

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ
ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЗАКТИВАЦИИ
 $B^3\Pi_{0_u^+}$ -СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ ИОДА И БРОМА,
ВОЗБУЖДАЕМЫХ He—Ne ЛАЗЕРОМ¹**

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

Методом монохроматического возбуждения ($\lambda=0.63$ мкм) получена и исследована флуоресценция молекулы Br_2 при $T=600$ К в чистом броме и в смеси брома с инертными газами. Исследована флуоресценция иода в интервале температур 300—660 К. Получены данные о температурной зависимости сечений самогашения и скорости безударного распада электронно-возбужденной молекулы \dot{J}_2 . Исследована зависимость сечений тушения молекулы Br_2 от параметра Сельвина при температуре 600 К.

В последнее время возрос интерес к изучению процессов ударной и безударной дезактивации электронно-возбужденных двухатомных молекул. Это обусловлено перспективностью таких молекул, как активных частиц в лазерных системах. Для практических целей необходимо знание не только констант дезактивации, но и зависимости этих констант от температуры.

Настоящая работа¹ посвящена определению сечений тушения молекул $\dot{J}_2(B^3\Pi_{0_u^+}, v'=6)$ и $\text{Br}_2(B^3\Pi_{0_u^+}, v'=17)$, а также скорости безударной дезактивации $\dot{J}_2(B^3\Pi_{0_u^+}, v'=6)$ в диапазоне температур 300—660 К и является продолжением работ авторов по изучению процессов энергетического обмена двухатомных молекул в возбужденных электронных состояниях [1, 3].

Техника эксперимента

Источником возбуждения служит гелий-неоновый лазер ЛГ-75, мощностью 25 мВт. Флуоресценция паров иода и брома возбуждается в кварцевой кювете диаметром 28 мм и длиной 120 мм, помещенной в печьку, позволяющую достигать температур вплоть до 700 К. Для уменьшения рассеяния лазерного излучения кювета снабжена рогом Вуда, а наблюдаемые флуоресценции ведутся в направлении, перпендикулярном возбуждающему лазерному лучу. В ходе эксперимента ведется непрерывный контроль за интенсивностью лазерного излучения.

Спектр флуоресценции регистрируется с помощью установки, подробное описание которой дано в работе [3]. В качестве приемника излучения используется ФЭУ-79.

Температура флуоресцентной кюветы стабилизируется с точностью до 1 К с помощью электронного потенциометра КСП-3 и контролируется двумя хромель-копелевыми термопарами. Давление паров брома (или иода) в кювете регулируется температурой отрезка, в который помещается жидкий бром (или кристаллический иод).

В экспериментах по тушению брома использовались инертные газы высокой чистоты.

¹ Доложено на Всесоюзном семинаре по лазерной спектроскопии, Рига, апрель 1976 г.

Ударная дезактивация молекулы
брома $B^3\Pi_{0_n^+}$, $v'=17$

Флуоресценция $B\Gamma_2$ при возбуждении He—Ne лазером при температуре ~ 600 К исследована в работе [4]. Детальный анализ спектра, сфотографированного на поляроидные фотопленки с экспозицией ~ 24 ч, показал, что в случае природного брома, содержащего изотопы $B\Gamma_2^{79-79}$, $B\Gamma_2^{80-81}$, $B\Gamma_2^{81-81}$, поглощение лазерного излучения приводит к заселению колебательных уровней с $v'=12$ ($j'=428$) и $v'=17$ ($j'=56$) состояния $B^3\Pi_{0_n^+}$ за счет переходов $4'' \rightarrow 12'$ (P129) и $7'' \rightarrow 17'$ (P57) для изотопов $B\Gamma_2^{81-81}$ и $B\Gamma_2^{79-79}$ соответственно. Спектр флуоресценции состоит при этом из двух антистоксовых серий, имеющих две компоненты в первом случае и шесть компонент во втором.

Так как в наших экспериментах давление брома было относительно малым (~ 4 мм рт. ст.) и использовался лазер меньшей мощности, для обеспечения достаточной чувствительности спектрометра применялось охлаждение ФЭУ-79 до температуры -60° С. Надежные записи спектра флуоресценции могли быть получены при спектральной ширине щелей монохроматора ~ 13 Å. В этих условиях из-за большого фона, вызванного остаточным рассеянным лазерным излучением, была исследована только серия, обусловленная переходами из возбужденного состояния изотопа $B\Gamma_2^{79-79}$, поскольку пять ее компонент находятся на значительном удалении от области сильного фонового излучения, достаточном для проведения количественных исследований.

Исследование ударной дезактивации в чистом бrome и в смеси брома с инертными газами проводилось по методике, подробно описанной нами в [3]. Поведение интенсивности полос флуоресценции, имеющих один общий верхний уровень с $v'=17$ и различные нижние уровни с $v''=1, 2, 3, 4$, является идентичным в широком диапазоне давлений ($0.2 \div 65$ мм рт. ст.), что указывает на отсутствие самопоглощения в условиях нашего опыта.

Для определения сечений дезактивации в чистом бrome (самотушение) использовались соотношения

$$N^{*-1} = K(N^{-1} + Z'_0), \quad (1)$$

$$Z'_0 = \sigma_c \bar{v}_c / A, \quad (2)$$

а для определения сечений ударной дезактивации в смеси брома с инертными газами соотношения

$$\frac{N_0^*}{N^*} - 1 = \frac{Z'_T}{1 + Z'_c N} M, \quad (3)$$

$$Z'_T = \sigma_T \bar{v}_T / A. \quad (4)$$

В уравнениях (1)–(4) N^* — концентрация электронно-возбужденных молекул брома, N_0^* — концентрация электронно-возбужденных молекул брома при нулевой концентрации постороннего газа, N — концентрация молекул брома в основном электронном состоянии, M — концентрация атомов газа—примеси, \bar{v}_c — средняя скорость относительного движения в чистом бrome, \bar{v}_T — средняя скорость относительного движения в смеси брома с инертным газом, σ_c — сечение самотушения, σ_T — сечение тушения посторонним газом, A — суммарная скорость опустошения возбужденного электронного состояния за счет радиационного распада и спонтанной диссоциации.

Эксперименты с бромом проводились при температуре 600 К. Величина N^* измерялась по полосам $17'-2''$ и $17'-3''$. Область изменения N и M составляла $(0.4 \div 4.3) \cdot 10^{16}$ и $(1 \div 36) \cdot 10^{16}$ моль/см³ соответственно. Типичный график для определения сечений тушения посторонним газом приведен на рис. 1. Данные по тушению брома приведены в табл. 1.

Таблица 1

Константы скорости и эффективные поперечные сечения процесса тушения молекулы Br_2 ($B^3\Pi_{0_u^+}$)

Партнер по столкновению	$Z_T \cdot 10^{10}$, $\text{см}^3/(\text{мол.} \cdot \text{с})$	σ_T , (\AA) ² , $T = 600 \text{ K}$	σ_T , (\AA) ² , $T = 300 \text{ K}$ [3]
He	3.24 ± 0.4	18 ± 2.3	23 ± 1
Ne	2.54 ± 0.3	30 ± 3.5	51 ± 7
Ar	4.44 ± 0.5	70 ± 8.0	95 ± 6
Kr	2.80 ± 0.3	58 ± 6.8	116 ± 8
Br_2	3.67 ± 0.5	91 ± 12	150 ± 8

Одним из аспектов настоящего исследования по бромю является выяснение взаимосвязи сечений тушения $B^3\Pi_{0_u^+}$, $v' = 17$ состояния молекулы Br_2 с параметром Сельвина. Как следует из рис. 2, результаты, полученные

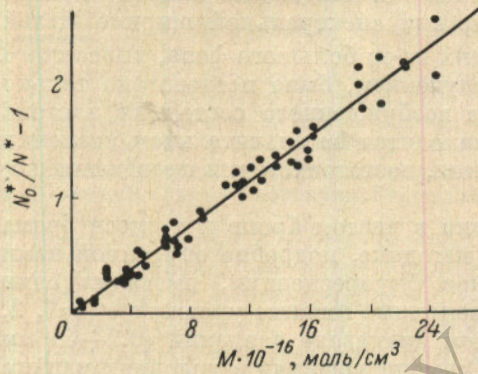


Рис. 1. График для определения сечения тушения Br_2 ($B^3\Pi_{0_u^+}$, $v' = 17$) неона.

в данной работе, полностью подтверждают вывод, сделанный нами ранее в работе [3]. Несмотря на качественное согласие результатов с теорией Сельвина и Стейнфельда [5] (с увеличением параметра Сельвина сечение тушения растет), отсутствие прямой пропорциональности между σ и S (в двойном логарифмическом масштабе экспериментальные данные неплохо укладываются на прямую, однако угол ее наклона отличен от 45°) указывает на более сложную по сравнению с теорией взаимосвязь эффективного поперечного сечения тушения электронно-возбужденного брома с молекулярными параметрами дезактивирующих частиц.

В табл. 1 для сравнения приведены сечения тушения молекулы брома в состоянии $B^3\Pi_{0_u^+}$, $v' = 19$, возбуждаемом излучением зеленой линии ртути. Как следует из табл. 1, сечения тушения колебательного уровня с $v' = 17$ ($T = 600 \text{ K}$) меньше сечений тушения колебательного уровня с $v' = 19$ ($T = 300 \text{ K}$). Это может быть связано как с существованием зависимости сечения тушения от температуры, так и с изменением эффективного времени жизни возбужденного электронного состояния вследствие возможной зависимости скорости спонтанной преддиссоциации от температуры. Результаты же, приведенные в табл. 1, получены без учета последнего факта, поскольку для их расчета использовались времена жизни, оцененные по данным работы [6], где эксперимент проводился только при комнатной температуре.

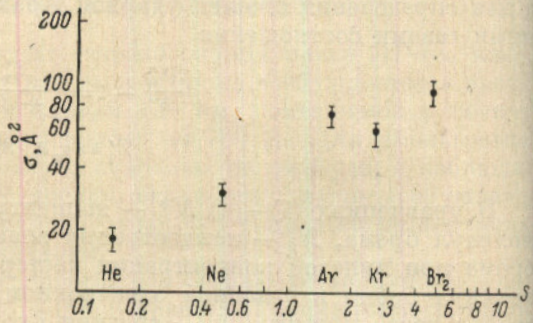


Рис. 2. Зависимость эффективного поперечного сечения тушения Br_2 ($B^3\Pi_{0_u^+}$, $v' = 17$) от параметра Сельвина $S = \mu^{1/2} \alpha I / R_0^3$.

Данные по дезактивации молекулы иода, приводимые ниже, подтверждают влияние температуры на скорость спонтанной преддиссоциации.

Температурная зависимость дезактивации молекулы $J_2 (B^3\Pi_{0_u^+}, v'=6)$

В условиях стационарного облучения паров иода лазерным излучением постоянной мощности справедливо соотношение

$$\frac{dN^*}{dt} = f\alpha(T) N_{v'', j''}(T) - (A(T) + Z_0(T) N(T)) N^*(T) = 0. \quad (5)$$

Здесь N^* — концентрация электронно-возбужденных молекул иода, α — показатель поглощения на единицу концентрации, $N_{v'', j''}$ — концентрация молекул иода в состоянии, из которого происходит монохроматическое возбуждение флуоресценции, N — общая концентрация молекул иода в основном электронном состоянии, $A = A_{\text{ра.л.}} + A_{\text{с.п.}}$ — суммарная константа скорости опустошения электронно-возбужденного состояния вследствие радиационного распада и спонтанной преддиссоциации, Z_0 — константа скорости самотушения в чистом иоде. Все перечисленные величины являются, в принципе, функцией температуры T . Величина f пропорциональна мощности лазерного излучения, включает геометрический фактор и от температуры не зависит.

Из (5) следует

$$N^*(T) = \frac{f\alpha(T) N_{v'', j''}(T)}{A(T) + Z_0(T) N(T)}. \quad (6)$$

Учитывая, что

$$N(T) = P/kT \quad (7)$$

и

$$N_{v'', j''}(T) = N(T) \frac{B}{kT} (2j'' + 1) e^{-\frac{B j''(j''+1)}{kT}} e^{-\frac{\hbar\omega_{v''}}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right), \quad (8)$$

и вводя замену $Z'_0(T) = Z_0(T)/A(T)$, уравнение (6) можно преобразовать к виду

$$N^*(T) = \frac{f\alpha(T) P B (2j'' + 1) e^{-\frac{B j''(j''+1)}{kT}} e^{-\frac{\hbar\omega_{v''}}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right)}{A(T) kT [kT + Z'_0(T) P]}, \quad (9)$$

где P — давление газообразного иода в кювете флуоресценции, равное давлению насыщенного пара над кристаллическим иодом, находящимся при некоторой фиксированной температуре в отростке, непосредственно соединенном с кюветой.

Величины $Z'_0(T)$ и $\alpha(T)$, входящие в выражение (9), могут быть определены из независимых экспериментов. Величину $A(T)$ можно определить, изучая поведение интенсивности флуоресценции (линейно связанной с N^*) в зависимости от температуры.

Определение $Z'_0(T)$. Как следует из (1), величина Z'_0 может быть легко найдена из графика, построенного в координатах $\ln N^* - N^{-1}$. Запись спектра флуоресценции иода, возбуждаемой при различных температурах кюветы, показывает, что в чистом иоде флуоресценция представляет излучение с шестого колебательного уровня возбужденного $B^3\Pi_{0_u^+}$ -состояния, причем спектральный состав излучения флуоресценции не изменяется с вариацией температуры. Измерение величины N^* проводилось по полосам $6' - 5''$ и $6' - 6''$. Область изменения величины N составляла $(2.8 \div 25) \cdot 10^{14}$ мол/см³. При температурах 576, 618 и 663 К при нахождении величины N учитывалась частичная термическая диссоциация молекулярного иода. Величина N рассчитывалась при указанных температурах по формуле

$$N(T) = \frac{P_{J_2} - \sqrt{K_p(T) P_{J_2}}}{kT}, \quad (10)$$

где P_{J_2} — давление молекулярного иода в отростке, $K_p(T)$ — константа равновесия для термической диссоциации иода при температуре T .

Типичный график для нахождения величины Z'_0 приведен на рис. 3. Результаты проведенных измерений величины Z'_0 при различных температурах представлены в табл. 2.

О п р е д е л е н и е $\alpha(T)$. Известно [7], что электронно-колебательная вращательная линия поглощения иода, ответственная за возбуждение

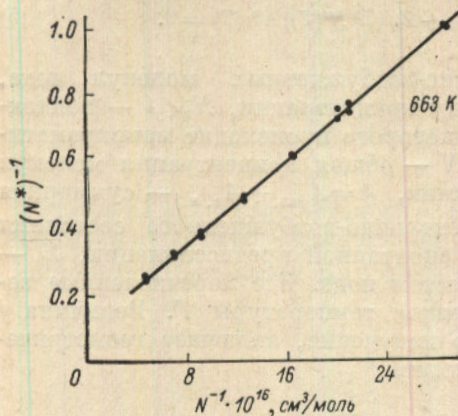


Рис. 3. График для нахождения величины Z'_0 при температуре 663 К.

Схема эксперимента приведена на рис. 4. Луч лазера после прохождения кюветы поглощения, имеющей температуру T_1 , попадает в флуоресцентную кювету, которая имеет ту же температуру. Интенсивность флуоресценции, возбуждаемой во второй кювете, является источником информации о степени поглощения лазерного излучения в первой кювете. Если поддерживать в флуоресцентной кювете давление иода постоянным, а в кювете поглощения давление иода изменять, то вследствие поглощения интенсивность флуоресценции будет изменяться. Регистрируя изменение интенсивности флуоресценции иода с изменением давления иода в кювете поглощения, можно оценить величину α , построив график в координатах $\ln I_0/I - N_{e'',j''}$. Величина $N_{e'',j''}$ при различных температурах рассчитывалась по уравнениям (8), (10).

Типичный график для поглощения приведен на рис. 5. Результаты исследования, представленные в табл. 3, показывают, что в интервале температур 300–660 К показатель поглощения на единицу концентрации α фактически не зависит от температуры и имеет среднее значение $\sim 1.75 \times 10^{-15} \text{ см}^2$.

О ц е н к а в е л и ч и н ы $A(T)$. На рис. 6 представлено поведение интенсивности флуоресценции (полосы 6'–5'' и 6'–6'') в зависимости от температуры. Если полученное ранее соотношение (9) корректно (т. е. учитывает все процессы и все изменения, происходящие в системе с изменением температуры), должно выполняться соотношение

$$\frac{I(T)}{I(T_0)} = \frac{N^*(T)}{N^*(T_0)}, \quad (11)$$

Т а б л и ц а 2

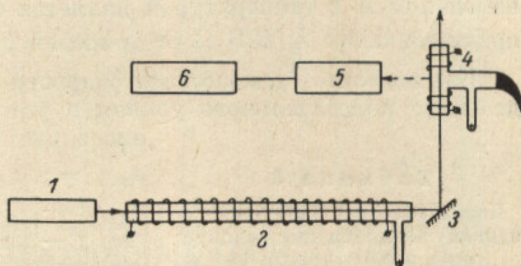
Экспериментальные значения Z'_0 , A и σ_c в зависимости от температуры (молекула иода, состояние $B^3\Pi_0^+$, $v' = 6$)

T, K	$Z'_0 \cdot 10^{16}, \text{см}^3/\text{моль}$	$A, \text{мкс}^{-1}$	$A, \text{мкс}^{-1}$	$\sigma_c, (\text{Å})^2$
300	2.90 ± 0.11	1.35	1.35	175 ± 7
403	3.22 ± 0.23	1.38	1.37	166 ± 12
481	3.53 ± 0.27	1.32	1.37	168 ± 13
576	2.95 ± 0.22	1.48	1.59	148 ± 11
618	2.89 ± 0.26	1.69	1.75	155 ± 14
663	2.98 ± 0.26	2.34	2.13	197 ± 17

где $I(T)$, $N^*(T)$, $I(T_0)$, $N^*(T_0)$ — интенсивность флуоресценции и концентрация электронно-возбужденных молекул иода при температуре T и комнатной температуре T_0 соответственно. Подставляя в (11) экспериментально найденные величины $I(T)$, $I(T_0)$, $\alpha(T)$, $Z'_0(T)$ и оцененное

Рис. 4. Схема эксперимента по определению показателя поглощения α в зависимости от температуры.

1 — лазер ЛГ-75, 2 — кювета поглощения, 3 — поворотное зеркало, 4 — кювета флуоресценции, 5 — дифракционный спектрометр, 6 — блок регистрации.



по данным работы [6] значение $A(T_0)$ для комнатной температуры, можно определить величину $A(T)$, соответствующую некоторой температуре T . Найденные с помощью этой процедуры значения $A(T)$ представлены в табл. 2. В третьем и четвертом столбцах приведены значения, полученные в экспериментах с давлением молекулярного иода в кювете флуорес-

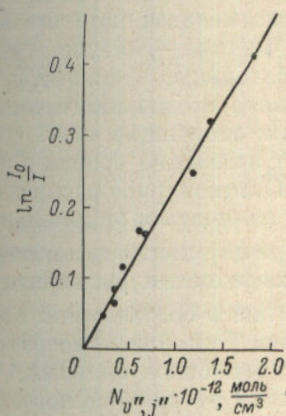


Рис. 5. График для определения показателя поглощения α при $T=563$ К.

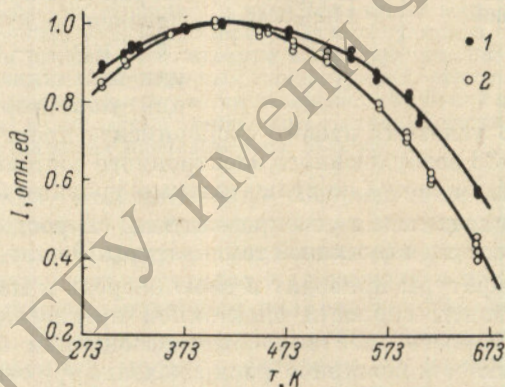


Рис. 6. Температурная зависимость интенсивности флуоресценции иода, возбуждаемого He-Ne лазером.

1 — давление иода в кювете ~ 0.155 мм рт. ст., 2 — давление иода в кювете ~ 0.026 мм рт. ст.

ценции, равным 0.026 и 0.155 мм рт. ст. соответственно. Как видно из табл. 2, с точностью до ошибок эксперимента ($\sim 10\%$) $A(T)$ не зависит от давления. Используя найденные значения $A(T)$ и ранее экспериментально найденные величины $Z'_0(T)$, по формуле (2) были рассчитаны сечения самотушения $\sigma_0(T)$, которые также представлены в табл. 2.

Анализ результатов

Как видно из табл. 2, сечение самотушения в пределах ошибки эксперимента не зависит от температуры, в то время как величина A имеет тенденцию к возрастанию. Причиной последнего может быть либо неучтенное нами тушение атомами иода, концентрация которых растет с увеличением температуры за счет термической диссоциации, либо увеличение скорости спонтанной преддиссоциации с температурой.

Исходя из предположения о том, что причиной возрастания величины A с увеличением температуры является только тушение атомарным иодом, были определены сечения этого процесса, которые оказались нереально большими и к тому же зависящими от давления иода. Например, для $T=663$ К и давлениях иода 0.026 и 0.155 мм рт. ст. сечения составили

8646 (Å)² и 2734 (Å)² соответственно. Для сравнения отметим, что, по данным работы [8], сечение тушения атомарным иодом составляет величину порядка 370 (Å)².

Таким образом, по нашему мнению, единственно возможной причиной изменения A с температурой является зависимость скорости спонтанной преддиссоциации $J_2(B^3\Pi_{0_u^+})$ от температуры.

Как известно [9], константа скорости спонтанной преддиссоциации с отдельного колебательного уровня v устойчивого электронного состояния имеет вид

Таблица 3

$$A_{v, n.} = \gamma |R_e|^2 \sum_j f_{vj} j(j+1) |\langle E_{cj} | r^{-2} | vj \rangle|^2, \quad (12)$$

Показатель поглощения на единицу концентрации молекул иода в зависимости от температуры

Т, К	$\alpha \cdot 10^{15}$, см ²
293	1.72 ± 0.03
413	1.76 ± 0.05
563	1.75 ± 0.05
663	1.82 ± 0.06

где γ — коэффициент пропорциональности, зависящий от выбора системы единиц измерения; R_e — матричный элемент электронного перехода; f_{vj} — доля молекул, находящихся во вращательном состоянии j , от всех молекул, находящихся в колебательном состоянии v ; причем $\sum_j f_{vj} = 1$; $\langle E_{cj} | r^{-2} | vj \rangle$ — интеграл перекрывания, квадрат которого аналогичен фактору Франка—Кондона; здесь $\langle E_{cj} |$ и $|vj \rangle$ — колебательные волновые функции отталкивательного и связанного состояний, параметрически зависящие от j .

В условиях нашего эксперимента происходит заселение уровня с $v=6$ и $j=33$ возбужденного электронного состояния. Стационарное распределение f_{vj} молекул по вращательным уровням будет отличаться от начального δ -распределения и определяться скоростью вращательной релаксации, являющейся функцией температуры. Эволюция же функции f_{vj} с вариацией температуры приводит в свою очередь к изменению в соответствии с (12) константы скорости спонтанной преддиссоциации. Влияние температуры на скорость спонтанной преддиссоциации будет тем более сильным, чем больше стационарное распределение f_{vj} отличается от равновесного.

В заключение следует отметить, что полученные в настоящей работе результаты указывают на необходимость осторожного подхода к интерпретации экспериментальных данных по температурной зависимости процессов энергетического обмена, происходящих с участием электронно-возбужденных молекул (тушения, колебательная и вращательная релаксации в возбужденном электронном состоянии и др.). Поскольку эффективное время жизни является своеобразным временным масштабом, определяющим скорость указанных релаксационных процессов в возбужденном электронном состоянии, для получения достоверных данных необходимо знание эффективных времен жизни, полученных в тех же температурных условиях, при которых проводился эксперимент.

Литература

- [1] Е. Д. Бугрим, С. Н. Макренко, И. Л. Цикора. Опт. и спектр., 34, 64, 1973.
- [2] Е. Д. Бугрим, С. Н. Макренко, И. Л. Цикора. Опт. и спектр., 37, 1065, 1974.
- [3] Е. Д. Бугрим, С. Н. Макренко, И. Л. Цикора. Опт. и спектр., 39, 27, 1975.
- [4] R. S. Eng, J. T. La Tourette. J. Mol. Spectr., 52, 269, 1974.
- [5] J. E. Selwyn, J. I. Steinfeld. Chem. Phys. Lett., 42, 17, 1969.
- [6] G. Capelle, K. Sakurai, H. P. Broida. J. Chem. Phys., 54, 1728, 1971.
- [7] J. I. Steinfeld, J. D. Campbell, N. A. Weiss. J. Chem. Phys., 50, 204, 1969.
- [8] A. N. Schweid, J. I. Steinfeld. J. Chem. Phys., 58, 844, 1973.
- [9] A. Chutjian. J. Chem. Phys., 51, 5414, 1969.

Поступило в Редакцию 21 июня 1976 г.