

УДК 535.343.4+535.853.225+538.615

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. В. БРОУДЕ, Ю. М. ГЕРШЕНЗОН, С. Д. ИЛЬИН,
С. А. КОЛЕСНИКОВ, Я. С. ЛЕБЕДЕВ

**СПЕКТРОМЕТР МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА
НА ОСНОВЕ СО₂-ЛАЗЕРА: РЕГИСТРАЦИЯ СПЕКТРОВ
ПОГЛОЩЕНИЯ РАДИКАЛА NF₂ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 21 II 1975)

Для изучения молекулярных постоянных и кинетики радикалов в газовой фазе в настоящее время широко применяется метод электронного парамагнитного резонанса (э.п.р.) (^{1, 2}). Однако в обычно используемом диапазоне длин волн ($\lambda \sim 3$ см) чувствительность этого метода, как правило, недостаточна для регистрации многоатомных радикалов (³).

В связи с этим большой интерес представляет развивающийся в последние годы метод лазерного магнитного резонанса (л.м.р.), в котором резонанс линий излучения лазера с линиями поглощения вещества достигается за счет сдвига последних в результате эффекта Зеемана.

В литературе описаны несколько установок л.м.р.: спектрометры на основе субмиллиметровых лазеров на парах HCN и H₂O (⁴) для изучения вращательных переходов радикалов, и одна и.к. установка, предназначенная для регистрации малых количеств NO с помощью СО-лазера ($\lambda \sim 5$ мкм) (⁵). Уже первые результаты показали (⁶), что метод л.м.р., с его высокой чувствительностью и высоким разрешением, открывает новые возможности как для молекулярной спектроскопии, так и для химической кинетики.

В данной работе описана установка для регистрации спектров л.м.р. газофазных радикалов в и.к. диапазоне ($\lambda \sim 10$ мкм) с использованием в качестве источника облучения перестраиваемого СО₂-лазера. С помощью этой установки зарегистрирован спектр радикала NF₂ с чувствительностью $\sim 10^{13}$ част/см³.

СО₂-лазер выбран ввиду большого числа близкорасположенных линий генерации, находящихся в области колебательно-вращательных переходов ряда многоатомных молекул. В качестве первого объекта исследований был выбран радикал NF₂, представляющий интерес для химии фторидов азота и имеющий высокую равновесную концентрацию в тетрафторгидразине (N₂F₄).

Блок-схема установки показана на рис. 1. Проточный перестраиваемый СО₂-лазер работал в режиме непрерывной генерации. Длина разрядной трубки 1 составляла 1,5 м, длина резонатора — 1,9 м. Селекцию линий генерации на ветвях Р и R полос 00⁰1—02⁰0 и 00⁰1—10⁰0 (в диапазонах 9,2—9,7 мкм и 10,2—10,7 мкм) осуществляли с помощью эшелетта 2 (100 штрих/мм) с развязкой выходной мощности по нулевому дифракцион-

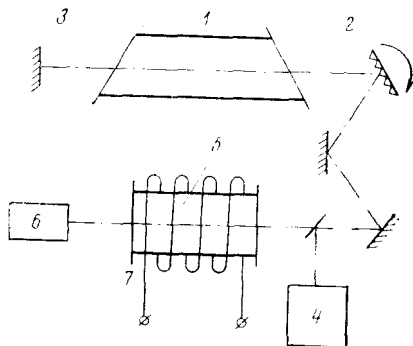


Рис. 1. Блок-схема установки л.м.р.
1 — разрядная трубка; 2 — эшелетт;
3 — зеркало; 4 — спектр-анализатор;
5 — кювета; 6 — фоторезистор; 7 — соленоид

ному максимуму. Размеры резонатора термостабилизировали путем установки элементов лазера — «глухого» зеркала 3, разрядной трубки и эшелетта — в каркасе из суперинваровых стержней. Контроль длины волны излучения проводили с помощью спектр-анализатора 4 («CO₂-Laser Spectrum Analyzer», модель 16A фирмы Optical Engineering Ltd). Обычно удавалось получать устойчивую генерацию лазера на одной линии в течение времени записи спектра (~5 мин.). Линейно поляризованное излучение лазера проходило через кювету 5, заполненную исследуемым газом, и регистрировалось фоторезистором 6 типа ФСГ-22, охлаждаемым до 77° К. Кювету

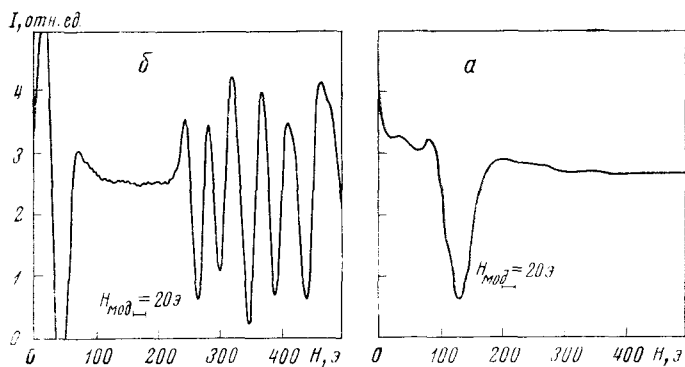


Рис. 2. Спектры л.м.р. радикала NF₂ на лазерных линиях; а — R(26) перехода 00°1—02°0 (1082,29 см⁻¹); б — P(24) перехода 00°1—10°0 (940,56 см⁻¹), P_{N₂F₄} = 0,5 тор, T = 70° С

(кварцевая трубка диаметром 2 см и длиной 40 см) помещали в соленоид 7. Развертку магнитного поля в диапазоне 0—500 э осуществляли блоком питания ПМ-50. Одновременно производили синусоидальную модуляцию магнитного поля (и, таким образом, модуляцию поглощения лазерного излучения молекулами газа) на частоте 1770 гц. Амплитуда модуляции в экспериментах не превышала 40 э. Для регистрации спектра применяли обычную схему синхронного детектирования на второй гармонике частоты модуляции.

Кювету заполняли тетрафторгидразином при давлении 0,1—1 тор. Температуру газа в диапазоне 20—70° С варьировали с помощью циркуляционного термостата, прокачивающего воду через «рубашку» кювету. Концентрация радикалов определяется равновесием



Спектр поглощения газофазного радикала NF₂ в области 10 мкм исследовался в работе (8) методами обычной и.к. спектроскопии. Из данных этой работы видно, что колебательная полоса ν₁ (1070 см⁻¹) радикала перекрывается Р и R ветвями перехода 00°1—02°0 молекулы CO₂ (9), что давало основания надеяться на регистрацию спектров л.м.р. в этой области. Кроме того, авторы (8) указывали на существование линий поглощения NF₂ в области 930—940 см⁻¹, которое, как они предполагали, обусловлено колебательной полосой ν₃. Однако это поглощение не могло быть исследовано ими с помощью и.к. спектрометра из-за наложения на него интенсивной полосы поглощения тетрафторгидразина.

С помощью настоящей установки нами были записаны спектры л.м.р. на Р и R ветвях перехода 00°1—02°0 и Р-ветви перехода 00°1—10°0 молекулы CO₂, т. е. в обеих областях колебательных полос NF₂. Применение молекулярной магнитной модуляции позволило выделить поглощение, обусловленное только радикалами. Число линий генерации, на которых был зарегистрирован л.м.р. в полях до 500 э, не менее 20, при общем числе генери-

руемых нашим лазером линий около 50. Типичные спектры л.м.р. приведены на рис. 2.

Оценки показали, что чувствительность данной установки по радикалу NF_2 не хуже $3 \cdot 10^{13}$ част/см³, что как минимум на два порядка лучше, чем чувствительность других методов регистрации этого радикала (э.п.р. (¹⁰), абсорбционная и.-к. (⁸) и у.-ф. (¹¹) спектроскопия). Основным фактором, лимитирующим чувствительность установки, является шум CO_2 -лазера, связанный с нестабильностью питания и механическими вибрациями. В настоящее время проводится работа по усовершенствованию установки с целью регистрации спектров л.м.р. других радикалов и проведения кинетических исследований.

Авторы выражают благодарность В. Л. Тальрозе и А. Е. Шилову за стимулирующий интерес к работе и Е. Т. Антропову за помощь в создании перестраиваемого лазера и предоставление анализатора спектра CO_2 -лазера.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
21 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Carrington, D. H. Levy, J. Phys. Chem., v. 71, 2 (1967). ² A. A. Westenberg, Science, v. 164, 381 (1969). ³ Ю. М. Гершензон, Зав. лаб., т. 33, 518 (1967). ⁴ J. S. Wells, K. M. Evenson, Rev. Sci. Instr., v. 41, 226 (1970); K. M. Evenson, J. S. Wells, H. E. Radford, Phys. Rev. Lett., v. 25, 199 (1970); T. Kasuya, K. Shimoda, Japan. J. Appl. Phys., v. 11, 1571 (1972). ⁵ A. Kaldor, W. B. Olson, A. G. Maki, Science, v. 176, 508 (1972). ⁶ H. E. Radford, K. M. Evenson, C. J. Howard, J. Chem. Phys., v. 60, 3178 (1974). ⁷ А. В. Панкратов, Химия фторидов азота, М., «Химия», 1973. ⁸ M. D. Harmony, R. J. Myers et al., J. Chem. Phys., v. 35, 1129 (1961). ⁹ P. Lacures, X. Ziegler, J. chim. phys. (Fr.), v. 64, 100 (1967). ¹⁰ L. H. Piette et al., J. Chem. Phys., v. 35, 1481 (1961). ¹¹ A. P. Modica, D. F. Hornig, J. Chem. Phys., v. 49, 629 (1968).