Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 3

ФИЗИКА

А. В. КЛЕЙНБЕРГ и академик А. Н. ТЕРЕНИН

СПЕКТР ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ГАЗООБРАЗНОЙ ОКИСИ АЗОТА И ВЛИЯНИЕ НА НЕГО ПОСТОРОННИХ ГАЗОВ

Значительный интерес для химической кинетики представляет вопрос об устойчивости по отношению к соударениям молекулярных колебаний. Этому вопросу посвящено большое число теоретических и экспериментальных работ, выполненных различными методами ([1], [2]).

Одним из этих методов является метод флуоресценции, основанный на том, что при увеличении давления флуоресцирующего газа (пара) или при добавке постороннего газа в результате роста числа соударений, переводящих возбужденные молекулы на новые, обычно более низкие, колебательные уровни, изменяется распределение интенсивности в сериях полос дискретного электронноколебательного спектра флуоресценции. Количественное изучение этого перераспределения интенсивности позволяет определить, насколько эффективно дезактивируются (рассеиваются) колебательные кванты возбужденных молекул при соударениях. Эффективность характеризуется обычно величиной $\gamma = \sigma^*/\sigma$, где σ^* — эффективное сечение рассеяния колебательного кванта при соударении, σ — газокинетическое сечение для тех же партнеров *.

Провести такое количественное изучение флуоресценции возможно лишь для молекул, обладающих сравнительно простыми спектрами флуоресценции, т. е. главным образом для двухатомных молекул. Спектры поглощения и флуоресценции большинства стабильных двухатомных молекул лежат в вакуумной ультрафиолетовой области, что затрудняет проведение эксперимента. Поэтому методом флуоресценции эффективность рассеяния колебательных квантов была определена лишь для молекул J_2 ([3], [4]), S_2 ([5]) и радикала CN ([6]).

В настоящей работе метод флуоресценции был применен к изучению рассеяния колебательных квантов молекулы NO. Окись азота имеет 3 полосы поглощения в области 2000—2300 Å, которые принадлежат к γ-системе полос (переход $X^2\Pi \rightarrow A^2E^+$). В литературе нет данных о получении спектра NO во флуоресценции **. Применив для возбуждения конденсированную кадмиевую искру, нам удалось получить ультрафиолетовое испускание этого газа и сфотографировать спектр флуоресценции. Испускание возбуждалось линиями Cd II 2265 Å и 2144 Å, совпадающими с полосами поглощения $(0', 0'')$ и $(1', 0'')$ γ-системы, и состояло из резонансных серий $(0', v'')$ и $(1', v'')$ этой системы (см. рис. 1).

Оптимальное давление газа для наблюдения флуоресценции составляло 0,5 мм рт. ст. Увеличение давления или добавка постороннего газа (при неизменном давлении NO) вызывало уменьшение интенсивности полос серии $(1', v'')$ относительно интенсивности полос серии $(0', v'')$, что объясняется отводом колебательного кванта $(1', 0')$ возбужденной молекулы NO при соударениях. Были испытаны следующие посторонние газы:

* Обычно величину γ называют, не вполне строго, вероятностью рассеяния колебательного кванта при соударении.

** См. монографию ([7]).

He, Ne, Ar, H_2, N_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_4, а также пары H_2O, C_5H_2OH, гексана и циклогексана. Действие дезактивирующих соударений характеризовалось величиной $K = \frac{I_1/I_0}{I_1'/I_0'}$, где I_1, I_0 — интенсивности двух полос, принадлежащих сериям $(1', v'')$ и $(0', v'')$, соответственно, в одной NO, а I_1', I_0' — интенсивности тех же полос в присутствии постороннего газа *. Интенсивности полос измерялись методом фотографической фотометрии.

Сравниваемые пары полос, принадлежащие указанным двум сериям, расположены в непосредственном соседстве (рис. 1). Спектры фотографировались кварцевым спектрографом Хильгера (модель Е-517), светосила которого в области 2500 Å около 1 : 4,5. Для уменьшения экспозиций и для удобства фотометрирования щель применялась широкая (2,5 мм).

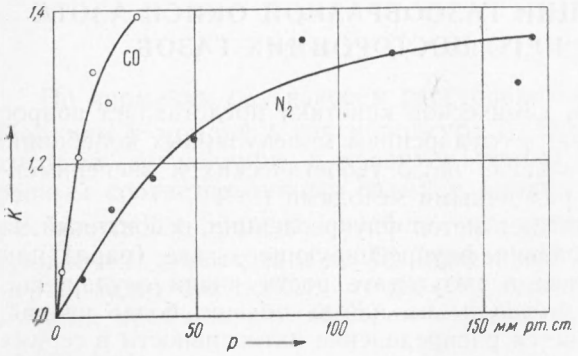


Рис. 2. Влияние N_2 и CO на спектр флуоресценции NO. $p_{NO} = 0{,}53$ мм рт. ст.

Для всех 13 посторонних газов и для одной NO были получены кривые, изображающие зависимость K от давления. Две из них приведены на рис. 2. Все кривые с ростом давления обнаруживали насыщение. Расчет, проведенный при помощи уравнений баланса возбужденных молекул NO, показал, что наблюдаемое насыщение должно иметь место лишь при условии, что посторонний газ наряду с перераспределением интенсивности полос (т. е., рассеянием колебательного кванта $(1', 0')$) вызывает и общее тушение флуоресценции NO (т. е. рассеяние энергии электронного возбуждения). В случае же нетушащих посторонних газов зависимость K от давления должна быть линейной.

Тушение флуоресценции NO было обнаружено при добавлении лишь 5 газов из 13, а именно, для CO, CO_2, C_2H_4, а также паров H_2O, C_2H_5OH. Было предположено, что аномальное насыщение кривых $K = f(p)$ в случае остальных, нетушащих газов (например в случае N_2, см. рис. 2) является следствием уширения давлением вращательных линий поглощения; это уширение для γ-полос NO ранее наблюдалось ([8]). В результате уширения линий полос поглощения NO улучшается их перекрытие возбуждающей линии Cd и, следовательно, увеличивается поглощение последней, причем этот эффект для линии 2144 Å должен быть больше, чем для линии 2265 Å. Такое различие будет отчасти компенсировать дезактивирующее действие соударений, что и должно привести к понижению значений K при больших давлениях. Это предположение было подтверждено прямыми изменениями поглощения возбуждающих линий Cd в NO. В этих опытах измерялась интенсивность линий 2265 и 2144 Å Cd-искры после пропускания света ее через слой NO толщиной в 1 м в зависимости от присутствия постороннего газа. Интенсивность указанных линий измерялась методом фотографической фотометрии относительно интенсивности линии Cd 2195 Å, не поглощающейся в NO.

Кривые $K = f(p)$ позволяют вычислить значения γ для соударений молекул NO с различными партнерами. Так как, однако, при больших p эти кривые искажены усилением поглощения, то для обработки пригодны

* При определении зависимости K от давления в одной NO под I_1', I_0' понимались интенсивности полос при данном давлении NO, а под I_1, I_0 — интенсивности тех же полос при $p_{NO} \to 0$.

К статье А. В. Клейнберга и А. Н. Теренина, стр. 445

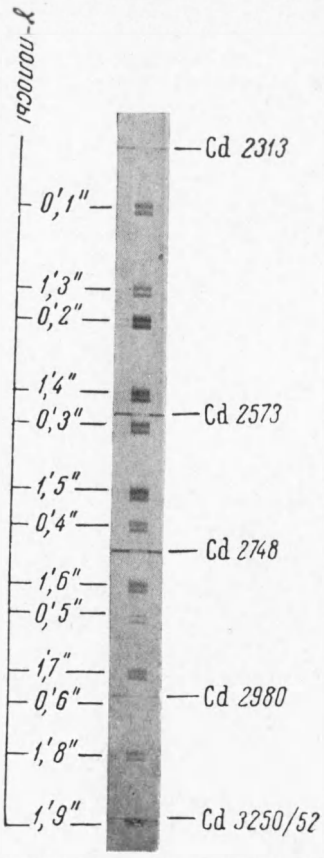


Рис. 1. Спектр флуоресценции газообразной окиси азота

К статье В. А. Казанцева, стр. 477

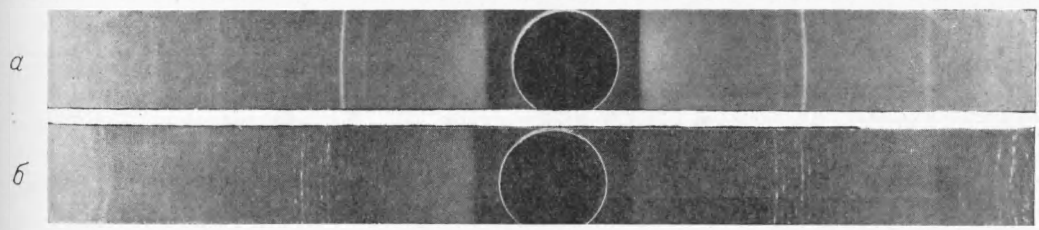


Рис. 1. Структурные рентгенограммы сплава системы Fe — Cr: *а* — σ-фаза, *б*—δ-фаза

лишь их начальные участки. Мы вычисляли значения γ из угловых коэффициентов касательных к кривым $K = f(p)$ в точке $p = 0$. Полученные значения γ для нетушащих посторонних газов и для самой NO приведены ниже.

Вероятность γ рассеяния колебательного кванта (1′, 0′) молекулы NO при соударениях с различными партнерами

Партнер	He	Ne	Ar	H_2	N_2	CH_4	Гексан	Циклогексан	NO
γ	0,02	0,07	0,05	$<0{,}01$	0,07	0,05	0,3	0,7	8

Значений γ для тушащих посторонних газов из имеющихся данных вычислить нельзя. Расчет показывает, что в этом случае, кроме наклона касательных к кривым $K = f(p)$, необходимо знать вероятности δ тушения флуоресценции NO этими газами (в расчете на одно газокинетическое соударение).

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
14 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Н. Кондратьев, Усп. физ. наук, **14**, 982 (1934). [2] О. Ольденберг, А. Фрост, Усп. хим., **6**, 690 (1937). [3] М. А. Ельяшевич, ЖЭТФ, **2**, 59 (1932). [4] F. Rössler, Zs. Phys., **96**, 251 (1935). [5] E. Durand, J. Chem. Phys., **8**, 46 (1940). [6] А. В. Яковлева, Acta Phys.-Chim. URSS, **1**, 296 (1934) [8] П. Прингсгейм, Флуоресценция и фосфоресценция, ИЛ, 1951, стр. 156. [7] S. Naude, Phys. Rev., **36**, 333 (1930).