

НАБЛЮДЕНИЕ УГЛУБЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ПОВЕРХНОСТЬЮ ТВЕРДОГО ТЕЛА В ПОЛЕ РЕЗОНАНСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

*Н.В.Карлов, А.С.Лагучев, Ю.Н.Петров,
А.М.Прохоров, М.А.Якубова*

Обнаружено обратимое увеличение адсорбции молекул брома на поверхности стеклянной пластинки под действием аргонового лазера, соответствующее углублению адсорбционного потенциала пропорционально интенсивности облучения.

Адсорбция молекул из газовой фазы поверхностью твердого тела определяется глубиной адсорбционного потенциала. Если резонансное лазерное излучение, воздействуя на молекулу, меняет потенциал ее взаимодействия со стенкой, то количество адсорбированных молекул изменяется. Следовательно, исследование адсорбции молекул поверхностью твердого тела в поле резонансного излучения может дать информацию о характере влияния излучения на взаимодействие молекул газа со стенками содержащего газ сосуда.

Ранее сообщалось о влиянии резонансного лазерного излучения на диффузию молекул через мелкопористые мембраны ¹ и тонкие капилляры ², обнаружено также лазерное воздействие на процесс осаждения паров металлов на прозрачный диэлектрик ³. Количественная трактовка этих эффектов затруднена сложностью объектов исследования, хотя в ² сформулировано объяснение, основанное на поляризующем действии резонансного излучения и взаимодействии наведенного полем дипольного момента частиц газа со стенкой.

Сейчас мы на примере адсорбции молекул Br_2 по поверхности стеклянных пластинок под действием излучения аргонового лазера сообщаем о первом прямом наблюдении углубления потенциала адсорбции молекул из газовой фазы поверхностью твердого тела в поле резонансного электромагнитного излучения. Эксперимент выполнен по компенсационной схеме (рис. 1). Излучение аргонового лазера мощностью до 1 Вт на длине волны 514,5 нм, резонансное переходу $1^1\Sigma_{og}^+ \rightarrow B^3\Pi_{ou}^+$ молекулярного брома, сечение перехода $1,4 \cdot 10^{-19} \text{ см}^{-2}$, заводилось в две кюветы, содержащие газообразный бром. В кювете 1 находились собранные стопой 22 плоскопараллельные пластинки из стекла. Без брома пропускание лазерно-

го света этой стопой составляло 11,5%. Толщина слоя газа в кювете 2 равнялась суммарной толщине газовых слоев в кювете 1. Давление газа в кюветах поддерживалось одинаковым и постоянным благодаря наличию балластного объема. Эксперименты проводились при комнатной температуре ($T = 293 \pm 3$ К) и только после установления в кюветах газового равновесия.

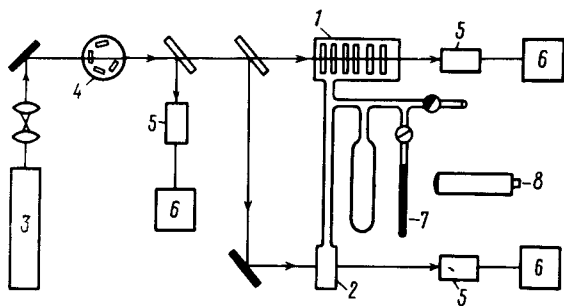


Рис. 1

Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – измерительная кювета с пластинами, 2 – компенсационная кювета, 3 – аргоновый лазер, 4 – аттенюатор, 5 – ФЭУ, 6 – цифровые вольтметры, 7 – ампула с жидким бромом, 8 – микроскоп-измеритель уровня брома

Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения фотоадсорбированного брома α от интенсивности падающего излучения. Сплошные и штриховые линии – расчет, точки – эксперимент. Доверительные интервалы даны для достоверности 90%. Концентрация молекул в газовой фазе: $\circ - 0,75 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $\Delta - 1,13 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $\bullet - 1,32 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$

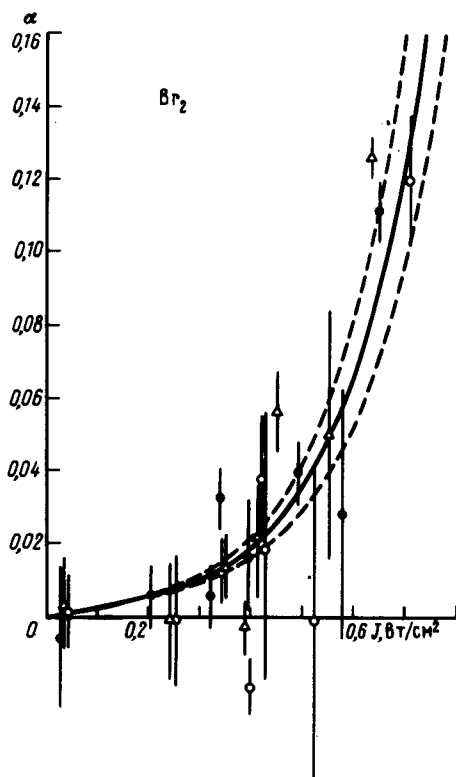


Рис. 2

Исследовалось различие в пропускании излучения кюветами в зависимости от интенсивности излучения. Наблюдаемое различие мы связываем с поглощением излучения молекулами Br_2 , адсорбированными поверхностями пластин. Это избыточное поглощение в схеме нашего эксперимента характеризуется величиной $\alpha = -\ln [(I_1/I_2)_n / (I_1/I_2)_0]$, где I_1 и I_2 – интенсивность излучения на выходе кювет 1 и 2 соответственно, а индексы n и 0 указывают на наличие или отсутствие заполнения кювет бромом. Рис. 2 дает зависимость α от интенсивности излучения, падающего на первую из пластин. Видно, что поглощение излучения адсорбированными молекулами резко растет с интенсивностью и практически не меняется в исследованном диапазоне концентраций брома в газовой фазе. Наблюдаемое изменение обратимо, т. е. при выключении лазерного излучения избыточное поглощение исчезает. Отметим, что насыщение поглощения на поверхностях и в газовой фазе в кювете 1, а также тепловая десорбция дают эффект противоположного знака. Факт отсутствия насыщения поглощения в газовой фазе в кювете 2 установлен экспериментально.

Из термодинамических соображений очевидно, что в условиях газового равновесия плотность молекул, дополнительно осажденных на поверхность при изменении потенциала адсорбции на ΔU , составляет $n^* = n_0 \exp(\Delta U/kT)$, где n_0 – начальная поверхностная концентрация молекул. Если ΔU пропорционально интенсивности облучения I , как это, в частности, следует из поляризационного механизма адсорбции², то $n^* = n_0 \exp(\chi I / T)$.

Тогда отношение интенсивностей излучения, падающего на поверхность номер m I_m и прошедшего сквозь нее I_{m+1} , составляет $I_{m+1}/I_m = \exp[-n_0 \sigma \exp(\chi I_m/T)]$. Здесь σ — сечение поглощения для адсорбированных молекул. В это выражение входят две неизвестные величины, коэффициент χ и произведение $n_0 \sigma$. Взяв значение χ из диффузионных опытов⁴, можно при последовательном применении этой формулы от пластины к пластине и путем перебора значений $n_0 \sigma$ найти зависимость $\alpha(I)$ наилучшим образом соответствующую экспериментально полученной. Для $\chi = 2660 \pm 130$ град \cdot см²/Вт⁴ получено значение $n_0 \sigma = 6,0 \cdot 10^{-5}$. Результаты расчета показаны на рис. 2 сплошной (среднее значение) и штриховыми ! (разброс за счет погрешности в значениях χ и T) линиями.

В предположении, что сечение поглощения не изменяется при адсорбции получено значение $n_0 = 0,4 n_m$, где n_m — поверхностная плотность монослоя молекул Вг₂. Тогда максимальная плотность осажденных под действием поля молекул достигает при $I = 0,7$ Вт/см² 230 молекулярных слоев.

Таким образом проведенные эксперименты свидетельствуют об углублении адсорбционного потенциала молекул брома в поле резонансного лазерного излучения, что согласуется, в частности, с поляризационным характером взаимодействия молекул с поверхностью твердого тела (жидкости). Целесообразна постановка эксперимента, позволяющего независимое определение параметров $n_0 \sigma$ и χ , а также исследование угловых зависимостей эффекта, существенных при поляризационном взаимодействии.

Литература

1. Карлов Н.В., Мешковский И.К., Петров Р.П., Петров Ю.Н., Прохоров А.М. Письма в ЖЭТФ, 1979, 30, 48.
2. Карлов Н.В., Орлов А.Н. Петров Ю.Н., Прохоров А.М., Сурков А.А., Якубова М.А. Письма в ЖТФ, 1983, 9, 69.
3. Абрамова И.Н., Александров Е.Б., Бонч-Бруевич А.М., Хромов В.В. Письма в ЖЭТФ, 1984, 39, 172.
4. Карлов Н.В., Орлов А.Н., Петров Ю.Н., Якубова М.А. Изв. АН СССР, 1985, 49, 564.