

работ [6, 12] наблюдали полосу с максимумом 570 нм. Кроме того, растет интенсивность коротковолнового края, на нем появляется структура, в частности новая полоса с максимумом около 430 нм. По-видимому, она принадлежит большим агрегатам.

Существенное отличие флуоресцентных характеристик больших агрегатов от соответствующих характеристик мономеров и малых агрегатов, близких друг к другу, качественно объясняется в рамках теории спектральных свойств молекулярных агрегатов Давыдова—Каши [10] и квантовомеханической теории возмущений [13]. Экситонное расщепление синглетного уровня (S_1) большого агрегата сравнимо по энергии с синглет-триплетным расщеплением мономера. Как следствие этого, согласно теории возмущений, триплетное состояние (T_1) сильно смешивается с синглетным (S_1). В результате растет дипольный момент перехода между состояниями T_1 и S_0 , уровень T_1 должен расщепиться, что, по-видимому, и приводит к наблюдавшимся нами изменениям люминесцентных характеристик триплетного состояния при переходе к большим агрегатам: уменьшению излучательного времени жизни T_1 -состояния, большому сдвигу полосы флуоресценции в длинноволновую сторону и росту ее квантового выхода.

Литература

- [1] А. Н. Теренин. Фотоника молекул красителей. Наука, Л., 1967.
- [2] В. И. Южаков. Успехи химии, 48, 2007, 1979.
- [3] V. Zanker, M. Held, H. Rammensee. Z. Naturforsch., 14b, 789, 1959.
- [4] Л. А. Кузнецова, Б. Я. Свешников. Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 433, 1956.
- [5] H. Rammensee, V. Zanker. Z. angew. Phys., 5, 237, 1960.
- [6] К. Ямаока, J. Матзуока, М. Миура. J. Phys. Chem., 78, 1040, 1974.
- [7] M. E. Lamm, D. M. Neville, Jr. J. Phys. Chem., 69, 3872, 1965.
- [8] В. Л. Рапопорт, А. З. Хрусталева, М. Д. Яковлев. Опт. и спектр., 47, 496, 1979.
- [9] T. Kurucsev, U. P. Strauss. J. Phys. Chem., 74, 3081, 1970.
- [10] E. G. McRae, M. Kasha. J. Chem. Phys., 28, 721, 1958.
- [11] R. W. Chambers, D. R. Kearns. J. Phys. Chem., 72, 4718, 1968.
- [12] H. Schmidt. Z. Physik, Chem. Neue Folge, 80, 44, 1972.
- [13] Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц. Квантовая механика (нерелятивистская теория). Наука, М., 1974.

Поступило в Редакцию 7 декабря 1982 г.

УДК 539.184

Опт. и спектр., 55, вып. 6, 1983

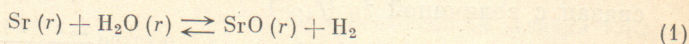
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕРОЯТНОСТИ ОПТИЧЕСКОГО ПЕРЕХОДА $B^1\Sigma \rightarrow X^1\Sigma$ МОЛЕКУЛЫ SrO МЕТОДОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ПЛАМЕН

Беллев В. Н., Лебедева Н. Л., Краснов К. С. и Гурвич Л. В.

Данная работа посвящена экспериментальному определению радиационных параметров молекулы SrO (переход $B^1\Sigma \rightarrow X^1\Sigma$). К настоящему времени, если не считать оценки, сделанной сравнительным методом [1], в литературе отсутствуют какие-либо сведения об этих параметрах.

Эксперимент был выполнен на установке, описанной в [2], где также приведены характеристики используемых пламен. В отличие от [2] при расчете температуры пламен учитывались теплопотери на горелку.

Для исследования равновесия реакции



были измерены абсолютные интенсивности линии Sr ($\lambda=4607 \text{ \AA}$, $f_{ik}=1.80$ [3]) и интегральные интенсивности полос SrO, принадлежащие секвенции $\Delta v=3$ перехода $B^1\Sigma \rightarrow X^1\Sigma$ ($\lambda=7880 \text{ \AA}$). Всего было выполнено 4 серии измерений.

Методика обработки экспериментальных данных описана в [4]. Для расчета величины $P(\text{SrO}) f_{ik}(\bar{r}_{v'v''})$ использовалось уравнение

$$P(\text{SrO}) f_{ik}(\bar{r}_{v'v''}) = \text{const}(\text{SrO}) \frac{TQ_{\text{int}}(T) \exp\left[\frac{c_2}{T} T_{0-0}\right] S(\text{SrO})}{g_i \sum_{v'_1}^{v'_2} \sum_{v''_1}^{v''_2} Q'_{\text{rot}}(v', T) q(v', v'') \exp\left[-\frac{c_2}{T} G'_0(v')\right]}, \quad (2)$$

где $f_{ik}(\bar{r}_{v'v''}) = \frac{f_{ik}(v'', v')}{q(v', v'')}$, $f_{ik}(v'', v')$ — осцилляторная сила полосы в поглощении, $q(v', v'')$ — фактор Франка—Кондона,

$$\text{const}(\text{SrO}) = 1.538 \cdot 10^{-10} \frac{\tau_{\text{lamp}}(\bar{\lambda}) \tau_{\text{len}}(\bar{\lambda}) \Delta\lambda \varepsilon(\bar{\lambda}, T_{\text{lamp}})}{S_{\text{lamp}} \frac{\bar{\lambda}^{-5}}{\bar{\lambda}_{\text{SrO}}^3} l_{\text{ef}} \exp\left[\frac{c_2}{\bar{\lambda} T_{\text{lamp}}}\right]},$$

$g_i=1$ — статистический вес нижнего ($X^1\Sigma$) состояния; $T_{0-0}=10870.7 \text{ см}^{-1}$ [5] — энергия перехода между нулевыми колебательными уровнями состояний $B^1\Sigma$ и $X^1\Sigma$; $G'_0(v')$ — колебательный терм, отсчитанный от нулевого колебательного уровня верхнего ($B^1\Sigma$) состояния; $S(\text{SrO})/S_{\text{lamp}}$ — отношение интенсивностей полос SrO к интенсивности температурной лампы в спектральном интервале $\Delta\lambda$ и ее температуре T_{lamp} ; $\bar{\lambda}$ — средняя длина волны интервала $\Delta\lambda$; $\bar{\lambda}_{\text{SrO}}=7882 \text{ \AA}$ — средневзвешенное значение длин волн нулевых линий полос секвенции; $\varepsilon(\bar{\lambda}, T_{\text{lamp}})$ — излучательная способность рабочего тела температурной лампы (вольфрама); $l_{\text{ef}}=0.57 \text{ см}$ — эффективная толщина аналитической зоны пламени; $\tau_{\text{len}}(\bar{\lambda})=0.882$, $\tau_{\text{lamp}}(\bar{\lambda})=0.957$ — коэффициенты пропускания фокусирующей линзы и стекла температурной лампы; $c_2=1.43879 \text{ см} \cdot \text{К}$ — вторая радиационная постоянная, величина $1.538 \cdot 10^{-10} = 0.9869 \cdot 10^{-6} m_e c^2 K / \pi e^2$ связана с фундаментальными постоянными, значения которых брались в [5]; $0.9869 \cdot 10^{-6}$ — коэффициент, переводящий давление из дин/см² в безразмерную величину $P/P^0=P(\text{SrO})$, где $P^0=1 \text{ атм}=101325 \text{ Па}$.

Молекулярные постоянные SrO для расчета статистических сумм $Q_{\text{int}}(T)$ и $Q'_{\text{rot}}(v', T)$ брались в [5], значения $q(v', v'')$ — в [6] (табл. 1). Интенсивностями полос, не указанных в табл. 1, пренебрегалось.

Таблица 1
Значения длин волн нулевой линии λ_{SrO} , факторов Франка—Кондона и r -центроид для полос секвенции $\Delta v = 3$ перехода $B^1\Sigma \rightarrow X^1\Sigma$ SrO [6]

	Переход			
	3-2	4-1	5-2	6-3
$\lambda_{\text{SrO}}, \text{ \AA}$	7863	7884	7901	7915
$q(v', v'')$	0.111	0.161	0.132	0.0722
$r_{v'v''}, \text{ \AA}$	1.8713	1.8741	1.8771	1.8808

Коэффициент b уравнения

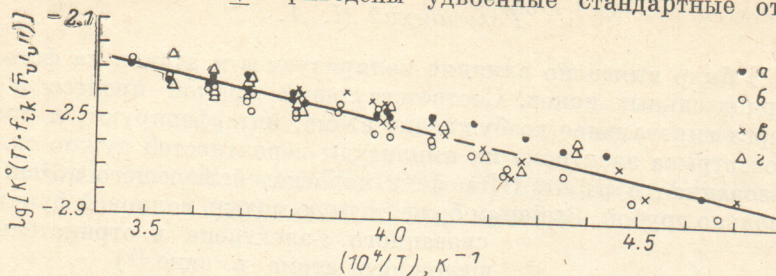
$$\lg [K^0(T) f_{ik}(\bar{r}_{v'v''})] = \frac{a}{T} + b \quad (3)$$

связан с величиной $f_{ik}(\bar{r}_{v'v''})$

$$\lg f_{ik}(\bar{r}_{v'v''}) = b - 0.43429 \frac{\Delta_r S^0(T)}{R}. \quad (4)$$

В результате обработки уравнения (3) методом наименьших квадратов получены (см. рисунок): $b = -0.797 \pm 0.156$, $a = -4282 \pm 392$, что приводит к зна-

чениям $f_{ik}(\bar{r}_{v'v''}) = 0.010 \pm 0.004$ и $\Delta_r H^0(O) = 64 \pm 8$ кДж/моль. Необходимые для пересчета значения термодинамических функций приняты по [5]. Получаемая при этом величина $f_{ik}(\bar{r}_{v'v''})$ соответствует средневзвешенному значению $\bar{r}_{v'v''} = 1.8743$ Å. Со знаком \pm приведены удвоенные стандартные отклонения.



Температурная зависимость $\lg [K^0(T) f_{ik}(\bar{r}_{v'v''})]$ реакции (1).

a — 1-я съемка, б — 2-я съемка, в — 3-я съемка, г — 4-я съемка.

Значение $f_{ik}(\bar{r}_{v'v''})$ было использовано для расчета вероятности $A_{ki} = A_{ki}(v', v'')/q(v', v'')$, электронного момента $R_e(\bar{r}_{v'v''})$ и силы $S_e(\bar{r}_{v'v''})$ перехода (табл. 2).

Таблица 2

Радиационные параметры перехода $B^1\Sigma \rightarrow X^1\Sigma$ молекулы SrO

$\bar{r}_{v'v''}$, Å	$f_{ik}(\bar{r}_{v'v''})$	$A_{ki} \cdot 10^{-6}$ с ⁻¹	$R_e(\bar{r}_{v'v''})$, ат. ед.	$S_e(\bar{r}_{v'v''})$, ат. ед.
1.8743	0.010 ± 0.004	1.1 ± 0.4	0.51 ± 0.10	0.26 ± 0.10
1.9761	0.036	2.9	1.05	1.1

Примечание. Первая строка — данные настоящей работы, вторая — данные [1]. Авторами [1] точность в значениях $f_{ik}(\bar{r}_{v'v''})$, A_{ki} и $S_e(\bar{r}_{v'v''})$ оценивается коэффициентом 3, в $R_e(\bar{r}_{v'v''})$ — коэффициентом $1.7 \approx \sqrt{3}$.

В заключение отметим, что полученному значению $\Delta_r H^0(O)$ реакции (1) соответствует $D_0(\text{SrO}) = 422 \pm 8$ кДж/моль = 35300 ± 700 см⁻¹, которая согласуется с результатами работ [7-10].

Литература

- [1] Вероятности оптических переходов двухатомных молекул. Под ред. Р. В. Хохлова. М.: Наука, 1980.
- [2] В. Н. Беляев, Л. В. Гурвич, Н. Л. Лебедева, К. С. Краснов. Деп. ВИНТИ 14.07.81, № 3479-81 Деп.
- [3] L. O. Dickie et al. Can. J. Phys., 51, 1088, 1973.
- [4] В. Н. Беляев, Н. Л. Лебедева, К. С. Краснов, Л. В. Гурвич. Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология, № 25, 834, 1982.
- [5] Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. Под ред. Глушко В. П. и др., 3-е изд. Наука, М., т. 1, 1978; т. 3, 1981.
- [6] J. C. McCallum, W. R. Jarman, R. W. Nicholls. CRESS Spectroscopic report NI. York University, Toronto, 1970.
- [7] R. Colin, P. Goldfinger, M. Jeunohomme. Trans. Farad. Soc., 60, N 494, 306, 1964.
- [8] J. Drowart, G. Exteen, G. Verhaegen. Trans. Farad. Soc., 60, N 503, 1920, 1964.
- [9] M. Asano, Y. Yamamoto, M. Sasaki, K. Kubo. Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 82, 1972.
- [10] R. Kalif, C. T. J. Alkemade, J. Chem. Phys., 59, 2577, 1973.

Поступило в Редакцию 14 декабря 1982 г.