

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССОВ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ И ТУШЕНИЯ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННОЙ МОЛЕКУЛЫ J_2^1

Е. Д. Бугрим, С. Н. Макренко и И. Л. Цикора

Методом резонансной флуоресценции получены значения вероятностей процессов колебательной дезактивации и тушения $B^3\Pi_{ou}^+$ ($v'=6$) состояния молекулы иода при столкновении с He, H₂, Ne, Ar, N₂, O₂, Co, Co₂, Kr, J₂. Найдено, что зависимость эффективности превращения колебательной энергии в поступательную от времени столкновения имеет резонансный характер. Эффективность тушения состояния $B^3\Pi_{ou}^+$ J₂ с колебательных уровней вблизи шестого быстро растет с увеличением приведенной массы сталкивающихся частиц.

В последнее время достигнут определенный успех в теоретическом и экспериментальном исследовании процесса обмена энергией между колебательными и поступательными степенями свободы при столкновении. Однако большая часть этих исследований посвящена основному электронному состоянию и ощущается недостаток в экспериментальных данных об эффективности процесса колебательной дезактивации в возбужденном электронном состоянии.

В предыдущей работе [1] предложен метод определения эффективных поперечных сечений для процессов колебательной дезактивации и тушения двухатомных молекул в возбужденном электронном состоянии при монохроматическом возбуждении. Метод иллюстрировался на примере молекулы J₂, возбуждаемой в состоянии $B^3\Pi_{ou}^+$ ($v'=6$) лазерным излучением $\lambda=0.63$ мкм. Были определены эффективные поперечные сечения процессов колебательной дезактивации и тушения J₂^{*} ($B^3\Pi_{ou}^+$) при столкновении с He, N₂, Ar.

Настоящая работа посвящена решению двух основных задач — исследованию зависимости эффективности процессов: а) колебательной дезактивации от продолжительности столкновения; б) индуцированной предиссоциации от молекулярных параметров налетающих частиц.

В работе использованы (с незначительными изменениями) описанные в [1] экспериментальная установка, методика эксперимента и методика математической обработки экспериментальных данных.

С а м о т у ш е н и е

При исследовании флуоресценции иода было замечено, что при постепенном увеличении концентраций иода в кювете флуоресценция вначале растет почти пропорционально концентрации, а затем достигает своего максимального значения и при дальнейшем увеличении концентрации J₂ в кювете не меняется. Это явление стабилизации флуоресценции объясняется наличием процесса самотушения, приводящего к разрушению возбужденного электронного состояния при столкновении с молекулами иода в основном состоянии. Ранее [1] указывалось, что в чистом иоде в диапазоне

¹ Доложено на V Всесоюзной конференции по физике электронных и атомных столкновений.

давлений $0 \div 0.25$ мм рт. ст. флуоресценция представляет преимущественно излучение с шестого колебательного уровня возбужденного электронного состояния. Отсутствие излучательных переходов с соседних колебательных уровней свидетельствует о малой эффективности процесса колебательно-поступательного обмена энергией в чистом иоде. Принимая во внимание этот факт, известную формулу Штерна—Фольмера

$$I^{-1} = k(N^{-1} + Z_0^c) \quad (1)$$

можно использовать для нахождения эффективного поперечного сечения процесса самотушения из измерений интенсивности только одной полосы.

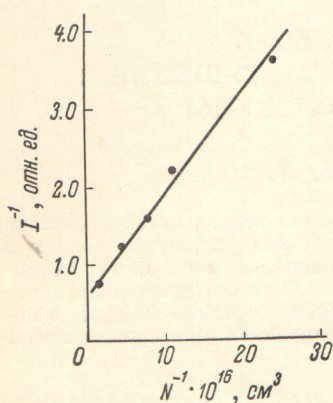


Рис. 1. Экспериментальные данные по самотушению иода.

В уравнении (1) I — это интенсивность исследуемой электронно-колебательной полосы в относительных единицах, k — коэффициент пропорциональности, N — концентрация молекул иода в кювете, Z_0^c — скорость процесса самотушения, τ — радиационное время жизни возбужденного электронного состояния. Таким образом, эксперимент сводится к измерению интенсивности электронно-колебательной полосы в зависимости от давления иода в кювете. Давление паров иода варьировалось изменением температуры отрезка с кристаллическим иодом, соединенного с кюветой флуоресценции. Температура контролировалась медь-константановой термопарой. Область изменения давления составляла $10^{-2} \div 25 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Измерения интенсивности проведены по полосе 6—5. Специальные исследования по самопоглощению показали, что самопоглощение данной полосы отсутствует.

Рабочий график, используемый для нахождения константы скорости процесса самотушения, приведен на рис. 1. Используя радиационное время жизни $\tau = 0.74$ мксек., взятое из [2], получено значение скорости самотушения $Z_0^c = 5.22 \cdot 10^{-10}$ см³/молек.·сек., соответствующее эффективному поперечному сечению самотушения $\sigma_c = 233$ (Å)². Данное значение сечения самотушения и взятое из [2] время жизни $B^3\Pi_{ou}^+$ ($v' = 5, 6$) состояния использовались в дальнейшем при обработке экспериментов по колебательной дезактивации и тушению посторонним газом.

Колебательная дезактивация

Математическая модель процесса колебательной дезактивации, используемая при обработке экспериментальных данных, основана на предположении об одноквантовом характере колебательно-поступательных энергетических превращений [1]. Справедливость этого предположения для молекулы иода была нами проверена расчетом матричных элементов $\int \psi_m \hat{V} \psi_n dr$ перехода молекулы иода ($B^3\Pi_{ou}^+$) из m -го колебательного состояния в n -ное под действием возмущающего потенциала межмолекулярного взаимодействия, эффективная часть которого имеет вид

$$V(r) = C \exp[-\alpha\lambda(r - r_e)],$$

где r — межъядерное расстояние, α — параметр потенциала, $\lambda = 1/2$ для гомоядерных молекул.

Молекула иода ($B^3\Pi_{ou}^+$) аппроксимировалась осциллятором Морзе, а эффективная часть возмущающего потенциала раскладывалась в ряд Тейлора и удерживались два первых члена этого разложения. Расчет на ЭВМ, проведенный для группы уровней с $v' = 5, 6, 7$ при α , меняющемся от 0.2 до 0.4 Å^{-1} , дает отношение матричных элементов двухквантовых переходов к одноквантовым в пределах $1.5 \cdot 10^{-2} \div 0.51 \cdot 10^{-2}$, что вполне подтверждает

ранее сделанное предположение о малой эффективности двухквантовых переходов.

В работе проведено исследование зависимости от времени столкновения эффективности колебательно-поступательного обмена энергией на низких колебательных уровнях $B^3\Pi_{0u}^+$ состояния молекулы иода. Как показано в [3], в случае экспоненциального потенциала вида $V = W_0 \exp(-\alpha r)$ точный расчет времени столкновения приводит к значению $\tau_{ст.} = \pi/(\alpha v)$. Поскольку $\bar{v} = (8kT/\pi\mu)^{1/2}$, среднее время столкновения может быть оценено как

$$\bar{\tau}_{ст.} = (\pi^3/8kT)^{1/2} \alpha^{-1} \mu^{1/2},$$

т. е. $\bar{\tau}_{ст.} \sim \mu^{1/2}$. Таким образом, оставая неизменной температуру, можно варьировать продолжительность столкновения, изменяя μ (при условии, что параметр α одинаков для всех налетающих частиц). Данные по колебательной дезактивации приведены в табл. 1. Поведение величины P_{6-5} (вероятности перехода молекулы с шестого колебательного уровня на пятый на одно столкновение) в зависимости от $\mu^{1/2}$ показано на рис. 2. Значения вероятностей P_{6-5} взяты лишь для инертных газов, так как только в этом случае можно ожидать, что потенциал взаимодействия будет мало меняться при переходе от одного партнера по столкновению к другому. Как видно из рис. 2, полученная зависимость вероятности от времени столкновения имеет максимум. Такое поведение эффективности колебательной дезактивации может быть объяснено на основании предположения о том, что эффективное поперечное сечение неупругого взаимодействия максимально на границе адиабатичности. Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные [4-7] и численные расчеты [8] подтверждают это предположение в отношении колебательно-поступательного обмена. Поскольку условие адиабатичности для дезактивации колебательных степеней свободы имеет вид $\omega\tau_{ст.} \gg 1$, можно предположить, что именно соотношение $\omega\tau_{ст.} = 1$ будет определять положение максимума. Исходя из справедливости последнего условия, предполагающего равенство между периодом колебания и временем столкновения, можно оценить параметр межмолекулярного взаимодействия α^{-1} . Период колебания, соответствующий $\Delta G_v = 116 \text{ см}^{-1}$ ($B^3\Pi_u^+, v'=6$), равен $t = 2.88 \cdot 10^{-13}$ сек. Тогда, оценивая α^{-1} как

$$\alpha^{-1} = t \left(\frac{8kT}{\pi^3\mu} \right)^{1/2},$$

получим значение $\alpha^{-1} = 0.4 \text{ \AA}$. (Общепринятые пределы изменения α^{-1} составляют $0.2 \div 0.5 \text{ \AA}$ [3]).

Таблица 1

Эффективные поперечные сечения и вероятности колебательно-поступательного обмена при столкновении

Партнер по столкновению	$\sigma_{6-5}, (\text{\AA})^2$	P_{6-5}
H ₂	2.46 ± 0.96	0.042 ± 0.016
He	2.22 ± 0.24	0.036 ± 0.0048
Ne	3.18 ± 0.90	0.056 ± 0.016
N ₂	28.2 ± 1.68	0.40 ± 0.024
CO	18.8 ± 4.1	0.27 ± 0.06
O ₂	25.0 ± 9.0	0.36 ± 0.13
Ar	36.6 ± 6.0	0.53 ± 0.09
CO ₂	79.8 ± 31.2	0.96 ± 0.36
Kr	14.8 ± 2.4	0.22 ± 0.036

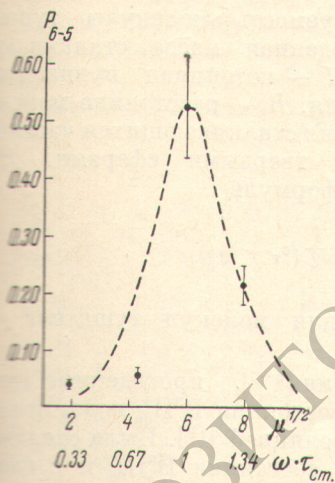
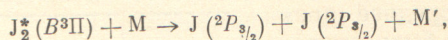


Рис. 2. Вероятность колебательно-поступательного обмена в зависимости от приведенной массы в степени 1/2.

в зависимости от $\mu^{1/2}$ показано на рис. 2. Значения вероятностей P_{6-5} взяты лишь для инертных газов, так как только в этом случае можно ожидать, что потенциал взаимодействия будет мало меняться при переходе от одного партнера по столкновению к другому. Как видно из рис. 2, полученная зависимость вероятности от времени столкновения имеет максимум. Такое поведение эффективности колебательной дезактивации может быть объяснено на основании предположения о том, что эффективное поперечное сечение неупругого взаимодействия максимально на границе адиабатичности. Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные [4-7] и численные расчеты [8] подтверждают это предположение в отношении колебательно-поступательного обмена. Поскольку условие адиабатичности для дезактивации колебательных степеней свободы имеет вид $\omega\tau_{ст.} \gg 1$, можно предположить, что именно соотношение $\omega\tau_{ст.} = 1$ будет определять положение максимума. Исходя из справедливости последнего условия, предполагающего равенство между периодом колебания и временем столкновения, можно оценить параметр межмолекулярного взаимодействия α^{-1} . Период колебания, соответствующий $\Delta G_v = 116 \text{ см}^{-1}$ ($B^3\Pi_u^+, v'=6$), равен $t = 2.88 \cdot 10^{-13}$ сек. Тогда, оценивая α^{-1} как

Тушение флуоресценции иода газом-примесью было обнаружено еще Вудом [9] и с тех пор интенсивно изучается. Тернером [10] было найдено, что при облучении паров иода светом в области его дискретного поглощения появляются атомы иода в основном состоянии. На основании этих данных было сделано предположение, что тушение флуоресценции иода обусловлено процессом индуцированной преддиссоциации. Ресслер [11] впервые указал на то, что эффективность индуцированной преддиссоциации, описываемой уравнением типа



должна быть пропорциональна поляризуемости тушащего газа и продолжительности столкновения, т. е. приведенной массе сталкивающихся частиц в степени 1/2. Систематический квантовомеханический подход к решению проблемы был сделан, однако, совсем недавно [12] в работе Сельвина и Стейнфельда.

Рассматривая тушение как процесс, обусловленный вандерваальсовым взаимодействием, и, применяя известный результат [13] для константы скорости перехода квантовой системы из дискретного энергетического состояния в непрерывное под действием возмущения, ими было найдено, что сечение процесса тушения должно быть пропорционально величине

$$S = \frac{\beta \mu^{1/2} I}{R_c^3},$$

где β — поляризуемость молекулы тушителя, μ — приведенная масса сталкивающихся частиц, I — потенциал ионизации молекулы-тушителя, R_c — расстояние максимального сближения сталкивающихся частиц, аппроксимированных твердыми сферами. R_c определяется по формуле

$$R_c = \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_{J_2^*}),$$

Рис. 3. Зависимость эффективного поперечного сечения тушения от параметра Селвина.

где σ_1 и $\sigma_{J_2^*}$ — параметры Леннарда—Джонса для молекул тушителя и иода соответственно.

Обширные экспериментальные исследования [5-7], проведенные при возбуждении высоких колебательных уровней состояния $B^3\Pi_{ou}^+$ иода, показали неплохое согласие с указанной выше корреляцией [11]. Была сделана попытка определения эффективности тушения состояния $B^3\Pi_{ou}^+$ и с низких колебательных уровней этого состояния [15]. Однако применявшиеся источники возбуждения невысокой монохроматичности (с полушириной $40 \div 50 \text{ \AA}$), методика измерений, использовавшая только спад интегральной интенсивности флуоресценции, а не полной заселенности возбужденного электронного состояния, ставят под сомнение достоверность полученных в работе результатов, а сделанный авторами вывод об отсутствии тушения состояния $B^3\Pi_{ou}^+$ иода с колебательных уровней с $v' \leq 7$ кажется необоснованным.

Таким образом, в настоящее время отсутствуют надежные данные об эффективности процесса тушения молекулы иода с низких колебательных уровней состояния $B^3\Pi_{ou}^+$ и в данной работе сделана попытка восполнить этот пробел.

Результаты наших экспериментов приведены в табл. 2. Используя эти данные и рассчитав значение «селвиновского» параметра S для каждой

Таблица 2

Эффективные поперечные сечения и вероятности процесса тушения

Партнер по столкновению	Приведенная масса, μ	$\sigma_{\text{туш.}} (\text{\AA})^2$	$P_{\text{туш.}}$
H ₂	1.99	3.0 ± 0.24	0.051 ± 0.004
He	3.94	0.82 ± 0.21	0.016 ± 0.004
Ne	18.8	2.3 ± 0.76	0.042 ± 0.014
N ₂	25.2	11.5 ± 2.34	0.16 ± 0.033
CO	25.2	23.0 ± 3.7	0.33 ± 0.053
O ₂	27.4	11.0 ± 3.5	0.15 ± 0.049
Ar	34.5	5.36 ± 0.88	0.078 ± 0.013
CO ₂	37.5	28 ± 6.5	0.34 ± 0.08
Kr	62.5	22.5 ± 1.35	0.33 ± 0.02

пары сталкивающихся частиц, мы получим зависимость эффективного поперечного сечения процесса тушения $\sigma_{\text{туш.}}$ от параметра S , представленную на рис. 3. (Использованные при расчете параметра значения поляризуемостей и параметров Леннарда—Джонса взяты из [16], а потенциалов ионизации из [17]). Для сравнения на рис. 3 приведены результаты по тушению колебательного уровня $v'=25$, взятые из [6]. Как видно, из рис. 3, корреляция сечения тушения с параметром Селвина выполняется как для $v'=25$, так и для $v'=6$. Кроме того, эти сечения являются величинами одного порядка. Все это вместе взятое позволяет сделать вывод о том, что как для высоких, так и для низких колебательных уровней ответственным за процесс тушения флуоресценции, а следовательно, и за распад возбужденного электронного состояния является механизм индуцированной столкновением преддиссоциации. Это в свою очередь предполагает наличие отталкивательного электронного состояния молекулы иода, коррелирующего с его основным $X^1\Sigma_g^+$ состоянием и пересекающего состояние $B^3\Pi_{ou}^+$ вблизи колебательного уровня с $v'=6$.

Литература

- [1] Е. Д. Бугрим, С. Н. Макренко, И. Л. Цикора. Опт. и спектр., 34, 64, 1973.
- [2] K. Sakurai, G. Capelle, H. P. Broida. J. Chem. Phys., 54, 1220, 1971.
- [3] Е. В. Ступоченко, С. А. Лосев, А. И. Осипов. Релаксационные процессы в ударных волнах. М., 1965.
- [4] Н. А. Генералов, В. Д. Косынкин. ДАН СССР, 175, 1033, 1967.
- [5] R. L. Brown, W. Klemperer. J. Chem. Phys., 41, 3072, 1964.
- [6] J. I. Steinfeld, W. Klemperer. J. Chem. Phys., 42, 3475, 1964.
- [7] R. B. Kurzel, J. I. Steinfeld. J. Chem. Phys. 53, 3293, 1970.
- [8] А. И. Осипов. Изв. АН СССР, сер. физ., 28, 134, 1964.
- [9] R. W. Wood. Verh. Deutsch. Phys. Ges., 13, 72, 1911.
- [10] L. A. Turner. Phys. Rev., 41, 627, 1932.
- [11] F. Rössler. Z. Phys., 96, 251, 1935.
- [12] J. E. Selwyn, J. I. Steinfeld. Chem. Phys. Lett. 42, 17, 1969.
- [13] Э. Ферми. Квантовая механика. М., 1968.
- [14] J. I. Steinfeld, A. N. Schweid. J. Chem. Phys., 53, 3304, 1970.
- [15] J. I. Steinfeld. J. Chem. Phys. 44, 2740, 1966.
- [16] Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., 1961.
- [17] В. Н. Веденеев, Л. В. Гурвич. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. М., 1962.

Поступило в Редакцию 11 июня 1973 г.