

ДИССОЦИАЦИИ ИЗОЛИРОВАННЫХ В МАТРИЦЕ МОЛЕКУЛ
ИНФРАКРАСНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Р.В.Амбарцумян, Ю.А.Горохов, Г.Н.Макаров, А.А.Пурецкий,
Н.П.Фурзиков

Сообщается о первом наблюдении селективного воздействия ИК лазерного излучения на молекулы, изолированные в твердых матрицах при низких температурах.

1. Диссоциация молекул в газовой фазе под действием мощного резонансного инфракрасного (ИК) излучения [1] в настоящее время является довольно хорошо изученным процессом. Интерес к этому вопросу был связан в основном с новой возможностью разделения изотопов путем диссоциации молекул одного изотопического состава в смеси [2]. Вопрос взаимодействия молекул в твердой фазе с мощным ИК излучением до настоящего времени не исследовался. В данной статье сообщается о первом наблюдении селективной диссоциации молекул, изолированных в низкотемпературной матрице, мощным ИК излучением лазера.

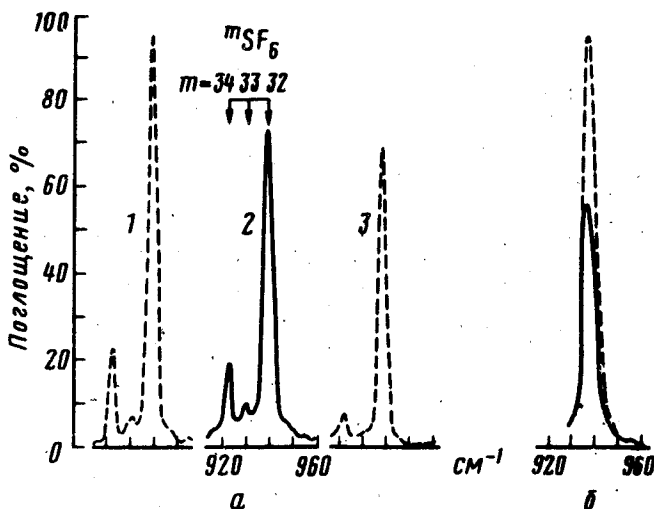
2. Экспериментально исследовалась диссоциация молекулы SF_6 , помещенной в низкотемпературную матрицу. Смесь $SF_6 : Ar$ ($SF_6 : CO$) в концентрации 1 : 2000 – 1 : 500 осаждалась на подложку из CsI , укрепленную на хладопроводе гелиевого кристалла. Температура подложки измерялась термопарой золото-хромель и составляла 8 – 10 К. Применялось как импульсное, так и непрерывное напыление матрицы [3]. Ширина полосы поглощения колебания ν_3 в $^{32}SF_6$ с центром 939 см^{-1} составляла 4 см^{-1} для аргоновой матрицы и $5,5$ для CO матрицы при спектральном разрешении $1,5\text{ см}^{-1}$.

В экспериментах твердая матрица облучалась излучением перестраиваемого по частоте CO_2 -лазера атмосферного давления. Интенсивность варьировалась от 5 до $30\text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$, длительность импульса составляла 90 нсек, ширина линии генерации $0,035\text{ см}^{-1}$. Облучение производилось на частотах 942, 4 или $940,5\text{ см}^{-1}$. При этом возбуждалось коротковолновое крыло линии поглощения $^{32}SF_6$. Энергия, поглощенная в матрице, составляла не больше 30% от начальной. В эксперименте методами ИК спектрофотометрии регистрировалось уменьшение поглощения молекулами $^{32}SF_6$ на частоте перехода ν_3 под действием излучения CO_2 -лазера.

3. Результаты. На рис. а приведен участок спектра поглощения SF_6 природного изотопического состава, полученный при напылении смеси $SF_6 : Ar$, справа показан спектр после облучения импульсами CO_2 -лазера. Из рисунка видно, что поглощение $^{32}SF_6$ уменьшается. Аналогичный результат получен с матрицей CO . Основные результаты приведены в таблице.

Уменьшение поглощения $^{32}SF_6$ под действием лазерных импульсов может быть вызвано обычным испарением в результате теплового на-

грева матрицы. Эта возможность специально исследовалась путем анализа изотопического содержания SF_6 , оставшейся в матрице после облучения, результаты которого также даны в таблице. В случае теплового воздействия $^{32}SF_6$ и $^{34}SF_6$ должны были израсходоваться с одинаковой скоростью. В эксперименте виден преимущественный расход $^{32}SF_6$, которая подвергалась облучению. Таким образом, происходит изотопически селективная диссоциация SF_6 , что эквивалентно обогащению продуктов диссоциации или оставшейся в матрице SF_6 изотопами ^{32}S или ^{34}S соответственно.



а) Инфракрасные спектры поглощения молекулы SF_6 , изолированной в твердой матрице: (1) — до облучения; (2) — после облучения 110 импульсами CO_2 -лазера ($\omega = 940,5 \text{ см}^{-1}$, $I = 5,4 \text{ Вт/см}^{-2}$); (3) — для сравнения с (2) приведен ИК спектр SF_6 до облучения с одинаковой интенсивностью пика $^{32}SF_6$; б) изменение формы спектра поглощения за счет диссоциации молекулы $^{32}SF_6$ в неоднородно ушеренном коротковолновом крыле спектра

Матрица	Концентрация	Частота излучения, $см^{-1}$	Интенсивность $Вт \cdot см^{-2}$	Число импульсов	Доля молекул, диссоциировавших за импульс Ψ	Коэффициент изотопного обогащения, K	
						по расходу	по остатку
Ar	1 : 1250	940,5	5,4	110	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,60	1,81
	—	942,4	25	20	$5,8 \cdot 10^{-3}$	1,70	1,35
CO	1 : 500	—	5,4	150	$3,8 \cdot 10^{-3}$	1,50	1,87

Следует отметить, что при глубокой степени диссоциации молекул $^{32}SF_6$, максимум поглощения в $^{32}SF_6$ сдвигался в сторону низких частот. Так для матрицы CO величина сдвига составляла 2 см^{-1} (рисунок б).

Этот факт объясняется "выжиганием" молекул в неоднородно уширенном контуре поглощения с коротковолновой стороны.

В зоне облучения наблюдалось потемнение матрицы. Дальнейшее облучение после его появления вызывало разрушение матрицы.

Таким образом, приведенные экспериментальные результаты однозначно свидетельствуют о наблюдении диссоциации изолированной молекулы ИК излучением. Наблюдение изотопической селективности при такой диссоциации открывает новые возможности как для применения этого процесса при разделении изотопов в конденсированных средах, так и для исследования взаимодействия инфракрасного лазерного излучения с изолированными в твердых матрицах молекулами.

Институт спектроскопии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
20 июля 1976 г.

Литература

- [1] N.R.Isenor, M.C.Richardson. Appl. Phys. Lett., 18, 224, 1971.
 - [2] Р.В.Амбарцумян, В.С.Летохов, Е.А.Рябов, Н.В.Чекалин. Письма в ЖЭТФ, 20, 597, 1974.
 - [3] A.J.Downs, S.C.Peake. Сб.: Molecular Spectroscopy. The Chemical Society, London, v. 1, 1973.
-