

Особенностью лазерной фотохимии видимого и УФ-диапазонов является малая роль тепловых эффектов. Но в этих диапазонах большинство молекул имеет практически сплошные спектры поглощения (см. *Молекулярные спектры*), что затрудняет осуществление селективных процессов. Для атомных систем ситуация более благоприятна и селективные лазерные фотохимич. реакции возможны (пример — получение заданных соединений редкоземельных металлов, управление их валентностью).

В ИК-области, где расположены колебат. спектры молекул, спектральные линии узки и селективность воздействия возможна. Но в силу малости  $\hbar\omega \sim kT$  колебат. релаксация облегчена. В газе, где она носит столкновительный характер, для исключения её влияния необходимо уменьшение давления  $p$  газа и длительности  $t$  лазерного воздействия. Как правило, произведение этих величин не должно превышать  $10^{-9}$  с·Тор ( $p \sim 10^{-9}$  с·Тор). При реальных длительностях лазерных импульсов ( $10^{-7}$ – $10^{-6}$  с) это приводит к недопустимо низким давлениям. Поэтому, а также в силу того, что энергия активации хим. реакции во много раз превышает  $\hbar\omega$ , ИК-лазерная фотохимия пока не реализована даже в газе. Перспективна комбинация ИК- и УФ-лазерных воздействий. Вместе с тем небольшие многоатомные молекулы, такие, как  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $\text{CF}_3\text{Br}$  и т. п., при достаточной высокой интенсивности излучения ( $10^5$ – $10^6$  Вт/см<sup>2</sup>) способны к многофотонному поглощению резонансных ИК-квантов вплоть до энергии диссоциации. При этом становится возможной селективная ИК-фотодиссоциация молекул, приводящая к лазерному разделению изотопов (см. *Изотопов разделение*), очистке газов от малых примесей и т. п.

**Синтез неустойчивых соединений.** Столкновительный обмен колебат. энергией между молекулами одного сорта происходит быстрее, чем между молекулами разных видов, в свою очередь обмен колебат. энергией между всеми молекулами идёт быстрее, чем обмен между колебательными и поступательными степенями свободы молекул. Это наряду со способностью молекул к многофотонному поглощению ИК-излучения позволяет найти режимы воздействия (плотность энергии облучения  $0,01$ – $1,0$  Дж/см<sup>2</sup>,  $t \sim 10^{-6}$ – $10^{-7}$  с,  $p \sim 0,1$ – $1$  Тор), при к-рых происходит изотопически селективная диссоциация и осуществляется управление синтезом радикалов. Отрыв колебат. темп-ры от поступательной, реализуемый в таких режимах, позволяет осуществлять синтез термически менее устойчивых соединений при ИК-фотолизе соединений, более устойчивых, напр. синтез  $\text{CF}_3\text{I}$  при фотолизе  $\text{CF}_3\text{Br}$  в атмосфере  $\text{I}_2$ .

**Лазерная термохимия.** В тех случаях, когда релаксационные процессы исключить не удаётся (длительное воздействие излучения, относительно большое давление газа, твёрдые тела), лазерное воздействие носит тепловой характер. Но резонансное поглощение излучения исходными или конечными продуктами хим. реакций влияет на ход хим. процессов и тогда, когда реагирующие атомы и молекулы находятся в состоянии локального теплового равновесия. Это происходит в силу обратной связи между химическими и тепловыми степенями свободы системы. Изменение в ходе реакции концентрации молекул, поглощающих лазерное излучение, приводит к изменению скорости ввода лазерной энергии, что меняет темп-ру реагентов, а значит, и скорость хим. реакций. Изменение интенсивности, длины волны или др. параметров лазерного излучения изменяет тип обратной связи, управляет динамикой процесса и составом продуктов реакции. Пример — связывание атм. азота в реакции с парами воды (синтез аммиака и азотной кислоты) при резонансном лазерном воздействии на насыщенные водяные пары в квазинепрерывном режиме. Увеличение выхода  $\text{NH}_3$  достигается при

этим с помощью 100%-ной модуляции мощности поглощённого лазерного излучения в силу сложности динамики резонансного лазерного нагрева молекулярных газов.

В гетерогенных условиях, т. е. на границе раздела твёрдое тело — жидкость, твёрдое тело — газ и т. п., лазерная термохимия позволяет осуществлять обычно не идущие реакции осаждения металлов из растворов сложных солей, обрабатывать термодинамически возможную последовательность протекания электродных процессов в растворах электродитов по отношению к электрохимич. ряду напряжений, создавать по выбору омические или выпрямляющие контакты металл — полупроводник (см. *Контактные явления в полупроводниках*), синтезировать совершенные полимерные плёнки (полиимидизация) и т. д.

*Лит.:* Тальрозе В. Л., Барашев П. П., Химическое действие лазерного излучения, «Ж. Всесоюз. хим. общ-ства им. Д. И. Менделеева», 1973, т. 18, с. 15; Карлов Н. В., Прохоров А. М., Лазерное разделение изотопов, «УФН», 1976, т. 118, с. 583; Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С., Термохимическое действие лазерного излучения, «УФН», 1982, т. 138, с. 45; Летохов В. С., Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах, М., 1983; Молин Ю. Н., Папфилов В. П., Петров А. К., Инфракрасная фотохимия, Новосибир., 1985; Акулин В. М., Карлов Н. В., Интенсивные резонансные взаимодействия в квантовой электронике, М., 1987. Н. В. Карлов, Б. С. Лукьянчук.

### ЛАЗЕРНЫЕ СТАНДАРТЫ ЧАСТОТЫ — см. *Оптические стандарты частоты*.

**ЛАЗЕРНЫЕ СТЕКЛА** — один из видов т. н. активной среды твердотельных лазеров. Синтезированы десятки различающихся по хим. составу многокомпонентных стёкол — силикатные, фосфатные, германатные, фторфосфатные, фторбериллатные, боратные, теллуритные и др. (см. *Стекло*), на к-рых получен эффект генерации.

Л. с. характеризуются мн. параметрами, описывающими их физ.-хим., спектрально-люминесцентные, генерационные, прочностные и др. свойства. Генерация в Л. с. является излучат. переходы между энергетич. уровнями примесных активных ионов (см. *Твердотельный лазер*), гл. обр. ионов  $\text{Nd}^{3+}$  (основной генерац. переход  ${}^4F_{3/2}$ – ${}^4I_{11/2}$  с длиной волны излучения  $\lambda_r \approx 1,055$  мкм), а также ионов  $\text{Er}^{3+}$  (переход  ${}^4I_{13/2}$ – ${}^4I_{15/2}$ ,  $\lambda_r \approx 1,54$  мкм). Концентрация ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в Л. с. может составлять от  $\sim 10^{20}$  см<sup>-3</sup> до  $3 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup>, ионов  $\text{Er}^{3+}$   $\sim 5 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Специфич. характеристиками Л. с. являются: время жизни метастабильного уровня энергии  $\tau$ , сечение генерац. перехода  $\sigma$ , концентрация активных ионов  $N$ , квантовый выход люминесценции, коэф. нелинейности показателя преломления  $n_2$ , температурный коэф. показателя преломления  $dn/dT$ , поглощение на длине волны генерации, содержание гидроксильных групп в стекле (степень обезвоженности), изменение оптического пути в Л. с. с изменением темп-ры (термооптическая постоянная  $W$ ).

Широкое практич. применение нашли силикатные и фосфатные Л. с. Фосфатные Л. с. имеют более высокие спектрально-люминесцентные, генерационные и термооптич. характеристики, силикатные Л. с. более технологичны и дешёвы. Среди известных марок промышл. Л. с. отечественные силикатные стёкла с  $\text{Nd}^{3+}$  ГЛС1–ГЛС3, ГЛС5–ГЛС10, фосфатные стёкла с  $\text{Nd}^{3+}$  ГЛС21–ГЛС27, фосфатные стёкла с  $\text{Er}^{3+}$  КГСС–0135, зарубежные силикатные стёкла с  $\text{Nd}^{3+}$  ED-2, Q-246 (США), фосфатные стёкла с  $\text{Nd}^{3+}$  Q-88, 98, 100 (США), LHG-5, 7, 8, 10 (Япония), фосфатные стёкла с  $\text{Er}^{3+}$  QE-7 (США). В табл. приведены некие характеристики Л. с. с  $\text{Nd}^{3+}$ .

К недостаткам Л. с. по сравнению с распространёнными диэлектрич. лазерными кристаллами относятся: меньшие значения  $\sigma$ , низкая теплопроводность и худшие механические свойства. Два последних фактора препятствуют созданию лазеров на стекле для работы в непрерывном режиме и в импульсно-периодич. режиме при высокой ср. мощности накачки. Преимуществ-