

НАБЛЮДЕНИЕ АНОМАЛЬНО БОЛЬШОГО ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА В КОНВЕРСИИ ЯДЕРНЫХ СПИНОВЫХ МОДИФИКАЦИЙ МОЛЕКУЛ CH_3F

А.Е.Бакарев, П.Л.Чаповский

Экспериментально обнаружено большое (на ≈ 2 порядка) различие времен конверсии ядерных спиновых модификаций молекул $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ (≈ 90 с) и $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ (≈ 3 часа).

Молекулы CH_3F , как это хорошо известно, существуют в двух долгоживущих состояниях, различающихся суммарным спином эквивалентных ядер. В соответствии с терминологией, принятой в ¹, будем называть молекулы CH_3F с суммарным спином ядер водорода $I = 3/2$ ортомодификацией (*o*- CH_3F), а молекулы с $I = 1/2$ – парамодификацией (*p*- CH_3F).

Эти спиновые модификации молекулы в равновесных условиях и комнатной температуре присутствуют в практически равных концентрациях. Равновесие может быть нарушено (модификации при этом пространственно разделяются) под действием эффекта светоиндуцированного дрейфа (СИД) ². Такое разделение продемонстрировано в ³.

В ⁴ исследована конверсия ядерных спиновых модификаций молекул $^{12}\text{CH}_3\text{F}$. Время конверсии оказалось равным ≈ 2 часа. Исследование конверсии спиновых модификаций молекул $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ и $^{12}\text{CH}_3\text{F}$, выполненное в настоящей работе, выявило большое (на ≈ 2 порядка) различие их времен конверсии. Этот результат представляется неожиданным и интересным, поскольку другие известные изотопные эффекты имеют значительно меньшую величину.

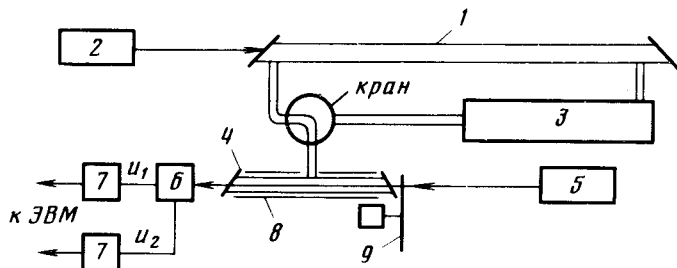
Схема экспериментальной установки показана на рисунке. Измерения были выполнены с газом природного изотопного состава $^{13}\text{CH}_3\text{F} : ^{12}\text{CH}_3\text{F} = 1 : 89$. Излучение мощного (≈ 10 Вт) CO_2 -лазера создавало в кювете 1 эффект СИД. Если лазер работал на линии 9P20, эффект СИД приводил к уменьшению концентрации молекул *p*- $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ на входном конце кюветы¹⁾. При работе мощного лазера на линии 9P32 эффект СИД создавал увеличение концентрации молекул *o*- $^{13}\text{CH}_3\text{F}$.

Изменение концентрации молекул из-за эффекта СИД регистрировалось в эксперименте оптическим методом. Для этого в измерительной кювете осуществлялась штарковская модуляция коэффициента поглощения на частоте 28 кГц. Излучение пробного лазера (волноводный CO_2 -лазер, стабилизированный на центр ближайшей линии поглощения CH_3F) было дополнительно промодулировано на частоте 300 Гц. Таким образом, прошедший через измерительную кювету луч содержал переменные составляющие на частотах 28 кГц и 300 Гц. Сигнал на частоте

¹⁾ Об эффекте СИД молекул CH_3F подробнее см. ⁵.

28 кГц (u_1) пропорционален концентрации поглощающих молекул. Сигнал на частоте 300 Гц (u_2) пропорционален интенсивности и использовался для нормировки. Сигналы u_1 и u_2 с помощью двух преобразователей напряжение — частота (чувствительность 20 кГц/В) и счетчиков импульсов регистрировались в цифровом виде и далее обрабатывались ЭВМ.

Схема экспериментальной установки: 1 — кювета для разделения компонентов смеси (диаметр 1,4 мм, длина 141 см); 2 — мощный CO_2 -лазер; 3 — балластный объем; 4 — измерительная кювета; 5 — волноводный CO_2 -лазер; 6 — приемник и частотные фильтры; 7 — преобразователь напряжение — частота и счетчик импульсов; 8 — электроды для штарковской модуляции; 9 — обтюратор



Измерение времени конверсии ядерных спиновых модификаций выполнялось так. Измерительная кювета соединялась краном с кюветой-1. Излучение мощного CO_2 -лазера направлялось в кювету-1 и эффект СИД изменял концентрацию либо молекул $p\text{-}^{12}\text{CH}_3\text{F}$, либо молекул $o\text{-}^{13}\text{CH}_3\text{F}$ в измерительной кювете на $\approx 10\%$. Такое изменение молекул $o\text{-}^{13}\text{CH}_3\text{F}$ создавалось за ≈ 150 с, а для молекул $p\text{-}^{12}\text{CH}_3\text{F}$ за ≈ 5 мин. Далее соединение измерительной кюветы с кюветой-1 разрывалось и по динамике штарковского сигнала u_1 (фактически, для уменьшения шумов по динамике u_1/u_2) определялось время конверсии. Для этого зависимость u_1/u_2 от времени аппроксимировалась по методу наименьших квадратов функцией $A \exp(-t/\tau) + B$, содержащей неизвестные параметры A, B и время конверсии τ .

Существенный для данного сообщения итог этих измерений сводится к следующему. Время конверсии спиновых модификаций молекул $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ оказалось равным $3,4 \pm 0,15$ час при давлении газа $p = 0,58$ торр и $2,8 \pm 0,34$ час при $p = 0,24$ торр. Эти времена близки к измеренному ранее значению 2 часа для этих же молекул⁴.

Время конверсии ядерных спиновых модификаций молекул $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ оказалось значительно короче: 77 ± 14 с при $p = 0,58$ торр и 103 ± 10 с при $p = 0,24$ торр.

Механизм конверсии в наших условиях и причина столь большого различия времен нам пока неизвестны. Можно лишь предположить, что конверсия является гетерогенной, а различие времен обусловлено существованием у атома ^{13}C спина и магнитного момента.

Авторы признательны С.Г.Раутиану и А.М.Шалагину за поддержку работы и Л.Н.Красноперову, В.Н.Панфилову, К.М.Салихову, В.П.Струнину за полезные обсуждения.

Литература

1. Фаркас А. Ортоводород, параводород и тяжелый водород. М.: ОНТИ, 1936, 244 с.
2. Гельмуханов Ф.Х., Шалагин А.М. Письма в ЖЭТФ, 1979, 29, 773; ЖЭТФ, 1980, 78, 1674.
3. Красноперов Л.Н., Панфилов В.П., Струнин В.П., Чаповский П.Л. Письма в ЖЭТФ, 1984, 39, 122.
4. Charovsky P.L., Krasnoperov L.N., Panfilov V.N., Strunin V.P. Chemical Physics, 1985, 97, 449.
5. Панфилов В.Н., Струнин В.П., Чаповский П.Л. ЖЭТФ, 1983, 85, 881.