

лекул ИК-излучением его интенсивность I по теоретич. оценкам должна быть очень высокой — не ниже $I \sim 10^{13} - 10^{15}$ Вт/см², поэтому она пока не наблюдалась. Для трёхатомной молекулы наблюдаются возбуждение и диссоциация с малой β . Так, напр., для молекулы SO₂ при интенсивности излучения $I \sim 10^{11}$ Вт/см² β составляет $\sim 10^{-3}$. И. м. д. молекул с числом атомов $N=4 \div 6$ зависит как от интенсивности I , так и от плотности энергии Φ лазерного импульса. Полная диссоциация ($\beta=1$) происходит при $\Phi \sim 10 \div 50$ Дж/см² и $I \sim 10^8 - 10^9$ Вт/см².

Для молекулы с $N \geq 6$ И. м. д. имеет близкий к пороговому характер по плотности энергии лазерного излучения, типичные значения порога составляют $\Phi \sim 10^{-1} - 10^{-2}$ Дж/см². В случае импульсного излучения с длительностью импульсов $10^{-9} - 10^{-6}$ с в диапазоне $I \sim 10^7 - 10^9$ Вт/см² интенсивность слабо влияет на порог И. м. д. Наблюдалась И. м. д. молекулярных ионов с $N \geq 6$ непрерывным излучением ИК-лазера с интенсивностью излучения $I \sim 10 \div 50$ Вт/см² с таким же по порядку величины порогом по плотности энергии излучения.

Важным свойством И. м. д. является её изотопич. селективность, т. е. высокая чувствительность β к частоте ИК-излучения, позволяющая выделять молекулы, содержащие разл. изотопы определ. хим. элемента (отношение β для молекул разл. изотопного состава составляет $10^4 - 10^5$). Эффект изотопич. селективности И. м. д. лёг в основу лазерного разделения изотопов и селективной очистки газов от молекулярных примесей. С помощью И. м. д. можно также получать высокие плотности свободных радикалов в газовой фазе, инициировать газофазные реакции, управлять положением точки равновесия этих реакций, т. е. И. м. д. является одним из перспективных методов *лазерной химии*.

Лит.: Летохов В. С., Нелинейные селективные фотопроецессы в атомах и молекулах, М., 1983; Молин Ю. Н., Панфилов В. Н., Петров А. К., Инфракрасная фотохимия, Новосиб., 1985; Multiple-photon excitation and dissociation of polyatomic molecules, ed. by C. D. Cantrell, V., 1986. Г. А. Поляков.

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (ИК-спектроскопия) — раздел оптич. спектроскопии, включающий исследование, получение и применение спектров испускания, поглощения и отражения в ИК-области спектра (см. *Инфракрасное излучение*). ИК-спектры получают и исследуют в принципе теми же методами, что и соответствующие спектры в видимой и УФ-областях, но с помощью спец. спектральных приборов, предназначенных для использования в ИК-области, снабжённых обычно зеркальной фокусирующей оптикой (см. *Спектральные приборы*) и приёмниками, чувствительными к ИК-излучению (см. *Приёмники оптического излучения*). И. с. занимается гл. обр. изучением молекулярных спектров, т. к. в ИК-области расположено большинство колебат. и вращат. спектров молекул. Кроме того, в И. с. исследуются спектры излучения атомов и ионов, возникающего при переходах между близкими уровнями энергии (напр., зеемановскими подуровнями; см. *Зеемана эффект*), спектры отражения и поглощения кристаллов и др. твёрдых тел, спектры испускания ряда молекул, полупроводниковых и молекулярных лазеров и т. д.

ИК-спектры молекул возникают при переходах между колебат. и вращат. уровнями энергии. Получение и исследование молекулярных спектров испускания в ИК-области в общем случае связано с нек-рыми трудностями, т. к. при возбуждении молекул, напр. с помощью электрич. разряда или при нагревании, возможна диссоциация молекул или изменение их структуры. Лишь для достаточной химически и термически стойких молекул (обычно состоящих из небольшого числа атомов) и стабильных хим. радикалов (напр., CO, CO₂, H₂O, HCl, HF, CN, NO и т. д.) возможно возбуждение спектров излучения (такие молекулы и радикалы используют в качестве активных сред в молекулярных ИК-лазерах).

ИК-спектры селективного отражения применяются гл. обр. при исследовании спектров монокристаллов, неорганич. твёрдых веществ, минералов и т. п.

Наиб. широко в И. с. применяются абсорбц. методы исследования молекулярных спектров, т. к. для получения ИК-спектра поглощения требуется лишь небольшое кол-во вещества, вещество можно исследовать в разл. агрегатных состояниях, при различных темп-рах и давлениях, растворы, твёрдые тела в разл. состояниях. Абсорбц. И. с. позволяет получать спектры поглощения окрашенных и непрозрачных в видимой области веществ, ярко люминесцирующих веществ и пр. С помощью перестраиваемых по частоте ИК-лазеров регистрируют спектры поглощения со значительно более высоким, чем в традиц. классич. методах, разрешением.

ИК-спектры поглощения образуются в результате селективного поглощения излучения при распространении в веществе ИК-излучения, когда его частота совпадает с нек-рыми собств. частотами колебаний атомов в молекулах (в случае твёрдого тела — с частотами колебаний кристаллич. решётки), а также с частотами вращения молекулы как целого. В результате селективного поглощения в непрерывном спектре ИК-излучения, прошедшего через вещество, образуются «провалы» — полосы поглощения. В общем случае молекула, состоящая из N атомов, имеет $3N - 6$ колебат. частот нормальных колебаний (при наличии симметрии нек-рые колебания вырождаются) и 3 частоты вращения. В ИК-спектрах поглощения наблюдаются только те молекулярные частоты, при к-рых в процессе колебаний происходит изменение дипольного момента, т. е. отлична от нуля производная дипольного момента p по соответствующей нормальной координате q : $dp/dq \neq 0$ (см. *Отбора правила*). Чисто вращательные полосы ИК-поглощения наблюдаются лишь для полярных молекул. Каждое вещество имеет определённый набор собств. колебат. и вращат. частот, поэтому ИК-спектр поглощения является индивидуальной характеристикой в-ва.

Измерение спектра ИК-поглощения сводится к измерению интенсивности ИК-излучения, прошедшего через вещество, в зависимости от частоты излучения ν или длины волны λ . В классич. абсорбц. И. с. излучение от источника с непрерывным ИК-спектром (рис. 1) про-

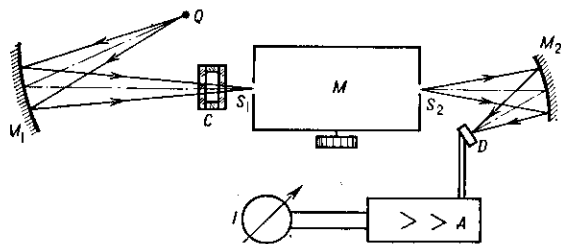


Рис. 1. Принципиальная схема однолучевого ИК-спектрометра: Q — источник непрерывного ИК спектра; M₁ — зеркало осветителя; M₂ — зеркало конденсора; C — кювета с исследуемым веществом; M — монохроматор; S₁ и S₂ — входная и выходная щели монохроматора; D — приёмник излучения; A — усилитель; I — измерительный или регистрирующий прибор.

пускают через кювету с исследуемым веществом; прошедшее через вещество излучение направляют на входную щель монохроматора, а из выходной его щели — на приёмник излучения. Затем сигнал усиливается и измеряется или регистрируется графопроектором в процессе сканирования. В лазерной И. с. измеряется зависимость интенсивности прошедшего через вещество излучения узкополосного ИК-лазера (чаще полупроводникового с перестраиваемой частотой) от частоты излучения лазера в процессе её перестройки.

Связь между интенсивностью $I(\nu)$ прошедшего через кювету с веществом излучения с длиной волны λ (или волновым числом ν (см⁻¹) = $1/\lambda$) и величинами, характеризующими поглощающее вещество, даётся обобщённым