

ПРЯМОЕ НАБЛЮДЕНИЕ НЕРАВНОВЕСНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ ВЫСОКИХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ МОЛЕКУЛЫ OsO_4 ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОЩНОГО ИМПУЛЬСА CO_2 -ЛАЗЕРА И РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ ОСМИЯ

*Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов,
Г. Н. Макаров*

По изменению колебательной структуры УФ спектра наблюдалось неравновесное заселение колебательных уровней $v \geq 10$ при воздействии мощного импульса CO_2 -лазера на молекулу OsO_4 . Получено 15%-ное обогащение изотопов осмия под действием сильного ИК поля.

1. Наблюдение изотопически-селективной диссоциации молекул при многоквантовом поглощении в сильном ИК поле [1, 2] поставило вопрос о кинетике поведения многоатомных молекул в сильном поле ИК излучения и потенциальных возможностей такого метода разделения изотопов.

В настоящей статье впервые сообщается о прямом наблюдении высоко-возбужденных колебательных уровней (с энергией $> 1 \text{ эВ}$) под действием импульса ИК излучения, а также об осуществлении разделения изотопов тяжелого элемента Ос ($A = 190, 2$) в молекуле OsO_4 , в которой величина изотопического сдвига на одну атомную единицу массы ($\Delta\nu \approx 0,26 \text{ см}^{-1}$ для колебания ν_3 [3]) гораздо меньше ширины полосы поглощения (полуширина Q -ветви составляет 3 — 4 см^{-1}).

2. Наблюдение колебательно-возбужденных состояний молекулы OsO_4 осуществлялось на переходе $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 3200 — 2700 Å [4], в котором проявляется полносимметричное колебание ν_1 (971 см^{-1}) [5], активное лишь в спектре комбинационного рассеяния. В экспериментах мощный импульс CO_2 -лазера ($\sim 10 \text{ Мвт/см}^2$) возбуждал колебание ν_3 (960 см^{-1}), и по изменениям в электронно-колебательном спектре определялось заселение верхних колебательных уровней, времена и характер внутри-

молекулярного $V-V$ -обмена, а также параметры колебательно-поступательной и колебательно-вращательной релаксации. Схема экспериментальной установки изображена на рис. 1, а. CO_2 -лазер атмосферного давления с селекцией вращательных переходов излучал импульсы с энергией 3 дж при длительности на полувысоте 90 нсек. Излучение в виде несфокусированного пучка направлялось к кювете с OsO_4 длиной 100 см и диаметром 30 мм. Одновременно возбуждаемый газ просвечивался источником видимого излучения со сплошным спектром, который на выходе кюветы анализировался с помощью монохроматора. Система регистрации имела временное разрешение не хуже 60 нсек. С помощью монохроматора вырезались участки спектра, соответствующие переходам с $v'' \geq 1$ колебания ν_1 основного электронного состояния \tilde{X} на уровни $v' = 0$ возбужденного состояния \tilde{A} , и анализировался временной ход электронного поглощения на этих частотах.

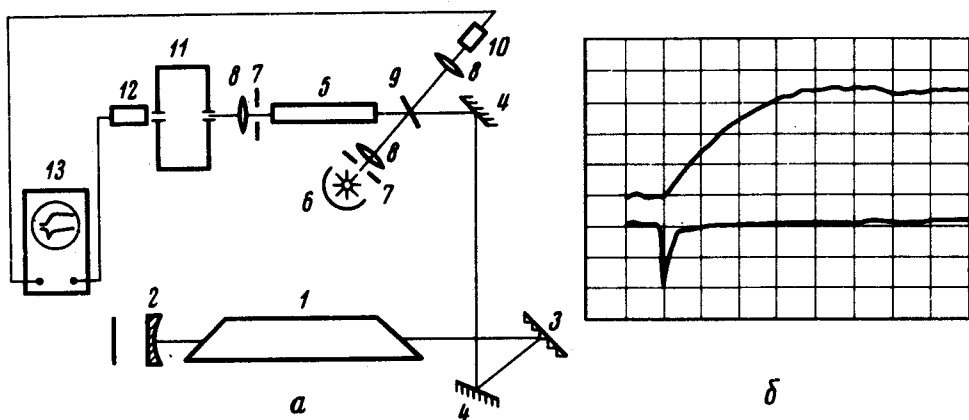


Рис. 1. а — Схема экспериментальной установки: 1.— CO_2 -лазер, 2 — зеркало резонатора, 3 — дифракционная решетка, 4 — поворотные зеркала, 5 — кювета с OsO_4 , 6 — импульсная лампа ИФП-800, 7 — диафрагма, 8 — линзы, 9 — пластинка из BaF_2 , 10 — фотондрэг детектор, 11 — монохроматор МДР-2, 12 — ФЭУ-39, 13 — осциллограф СЭ-2. б — Вверху — форма типичного сигнала электронного поглощения в OsO_4 , наведенного лазерным импульсом (развертка 0,5 мсек/дел, давление OsO_4 — 0,4 тор). Внизу — возбуждающий лазерный импульс

3. Форма типичного сигнала электронного поглощения приведена на рис. 1, б. Характер деформации полосы электронного поглощения $\nu'' \tilde{A} \rightarrow \nu'' \tilde{X}$ показан на рис. 2. Наблюдается сдвиг в длинноволновую сторону края полосы поглощения, существенно зависящий от интенсивности импульса. Деформация полосы соответствует неравновесному заселению верхних колебательных уровней, кинетика заселения которых изучалась по форме импульса электронного поглощения. Для всех исследуемых переходов с различным $\nu'' (\nu_1)$ форма импульса электронного поглощения одинакова, причем в течение импульса накачки CO_2 -лазера нет заметного изменения спектра. Это объясняется тем, что воз-

буждается колебание ν_3 , которое не проявляется в электронном спектре, и поглощенная энергия сосредоточена в колебании ν_3 . Изменение спектра электронных переходов возможно только после $V-V$ -обмена возбуждением между колебаниями $\nu_3 - \nu_1 \cdot \nu_2 \cdot \nu_4$. Независимость формы импульса от длины волны электронного поглощения свидетельствует о том, что сразу заселяются высоколежащие колебательные уровни. Максимальное измеренное смещение красной границы полосы поглощения составляло $\Delta\nu_{\text{СДВ}} \approx 10^4 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о том, что после $V-V$ -обмена заселяются уровни $\nu''(\nu_1) = \Delta\nu_{\text{СДВ}}/\nu_{\text{лаз}} \approx 10$. Отсюда следует, что ИК лазерное излучение заселяет колебательные уровни колебания ν_3 с энергией в несколько раз большей $\hbar\omega\nu''(\nu_1) \approx 1 \text{ эв}$.

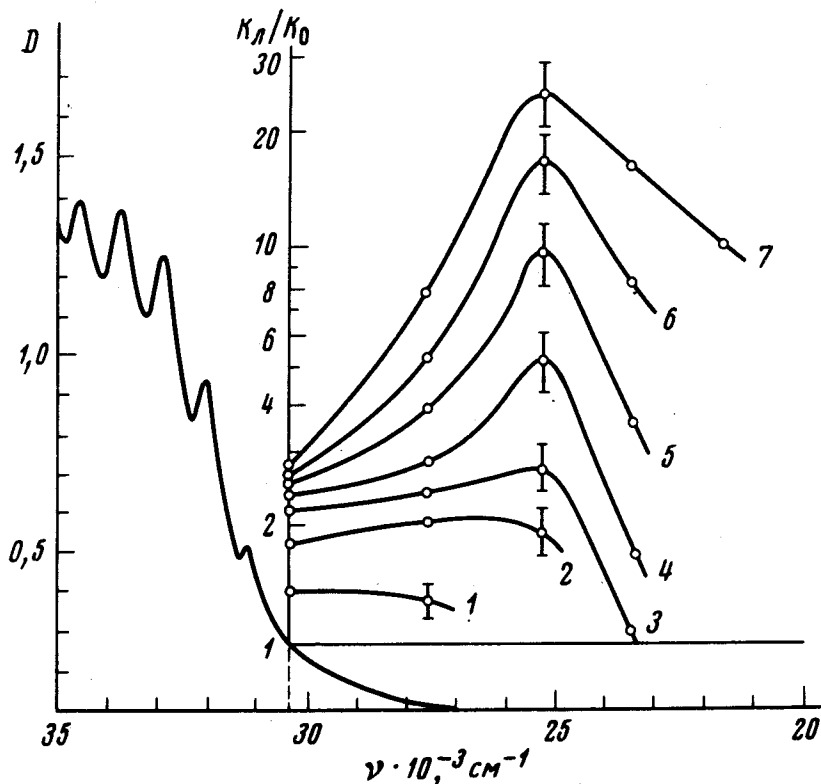


Рис. 2. Изменения в электронном спектре поглощения OsO_4 при интенсивностях возбуждающего излучения: 1. — 2 Мвт/см^2 , 2. — 4 Мвт/см^2 , 3. — 6 Мвт/см^2 , 4. — 7 Мвт/см^2 , 5. — 8 Мвт/см^2 , 6. — 9 Мвт/см^2 , 7. — 10 Мвт/см^2 . K_L — коэффициент поглощения при лазерном возбуждении, K_0 — без возбуждения. Слева изображен длинноволновый край полосы электронного поглощения OsO_4 (D — оптическая плотность)

4. Разделение изотопов осмия было осуществлено при фокусировке ($f = 50 \text{ см}$) излучения CO_2 -лазера в кювету из нержавеющей стали длиной 50 см и диаметром 12 мм . В области фокуса была заметна видимая

люминесценция продуктов диссоциации. Поскольку диссоциация при облучении OsO_4 ИК излучением CO_2 -лазера происходит обратимым образом, требуется наличие акцептора радикалов в зоне реакции. В качестве акцептора использовались H_2 , NO , CO , C_2H_4 , OCS .

Природный осмий состоит из семи стабильных изотопов $^{184}\text{Os} - 0,018\%$, $^{186}\text{Os} - 1,592\%$, $^{187}\text{Os} - 1,64\%$, $^{188}\text{Os} - 13,3\%$, $^{189}\text{Os} - 16,1\%$, $^{190}\text{Os} - 26,4\%$, $^{192}\text{Os} - 41,0\%$. Для повышения чувствительности регистрации процесса обогащения четырехокись осмия приготавливалась таким образом, чтобы концентрации молекул $^{187}\text{OsO}_4$ и $^{192}\text{OsO}_4$, величина изотопического сдвига между которыми составляет $\sim 1,3 \text{ см}^{-1}$, были примерно одинаковыми. Соотношение концентраций этих молекул до облучения составляло $[\text{}^{192}\text{OsO}_4]/[\text{}^{187}\text{OsO}_4] = 1,18 \pm 0,02$. Обогащение определялось при регистрации масс-спектров до облучения и после облучения кюветы $\sim 10^4$ импульсами. Несколько характерных результатов этих экспериментов приведено в таблице.

Линия CO_2 -лазера	Давление OsO_4 тор	Давление C_2H_4 тор	Давление OCS тор	Обогащение ^{192}Os по отношению к ^{187}Os , %	Обогащение ^{187}Os по отношению к ^{192}Os , %
R(2)	0,10	0,4	—	$15,5 \pm 4$	—
R(2)	0,16	0,16	—	10 ± 3	—
R(2)	0,24	1,0	—	8 ± 3	—
R(2)	0,16	—	0,16	12 ± 4	—
P(2)	0,16	1,0	—	—	9 ± 3

Следует отметить, что невысокий коэффициент обогащения объясняется, в частности, невысоким уровнем мощности на линиях P(2) и R(2) излучения CO_2 -лазера ($\sim 70 \text{ Мвт/см}^2$ в фокусе линзы), тогда как опыты по разделению изотопов серы [2] показали, что коэффициент обогащения экспоненциально растет с ростом интенсивности облучения.

5. Приведенные результаты показывают, что при многоквантовом поглощении в сильном ИК поле осуществимо разделение изотопов тяжелых элементов с малым изотопическим сдвигом. Повышение коэффициента обогащения в этом случае может быть достигнуто охлаждением молекулярного газа, в частности, при истечении из сопла в вакуум [6]. Кроме того, наблюдавшаяся нами быстрая диссоциация молекулы CCl_4 при возбуждении CO_2 -лазером составного колебания $\nu_2 + \nu_3$ показывает, что данный метод применим и для разделения изотопов элементов в таких соединениях, в которых излучение CO_2 -лазера совпадает с частотой обертона или комбинационного колебания, например, MoF_6 , WF_6 , TiCl_4 и других.

В заключение авторы выражают благодарность О.Н.Компанцу и В.Г.Миногину за предоставление изотопов осмия и ряд полезных обсуждений.

Литература

- [1] Р.В.Амбарцумян, В.С.Летохов, Е.А. Рябов, Н.В.Чекалин. Письма в ЖЭТФ, 20, 597, 1974; ЖЭТФ, 69, 72, 1975.
 - [2] Р.В.Амбарцумян, Ю.А.Горохов, В.С.Летохов, Г.Н.Макаров, Письма в ЖЭТФ, 21, 375, 1975.
 - [3] R.S.McDowell, H.Goldblatt. Inorg. Chem., 10, 635, 1971.
 - [4] Г.Герцберг. Электронные спектры и строение многоатомных молекул М., изд. Мир, 1969.
 - [5] A.Longseth, B.Qviller. Z.Physik. Chem., B27, 79, 1934.
 - [6] Von O.Hagena, W.Henkes. Zs. Naturf. 15a, 851, 1960.
-