

НАБЛЮДЕНИЕ ЭФФЕКТА СВЕТОИНДУЦИРОВАННОГО ДРЕЙФА МОЛЕКУЛ АММИАКА

А.К.Фолин, П.Л.Чаповский

Обнаружено явление светоиндуцированного дрейфа молекул аммиака. В смеси молекул $^{15}\text{NH}_3 + ^{14}\text{NH}_3$ обогащение по изотопу ^{15}N достигает 97%. Определено, что возбуждение моды ν_2 молекул $^{15}\text{NH}_3$ уменьшает их частоту максвеллизующих столкновений с буферными частицами.

Экспериментальное исследование эффекта светоиндуцированного дрейфа (СИД), предсказанного теоретически Гельмухановым и Шалагиным^{1, 2} привлекает в настоящее время большое внимание. Наиболее удобным для экспериментов оказалось изучение эффекта в молекулах. Теория эффекта СИД молекул развита в^{3, 4}. Экспериментально обнаружено и исследовано проявление эффекта в молекулах CH_3F ^{5 - 8}.

В настоящей работе сообщается о наблюдении эффекта СИД молекул NH_3 . Как и в экспериментах с молекулами CH_3F ^{5 - 7} изучалось светоиндуцированное изменение изотопического состава смеси (в нашем случае смеси молекул $^{15}\text{NH}_3 + ^{14}\text{NH}_3$) с масс-спектрометрическим измерением состава газа. Такая методика эксперимента практически исключает ложные сигналы, связанные с лазерным нагревом газа. В экспериментах использован аммиак естественного изотопного состава $^{15}\text{NH}_3 : ^{14}\text{NH}_3 = 1 : 270$. Возбуждался переход $aR(6,0)$ колебания ν_2 молекулы $^{15}\text{NH}_3$. Эта линия поглощения расположена вблизи (со стороны больших частот) линии 9R10 генерации CO_2 -лазера. Отстройка частоты лазерного излучения $\Omega = -125 \text{ МГц}^9$.

Излучение CO_2 -лазера фокусировалось сферическим зеркалом ($f = 50 \text{ см}$) в медную цилиндрическую кювету (внутренний диаметр 3 мм, длина 1,5 м) с окнами из NaCl , расположенными под углом Брюстера. Плотность мощности излучения в кювете $\lesssim 200 \text{ Вт/см}^2$. На входном (по отношению к лучу) конце кюветы установлен порционный кран, позволяющий брать пробы газа для анализа на масс-спектрометре. Выходной конец кюветы соединен с балластным объемом.

Исследование эффекта СИД аммиака имеет две особенности, сильно усложняющие эксперименты. Во-первых, слабая линия $^{15}\text{NH}_3^+$ на масс-спектре расположена вблизи фоновой линии H_2O^+ . Расстояние между ними 0,013 ат. ед. массы. Уверенное измерение интенсивности линии $^{15}\text{NH}_3$ удалось получить при разрешении масс-спектрометра ~ 3000 . Во-вторых, значительная адсорбция молекул на поверхности вакуумной системы требовала при анализе изотопного состава газа многократной "промывки" всей системы исследуемыми образцами газа с тем, чтобы отношение фоновых интенсивностей пиков $^{15}\text{NH}_3^+$ и $^{14}\text{NH}_3^+$ стало равно отношению их в анализируемой пробе газа.

Эксперименты показали, что облучение смеси $^{15}\text{NH}_3 + ^{14}\text{NH}_3$ приводит к обогащению состава газа по изотопу ^{15}N на входном конце кюветы. Максимальное обогащение, достигнутое в эксперименте, составляет 97%. (Считаем обогащением величину $\beta = K_{\text{осв}} / K - 1$,

где $K_{\text{осв}}/K$ — отношение концентраций поглощающих молекул к буферным при освещении и без него соответственно). Как следует из теории эффекта и относительного расположения частоты линии поглощения и лазерной частоты, обогащение соответствует уменьшению частоты максвеллизующих столкновений молекул $^{15}\text{NH}_3$ с буферными при возбуждении колебательной моды ν_2 .

Результаты измерений обогащения (β) в различных условиях приведены в таблице. Здесь P — полное давление смеси (торр); ΔS — поглощенная газом плотность мощности лазерного излучения ($\text{Вт}/\text{см}^2$); $\Delta\nu/\nu$ — относительное изменение частот максвеллизующих столкновений при возбуждении молекулы.

P	ΔS	$\beta, \%$	$\Delta\nu/\nu (10^{-2})$
2,2	~ 1,3	26	- 4,5
2,2	~ 1,8	26	- 3,3
4,6	10,0	70	- 4,6
6,4	17,0	97	- 6,5
9,6	33,0	93	- 6,6
9,6	41,0	94	- 5,4
18,0	78,0	60 ÷ 80	- 6,8 ÷ - 9,4
9,6 ¹⁾	25,0	- 49	- 4,6

1) Направление распространения излучения изменено на обратное.

Теория эффекта СИД молекул ⁴ дает выражение для перепада концентрации поглощающей компоненты газа на концах кюветы:

$$\Delta N = \frac{\Delta\nu}{\nu} \frac{2\Delta S}{\hbar\omega\nu_0} \varphi(\Omega). \quad (1)$$

Функция $\varphi(\Omega)$ выражается ⁴ через интеграл вероятности и может быть рассчитана, если известна отстройка Ω и однородная ширина линии Γ_B . Выражение (1) и данные таблицы позволяют рассчитать величину $\Delta\nu/\nu$. Обогащение в случае малых относительных концентраций поглощающих молекул просто связано с ΔN : $\beta = \Delta N/N$, где N — концентрация поглощающих молекул. К сожалению, ряд обстоятельств мешает пока сделать такие вычисления точными. Из-за необходимости многократно "промывать" систему анализируемым газом процедура измерений затягивалась на 1 ÷ 2 часа. За это время мощность излучения изменялась, что приводило к заметной ошибке в измерении ΔS . Кроме того, в литературе отсутствуют данные об уширении и сдвиге использованного в работе перехода. Ограничимся поэтому здесь оценками при следующих предположениях. Примем величину ударного уширения 10 МГц/торр. Это значение, по-видимому, близко к фактическому, как можно заключить из ¹⁰. При оценках пренебрежем ударным сдвигом линии и полевым уширением. Результаты оценок $\Delta\nu/\nu$ приведены в таблице. Видно, что эксперименты, выполненные в сильно различающихся условиях (например, по поглощенной плотности мощности почти на два порядка), хорошо описываются теорией СИД. Полностью согласуется с теорией СИД и смена знака эффекта при изменении направления волнового вектора излучения (последняя строка в таблице). Вклад термодиффузии в наблюдаемый эффект, напротив, мал, поскольку постоянная термодиффузии составляет только 0,01 ¹¹, а нагрев газа лазерным излучением был $\lesssim 10^\circ\text{C}$.

Наиболее достоверными являются измерения $\Delta\nu/\nu$ при давлениях $4,6 \div 9,6$ торр, когда мало (по оценкам) полевое уширение и ударный сдвиг линии. Таким образом, значение фактора $\Delta\nu/\nu$ оказывается лежащим в пределах $-(4,6 \div 6,6) \cdot 10^{-2}$. Это значение заметно больше (по модулю) аналогичной величины для молекулы CH_3F : $+1 \cdot 10^{-2}$.

Уменьшение частоты столкновений в возбужденном состоянии согласуется с данными о строении молекулы аммиака: при возбуждении молекулы $^{15}\text{NH}_3$ в состоянии $\nu_2 = 1$ происходит значительное (на 16% ¹²) уменьшение дипольного момента.

В заключение авторы выражают благодарность С.Г.Раутиану, А.М.Шалагину, В.Н.Панфилову, В.П.Струнину и Л.Н.Красноперову за поддержку работы и многочисленные полезные обсуждения.

Литература

1. Гельмуханов Ф.Х., Шалагин А.М. Письма в ЖЭТФ, 1979, 29, 773.
2. Гельмуханов Ф.Х., Шалагин А.М. ЖЭТФ, 1980, 78, 1672.
3. Дыхне А.М., Старостин А.Н. ЖЭТФ, 1980, 79, 1211.
4. Мироненко В.Р., Шалагин А.М. Изв. АН СССР, серия физ. 1981, 45, 995.
5. Панфилов В.Н., Струнин В.П., Чаповский П.Л., Шалагин А.М. Письма в ЖЭТФ, 1981, 33, 52.
6. Панфилов В.Н., Струнин В.П., Чаповский П.Л. ЖЭТФ, 1983, 85, 881.
7. Chapovsky P.L., Shalagin A.M., Panfilov V.N., Strunin V.P. Optics Comm., 1981, 40, 129.
8. Riegler H., Tacke M., Haefele H.G., Skok E. Optics Comm., 1983, 46, 195.
9. Willenberg G.D. Optics Comm., 1983, 45, 60.
10. Baldacchini G. Marchetti S., Montelatici V., Buffa G., Tarrini O. J. Chem. Phys. 1982, 76, 5271.
11. Ченмен С., Каулинг Т. "Математическая теория неоднородных газов", М.: ИЛ, 1960. с. 487.
12. Shimoda K., Ueda Y., Iwahori J. Appl. Phys. 1980, 21, 181.

Институт автоматики и электрометрии
Академии наук СССР
Сибирское отделение

Поступила в редакцию
28 сентября 1983 г.