

ИЗОТОПИЧЕСКИ СЕЛЕКТИВНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ МОЛЕКУЛ BCl_3 В СИЛЬНОМ ИНФРАКРАСНОМ ПОЛЕ ЛАЗЕРА

*Р.В.Амбарцумян, В.С.Летохов, Е.А.Рябов,
Н.В.Чекалин*

Сообщается о первом наблюдении изотопически селективной химической реакции в смеси газов под действием мощного импульса инфракрасного излучения.

1. Как известно, при фокусировке импульса мощного ИК резонансного излучения в поглощающем газе при мощности порядка 10^9 вт/см^2 происходит диссоциация молекул, сопровождаемая видимой люминесценцией продуктов диссоциации [1, 2]. В работе [2] было обнаружено, что люминесценция возникает без задержки относительно импульса лазера. Более детальное исследование, проведенное независимо в работах [3] (на молекуле BCl_3) и [4] (на молекуле SiF_4), показало, что существуют две четкие фазы в люминесценции: быстрая фаза, связанная с бесстолкновительной диссоциацией изолированных молекул в мощном ИК поле, и запаздывающая фаза, которая следует после окончания лазерного импульса и имеет, по-видимому, столкновительное происхождение.

Обнаруженный эффект мгновенной бесстолкновительной диссоциации молекул в сильном инфракрасном лазерном поле [2 – 4] открыл еще один путь лазерного стимулирования химических реакций, которые, в принципе, могли быть изотопически селективны при хорошо разрешенном изотопическом сдвиге в ИК спектре. В настоящей статье описываются эксперименты, впервые прямо доказывающие это предположение. Одновременно описываемый эксперимент является первым успешным разделением изотопов в естественной смеси под действием ИК излучения.

2. В эксперименте использовался импульсный CO_2 -лазер атмосферного давления с энергией в импульсе до 0,5 дж при длительности импульса 100 нсек. С помощью короткофокусной линзы ($f = 5 \text{ см}$) излучение лазера фокусировалось в кювету с газом. Излучение люминесценции из области фокуса через боковое окно с полуторакратным увеличением

проектировалось на входную щель монохроматора МДР-2, с помощью которого осуществлялась запись спектров испускания радикалов и молекул, возникающих в результате диссоциации и последующих химических реакций. Полученные спектры использовались для идентификации продуктов химических реакций.

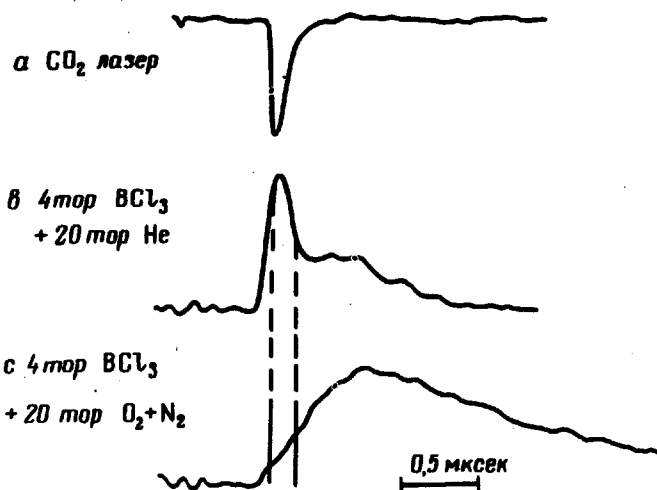


Рис. 1. Люминесценция в чистом BCl_3 и в BCl_3 в смеси с $\text{O}_2 + \text{N}_2$: а — импульс CO_2 -лазера, б — импульс свечения в BCl_3 , с — импульс свечения BO

Эксперимент проводился с естественной смесью молекул B^{10}Cl_3 и B^{11}Cl_3 ($\text{B}^{10}:\text{B}^{11} = 1:4,32$). Спектр мгновенной фазы люминесценции в чистом BCl_3 лежит в видимой области вплоть до 4400 \AA и с точностью до 15 \AA оказался сплошным. При добавлении в BCl_3 смеси $\text{O}_2 + \text{N}_2$ ($\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:4$) в спектре возникала интенсивная система полос, которая была идентифицирована как α -полоса радикала BO [5]. Кроме того происходило резкое изменение формы импульса люминесценции. На рис. 1 приведены импульсы люминесценции в чистом BCl_3 и в смеси BCl_3 с $\text{O}_2 + \text{N}_2$. Передний фронт импульса во втором случае соответствует скорости реакции образования BO . Использованный в эксперименте CO_2 -лазер настраивался на полосу поглощения колебания ν_3 либо молекулы B^{11}Cl_3 , либо B^{10}Cl_3 . Для исследования селективности бесстолкновительной диссоциации трихлорида бора и последующей реакции продуктов диссоциации с кислородом использовался сдвиг в спектре B^{10}O и B^{11}O . Известно [5], что изотопный сдвиг между R -ветвями перехода $(0,2) \ ^2\pi_{1/2} \rightarrow \ ^2\Sigma$ радикалов B^{10}O и B^{11}O достигает 30 \AA . Поэтому в эксперименте анализировался именно этот участок спектра в двух случаях: при настройке на полосу поглощения B^{11}Cl_3 (линия $P(26)$ $938,7 \text{ см}^{-1}$ CO_2 -лазера) и на полосу B^{10}Cl_3 ($R(24)$ $978,5 \text{ см}^{-1}$), причем система регистрации выделяла для измерения спектра из импульса свечения BO временной интервал 150 нсек , соответствующий мгновенной

фазе люминесценции в чистом BCl_3 (рис. 1). На рис. 2 представлен полученный спектр в этих двух случаях. Давление BCl_3 — 4 тор, $\text{O}_2 + \text{N}_2$ — 20 тор. Разрешение было не хуже 8 Å. Видно, что при возбуждении B^{11}Cl_3 в основном получается B^{11}O , при возбуждении B^{10}Cl_3 — получается B^{10}O .

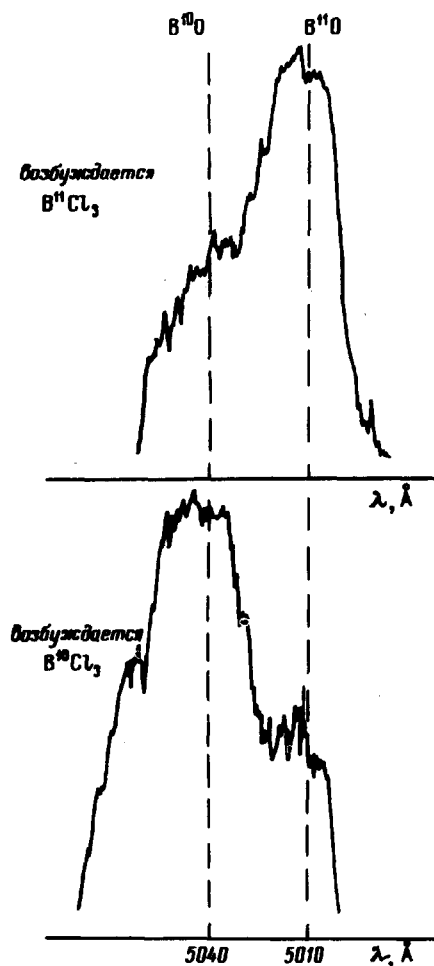


Рис. 2. Спектр испускания B^{10}O и B^{11}O на переходе $(0,2) \ ^2\pi_{1/2} \rightarrow \ ^2\Sigma$ при возбуждении B^{11}Cl_3 (вверху) и B^{10}Cl_3 (внизу)

Таким образом, бесстолкновительная диссоциация молекул в мощном резонансном ИК поле является процессом селективным (по крайней мере в случае BCl_3 , когда изотопический сдвиг в полосах поглощения двух различных молекул больше 40 см^{-1}).

Полученные результаты открывают еще один путь резделения изотопов при воздействии лазерного излучения на молекулы, существенно отличающийся от ранее предложенных и осуществленных методов двухступенчатой фотодиссоциации [6] и фотопредиссоциации [7].

Авторы выражают благодарность Е.Л. Михайлову и В.С. Должикову за помощь в подготовке эксперимента.

Литература

- [1] N. R. Isenor, M. Richardson. Appl. Phys. Lett., 18, 225, 1971.
 - [2] В.С.Летохов, Е.А.Рябов, О.А.Туманов. ЖЭТФ, 63, 2025, 1972.
 - [3] R. V. Ambartzumian, V. S. Doljikov, V. S. Letokhov, E. A. Ryabov, N. V. Cherkalin. Chem. Phys. Lett., 25, 515, 1974.
 - [4] N. K. Isenor, V. Merchant, R. S. Hallsworth, M. C. Richardson. Canad. J. Phys., 51, 1281, 1973.
 - [5] F. A. Jenkins, A. McKellar. Phys. Rev., 42, 464, 1932.
 - [6] R. V. Ambartzumian, V. S. Letokhov. IEEE Journ. Quant. Electr., QE-7, 305, 1971; Appl. Optics, 11, 354, 1972; Р.В.Амбарцумян, В.С.Летохов, Г.Н.Макаров, А.А.Пурецкий. Письма в ЖЭТФ, 17, 91, 1973.
 - [7] V. S. Letokhov. Chem. Phys. Lett., 15, 221, 1972; E. S. Yeung, C. B. Moore. Appl. Phys. Lett., 21, 109, 1972.
-