

РАЗДЕЛЕНИЕ ОРТО- И ПАРАМОДИФИКАЦИЙ МОЛЕКУЛ CH_3F МЕТОДОМ СВЕТОИНДУЦИРОВАННОГО ДРЕЙФА

Л.Н.Красноперов, В.Н.Панфилов, В.П.Струнин,
П.Л.Чаповский

Зарегистрировано пространственное разделение ядерных спиновых модификаций CH_3F , возникающее при светоиндуцированном дрейфе молекул в поле непрерывного излучения CO_2 -лазера.

Явление светоиндуцированного дрейфа (СИД), предсказанное в 1979 г. Гельмухановым и Шалагиным¹, в работах²⁻⁴ использовано для разделения изотопных модификаций молекул CH_3F и NH_3 . С помощью явления СИД возможно также разделение и ядерных спиновых модификаций молекул⁵. Экспериментальное наблюдение этого эффекта и служит целью настоящей работы.

Хорошо известно, что спины эквивалентных ядер молекулы оказывают косвенное влияние на схему ее термов⁶. Так молекулы CH_3F с суммарным спином ядер водорода $3/2$ и $1/2$ (орто- и парамодификации молекулы соответственно) имеют вращательные уровни с несопадающими значениями квантового числа K . Эти состояния из-за слабой связи ядерных спинов с электронами должны быть долгоживущими⁶.

Аналогично^{2,3} для наблюдения эффекта в работе используется непрерывное излучение CO_2 -лазера. Линия $9P$ (32) излучения лазера поглощается изолированным переходом R ($4,3$) колебания ν_3 молекулы $^{13}\text{CH}_3\text{F}$. Переход принадлежит ортомодификации молекулы. Частота лазера больше частоты центра линии поглощения на $25,8$ МГц⁷. Молекула $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ поглощает излучение лазера на линии $9P$ (20) двумя переходами Q ($12,1$) и Q ($12,2$) колебания ν_3 , принадлежащими парамодификации молекулы. Интенсивности этих линий поглощения и их расположение таково, что эффект СИД здесь другого знака по сравнению с молекулой $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ (подробнее см.³).

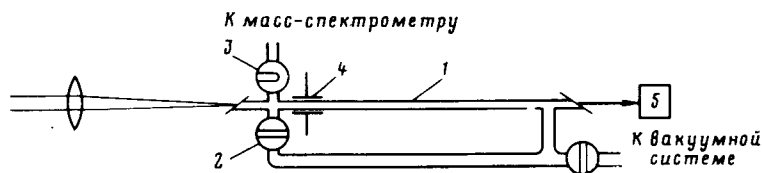


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – кювета, 2 – обводной кран, 3 – порционный кран, 4 – электроды для шарковской модуляции, 5 – фоторезистор

Излучение CO_2 -лазера, стабилизированного по частоте на собственный центр линии, фокусировалось в стеклянную кювету с внутренним диаметром 1 мм и длиной 1 м (см. рис. 1). Балластный объем (200 см³) подсоединен к выходному (по отношению к лучу) концу кюветы постоянно и ко входному концу через обводной кран. Для измерения концентраций взаимодействующей с излучением спиновой модификации молекул на входном конце кюветы небольшой участок трубки (1 см, либо 4 см) вблизи него помещался в переменное (50 кГц) электрическое поле. Шарковская модуляция коэффициента поглощения газа в этом месте дает переменную составляющую на удвоенной частоте модуляции в прошедшем через кювету излучении. После синхронного детектирования амплитуда переменной составляющей (J) записывалась на самописце. Концентрация изотопической модификации молекул измерялась масс-спектрометрически путем отбора проб газа порционным краном, установленным на входном конце кюветы.

Эксперимент проводился следующим образом. Облучение кюветы лазерным излучением велось постоянно. Для обнаружения разделения спиновых модификаций молекул измеря-

лось изменение показаний масс-спектрометра и величины J при открывании и закрывании обводного крана. Отметим, что положение крана практически не влияет на тепловой режим в кювете из-за очень низкой теплопроводности газа по сравнению с теплопроводностью материала кюветы. Ясно, что при открытом обводном кране разделение компонент газа должно отсутствовать, а при закрытом кране оно должно иметь место, если время "орто- пара конверсии" не слишком мало по сравнению с характерным временем разделения компонент газа в установке (50 с в наших экспериментах).

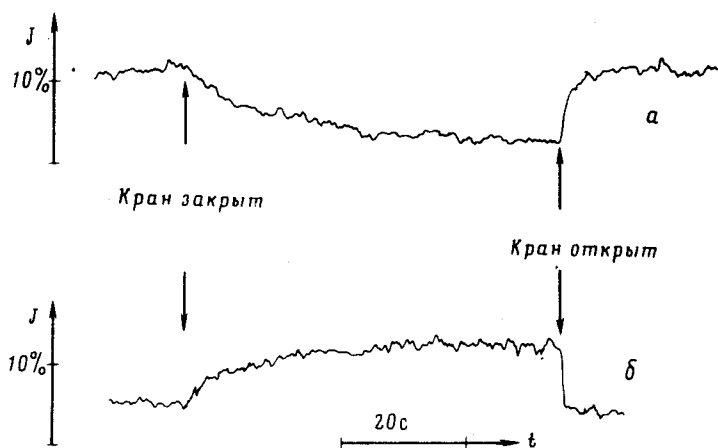


Рис. 2. Влияние закрывания (открывания) обводного крана на амплитуду (J) переменной составляющей в излучении, прошедшем через кювету: a – эксперимент с молекулами $^{12}\text{CH}_3\text{F}$; b – эксперимент с молекулами $^{13}\text{CH}_3\text{F}$

Для наблюдения разделения орто- и парамодификаций молекул $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ кювета наполнялась газом CH_3F природного изотопного состава (98,9% $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ + 1,1% $^{13}\text{CH}_3\text{F}$) при давлении 0,33 торр. Плотность мощности излучения в кювете 550 Вт/см², поглощенная газом плотность мощности 100 Вт/см². На рис. 2, a показан пример влияния положения обводного крана на величину J (амплитуда электрического поля для штарковской модуляции $E_0 = 110$ В/см). В среднем изменение J при закрывании крана оказалось равным $-(8,6 \pm 0,4)\%$. При закрывании обводного крана наблюдалось кроме того изменение концентрации молекул $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ на $-(0,8 \pm 0,3)\%$. Здесь и далее мы указываем в качестве ошибки измерения одно стандартное отклонение среднего значения.

Наблюдение разделения орто- и парамодификаций молекул $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ осуществлялось в аналогичных условиях. Кювета наполнялась газом CH_3F с изотопным составом 92% $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ + 8% $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ при давлении 0,33 торр. Плотность мощности излучения в кювете 530 Вт/см², поглощенная газом плотность мощности 330 Вт/см². Здесь закрывание обводного крана увеличивает J на $7,5 \pm 0,3\%$ (пример на рис. 2, b ; $E_0 = 37$ В/см), а концентрацию молекул $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ на $2,6 \pm 0,4\%$. Отметим, что в обоих случаях знак изменения J совпадает со знаком эффекта СИД в ^{2, 3}.

Увеличение концентрации молекул $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ на входном конце кюветы в последнем эксперименте частично объясняется светоиндуцированным разделением молекул $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ и $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ (аналогично ^{2, 3}). По нашим измерениям обогащение составляет здесь $\sim 18\%$. Такое обогащение приводит в условиях эксперимента к увеличению концентрации $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ на 1,3%. Оставшуюся часть увеличения концентрации $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ (1,3%) можно связать со светоиндуцированным разделением молекул $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ и неконтролируемого примесного газа. Аналогичную роль играет остаточный газ и в экспериментах с молекулами $^{12}\text{CH}_3\text{F}$.

Мы видим, что относительное изменение оптического сигнала ($\Delta J/J$) при открывании (закрывании) обводного крана значительно превосходит в обоих случаях относительное изменение концентрации поглощающей изотопической модификации молекул CH_3F . Можно показать, что из-за ряда эффектов (колебательного насыщения молекул CH_3F и изменения поглощения переменной составляющей излучения вследствие перераспределения по-

лощающей компоненты газа) относительное изменение оптического сигнала ($\Delta J/J$) может быть лишь меньше (причем в различной степени в случаях $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ и $^{13}\text{CH}_3\text{F}$), чем относительное изменение концентрации поглощающей спиновой модификации молекул. Таким образом, проведенные эксперименты указывают на пространственное разделение ядерных спиновых модификаций CH_3F в результате эффекта светоиндуцированного дрейфа.

Авторы выражают благодарность С.Г.Раутиану, А.М.Шалагину и М.И.Штокману за полезные обсуждения.

Литература

1. Гельмуханов Ф.Х., Шалагин А.М. Письма в ЖЭТФ, 1979, 29, 773; ЖЭТФ, 1980, 78, 1674.
2. Панфилов В.Н., Струнин В.П., Чаповский П.Л., Шалагин А.М. Письма в ЖЭТФ, 1981, 33, 52.
3. Панфилов В.Н., Струнин В.П., Чаповский П.Л. ЖЭТФ, 1983, 85, 881.
4. Фолин А.К., Чаповский П.Л. Письма в ЖЭТФ, 1983, 38, вып. 9.
5. Чаповский П.Л. Оптика и спектроскопия, 1983, 55, 1069.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Физматгиз, 1963. с. 462
7. Freund S.M., Duxbury G., Röhheld M., Tiedje J. T., Oka T. J. Mol. Spectr., 1974, 52, 38.

Институт автоматики и электрометрии
Академии наук СССР
Сибирское отделение

Поступила в редакцию
2 декабря 1983 г.

Институт химической кинетики и горения
Академии наук СССР
Сибирское отделение
