молекул  $N_f$  подробно описан в [5, 7]. Объем потока  $V_f = S\Delta x_f$  был оценен из его геометрии ( $S$  – сечение потока). Площадь сечения потока на расстоянии  $\sim 50$  мм от сопла составляла  $\sim 7.2$  см<sup>2</sup>, а протяженность была равна  $\sim 4$  см. Следовательно,  $V_f \approx 30$  см<sup>3</sup>. Ниже приведены параметры молекулярного потока  $\text{CF}_3\text{I}$  на расстоянии  $x \approx 50$  мм от сопла:

Длительность импульса $\Delta t_f$ .....	$\sim 100$ мкс
Протяженность потока $\Delta x_f$ .....	$\sim 4$ см
Скорость $v_x$ .....	$400 \pm 20$ м/с
Число молекул $N_f$ .....	$5 \cdot 10^{15} - 8 \cdot 10^{16}$
Объем $V_f$ .....	$\sim 30$ см <sup>3</sup>
Концентрация молекул $N_1$ .....	$1.7 \cdot 10^{14} - 2.7 \cdot 10^{15}$ см <sup>-3</sup>

### 4.2. Диссоциация $\text{CF}_3\text{I}$ в потоке, взаимодействующем с поверхностью

На рис. 1 приведены зависимости выхода  $\text{C}_2\text{F}_6$  от времени задержки  $\tau_d$  между импульсом открывания сопла и импульсом излучения лазера в случае возбуждения  $\text{CF}_3\text{I}$  в невозмущенном потоке (кривая 1) и в потоке, взаимодействующем с поверхностью (кривая 2). Молекулы возбуждались на частоте  $1073.3$  см<sup>-1</sup> (линии  $9R(12)$  лазера), резонансной с колебанием  $\nu_1$  молекулы [20]. Давление газа над соплом было равно 1.5 атм. Расстояние от сопла до поверхности составляло 51 мм,  $\Delta x = 2.5$  мм.

Видно, что в случае возбуждения  $\text{CF}_3\text{I}$  в потоке, взаимодействующем с поверхностью, выход  $\text{C}_2\text{F}_6$  больше, чем в случае возбуждения молекул в невозмущенном потоке, при всех временах задержки  $\tau_d$ . При малых временах задержки ( $\tau_d \leq 300$  мкс), когда скачок уплотнения еще не достигает зоны возбуждения, увеличение выхода  $\text{C}_2\text{F}_6$  связано с увеличением выхода диссоциации  $\text{CF}_3\text{I}$  за

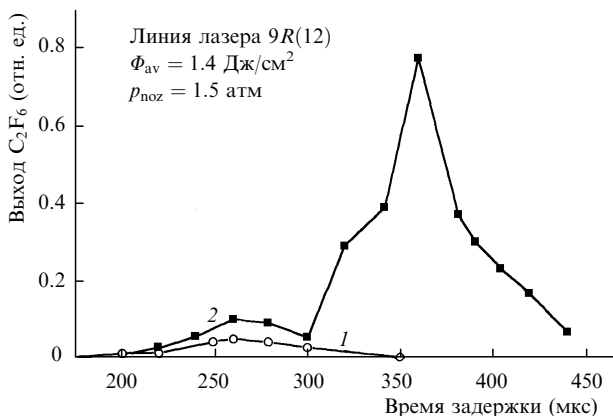


Рис.1. Зависимости выхода C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> от времени задержки  $\tau_d$  между импульсом сопла и импульсом излучения лазера в случае возбуждения CF<sub>3</sub>I в невозмущенном потоке (1) и в потоке, взаимодействующем с поверхностью (2).

счет столкновений возбужденных молекул между собой в скачке уплотнения [11, 13].

При ИК многофотонном возбуждении формируется ансамбль высоковозбужденных молекул с довольно широким распределением по колебательным состояниям [2–4]. В результате часть молекул диссоциирует радиационно, а часть – за счет столкновений возбужденных молекул между собой. В невозмущенном потоке имеет место только радиационная диссоциация, а столкновительная диссоциация высоковозбужденных молекул, вклад которой в суммарный выход обычно весьма велик (см., напр., [2]), отсутствует из-за дефицита столкновений.

В скачке уплотнения, куда попадают возбужденные в падающем потоке молекулы, плотность частиц, а также температура газа существенно выше, чем в невозмущенном потоке. По этой причине в скачке уплотнения реализуются условия для столкновений высоковозбужденных молекул между собой, в результате чего увеличивается выход диссоциации. В случае же возбуждения молекул в самом скачке уплотнения (при  $\tau_d \approx 325 - 400$  мкс) выход C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> существенно больше, чем в случае их возбуждения в невозмущенном потоке. Так, в максимуме зависимости, описываемой кривой 2 на рис.1 (при  $\tau_d = 360$  мкс), выход C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> примерно в 15 раз больше, чем в невозмущенном потоке.

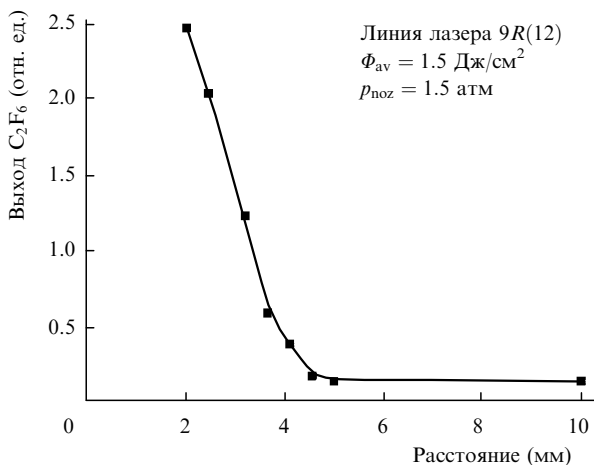


Рис.2. Зависимость выхода C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> от расстояния  $\Delta x$  в случае возбуждения CF<sub>3</sub>I в скачке уплотнения.

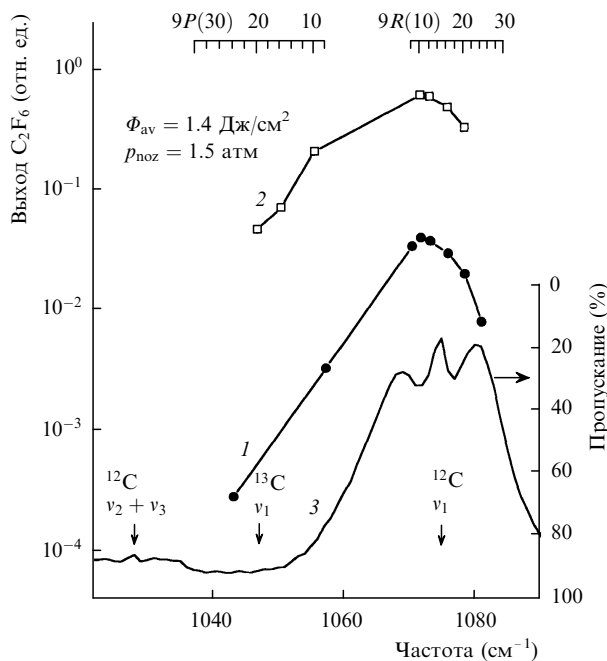


Рис.3. Зависимости выхода C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> от частоты лазерного излучения в случае возбуждения CF<sub>3</sub>I в невозмущенном потоке (1) и в скачке уплотнения (2) при расстоянии от сопла до поверхности 51 мм,  $\Delta x = 2.5$  мм, а также спектр линейного поглощения CF<sub>3</sub>I (3) линии генерации CO<sub>2</sub>-лазера.

При уменьшении (увеличении) расстояния  $\Delta x$  от зоны возбуждения до поверхности выход C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> в скачке уплотнения увеличивался (уменьшался), а время задержки  $\tau_d$ , при котором наблюдался максимальный выход C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, уменьшалось (увеличивалось). На рис.2 приведена зависимость выхода C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> от расстояния  $\Delta x$ . Она характеризует ширину и крутизну фронта скачка уплотнения. Видно, что ширина фронта при давлении CF<sub>3</sub>I над соплом 1.5 атм и расстоянии от сопла до поверхности 51 мм составлял  $\sim 3.5 - 4$  мм.

На рис.3 показаны спектральные зависимости выхода C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> в случае возбуждения CF<sub>3</sub>I в невозмущенном потоке (кривая 1) и в скачке уплотнения (кривая 2). Видно, что при возбуждении CF<sub>3</sub>I в скачке уплотнения выход C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> на всех исследуемых частотах значительно больше, чем при возбуждении молекул в невозмущенном потоке. Во втором случае выход C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> в максимуме (на линиях 9R(10) и 9R(12)) в 12–15 раз больше, а в низкочастотном крыле (например, на линии 9P(20)), которое совпадает с полосой поглощения <sup>13</sup>CF<sub>3</sub>I, – более чем в 200 раз больше. Столь значительное различие выходов C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> при возбуждении молекул на дальнем крыле спектра связано, главным образом, с сильной зависимостью выхода продукта от концентрации облучаемых молекул [5, 21] вследствие образования C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> за счет парных столкновений радикалов CF<sub>3</sub>. Другая причина столь сильного различия связана с довольно высокой вращательной температурой CF<sub>3</sub>I в скачке уплотнения по сравнению с таковой в невозмущенном потоке (см. оценки ниже).

Селективность процесса исследовалась путем измерения коэффициента обогащения в C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> изотопом <sup>13</sup>C при возбуждении CF<sub>3</sub>I в потоке, падающем на поверхность, в скачке уплотнения, а также в невозмущенном потоке. Молекулы возбуждались на частоте 1046.85 см<sup>-1</sup> (линия 9P(20) CO<sub>2</sub>-лазера), резонансной с колебанием  $\nu_1$  <sup>13</sup>CF<sub>3</sub>I [20]. Именно на линиях 9P(20)–9P(24) нами ранее наблю-

Табл.1. Выход продукта  $C_2F_6$  и коэффициент его обогащения изотопом  $^{13}C$  при диссоциации  $CF_3I$  в невозмущенном потоке и в потоке, взаимодействующем с поверхностью (давление  $CF_3I$  над соплом – 1.5 атм, плотность энергии – 1.5 Дж/см<sup>2</sup>).

Линия CO <sub>2</sub> -лазера	Выход $C_2F_6$ (отн. ед.)			Коэффициент обогащения в $C_2F_6$ $K_{13}^{prod}$		
	Невозмущенный поток	Падающий поток	Скачок уплотнения	Невозмущенный поток	Падающий поток	Скачок уплотнения
9R(12)	1 ± 0.2	2.5 ± 0.5	14 ± 3	–	–	–
9P(20)	–	–	–	21 ± 3	19 ± 3	15 ± 3

дался [5] максимальный коэффициент обогащения в  $C_2F_6$ . Полученные результаты приведены в табл.1 совместно с данными по выходу продукта. При возбуждении молекул в невозмущенном потоке коэффициент обогащения  $K_{13}^{prod}$  при плотности энергии  $\sim 1.5$  Дж/см<sup>2</sup> составлял  $21 \pm 3$ , а при возбуждении в скачке уплотнения  $K_{13}^{prod} = 15 \pm 3$ .

#### 4.3. Обсуждение результатов. Оценка плотности и температуры $CF_3I$ в скачке уплотнения

Следует отметить, что сильно неоднородные, нестационарные и неравновесные условия в скачке уплотнения и множество процессов, происходящих в нем, обуславливают сложность интерпретации полученных результатов. В связи с этим мы обсудим их лишь качественно и сделаем грубые оценки плотности и эффективной температуры газа в скачке уплотнения.

Увеличение выхода продуктов при возбуждении молекул в скачке уплотнения может происходить в результате увеличения плотности газа, скорости химических реакций, а также выхода диссоциации молекул. Последнее обусловлено более эффективным их возбуждением в скачке уплотнения и столкновительной диссоциацией молекул, возбужденных ИК импульсом ниже границы диссоциации, которые в невозмущенном потоке не диссоциируют из-за дефицита столкновений. Сравнительно высокая селективность в скачке уплотнения является следствием того, что колебательная температура молекул в нем остается довольно низкой.

Предельное увеличение плотности в прямом скачке уплотнения для газа с постоянной теплоемкостью определяется соотношением [8–10]  $\rho_2/\rho_1 = (\gamma + 1)/(\gamma - 1)$ , где  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – плотность газа в падающем потоке и в скачке уплотнения соответственно;  $\gamma = c_p/c_v$  – отношение удельных теплоемкостей. Для  $CF_3I$  при  $T \approx 300$  К  $\gamma \approx 1.13$  [22, 23], и из этого соотношения следует  $\rho_2/\rho_1 \approx 17$ . Однако в нашем случае не все степени свободы молекулы «участвуют» в теплоемкости, и поэтому отношение  $\rho_2/\rho_1$ , вероятно, значительно меньше указанного значения.

Оценим плотность и среднюю концентрацию молекул в скачке уплотнения на основе полученных в разд.4.1 параметров молекулярного потока. При грубой оценке отношение  $\rho_2/\rho_1$  можно принять равным отношению протяженности потока ( $\sim 4$  см в зоне возбуждения, на расстоянии 51 мм от сопла) к ширине фронта ударной волны ( $\sim 3.5$  мм, см. рис.2), поэтому  $\rho_2/\rho_1 \approx 11$ . При давлении  $CF_3I$  над соплом 1.5 атм полное число молекул в потоке  $N_f \approx 5.2 \cdot 10^{16}$ , их концентрация  $N_1 \approx 1.7 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Следовательно, средняя концентрация молекул в скачке уплотнения  $N_2 \approx 1.9 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Отметим, что при расстоянии  $\Delta x = 2.5$  мм от поверхности, при котором было выполнено большинство экспериментов, предельная плотность еще не достигалась (при меньших  $\Delta x$  выход  $C_2F_6$  был больше, см. рис.2). Это означает, что увеличение

выхода  $C_2F_6$  в скачке уплотнения, вероятно, связано не только с увеличением плотности газа, но и с другими рассмотренными выше факторами.

Разогрев газа в скачке уплотнения за счет торможения можно оценить [10] как  $\Delta T = v_0^2/2c_p$ , где  $v_0$  – скорость потока;  $c_p$  – теплоемкость газа. Подставив соответствующие значения для  $CF_3I$  ( $v_0 \approx 400$  м/с,  $c_p \approx 335$  Дж/(кг·К) [22, 23]), получим  $\Delta T \approx 240$  К. Однако поскольку теплоемкость  $CF_3I$  в газодинамически охлажденном потоке меньше указанной величины для  $T \approx 300$  К, разогрев газа, вероятно, больше полученного значения. Так, из закона сохранения энергии для молекул  $CF_3I$  в падающем потоке и в скачке уплотнения (в предположении, что колебательные степени свободы не успевают разогреться) следует, что разогрев поступательных и вращательных степеней свободы  $\Delta T \approx 580$  К. Таким образом, если в падающем потоке поступательная и вращательная температуры молекул  $T_{tr} \approx T_{rot} \approx 40$  К, то в скачке уплотнения  $T_{2tr} \approx T_{2rot} \approx 620$  К. Колебательная же температура молекул  $T_{1vib}$  в скачке уплотнения, как было отмечено в разд.2, может практически не отличаться от таковой в падающем потоке, где она, по-видимому, не превышала 150 К.

Следовательно, если при формировании селективности колебательная температура молекул является доминирующим фактором, то селективность диссоциации в скачке уплотнения не должна сильно отличаться от селективности диссоциации в падающем потоке, что и наблюдалось нами в данных экспериментах. Отметим также, что уменьшение селективности в скачке уплотнения из-за увеличения температуры газа в ряде случаев может компенсироваться ее ростом, связанным с увеличением концентрации облучаемых молекул [21].

## 5. Заключение

Таким образом, эффективность селективной ИК многофотонной диссоциации  $CF_3I$  в импульсном газодинамическом потоке может быть существенно повышена за счет формирования скачка уплотнения при взаимодействии потока с твердой поверхностью.

Описанный метод формирования скачка уплотнения открывает возможность изучения селективных фотохимических процессов в неравновесных условиях, обратных неравновесным условиям в газодинамически охлажденных струях и потоках, а именно при  $T_{tr} \geq T_{rot} \geq T_{vib}$ .

Предложенный метод увеличения эффективности ИК многофотонной диссоциации представляется полезным при селективной диссоциации больших многоатомных молекул (например,  $(CF_3)_3CX$ , где X – галоген или водород), которые имеют довольно большие времена жизни (более 100–200 пс) по отношению к мономолекулярному распаду даже при энергиях колебательного возбуждения, значительно превышающих энергию диссоциации [24, 25]. При больших временах жизни по отношению к

распаду перевозбужденные молекулы успевают долететь до стенок камеры и релаксировать на них, не образуя продуктов. За счет формирования скачка уплотнения можно реализовать столкновительную диссоциацию молекул и тем самым увеличить выход продуктов.

В заключение отметим, что ограничения применения описанного метода связаны с тем, что в ряде многоатомных молекул колебательно-поступательная VT-релаксация происходит довольно быстро. В результате в скачке уплотнения будет иметь место быстрый разогрев также и колебательных степеней свободы молекулы. Это приведет к уменьшению селективности диссоциации, если молекулы возбуждаются в самом скачке уплотнения. Однако в случае возбуждения молекул в потоке, падающем на поверхность, эффективность процесса все же может быть увеличена (по сравнению со случаем возбуждения молекул в невозмущенном потоке) за счет столкновительной диссоциации высоковозбужденных молекул в формирующемся перед поверхностью скачке уплотнения.

Авторы выражают благодарность В.Н.Лохману за помощь при подготовке рукописи. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 00-03-33003-а).

1. Anderson J.B. In: *Gasdynamics, molecular beams and low density gasdynamics* (P.P.Wegener, ed.) (N.Y., Marcel Dekker, 1974, v.4, p.1–91).
2. Bagratashvili V.N., Letokhov V.S., Makarov A.A., Ryabov E.A. *Multiple photon infrared laser photophysics and photochemistry* (Harwood, N.Y., Academic, 1985).
3. *Multiple-photon excitation and dissociation of polyatomic molecules* (C.D.Cantrell, ed.) (Springer, Berlin, 1986).
4. Lyman J.L. In: *Laser spectroscopy and its applications* (Marcel Dekker, N.Y., 1987).
5. Макаров Г.Н., Лохман В.Н., Малиновский Д.Е., Огурок Д.Д. *Квантовая электроника*, **25**, 545 (1998).
6. Макаров Г.Н., Малиновский Д.Е., Огурок Д.Д. *ЖТФ* **69**, 35 (1999).
7. Макаров Г.Н., Лохман В.Н., Малиновский Д.Е., Огурок Д.Д. *Хим. физ.*, **18**, 71 (1999).
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Гидродинамика* (М., Наука, 1986).
9. Зельдович Я.Б. Райзер Ю.П. *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений* (М., Наука, 1966).
10. Абрамович Г.Н. *Прикладная газовая динамика* (М., Наука, 1991, ч. 1).
11. Макаров Г.Н., Петин А.Н. *Квантовая электроника*, **30**, 738 (2000).
12. Макаров Г.Н., Петин А.Н. *Письма в ЖЭТФ*, **71**, 583 (2000).
13. Makarov G.N., Petin A.N. *Chem.Phys.Letts*, **323**, 345 (2000).
14. Makarov G.N., Malinovsky D.E., Ogurok D.D. *Laser Chem.*, **17**, 205 (1998).
15. Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И. *Релаксационные процессы в ударных волнах* (М., Наука, 1965).
16. Weulersse J.M. Genier R. *Appl.Phys.*, **24**, 363 (1981).
17. Gentry W.R. Giese C.F. *Rev.Sci.Instr.*, **49**, 595 (1978).
18. Апатин В.М., Дороzhkin Л.М., Макаров Г.Н., Плешков Г.М. *Appl.Phys.B*, **29**, 273 (1982).
19. Апатин В.М., Макаров Г.Н. *ЖЭТФ*, **84**, 15 (1983).
20. Fuss W. *Spectrochimica Acta A*, **38**, 829 (1982).
21. Макаров Г.Н. *Письма в ЖТФ*, **24**, 35 (1998).
22. *CRC handbook of chemistry and physics* (R.LideDavid, ed.) (Boca Raton, CRC Press, 1993–1994).
23. *Таблицы физических величин. Справочник* (под ред. И.К.Кикоина) (М., Атомиздат, 1976).
24. Апатин В.М., Макаров Г.Н. *Письма в ЖЭТФ*, **38**, 120 (1983).
25. Баграташвили В.Н., Ионов С.И., Летохов В.С., Лохман В.Н., Макаров Г.Н., Стучебрюхов А.А. *ЖЭТФ*, **93**, 1188 (1987).