

СВЕТОИНДУЦИРОВАННАЯ КОНВЕРСИЯ ЯДЕРНЫХ СПИНОВЫХ МОДИФИКАЦИЙ МОЛЕКУЛ

А.М.Шалагин¹⁾, Л.В.Ильичев

Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения РАН
630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 27 августа 1999 г.

Сообщается о новом эффекте, на основе которого происходит превращение одной из ядерных спиновых модификаций молекул в другую в поле резонансного лазерного излучения. В основе эффекта лежит селективное (по модификациям) оптическое возбуждение и разница скоростей конверсии спиновых модификаций для возбужденных и невозбужденных молекул. Эффект ожидается очень значительным и реализуемым для всех молекул, которые способны поглощать излучение существующих лазеров.

PACS: 34.30.+h

В недавней работе с участием авторов [1] предсказан эффект обогащения спиновых модификаций молекул в процессе селективного лазерного возбуждения одной из них. Предполагалось, что эффект реализуется в тех молекулах, для которых главным механизмом конверсии спиновых модификаций является внутримолекулярное взаимодействие, смешивающее спиновые состояния ядер. В [1] показано, что при подходящем выборе частоты возбуждающего излучения эффект обогащения может оказаться исключительно большим (относительная концентрация спиновых модификаций способна измениться на порядки). В то же время, требования, накладываемые в [1] на частоту лазерного излучения, оказались довольно жесткими. В частности, для молекул CH_3F , во всем остальном удачно подходящих для проявления эффекта, возможности CO_2 -лазера и других известных источников оказываются недостаточными для выделения нужной частоты. Те линии генерации CO_2 -лазера, которые эффективно поглощаются молекулами CH_3F , не удовлетворяют требованиям [1]. Таким образом, реализация идеи [1] оказалась непростой задачей из-за трудности подбора подходящих источника возбуждения и экспериментального объекта.

Оказывается, что досадные ограничения [1] на частоту излучения можно снять, причем практически без потерь в степени обогащения. Требованием к частоте излучения остается только то, чтобы оно эффективно поглощалось на колебательном или электронном переходе молекулы из основного состояния. Этим радикально расширяется круг объектов, где должен проявиться эффект светоиндуцированной конверсии, даже при существующих источниках излучения.

Физическая природа предлагаемого нами эффекта вполне аналогична природе эффекта светоиндуцированного дрейфа (СИД) [2]²⁾ и других светоиндуцированных газокинетических эффектов (см., например, [4]): если излучение способно возбуждать частицы селективно по какому-нибудь физическому параметру, то вследствие различия скоростей релаксации этого параметра для возбужденных и невозбужденных

¹⁾ e-mail: shalagin@iae.nsk.su

²⁾ На основе эффекта СИД, в частности, была осуществлена сепарация ядерных спиновых модификаций тяжелых молекул [3].

частиц его значение в поле излучения будет отклоняться от термодинамически равновесного.

В обсуждаемом случае в качестве такого физического параметра выступает концентрация одной из спиновых модификаций молекул, селективно возбуждаемой лазерным излучением, а в качестве релаксации – процесс конверсии спиновых модификаций. Скорости конверсии для возбужденных и невозбужденных молекул в той или иной степени должны отличаться при любом механизме этого процесса, однако наибольшего отличия (на порядки) можно ожидать для механизма, основанного на внутримолекулярном магнитном взаимодействии. Этот механизм, однозначно доказанный для молекулы CH_3F [5 – 12] и, по-видимому, присущий большинству тяжелых и сложных молекул, имеет резонансный характер: скорость конверсии резко увеличивается, когда квантовые состояния смешивающихся спиновых модификаций близки по энергии. При этом из всего набора заселенных вращательных уровней для данной модификации может выделиться всего один единственный (наиболее "резонансный"), через который преимущественно и осуществляется конверсия. Реализация идентичных "резонансных" условий для вращательных уровней разных колебательных (электронных) состояний молекулы практически исключена, поэтому скорости конверсии для этих состояний могут отличаться радикально. Далее мы будем ориентироваться именно на механизм конверсии, связанный с внутримолекулярным взаимодействием.

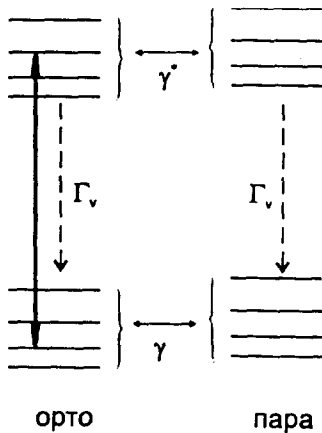


Иллюстрация к эффекту светоиндуцированной конверсии. Сплошная стрелка символизирует индуцированные оптические переходы

Для простоты полагаем, что есть только две (пара- и орто-) ядерные спиновые модификации молекулы (см. рисунок). Ради определенности будем рассматривать лазерное возбуждение на колебательном переходе орто-модификации. В колебательных состояниях распределение заселенностей по вращательным уровням будем полагать равновесным больцмановским, что справедливо при достаточно малой скорости колебательной релаксации по сравнению со скоростью вращательной. Эти условия почти всегда можно обеспечить добавлением подходящего буферного газа. В оговоренных условиях изменение во времени концентрации орто-компоненты описывается уравнением

$$\begin{aligned} \frac{dN_o}{dt} &= \gamma^*(N_p^* - N_o^*) + \gamma[(N_p - N_p^*) - (N_o - N_o^*)] = \\ &= (\gamma^* - \gamma)(N_p^* - N_o^*) + \gamma(N_p - N_o); \end{aligned} \quad (1)$$

$$\gamma^* \equiv \sum_{J_o^*} \gamma_{op}^* W(J_o^*), \quad \gamma \equiv \sum_{J_o} \gamma_{op} W(J_o).$$

Здесь N_o , N_p – концентрации орто- и пара-компонентов; γ , γ^* – скорости конверсии. Индексом * помечены характеристики колебательно возбужденных молекул. Величина $\gamma_{op} W(J_o)$ характеризует парциальную скорость конверсии через вращательный уровень J_o орто-модификации; $W(J_o)$ – больцмановский фактор.

Если излучение отсутствует ($N_p^* = N_o^* = 0$), то из уравнения (1) следует, что в стационарных условиях $N_p = N_o$ (термодинамическое равновесие). Это равновесие не нарушится и под действием излучения, если $\gamma^* = \gamma$. В обратном случае ($\gamma^* \neq \gamma$), согласно (1), устанавливается новое динамическое равновесие, при котором

$$N_p - N_o = (1 - \gamma^*/\gamma)(N_p^* - N_o^*). \quad (2)$$

Лазерным излучением возбуждается только орто-модификация, однако в той или иной мере будут присутствовать и возбужденные пара-молекулы ($N_p^* \neq 0$) вследствие резонансной передачи возбуждения со стороны орто-молекул. С учетом того, что процесс конверсии – самый медленный из всех других релаксационных процессов (вращательная и колебательная релаксация, диффузионные процессы), установление заселенностей уровней молекул на этом фоне можно считать мгновенным и отвечающим текущим значениям концентраций орто- и пара-компонент. В частности, для возбужденных пара-молекул справедливо следующее соотношение баланса:

$$\alpha N_o^*(N_p - N_p^*) - \alpha N_p^*(N_o - N_o^*) = \Gamma_v N_p^*. \quad (3)$$

Здесь первый член в левой части описывает "приход" возбужденных пара-молекул за счет передачи возбуждения со стороны орто-молекул, второй член отвечает обратному процессу, коэффициент α характеризует скорость обмена возбуждением. Член в правой части обусловлен тушением возбужденного колебательного состояния. Из соотношения (3) следует:

$$N_p^* = \frac{\alpha N_p}{\Gamma_v + \alpha N_o} N_o^*. \quad (4)$$

Должным подбором сорта буферного газа и его давления можно обеспечить условие

$$\Gamma_v \gg \alpha(N_o + N_p), \quad (5)$$

тогда $N_p^* \ll N_o^*$ и величиной N_p^* в соотношении (2) можно пренебречь. При этом отклонение от термодинамического равновесия для концентраций пара- и орто-модификаций особенно велико и особенно просто связано с долей колебательно возбужденных орто-молекул. Известно, что в определенных условиях (достаточно высокая интенсивность излучения, должное соотношение релаксационных характеристик) эта доля может составлять 1/2, и в этом случае из (2) следует

$$\frac{N_p}{N_o} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\gamma^*}{\gamma} \right). \quad (6)$$

Легко интерпретируются предельные случаи в полученной формуле. Если $\gamma^* \ll \gamma$, то $N_o = 2N_p$, что естественно, так как через возбужденное состояние конверсия практически не происходит, а конверсия через основное состояние приводит к выравниванию полной концентрации пара-молекул с концентрацией орто-молекул в основном

состоянии, которая составляет половину от полной их концентрации. В обратном предельном случае ($\gamma^* \gg \gamma$) имеем $N_o \ll N_p$, то есть практически все молекулы оказываются в пара-модификации. Это тоже понятно: через возбужденное состояние осуществляется перекачка молекул в пара-состояние, а обратный процесс сильно затруднен, поскольку пара-молекулы находятся главным образом в основном состоянии.

Обсудим условия, в которых можно считать распределение по вращательным уровням колебательных состояний близким к больцмановскому. Если лазерное излучение поглощается на колебательно-вращательном переходе, то относительное превышение заселенности верхнего уровня J_L оптического перехода над амплитудой больцмановской "подкладки" определяется параметром (см., например, [4, 13])

$$a = \Gamma_v / \Gamma W(J_L), \quad (7)$$

где Γ – ударная полуширина линии, обусловленная, главным образом, вращательной релаксацией (уширение предполагается однородным); $W(J_L)$ – больцмановский фактор для уровня J_L . Параметр a в молекулах может быть сам по себе малым, но его можно еще уменьшить, добавляя буферный газ, для которого характерно достаточно малое значение отношения сечения тушения колебательного состояния к сечению уширения. При $a \ll 1$ заселенности вращательных уровней колебательных состояний вполне описываются больцмановским распределением.

Полная заселенность колебательного состояния орто-молекул определяется соотношением [4, 13]

$$N_o^* = N_o \frac{\kappa/2}{1 + \kappa + \Omega^2/\Gamma^2}, \quad \kappa = \frac{4|G|^2}{\Gamma_v \Gamma} W(J_L), \quad G = \frac{Ed}{2\hbar}. \quad (8)$$

Здесь Ω – отстройка частоты излучения от резонанса, E – амплитуда электрического поля излучения, d – матричный элемент дипольного момента резонансного перехода, κ – так называемый параметр насыщения. Из этой формулы видно, что при достаточно большом параметре насыщения $N_o^* = N_o/2$, что и использовано в (6).

Сделаем оценку возможной величины эффекта на примере молекул $^{13}\text{CH}_3\text{F}$, которые практически резонансно ($\Omega \simeq 26$ МГц при доплеровской полуширине $\simeq 40$ МГц) поглощают излучение CO_2 -лазера (линия $P(32)$ полосы 9,6 мкм) на переходе $R(4, 3)$. При этом поглощение осуществляется только орто-модификацией данных молекул. Будем иметь в виду поглощающую ячейку длиной $\simeq 30$ см. Учитывая, что коэффициент поглощения $\sim 0,3$ см $^{-1}$ /торр [14], пробное лазерное излучение, необходимое для тестирования, на этой длине существенно поглощается при давлении $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ примерно 0.1 торр. Его и выберем в качестве рабочего. Без специальных мер соотношение (5) не соблюдается, поэтому для увеличения константы Γ_v мы предполагаем добавление буферного газа из молекул с близким колебательным квантом с тем, чтобы на них передавалось колебательное возбуждение $^{13}\text{CH}_3\text{F}$. Чтобы этот процесс был гарантированно безвозвратным, целесообразно использовать буферный газ с колебательным квантом несколько меньшей энергии. Полагая скорость передачи возбуждения на буферные молекулы сопоставимой со скоростью обмена возбуждением между самими молекулами $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ и выбрав давление буферного газа этого типа 0.5 торр, мы получаем $\Gamma_v = 5\alpha(N_o + N_p)$, то есть практическое выполнение условия (5).

Обратимся теперь к параметру (7). С учетом данных [15] о скорости обмена возбуждением молекул $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ и $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ ($5 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}/\text{торр}$) для величины Γ_v получаем конкретное итоговое значение $\Gamma_v \cong 40 \text{ кГц}$. При получившемся пока общем давлении газа и при уширении "резонансным" газом $\cong 20 \text{ МГц/торр}$ [16] получаем $\Gamma \cong 12 \text{ МГц}$. С учетом того, что $W(J_L) \sim 10^{-2}$, параметр a из (7) приобретает значение $a \cong 1/3$, что еще не является достаточно малой величиной. Если, однако, добавить в качестве второго буферного компонента "нерезонансный" газ, например, гелий при давлении 10 торр, то с учетом его уширяющего действия (3 МГц/торр [16]) результирующее значение Γ станет $\Gamma \cong 40 \text{ МГц}$. Величина Γ_v при этом практически не изменится, поскольку тушение гелием колебательного состояния ($\sim 10^2 \text{ Гц/торр}$ [17]) очень незначительно. В данных условиях для параметра a получаем: $a \cong 1/10 \ll 1$, то есть соотношение (7) выполнено. Заметим, что полученное значение Γ примерно равно доплеровской полуширине, так что оценки, основанные на приближении однородного уширения, вполне оправданы.

Наконец, оценим достижимый параметр насыщения из формулы (8). При плотности мощности излучения $\sim 10^3 \text{ Вт/см}^2$ (лазерный пучок диаметром 1 мм при мощности 10 Вт), согласно оценкам [14], получаем $\kappa \cong 50$, что с избытком хватает для насыщения колебательного перехода.

Таким образом, предложенные выше экспериментальные условия близки к оптимальным для проявления эффекта светоиндуцированной конверсии, а для оценок его величины в этих условиях вполне справедлива простая формула (6), следствия из которой уже обсуждены выше.

Отметим, что на самом деле выполнение условия (5) не является принципиальным, во всяком случае в ситуации $\gamma^* \gg \gamma$, то есть когда ожидается максимальная величина эффекта. Конкретные расчеты показывают, что и при $\Gamma_v \cong \alpha(N_0 + N_p)$ осуществляется практически полная "перекачка" из орто- в парасостояние, если только N_0^* не слишком мало по сравнению с N_0 .

Отметим еще одно важное обстоятельство. На скорость светоиндуцированной конверсии, а также на степень превращения одной модификации в другую можно радикально повлиять с помощью внешнего электрического поля: за счет штарковского сдвига можно вводить в резонанс (или выводить из резонанса) уровни энергии, через которые осуществляется конверсия как в основном, так и в возбужденном колебательных состояниях. Влияние внешнего электрического поля на скорость конверсии ядерных спиновых модификаций CH_3F надежно доказано и детально исследовалось в работах [10, 11]. Из результатов этих исследований можно также сделать заключение о перспективности использования электрического поля для идентификации уровней, через которые осуществляется конверсия.

Итак мы показали, что если молекулы обладают ядерными спиновыми модификациями, одна из которых способна поглощать лазерное излучение, достаточно простым выбором экспериментальных условий можно получить отклонение от естественного соотношения концентраций этих модификаций вплоть до полного истощения одной из них.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты #98-02-17924 и #98-03-33124а).

1. L.V.И'ichov, L.J.F.Hermans, A.M.Shalagin, and P.L.Chapovsky, Chem. Phys. Lett. **297**, 439 (1998).

2. Ф.Х.Гельмуханов, А.М.Шалагин, Письма в ЖЭТФ **29**, 711 (1979).
3. Л.Н.Красноперов, В.Н.Панфилов, В.П.Струнин, П.Л.Чаповский, Письма в ЖЭТФ **39**, 143 (1984).
4. S.G.Rautian and A.M.Shalagin, *Kinetic Problems of Non-linear Spectroscopy*, North-Holland, 1991.
5. П.Л.Чаповский, ЖЭТФ **97**, 1585 (1990).
6. P.L.Chapovsky, Phys. Rev. **A43**, 3624 (1991).
7. B.Nagels, M.Schuurman, P.L.Chapovsky, and L.J.F.Hermans, J. Chem. Phys. **103**, 5161 (1995).
8. B.Nagels, M.Schuurman, P.L.Chapovsky, and L.J.F.Hermans, Phys. Rev. **A54**, 2050 (1996).
9. P.L.Chapovsky, Physica **A233**, 441 (1996).
10. B.Nagels, M.Schuurman, L.J.F.Hermans, and P.L.Chapovsky, Chem. Phys. Lett. **242**, 48 (1995).
11. B.Nagels, N.Calas, D.A.Roozemon et al., Phys. Rev. Lett. **77**, 4732 (1996).
12. E.Iisca and K.Bahloul, Phys. Rev. **A57**, 4296 (1998).
13. В.Р.Мироненко, А.М.Шалагин, Изв. АН СССР, серия физ. **45**, 995 (1981).
14. В.Н.Панфилов, В.П.Струнин, П.Л.Чаповский, ЖЭТФ **85**, (1983).
15. Е.Н.Чесноков, В.Н.Панфилов, ЖЭТФ **73**, 2122 (1977).
16. W.K.Bihel, P.J.Kelly, and Ch.K.Rhodes, Phys. Rev. **A13**, 1817 (1976).
17. E.Weitz and G.W.Flynn, J. Chem. Phys. **58**, 2678 (1973).