Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 6

ФИЗИКА

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

РАССЕЯНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ КВАНТОВ И ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ NO

С целью определения вероятности тушения флуоресценции NO посторонними газами в настоящей работе были проведены методом фотографической фотометрии измерения полной интенсивности флуоресценции NO в зависимости от давления посторонних газов. Флуоресценция NO возбуждалась Cd-искрой (1) одновременно в двух сосудах (в один из них свет искры направлялся вогнутым зеркалом). В одном сосуде содержалась смесь NO с посторонним газом при различных давлениях последнего, в другом — одна окись азота постоянного давления в качестве эталона. Флуоресценция на пути пучков возбуждающего света в обоих сосудах одновременно фотографировалась без спектрального разложения камерой с кварцевым объективом. В результате этих измерений для 5 тушащих газов (1) были получены кривые зависимости от давления величины $Q = I_0 / I$, где I_0 — интенсивность флуоресценции одной NO, а I — интенсивность флуоресценции смеси NO (при том же давлении) с посторонним газом. Зависимость эта, в соответствии с обычными закономерностями тушения (2), оказалась линейной; одна из полученных прямых приведена на рис. 1. Из наклона этих прямых были вычислены значения δ вероятности тушения (в расчете на одно газокинетическое соударение) для всех тушащих газов (см. табл. 1)*.

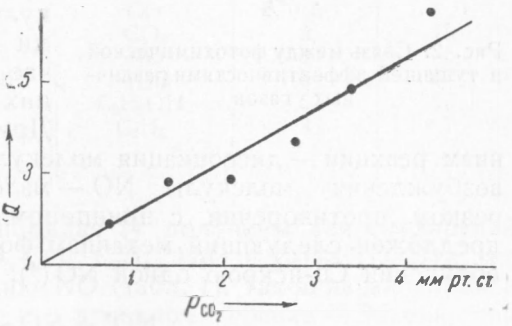


Рис. 1. Тушение флуоресценции NO углекислым газом. $p_{NO} = 0{,}53$ мм рт. ст.

Для выяснения природы процесса тушения были проведены опыты по длительному (порядка 1 часа) облучению Cd-искрой через кварцевое окно смеси NO с некоторыми из тушащих газов (а именно, с CO_2 и парами воды), а также одной NO (обладающей сильным самотушением) при давлении порядка 100 мм рт. ст. Объем применявшегося стеклянного сосуда вместе с U-образным масляным манометром составлял 20 см³. В результате облучения в сосуде появлялся новый газ, имеющий, в отличие от NO, CO_2 и пара H_2O, при температуре жидкого N_2 значительное давление (порядка 1 мм рт. ст.). Давление этого газа,

* Добавка остальных 8 посторонних газов, употреблявшихся в работе (1), вызывала небольшое усиление флуоресценции NO. Очевидно, тушащее действие этих газов незначительно и маскируется описанным в работе (1) усилением поглощения линий Cd в NO при добавке постороннего газа. В табл. 1 указан вероятный верхний предел δ для этих газов.

деленное на время облучения и на давление тушащих газов, оказалось пропорциональным тушащим эффективностям последних (рис. 2). На рис. 2 по оси ординат отложено упомянутое приведенное давление p' нового газа (давление нового газа — в микронах рт. ст., давление тушащего газа — в мм рт. ст., время облучения — в часах), по оси абсцисс — величина, обратная давлению $p_{1/2}$ тушащего газа (в мм рт. ст.), при котором интенсивность флуоресценции NO уменьшается наполовину. Отсюда можно сделать вывод, что причиной тушения флуоресценции NO является фотохимическая реакция с тушащими газами.

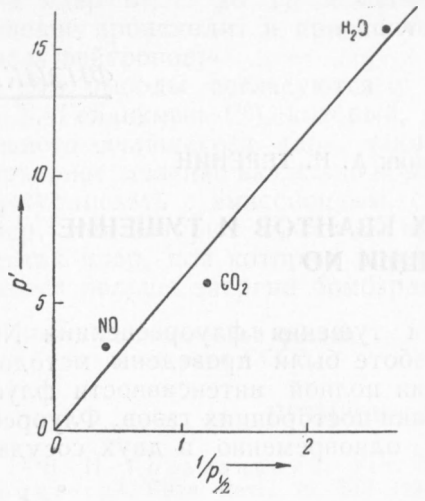


Рис. 2. Связь между фотохимической и тушащей эффективностями различных газов

Наиболее вероятным (а в случае CO — единственным энергетически возможным) первичным механизмом этой реакции является вынужденная предиссоциация возбужденной молекулы NO при соударении. Конечными продуктами реакции в этом случае являются N_2 и N_2O_3 ([3]); первый из них не вымораживается жидким N_2. Другой возможный первичный механизм реакции — диссоциация молекулы тушащего газа за счет энергии возбуждения молекулы NO — маловероятен, так как находится в резком противоречии с принципом Франка — Кондона. Недавно был предложен следующий механизм фотодиссоциации, происходящей при облучении Cd-искрою одной NO ([1]):

$$NO^* + NO \rightarrow N_2 + O_2.$$

Однако этот механизм не объясняет усиления фотодиссоциации NO при добавке тушащих посторонних газов и поэтому не может быть принят.

Значение энергии диссоциации D основного состояния молекулы NO до сих пор является предметом дискуссии ([5]). Предложено несколько значений D_{NO}. Наличие вынужденной предиссоциации с двух нижних колебательных уровней состояния $A^2\Sigma^+$ молекулы NO является свидетельством в пользу более низкого значения D_{NO}, а именно $D_{NO} = 5{,}29$ эв, так как все остальные возможные значения D_{NO} превышают энергии возбуждения указанных колебательных уровней, равные 5,47 и 5,78 эв.

После того как были найдены значения δ, стало возможным вычислить эффективности рассеяния колебательного кванта γ для тушащих посторонних газов. Эти значения, наряду со значениями γ для нетушащих газов, полученными в работе ([1]), и со значениями δ, приведены в табл. 1.

Рассмотрение данных, приведенных в табл. 1, и сравнение их с литературными данными о рассеянии колебательных квантов других молекул, полученными различными методами, позволяет сделать следующие выводы.

1. Значения γ для молекулы NO^* в среднем в 10^2—10^3 раз меньше значений γ для молекул J_2^* и S_2^*, полученных методом флуоресценции ([2,6,7]) *, и в 10^2—10^3 раз больше значений γ, полученных для ряда

* Химический символ со звездочкой (например, NO*) означает, как обычно, электронно-возбужденную молекулу.

молекул (Cl_2, CO_2, N_2O и др.) методом дисперсии ультразвука ([8]). Такое различие согласуется с общим правилом Франка — Эйкена, заключающимся в том, что γ тем больше, чем легче возмущается при соударении электронная оболочка колеблющейся молекулы ([9]). Наличие в электронной оболочке молекулы NO неспаренного электрона должно сделать ее более чувствительной к соударениям, чем молекулы Cl_2, CO_2 и N_2O. Еще бо́льшая, чем у NO^*, чувствительность к соударениям в случае молекул J_2^* и S_2^* может быть объяснена тем, что связь между атомами в них менее прочна в результате электронного возбуждения и возбуждения высоких колебательных уровней ($v' = 8$ у S_2^* и $v' = 26$ у J_2^*); в случае же молекулы NO^* $v = 1$, а электронное возбуждение, как известно, не ослабляет, а усиливает связь атомов.

Таблица 1

Значения γ и δ для соударений возбужденных молекул NO с различными партнерами

Партнер	Рассеяние γ	Тушение δ	Партнер	Рассеяние γ	Тушение δ
He	0,02		CO	0,6	1,0
Ne	0,07		CO_2	4	10
Ar	0,05		NO	8	5
H_2	$<0,01$	$<0,05$	H_2O	10	30
N_2	0,07		C_2H_5OH	5	15
CH_4	0,05		C_2H_4	3	7
Гексан	0,3				
Циклогексан	0,7				

2. Наибольшие значения γ (порядка 1) получены для соударений молекулы NO^* с молекулами NO, CO_2, C_2H_4, H_2O и C_2H_5OH. Эти же газы сильно тушат флуоресценцию NO (табл. 1). Такой параллелизм в значениях γ и δ также согласуется с правилом Франка — Эйкена, так как вынужденная предиссоциация (являющаяся причиной тушения) происходит, как и рассеяние колебательного кванта, в результате возмущения электронной оболочки молекулы при соударении.

3. Из данных, полученных методом дисперсии ультразвука, был сделан вывод, что наибольшие γ имеют место при соударении колеблющейся молекулы с партнерами, которые при определенных условиях могут вступать с нею в химическую реакцию ([8]). В случае NO^* такого вывода сделать нельзя, так как NO способна реагировать со всеми применявшимися посторонними газами, кроме N_2 и инертных газов ([10]).

Способность различных молекул рассеивать колебательные кванты NO^* следует, повидимому, сопоставить со способностью этих молекул образовывать с NO слабо связанные комплексы, устойчивые лишь при низких температурах. Известно, например ([10]), что с водой NO может образовывать неустойчивые комплексы $H_2O \cdot NO$ и $H_2O \cdot (NO)_2$. По аналогии с H_2O и C_2H_5OH должен образовывать с NO комплексы, в которых последняя связана с гидроксильным атомом H. Весьма вероятно также, что NO образует комплексы с непредельными молекулами, например с C_2H_4. Наконец, известно (12), что при низких температурах NO образует слабо связанные димеры $(NO)_2$. В то же время все перечисленные молекулы, т. е. H_2O, C_2H_5OH, C_2H_4 и NO, имеют большие значения γ (порядка 1) для соударений с колеблющимися молекулами NO^* (табл. 1).

4. До последнего времени считалось ([11]), что при наличии энергетического резонанса между колебательными уровнями соударяющихся молекул возможен переход с большой вероятностью колебательной

энергии от одной молекулы к другой. Полученные данные свидетельствуют против такой возможности. Так, первые колебательные кванты NO^* (2320 $см^{-1}$) и N_2 (2330 $см^{-1}$) очень близки, однако вероятность γ в случае N_2 такая же, как и в случае Ne (табл. 1). Так как в последнем случае колебательная энергия NO^* переходит в поступательную, то, очевидно, и в случае N_2 она переходит в поступательную, и возможно, вращательную энергию партнеров. На тенденцию колебательной энергии распределяться при соударениях между возможно большим числом степеней свободы указывает и тот факт (табл. 1) что, для молекул гексана и циклогексана, обладающих многими степенями свободы, γ на порядок больше, чем для CH_4 и других нетушащих газов.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
3 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. В. Клейнберг, А. Н. Теренин, ДАН, **101**, №3 (1955). [2] М. А. Ельяшевич, ЖЭТФ, **2**, 59 (1932). [3] G. Moore, O. Wulf, R. Badger, J. Chem. Phys., **21**, 2091 (1953). [4] A. Gaydon, A. Fairbrain, Proc. Phys. Soc., **A67**, 474 (1954). [5] A. Gaydon, Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, 1953. [6] F Rössler, Zs. Phys., **96**, 251 (1935). [7] E. Durand, J. Chem. Phys., **8**, 46 (1940). [8] A. Eucken, L. Küchler, Phys. Zs., **39**, 831 (1938). [9] J. Franck, A. Eucken, Zs. phys. Chem., **B 20**, 460 (1933). [10] J. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, **8**, 1947. [11] O. Oldenberg, Phys. Rev., **87**, 786 (1952). [12] N. Sidgwick, The Chemical Elements and their Compounds, **1**, 1950.

Примечание при корректуре

Спектр флуоресценции впервые описан в работе М. Зискина, В. Кондратьева и Т. Сушкевича (ЖФХ., **8**, 281 (1936)), посвященной фотохимическим реакциям $CO + O_2 + NO$. По недосмотру мы пропустили это первое исследование флуоресценции NO, возбуждаемой ртутной лампой. Кроме того в работе Е. Кондратьевой и В. Кондратьева (Acta physicochim. URSS, **3**, 1 (1935)) были исследованы индуцированная предиссоциация и рассеяние колебательного кванта NO при возбуждении спектра испускания в электрическом разряде в присутствии аргона.