

СЕЛЕКТИВНАЯ ПРЕДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ ОРТО- J_2 ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

С. А. Бажутин, В. С. Летохов, А. А. Макаров,
В. А. Семчишен

Осуществлена селективная предиссоциация молекул орто- J_2 излучением аргонового лазера. Обнаружена относительно быстрая конверсия пара- J_2 в орто- J_2 . Оценены значения констант скорости элементарных прецессов, которые могут быть ответственны за конверсию, а также квантовый выход предиссоциации из возбужденного состояния $V^3\Pi_{o,u}$ с $v = 43$ молекулы J_2 .

Одним из наиболее важных применений лазерного излучения является селективное воздействие на вещество. К настоящему времени предложено и осуществлено несколько схем селективного воздействия (возбуждение, ионизация, диссоциация и т. д.), которые позволяют осуществить разделение различных изотопов, ядерных изомеров, орто- и парамолекул, молекулярных стереоизомеров и т. д. (см. обзор [1]). Наиболее простой и эффективной схемой селективного воздействия является возбуждение молекул в узкой спектральной линии, ведущее к диссоциации молекулы из-за эффекта предиссоциации¹⁾. В настоящей статье впервые осуществлена селективная предиссоциация молекул J_2 с нечетным ядерным спином (орто-молекул).

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Йод подвергался воздействию излучения непрерывного аргонового лазера с $\lambda = 5145,3 \text{ \AA}$, которое находится в резонансе с линиями $P(13)$ и $R(15)$ полосы $43 - 0$ электронного перехода $V^3\Pi_{o,u} \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ [4] и поэтому возбуждает только молекулы орто- J_2 с нечетным вращательным квантовым числом. Длина оптической кюветы с парами йода составляла 6 см , объем — 20 см^3 , давление J_2 в кювете — $0,25 \text{ тор}$.

Для исследования кинетики превращения молекул орто- J_2 в молекулы пара- J_2 регистрировался сигнал резонансной флуоресценции, пропорциональной плотности молекул орто- J_2 . Было обнаружено, что флуоресценция спадает за времена $\sim 10 \div 20 \text{ мин}$ после включения лазера, выходя на плато, причем время спада и отношение сигнала в начале к сигналу в конце зависит от мощности лазерного излучения. Характер изменения флуоресценции со временем виден из рис. 2. Зависимость отношения сигнала флуоресценции в начале к сигналу флуоресценции на плато от лазерной мощности представлена на рис. 3. Глубина спада растет (но не пропорционально) с ростом мощности. Параллельно контролировалось общее число молекул йода по слабому пробному сигналу флуоресценции, возбуждаемой широкой зеленой линией ртутной лампы

¹⁾ Этот метод осуществления селективных химических реакций был предложен в работе [2] и использован в работе [3] для разделения изотопов водорода в H_2CO , также рассмотренного в [2].

высокого давления (ширина линии $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ порядка 4 см^{-1}). В пределах точности измерений не было замечено никакого изменения флуоресценции от ртутной лампы. Независимо измерялся коэффициент поглощения йода на длине волны $\lambda = 5145,3 \text{ \AA}$ аргонового лазера, для которого было получено значение $\kappa = (3,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1} \cdot \text{тор}^{-1}$.

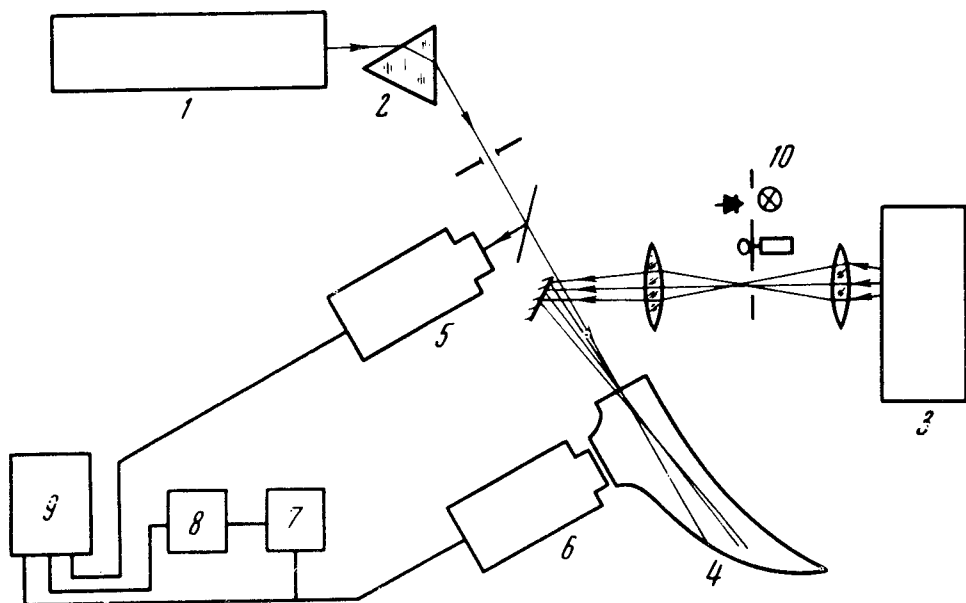


Рис. 1. Принципиальная схема установки: 1 – непрерывный ArII лазер; 2 – дисперсионная призма; 3 – ртутная лампа; 4 – кювета с йодом; 5, 6 – ФЭУ; 7 – узкополосный усилитель; 8 – синхронный детектор; 9 – самописец, 10 – модулятор

Из результатов эксперимента можно сделать вывод, что при взаимодействии с лазерным излучением происходит превращение молекул орто- J_2 в молекулы пара- J_2 . Эффект может быть интерпретирован как селективная преддиссоциация [5] молекул орто- J_2 с последующей рекомбинацией части образующихся атомов йода в молекулы пара- J_2 . Однако тот факт, что имеет место лишь частичное превращение, говорит о существенной роли процессов конверсии, т. е. обратного превращения молекул пара- J_2 в молекулы орто- J_2 . Конверсия двух модификаций может происходить при столкновениях, но скорости таких процессов даже для столкновений с парамагнитными частицами чрезвычайно малы [6, 7]. Наиболее вероятно, что конверсия связана с присутствием в смеси в течение процесса облучения атомарного йода и осуществляется либо за счет бимолекулярной реакции двойного обмена $J_2 + J \xrightarrow{k_1} J + J_2$ (I), либо через образование промежуточного

комплекса J_3 по схеме $J + J_2 + M \xrightleftharpoons[k_3]{k_2} J_3 + M$ (II) ¹⁾. Формально опи-

сание конверсии одинаково для двух этих возможностей. Скорость конверсии характеризуется величиной $k_{\text{конв}}$, равной либо $k_{\text{конв}} = k_1$ для реакции бимолекулярного обмена, либо $k_{\text{конв}} = k_2 [J_2]$ — для реакции с образованием комплекса J_3 .

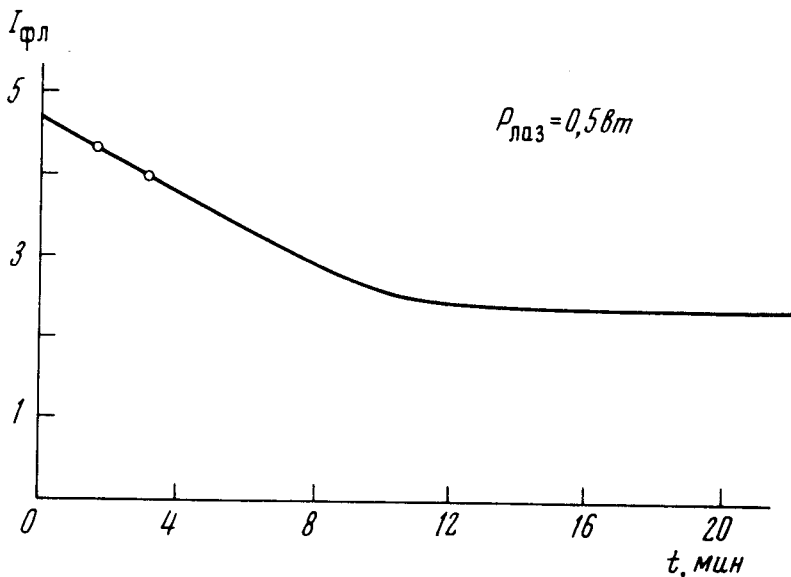


Рис. 2. Характерная временная зависимость резонансной флуоресценции J_2 , возбуждаемой линией $\lambda = 5145,3 \text{ \AA}$ АгII лазера при мощности $0,5 \text{ вт}$

Анализ кинетики процессов преддиссоциации, рекомбинации и конверсии показывает, что характерное время $t_{\text{хар}}$ и глубина $I_{\text{Фл}}(t=0)/I_{\text{Фл}}(t=\infty)$ спада флуоресценции являются независимыми комбинациями величин скорости диссоциации молекул орто- J_2 $W_{\text{дисс}}$, константы скорости рекомбинации k_p и скорости конверсии $k_{\text{конв}}$:

$$t_{\text{хар}} = \frac{12\rho}{5W_{\text{дисс}}} \left(\frac{\rho^2}{4} + 1 \right)^{-1/2}, \quad \frac{I_{\text{Фл}}(t=0)}{I_{\text{Фл}}(t=\infty)} = \left[1 + \frac{\rho^2}{2} - \rho \left(\frac{\rho^2}{4} + 1 \right)^{1/2} \right]^{-1}, \quad (1)$$

где $\rho = \frac{5}{2\sqrt{21}} \frac{(W_{\text{дисс}} k_p)^{1/2}}{k_{\text{конв}}}$. Из (1) при известном значении $k_p \approx$

$\approx 10^{18} \text{ см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ [9] могут быть оценены значения констант скорости альтернативных процессов конверсии (I) и (II), а также величина $W_{\text{дисс}}$. Такая оценка была произведена для кривой, соответствующей

¹⁾ Образование J_3 , сопровождающееся реакцией $J + J_3 \rightarrow 2J_2$, было привлечено [8] для объяснения аномально большого значения константы скорости рекомбинации атомов йода в присутствии молекул J_2 .

шей лазерной мощности 0,4 Вт: $k_1 \approx 4,9 \cdot 10^7 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, $k_2 \approx 3,3 \cdot 10^{15} \text{ см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, $W_{\text{дисс}} \approx 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$. Полученные значения k_1 и k_2 типичны для соответствующих процессов. Поэтому вопрос о механизме конверсии остается открытым.

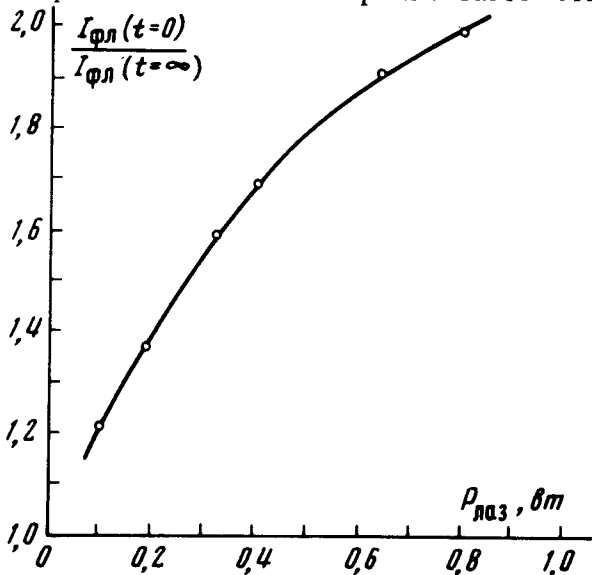


Рис. 3. Зависимость глубины спада флуоресценции от мощности лазерного излучения

Скорость диссоциации связана с мощностью лазерного излучения P , сечением поглощения в расчете на все молекулы орто- $J_2\sigma_{\text{орто}}$, квантовым выходом преддиссоциации γ , длиной и объемом кюветы $L_{\text{кюв}}$, $V_{\text{кюв}}$ соотношением

$$W_{\text{дисс}} = \frac{\gamma \sigma_{\text{орто}} P L_{\text{кюв}}}{\hbar \omega V_{\text{кюв}}} \quad (2)$$

Из найденного значения $W_{\text{дисс}}$ и измеренного значения коэффициента поглощения следует оценка квантового выхода преддиссоциации из возбуждаемого состояния $B^3\Pi_{\sigma^+u}$ с $v = 43$: $\gamma \approx 0,5 \cdot 10^{-2}$.

В заключение отметим, что осуществленный эксперимент открывает возможность исследования преддиссоциации молекул, конверсии орто- и пара-модификаций молекул, а также разделения радиоактивных изотопов йода.

Авторы благодарны О.Н.Компанцу за помощь в проведении эксперимента и профессору И.И.Собельману за обсуждение результатов работы.

Институт спектроскопии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
18 сентября 1973 г.

Литература

- [1] V.S.Letokhov. Science, 180, 451, 1973.
- [2] V.S.Letokhov. Chem. Phys. Lett., 15, 221, 1972.
- [3] E.S.Yeung. C.B.Moore. Appl. Phys. Lett., 21, 109, 1972.
- [4] A.Szabo, L.E.Erickson. Opt. Comm., 5, 287, 1972.
- [5] R.S.Mulliken. J.Chem. Phys., 55, 288, 1971.

- [6] A.Farkas, L.Farkas. Proc. Roy. Soc., A152, 152, 1935.
- [7] J.H.Sullivan. J.Chem. Phys., 30, 1577, 1959.
- [8] D.L.Bunker, N.Davidson. J. Am. Chem. Soc., 80, 5090, 1958.
- [9] В.Н.Кондратьев. Константы скорости газофазных реакций, М., изд. Наука, 1970, стр. 114.
-