

A-21-15
H-66

ROBERT KOŁOS

NOWA METODA IMPULSOWEJ FOTOLIZY LASEROWEJ;
ROZDZIELCZE W CZASIE BADANIA FOTODYSOCJACJI DWUCYJANOACETYLENU

M

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.286/91



70000000001600

Praca doktorska

wykonana pod kierunkiem

prof. Zbigniewa R. Grabowskiego

w Instytucie Chemii Fizycznej PAN

Warszawa 1991



B 286/91

Paru profesorowi Zbigniewowi R. Grabowskiemu pragnę gorąco podziękować za wszechstronną opiekę naukową, stworzenie idealnych warunków pracy i za stałą gotowość do - zawsze bardzo dla mnie cennych - dyskusji.

Mojemu Koledze, mgr Z. Zielirskiemu - który uczestniczył w części przeprowadzonych eksperymentów - a także wszystkim pracownikom Zakładu Fotochemii i Spektroskopii Instytutu Chemii Fizycznej PAN, w tym zwłaszcza:

dr J. Sepiołowi

doc. dr J. Jasnemu oraz

mgr inż. J. (Kubie) Gilewskiemu.

- bez których wielorakiej pomocy i zyczliwości praca ta nie mogłaby powstać - jestem głęboko wdzięczny.

Specjalne podziękowania pragnę skierować do dra T. Mizerkiego z Politechniki Warszawskiej, który podjął się trudnej syntezy dwucyjanoacetyleny.

Doc. dr J. Walukowi jestem wdzięczny za wnikliwe przeczytanie tekstu i wiele cennych uwag redakcyjnych.

Mojej Żonie dziękuję za cierpliwość - i dedykuję tę pracę.

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP	
1.1. Cel pracy	(3)
1.2. Zagadnienia ogólne	
a) Metoda fotolizy laserowej	(4)
b) Dynamika procesów fotodysocjacji	(7)
c) Fotochemia cyjano- i dwucyjanoacetyleny	(11)
d) Identyfikacja spektroskopowa CN, C ₂ i C ₃ N	(12)
2. UKŁAD DOŚWIADCZALNY	
2.1. Uwagi wstępne	(19)
2.2. Schemat ogólny stanowiska badawczego	(20)
2.3. Źródło continuum spektralnego	(24)
3. ANALIZA WIDM ABSORPCYJNYCH	
3.1. Densytometria płyt spektralnych	(32)
3.2. Pomiaru sensytemetryczne	(32)
3.3. Szerokość równoważna i jej związek z koncentracją cząsteczki absorbującej	(36)
3.4. Analiza rotacyjna i sumowanie udziałów poszczególnych linii rotacyjnych	(43)
4. FOTOLIZA LASEROWA DWUCYJANOACETYLENU	
4.1. Uwagi ogólne, problem C ₃ N	(47)
4.2. Stany elektronowe DCA: widma i obliczenia	(47)
4.3. Fotoliza DCA przy długości fali 248 nm (laser KrF)	
a) Rodnik CN	(54)
b) Cząsteczka C ₂	(69)
4.4. Fotoliza DCA przy długości fali 193 nm (laser ArF)	
a) Rodnik CN	(70)
b) Cząsteczka C ₂	(75)

5. DODATKI	
<i>A</i> Synteza, oczyszczanie i właściwości fizyczne dwucyjanoacetyleny	(79)
<i>B</i> Problem dyfuzji produktów fotolizy poza strefę reakcji	(80)
<i>C</i> Współczynniki Hönl-Londona	(84)
<i>D</i> Analiza struktury dubletowej pasm "fioletowych" rodnika CN	(85)
<i>E</i> Rozszczepienie spinowe dla termów $^3\Pi$	(90)
<i>F</i> Wartości standardowej entalpii tworzenia używane w obliczeniach termodynamicznych	(91)
<i>G</i> Dwufotonowa, dwuetapowa absorpcja światła	(92)
<i>H</i> Związek obserwowanej gęstości kolumnowej produktów fotolizy z ich gęstością objętościową	(94)
<i>I</i> Reguły korelacyjne Wignera-Wittmera dla dysocjacji cząsteczek liniowych na liniowe produkty	(98)
6. PODSUMOWANIE WYNIKÓW	(99)
7. BIBLIOGRAFIA	(101)

1. WSTĘP

1.1. Cel pracy

Na początku lat 80-tych podjęto w Zakładzie Fotochemii i Spektroskopii IChF PAN prace nad spektroskopową identyfikacją składników materii międzygwiazdowej [1-6, 10]. Wstępne badania, prowadzone przy użyciu kilku metod eksperymentalnych, wskazały na fotolizę laserową, połączoną z detekcją absorpcyjną, jako obiecującą metodę badania nietrwałych - w warunkach laboratoryjnych - małych cząsteczek o potencjalnym znaczeniu astrofizycznym.

Cele niniejszej pracy przedstawić można w trzech punktach:

i) Konstrukcja układu doświadczalnego do badań ewolucji rozdzielczych w czasie absorpcyjnych widm elektronowych nietrwałych cząsteczek powstających w wyniku fotolizy laserowej. Ze względu na to, że badaniami miały być objęte małe cząsteczki - musiały to być zarazem widma wysoko rozdzielcze spektralnie.

ii) Opracowanie metod analizy ilościowej otrzymywanych widm.

iii) Zainicjowanie systematycznych poszukiwań zgodnych z nakreśloną na wstępie tematyką. Jako przedmiot badania wybrano mało znany mechanizm fotolizy dwucyjanoacetyleny - potencjalnego źródła interesujących rodników C_3N .

1.2. Zagadnienia ogólne

a) METODA FOTOLIZY LASEROWEJ

Fotoliza impulsowa stanowi najbardziej efektywną i uniwersalną metodę uzyskiwania wysokich koncentracji nietrwałych indywiduów chemicznych (głównie wolnych rodników) i badania ich reaktywności w różnych układach chemicznych [17].

Pionierami w tej dziedzinie byli R.G.W.Norrish i G.Porter [18,19], których metoda, zwana fotolizą błyskową, polegała na wzbudzeniu (i ewentualnej dysocjacji) cząsteczek za pomocą silnego impulsu światła emitowanego z zestawu lamp wyładowczych umieszczonych w bezpośrednim sąsiedztwie próbki. Elektronowe widma absorpcyjne powstałych produktów były następnie rejestrowane spektrograficznie przy użyciu tzw. *analizującego* (ew. *monitorującego*) impulsu światła pochodzącego z małej lampy błyskowej uruchamianej z regulowanym opóźnieniem względem impulsu wzbudzającego. Czasowa zdolność rozdzielcza tej metody, zależna od rodzaju użytych lamp błyskowych i możliwości ich synchronizacji, zawiera się typowo w przedziale od 1 μ s do 100 ms. Istnieją różne odmiany fotolizy błyskowej; można na przykład stosować źródło światła analizującego o działaniu ciągłym i śledzić zmiany absorpcji próbki dla wybranej długości fali przy pomocy układu: monochromator + fotopowielacz + oscyloskop. Zawsze jednak fotoliza impulsowa używana być może do obserwacji tylko tych produktów, których czas życia jest nie krótszy od czasu trwania impulsu światła wzbudzającego. Wynika stąd generalna potrzeba stosowania możliwie *krótkich* impulsów wzbudzających. Z kolei naturalnym sposobem zwiększania koncentracji wykrywanych produktów jest zwiększanie intensywności impulsu wzbudzającego - prowadzące nie-

uchronnie do *wydłużenia* czasu błysku emitowanego przez lampy wyładowcze. Opisana powyżej zależność - utrudniająca obserwację krótkożyjących indywidualów chemicznych powstających z małymi wydajnościami - stanowi jedno z podstawowych ograniczeń metody fotolizy błyskowej, przezwyciężone wraz z pojawieniem się laserów.

Zamieniając lampę wzbudzącą na laser impulsowy (*fotoliza laserowa*) uzyskujemy znaczne rozszerzenie możliwości układu eksperymentalnego. Zilustrować to można następującym przykładem. Lampa błyskowa o energii 15 000 J i czasie trwania błysku ok. 100 μ s, konstrukcji Claessona i Lindqvista [20], bodaj najpotężniejsza z użytych w laboratoriach fotochemicznych, dawała strumień fotonów rzędu $10^{24}/\text{cm}^2\text{s}$ w szerokim obszarze spektralnym od ok. 200 nm do bliskiej podczerwieni (w większości eksperymentów efektywny strumień był mniejszy wobec konieczności używania filtrów do ograniczenia emitowanego zakresu spektralnego). Natomiast stosowany w niniejszej pracy laser ekscimerowy KrF pozwala uzyskać podobny strumień fotonów w czasie ok. 5000 razy krótszym (20 ns). Dodatkową zaletą światła laserowego jest jego *monochromatyczność* ułatwiająca projektowanie eksperymentów i interpretację zachodzących procesów fotodysocjacji. Ponadto, użycie laserów pozwoliło na impulsowe wzbudzanie cząsteczek poza typowym obszarem spektralnym emitowanym przez lampy błyskowe - dostępny stał się zarówno nadfiolet próżniowy [21], jak i głęboka podczerwień (w tym ostatnim zakresie studiuje się zwłaszcza wzbudzenie wielofotonowe) [22,23].

Podstawową cechą różnicującą rozmaite układy eksperymentalne fotolizy laserowej jest sposób detekcji powstających nietrwałych produktów. Najprostszy układ detekcji otrzymujemy wykorzystując małą impulsową lampę wyładowczą jako źródło continuum spektralnego do obserwacji widm absorpcji - analogicznie, jak w klasycznej

fotolizie błyskowej. Światłem monitorującym w absorpcyjnych metodach detekcji może też być wzbudzona ultrafioletowym impulsem laserowym fluorescencja barwnika [24]¹ lub continuum spektralne (*continuum pikosekundowe*) generowane intensywnymi pikosekundowymi impulsami (typowo z lasera Nd/YAG) w niektórych cieczach (D₂O, CCl₄) [25,26]. Szczególne znaczenie mają metody wykorzystujące lasery barwnikowe przestrajane w obszarze absorpcji wybranego produktu fotolizy (pompowane przy pomocy oddzielnego lasera impulsowego zsynchronizowanego z laserem fotolizującym lub przy pomocy opóźnionej optycznie części wiązki lasera fotolizującego). Poprzez pomiar intensywności wiązki lasera barwnikowego przed i za próbką można bezpośrednio uzyskać informację o absorpcji produktu dla ustalonego czasu opóźnienia i długości fali [27]. Można też obserwować globalną fluorescencję produktu fotolizy wzbudzoną wąskopasmowym laserem barwnikowym [28]. Ta ostatnia metoda, znana w literaturze jako *LIF* (*Laser Induced Fluorescence*), znajduje bardzo szerokie zastosowanie. Jej podstawową zaletą jest duża czułość – charakterystyczna dla technik emisyjnych. Należy jednak pamiętać, że technika *LIF* umożliwia wykrywanie jedynie produktów fluoryzujących. Ponadto, wnioskowanie o koncentracjach powstających produktów jest tu znacznie trudniejsze niż w doświadczeniach absorpcyjnych. Nietrwałe produkty fotolizy impulsowej wykrywać można oczywiście nie tylko metodami spektroskopii optycznej. Szczególne zastosowanie ma tutaj spektrometria masowa [29]. Stosuje się także np. spektroskopię NMR [30] i EPR [31].

¹ Tego źródła światła (punktowego) nie należy mylić z opisywanym szczegółowo w niniejszej pracy generatorem wzmocnionej emisji spontanicznej (ASE)

b) DYNAMIKA PROCESU FOTODYSOCJACJI CZĄSTECZEK WIELOATOMOWYCH

W N -atomowej cząsteczce R_1R_2 , która zaabsorbuje energię E przekraczającą wartość energii wiązania R_1-R_2 (oznaczymy ją przez E^*), wiązanie to może ulec rozerwaniu.

Jeżeli - dzięki odpowiedniemu współczynnikowi Francka-Condon - foton o energii $E > E^*$ wzbudza cząsteczkę do stanu wibronowego, w którym - spośród wszystkich możliwych $3N-6$ (lub $3N-5$) drgań normalnych - preferencyjnie wzbudzone jest właśnie drganie R_1-R_2 , to wówczas dysocjacja może zajść w bardzo krótkim czasie, rzędu 10 - 100 fs, tj. w czasie odpowiadającym wykonaniu jednej oscylacji [32]. Przypadek ten - podobny do "typowego" (t.j. niepredysocjacyjnego) rozpadu cząsteczek dwuatomowych - w układach wieloatomowych zdarza się jednak stosunkowo rzadko (przykładem tego typu fotolizy jest dysocjacja jodku metylu na CH_3 i atom jodu zachodząca przy 266 nm [33]). Z reguły rozpad odpowiednio wysoko wzbudzonej cząsteczki trwa dłużej - jako wynik procesów *predysocjacji*. Wyróżnić tu trzeba trzy możliwości (terminologia pochodzi od Herzberga, [34]): predysocjację przez przejście elektronowe (typ I), przez oscylacje (typ II) oraz przez rotacje (typ III; przypadek dosyć rzadki, nie będzie tu rozpatrywany).

Predysocjacja typu II podobna jest do omówionego na wstępie procesu, z tym jednak, iż *początkowe* wzbudzenie wibronowe nie powoduje wystarczającego nagromadzenia energii oscylacyjnej w modzie odpowiedzialnym za rozerwanie wiązania R_1-R_2 . Aby doszło do dysocjacji musi nastąpić odpowiednia (t.j. korzystna z punktu widzenia drgań R_1-R_2) redystrybucja energii oscylacyjnej pomiędzy

drżania normalne cząsteczki. Proces ten wymaga pewnego czasu, który będzie w ogólności tym dłuższy, im większa jest cząsteczka, i im mniejsza różnica $E-E^*$; ilościowy opis tej dynamiki jest przedmiotem teorii reakcji monomolekularnych [35]. Ważne jest, że wzbudzona cząsteczka może, zanim dojdzie do rozpadu, dysponować czasem wystarczającym do dezaktywacji promienistej lub zderzeniowej (dla fotolizy tego typu obserwuje się często spadek wydajności kwantowej ze wzrostem stężenia).

Predysocjacja typu I polega na przejściu bezpromienistym z wiążącego stanu elektronowego (osiąganego w wyniku absorpcji energii $E > E^*$) do continuum dysocjacyjnego należącego do *innego* stanu. Opis procesu zależy od tego czy następuje przejście do stanu o tej samej symetrii (*dysocjacja homogenna*) czy też do stanu o innej symetrii (*dysocjacja heterogenna*). Reguły wyboru dla przejść bezpromienistych dopuszczają w zasadzie tylko pierwszą z tych możliwości (wiąże się to ze znanym zjawiskiem silnego oddziaływania stanów elektronowych o tej samej symetrii – prowadzącym do reguły "unikania przecięcia" (*avoided crossing*) odpowiednich krzywych energii potencjalnej). Ważne jest jednak, iż – zwłaszcza dla cząsteczek wieloatomowych – możliwa jest również dysocjacja heterogenna (na skutek sprzężenia drgań niepełnosymetrycznych cząsteczki z ruchem elektronów) [34]. Zjawisko to powoduje ograniczenia w przydatności reguł korelacyjnych (patrz poniżej) do przewidywania symetrii produktów fotolizy.

Dyskutując procesy fotolizy prostych wieloatomowych cząsteczek wspomnieć też trzeba o często spotykanych procesach rozrywania *dwóch* wiązań i tworzenia w ich miejsce jednego nowego. Prowadzi to na przykład do eliminacji typu: $\text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$ [36,37]. Reakcje takie zachodzą dla cząsteczek o odpowiednio "przygotowanej"

geometrii (odpowiednia zmiana geometrii lub izomeryzacja może nastąpić w stanie wzbudzonym). Procesów takich nie należy oczekiwać jeżeli dysocjacja następuje w czasie jednej oscylacji wzbudzonej cząsteczki.

Stan elektronowy cząsteczki macierzystej z którego następuje dysocjacja (*nie* musi to być stan osiągnięty w wyniku aktu absorpcji) związany jest ze stanami elektronowymi produktów tzw. regułami korelacyjnymi. Reguły te, wyprowadzone przez Wignera i Wittmera dla cząsteczek dwuatomowych i tworzących je atomów, a następnie uogólnione na układy wieloatomowe [34], najlepiej znane są w postaci dostosowanej do (najczęściej występującego) przypadku sprzężenia Russella-Saundersa (zakładającego rozdzielnie sumarycznych spinowego i orbitalnego momentów pędu). Otrzymuje się je stosując - wobec substratu i produktów reakcji dysocjacji - zasadę zachowania momentu spinowego i (oddzielnie) orbitalnego. W **Dodatku I** podano - ważne z punktu widzenia niniejszej pracy - reguły korelacyjne dotyczące dysocjacji cząsteczki liniowej na liniowe produkty.

Energia E zaabsorbowana przez dysocjującą cząsteczkę z reguły zauważalnie przekracza niezbędne minimum E^* . Nadmiarowa energia $\Delta E = E - E^*$ pojawić się może w postaci wzbudzenia elektronowego jednego lub obu produktów rozpadu (jeżeli reguły korelacyjne na to pozwalają). Pozostałą część ΔE obserwuje się w postaci energii translacyjnej (podzielonej pomiędzy produkty w stosunku odwrotnym do ich mas), a także oscylacyjnej i rotacyjnej. Na przykład badania fotolizy halogenocyjanów w obszarze nadfioletu próżniowego wykazały [38], iż powstający - obok atomu halogenu - rodnik CN jest wzbudzony do stanu $B^2\Sigma^+$. Ok. 20 % pozostałej energii nadmiarowej odnajduje się we wzbudzeniu oscylacyjnym CN, zaś 10-20 % - w postaci wzbudzenia rotacyjnego tego rodnika. Resztę energii nadmiarowej stanowiąc

musi energia kinetyczna odrzutu obu produktów dysocjacji.

W ogólności, jeżeli absorpcja promieniowania fotolizującego prowadzi do wydłużenia wiązania XY – w porównaniu z wartością dla niewzbudzonej cząsteczki macierzystej i dla cząsteczki produktu zawierającej to wiązanie – to należy oczekiwać, że produkt zawierający XY będzie wzbudzony oscylacyjnie [39]. Jeżeli natomiast wzbudzenie cząsteczki macierzystej wiąże się ze zmianą kątów między wiązaniami – wystąpi znaczące wzbudzenie rotacyjne. Oba te zjawiska mają miejsce w przytoczonym powyżej przykładzie. Stan dysocjujący halogenocyjanów odznacza się przypuszczalnie nieliniową strukturą oraz inną odległością C-N niż w cząsteczce halogenocyjanu i rodnika CN.

c) FOTOCHEMIA CYJANO- I DWUCYJANOACETYLENU

Cząsteczki cyjano- i dwucyjanoacetyleny (oznaczane dalej skrótami CA i DCA), zsyntezowane w 1920 roku przez Moreau i Bongranda [40], zyskały pewną uwagę spektroskopistów i fotochemików ze względu na ciekawą liniową strukturę i stosunkowo łatwą do śledzenia fotochemię. Zainteresowanie to wzrosło po wykryciu CA w środowiskach pozaziemskich [41]. Cząsteczka ta jest pierwszą w szeregu homologicznym cyjanopoliynów - $H-(C\equiv C)_n-CN$ - największych cząsteczek wykrywanych w przestrzeni międzygwiazdowej (aż do $n=5$) [42,43]. Jej identyfikacja radiospektroskopowa była możliwa dzięki znajomości widma rotacyjnego [44]. Ponadto, misje sond Voyager pozwoliły na wykrycie CA w atmosferze Tytana (największego spośród księżyców Saturna) [45,46]. Zarówno w przestrzeni międzygwiazdowej, jak i w atmosferze Tytana, postuluje się obecność także cząsteczki DCA [47] - niewykrywalnej metodami radioastronomii (brak momentu dipolowego). Można też wspomnieć, że CA i DCA są jednymi z możliwych składników "brudnego lodu" tworzącego jądra komet - odpowiedzialnymi za produkcję rodnika CN i jonu CN^- (obserwowanych odpowiednio w atmosferach i warkoczach kometarnych) [48]. Obie dyskutowane cząsteczki są blisko spokrewnione z rodnikiem C_3N , którego linie rotacyjne znaleziono w gęstych obłokach materii międzygwiazdowej [49]. Widmo elektronowe C_3N , bardzo interesujące z astrofizycznego punktu widzenia, nie zostało dotąd zmierzone. Istotne stało się poznanie mechanizmu oddziaływania CA i DCA z promieniowaniem występującym w opisanych wyżej środowiskach, w szczególności ze światłem UV.

W rozdzielczych czasowo badaniach fotochemicznych tych związków używano do tej pory dwa źródła wzbudzające: błyskową lampę

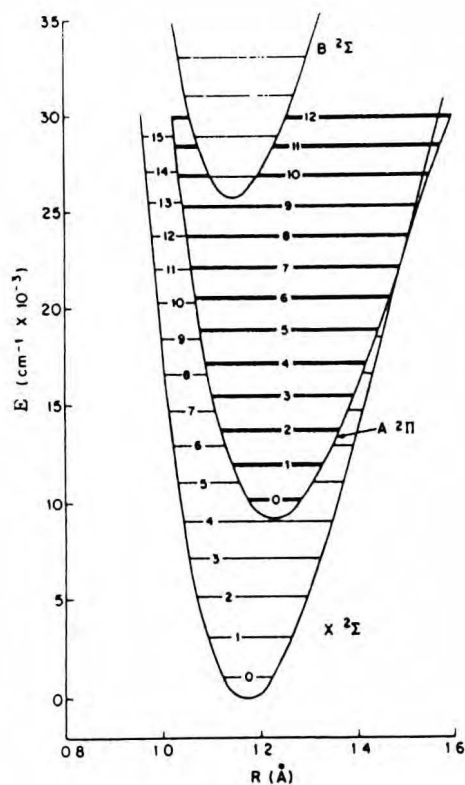
argonową (maksimum emisji ok. 160 nm) oraz laser ekcimerowy ArF (193 nm). Jedynym analizowanym produktem fotolizy był rodnik CN, wykrywany techniką LIF. Fotoliza CA (193 nm) badana była przez Halperna i wsp. [50]. Badania DCA prowadzili Sabety-Dzvonik i wsp. [51] (160 nm) oraz Halpern i wsp. [52] (193 nm). Ponadto, Okabe i Dibeler [53] badali – w warunkach stacjonarnych – fluorescencję rodnika CN powstałego z CA w wyniku nasświetlania próżniowym ultrafioletem przestrajającym w zakresie 114 – 150 nm. Podobne pomiary przeprowadzili Halpern i wsp. [50] dla DCA. Wspomnieć tu też można o zbliżonych tematycznie doświadczeniach Mayera i Setsera [54], którzy obserwowali chemiluminescencję CN utworzonego w reakcji DCA ze wzbudzonymi atomami argonu. Przeprowadzone badania (szczególnie cenne są tu wyniki grupy Halperna) wykazały, iż fotoliza CA zachodzi przypuszczalnie dwukanałowo; z obserwacji rodnika CN wnioskuje się o rozpadzie cząsteczki na CN i C_2H z wydajnością kwantową ok. 5%, zaś drugi – bardziej wydajny – kanał dysocjacji powinien prowadzić do powstania atomu wodoru i rodnika C_3N . Natomiast produktami fotolizy DCA są rodniki CN ($A^2\Pi_1$) i C_3N (ten ostatni nie był bezpośrednio obserwowany). Przeprowadzając fotolizę DCA poniżej 145 nm otrzymuje się CN w stanie $B^2\Sigma^+$ – obserwacja ta pozwoliła na wyznaczenie entalpii tworzenia C_3N [50]. Dla dużych strumieni promieniowania 193 nm zapostulowana została [50,52] możliwość zajścia wtórnej fotolizy, tj. rozpadu C_3N na C_2 i CN.

d) IDENTYFIKACJA SPEKTROSKOPOWA CN, C_2 i C_3N

CN

W badaniach takich cząsteczek jak CA i DCA (a także np. halogenocyjany, cyjanowodor, dwucyjan, acetonitryl), rodnik CN

spełnia rolę sondy umożliwiającej śledzenie pierwotnych procesów fotochemicznych. Dla potrzeb niniejszej pracy wystarczy ograniczyć się do stanów wzbudzonych $A^2\Pi_i$ i $B^2\Sigma^+$ tego rodnika (energie termów T_e wynoszą odpowiednio 9245 i 25752 cm^{-1} [55]). Związane z nimi są dwa najczęściej obserwowane (zarówno w absorpcji, jak i w emisji) przejścia elektronowe: $A^2\Pi_i - X^2\Sigma^+$ ("system czerwony"; [56]) oraz

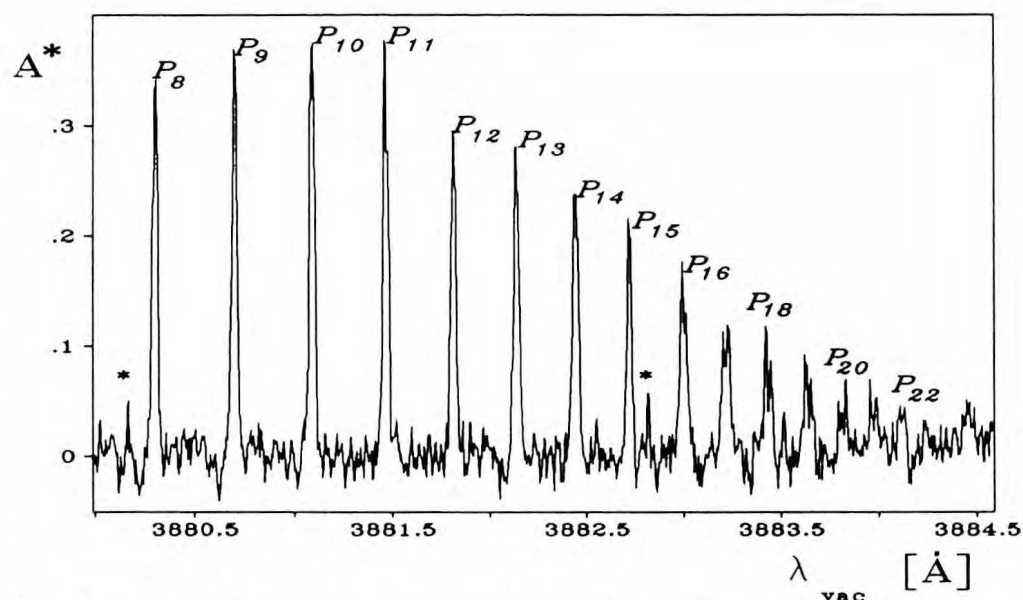


RYS.1-1
Krzywe energii potencjalnej stanów X, A i B rodnika CN.

$B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ ("system fioletowy"; [57]), znane od dawna m.in. z widm materii międzygwiazdowej, komet, atmosfer gwiazd węglowych, płomieni. Wspomnieć tu też trzeba o możliwości występowania przejść $B^2\Sigma^+ - A^2\Pi_i$ (system LeBlanca [58], $\tilde{\nu}_{00} = 16680 \text{ cm}^{-1}$; obserwowano do tej pory tylko widma emisyjne), charakteryzujących się bardzo małą siłą oscylatora [59,60]. Rysunek 1-1, reprodukowany z pracy [61], podaje wzajemne usytuowanie krzywych energii potencjalnej stanów $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi_i$ oraz $B^2\Sigma^+$.

Spektroskopową identyfikację rodnika CN najłatwiej jest prze-

prowadząc na podstawie pasm "fioletowych" widocznych w bliskim ultrafiolecie i prawie całym widzialnym zakresie widma; szczególnie przydatne są tu intensywne pasma dla $\Delta v = 0$, grupujące się ok. 384 - 388 nm. Stany zaangażowane w przejście $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$, stosują się ściśle do przypadku *b* Hunda [62] (spinowy moment pędu \vec{S} bardzo słabo sprzężony z osią międzyjądrową; wektory \vec{N} - momentu pędu związanego z ruchem jąder - i $\vec{\Lambda}$ - rzutu orbitalnego momentu pędu elektronów na oś międzyjądrową - tworzą wektor \vec{K} ; suma \vec{K} i \vec{S} daje całkowity moment pędu \vec{J}). Orbitalny moment pędu cząsteczki w stanie $^2\Sigma$ wynosi zero, stąd moment pędu z *pominięciem spinu* opisuje liczba kwantowa K ($=N$) = 0, 1, 2, 3, ... , natomiast całkowity moment pędu wyznaczony jest przez liczbę $J = K \pm \frac{1}{2}$. Dla dyskutowanych przejść



Rys. 1-2 Fragment gałęzi P pasma (0,0) systemu "fioletowego" rodnika CN powstałego w wyniku fotolizy DCA (1,2 Tr) światłem 193 nm. Linie oznaczone gwiazdkami reprezentują perturbacje związane z oddziaływaniem stanów $B(v'=0)$ i $A(v=10)$ (por. Rys.1-1). Pełne widmo przedstawiono na Rys.4-9e. Oś rzędnych wskazuje zniekształconą instrumentalnie (patrz Rozdział 3.3) absorpcję w kuwecie reakcyjnej.

obowiązuje reguła wyboru $\Delta K = \pm 1$, tak więc nie występuje gałąź Q odpowiadająca $\Delta K = 0$ (występować mogą wszakże bardzo słabe gałęzie - formalnie typu Q - odpowiadające $\Delta J = 0$, satelitarne w stosunku

do gałęzi P i R). Energie podpoziomów spinowych – w ramach każdego ze stanów zaangażowanych w przejście – dane są przez:

$$F_1(K) = B_V K(K+1) + \frac{1}{2}\gamma K \quad (1.1)$$

$$F_2(K) = B_V K(K+1) - \frac{1}{2}\gamma(K+1)$$

γ jest stałą rozszczepienia spinowego, a B_V – stałą rotacyjną. Separacja powyższych podpoziomów jest bardzo mała w porównaniu z odstępami pomiędzy kolejnymi poziomami rotacyjnymi; $\gamma \ll B_V$. Na widmie o niezbyt wielkiej zdolności rozdzielczej (i dla umiarkowanych wartości K) pasmo składa się pozornie z jednej tylko gałęzi P i jednej R. Dla większych wartości liczby K ujawnia się – poprzez wystąpienie dubletowej struktury – istnienie *de facto* dwóch gałęzi P i dwóch R. Ilustruje to Rys.1-2.

C_2

Stanem podstawowym cząsteczki C_2 jest singlet $X^1\Sigma_g^+$, zaś pierwszy stan wzbudzony, triplet $a^3\Pi_u$, jest już w temperaturze pokojowej silnie populowany z uwagi na bardzo niską energię (różnica poziomów zerowych obu stanów wynosi ok. 600 cm^{-1}) oraz dużą wagę statystyczną². Dzięki temu łatwe jest wzbudzenie cząsteczki zarówno do wyższych stanów singletowych, jak i tripletowych. Do spektroskopowej identyfikacji C_2 najlepiej nadają się pasma systemu Swana $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ [64,65] rozciągające się od ok. 420 do ok. 770 nm i obserwowane w licznych środowiskach; m.in. w płomieniach, parach węgla, kometach, atmosferach gwiazd późnych typów spektralnych, obłokach materii międzygwiazdowej. Pasma

²Warto zauważyć, że do 1969 roku właśnie stan tripletowy uważano za podstawowy. Problem rozstrzygnęli Herzberg i wsp. [63].

Phillipsa, $A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$, znajdują mniejsze zastosowanie do celów analitycznych z uwagi na niewielką siłę oscylatora i trudniej dostępny obszar spektralny (bliska podczerwień).

Każdy ze stanów $^3\Pi$ zaangażowanych w przejścia systemu Swana odpowiada, dla małych rotacji, przypadkowi *a* Hunda [62]. Zdefiniowany jest więc wektor $\vec{\Omega}$, będący sumą wektorów rzutu orbitalnego i spinowego momentu pędu na oś międzyjądrową. Liczba kwantowa Ω - opisująca całkowity elektronowy moment pędu - przybiera dla stanów $^3\Pi$ wartości 0, 1 lub 2. Wektor $\vec{\Omega}$ wraz z \vec{N} (momentem pędu związanym z ruchem jąder) tworzą sumaryczny moment pędu \vec{J} . Tak więc zarówno niższy, jak i wyższy stan elektronowy opisane są *de facto* przez trzy, różniące się wartościami Ω , termy: $^3\Pi_0$, $^3\Pi_1$ i $^3\Pi_2$ - w ramach których dozwolone są liczby kwantowe $J = \Omega, \Omega+1, \Omega+2, \dots$. Z uwagi na dwukrotną degenerację stanów Π (tzw. podwojenie Λ) określonej liczbie J odpowiadają w ogólności dwa, bardzo blisko położone, poziomy rotacyjne. Dla cząsteczek homojądrowych o spinie jądrowym równym zero (do których należy C_2) populowany jest jednak tylko jeden z tych poziomów (naprzemiennie: wyższy lub niższy - dla kolejnych J) [62]. Obserwuje się trzy pod-pasma: $^3\Pi_0 - ^3\Pi_0$, $^3\Pi_1 - ^3\Pi_1$ oraz $^3\Pi_2 - ^3\Pi_2$, składające się z gałęzi P, R i - dla $\Omega \neq 0$ - słabej gałęzi Q. Wpływ podwojenia Λ ujawnia się (tylko przy wysokiej zdolności rozdzielczej) poprzez efekt "chwiania się" (ang. *staggering*) poszczególnych linii rotacyjnych, tj. pojawiania się ich na przemian przy nieco wyższych i nieco niższych długościach fali, niż wynikałoby to z modelu zaniedbującego podwojenie Λ . Dla dużych rotacji następuje odsprężenie wektora \vec{S} od osi międzyjądrowej i przejście do przypadku *b* Hunda (patrz opis systemu fioletowego CN, powyżej). Liczba kwantowa Ω traci sens, zdefiniowana zostaje natomiast liczba K ; każdej wartości K odpowiadają trzy

podpoziomy o liczbach $J = K-1, 0, K+1$, przy czym rozszczepienie to jest mniejsze od odległości kolejnych poziomów rotacyjnych. W widmie, natomiast, pozorny chaos w rozkładzie linii obserwowany dla małych rotacji ustępuje miejsca regularnej tripletowej strukturze (por. Rys.4-11, s.76). W **Dodatku E** podane są wzory określające energię poziomów rotacyjnych wszystkich trzech termów - dla dowolnego stopnia odsprężenia spinowego (tj. dla dowolnego etapu pośredniego między przypadkami *a* i *b* Hunda).

C_3N

W 1977 roku, podczas radiospektroskopowych (fale milimetrowe) badań słynnego już wówczas molekularnego obłoku otaczającego chłodną gwiazdę węglową IRC +10216, Guélin i Thaddeus [49] odkryli niezidentyfikowane linie emisyjne, które przypisali liniowej cząsteczce w stanie elektronowym $^2\Sigma$. W tym samym roku Wilson i Green [66], na podstawie obliczeń kwantowomechanicznych, zidentyfikowali ową cząsteczkę jako C_3N , co zostało wkrótce potwierdzone w badaniach laboratoryjnych [67] (pomiar widma rotacyjnego dla produktu stałoprądowego rozładowania elektrycznego w cyjanoacetylenie, HC_3N).

Wiedza na temat spektroskopii C_3N ograniczała się do znajomości symetrii stanu podstawowego i związanego z nim widma rotacyjnego - do czasu gdy, z inspiracji wynikającej z niniejszych badań, Roos i Sadlej przeprowadzili dokładne obliczenia CAS-SCF dla podstawowego i trzech pierwszych wzbudzonych stanów elektronowych tego rodnika. Niektóre wyniki z ich pracy [68] (dotyczące przewidywanych przejść elektronowych i związanych z nimi sił oscylatora) zgrupowano w Tabeli 1. Należy zwrócić uwagę na bardzo niską energię



pierwszego stanu wzbudzonego, a także - na dużą separację stanów A i B.

TABELA 1 Obliczenia CAS-SCF dla rodnika C_3N

Term	$A^2\Pi$	$B^2\Pi$	$C^2\Sigma^+$
Energia termu [eV] ^(a)	0,5 (2500)	4,3 (290)	6,2 (200)
Moment dipolowy [D]	0,15	2,78	-1,90
Siła oscylatora ^(b)	$4,3 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-4}$	$5,7 \times 10^{-4}$

a) Długości fali (nm) odpowiadające przejściom do stanu podstawowego podano w nawiasach

b) Dotyczy przejść do stanu podstawowego

2. UKŁAD DOŚWIADCZALNY

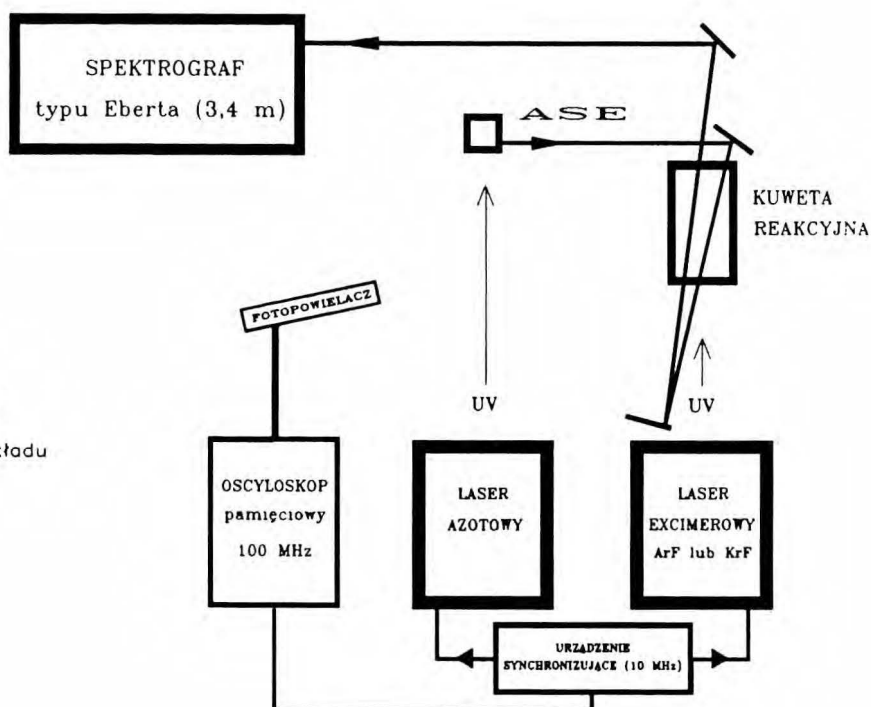
2.1. Uwagi wstępne

Dla potrzeb niniejszej pracy należało skonstruować – w oparciu o narzędzia badawcze dostępne w Zakładzie Fotochemii i Spektroskopii IChF PAN – układ doświadczalny do badań fotolizy laserowej próbek w fazie gazowej umożliwiający śledzenie ewolucji czasowej wysokorozdzielczych widm elektronowych powstających małych cząsteczek. Brak wąskopasmowego lasera barwnikowego uniemożliwiało wykorzystanie metody *LIF* (patrz Rozdział 1.2.a) często stosowanej w tego typu zagadnieniach. Zdecydowało to o wyborze absorpcyjnego sposobu detekcji z użyciem *i)* możliwie długiej drogi optycznej dla absorpcji oraz *ii)* spektrografu siatkowego o dużej zdolności rozdzielczej. Podstawowym problemem okazał się być wybór monitorującego źródła światła – umożliwiającego detekcję absorpcji. Przedstawione wyżej założenia eliminowały dostępne *punktowe* źródła światła (w szczególności lampy błyskowe); dawany przez nie strumień świetlny (malejący z kwadratem odległości) ulegałby zbyt dużym stratom na długiej i skomplikowanej drodze do detektora (poprzez kuetę reakcyjną, układ lusterek, soczewek i wreszcie spektrograf o małym otworze względnym). Oparty o laser Nd/YAG generator "continuum pikosekundowego" [25] patrz s.6, będący często stosowanym intensywnym *kierunkowym* źródłem continuum spektralnego do pomiarów przejściowej absorpcji (w obszarze od ok. 450 nm do ok. 2.5 μm ; [26]), również nie mógłby być użyty w projektowanych doświadczeniach (zakładających m.in. detekcję fioletowych pasm rodnika CN w okolicach 388 nm). W tej sytuacji jako źródło światła monitorującego został wykorzystany nanosekundowy generator continu-

um spektralnego oparty o zjawisko wzmocnionej emisji spontanicznej w barwnikach pompowanych impulsowym laserem UV. Układ ten, o bardzo prostej konstrukcji, stanowi oryginalne opracowanie [7,8,9].

2.2. Schemat ogólny stanowiska badawczego

W centrum układu doświadczalnego znajdowała się kuweta reakcyjna - rura ze szkła Pyrex o długości 38 cm i średnicy 10 cm, wyposażona w kwarcowe (*Suprasil*) okienka. Po odpompowaniu do



Rys. 2-1

Schemat blokowy układu eksperymentalnego

ciśnienia rzędu 10^{-6} - 10^{-5} Tr (przy pomocy standardowego stanowiska próżniowego wyposażonego w dwie szeregowo połączone rtęciowe pompy dyfuzyjne) kuweta napełniana była badanym związkami - dwucyjanoace-

tylerem (DCA)³ - oraz - przy niektórych doświadczeniach - dodatkowo gazem buforującym (argonem)⁴. Pomiar ciśnienia w kuwecie przeprowadzany był przy pomocy manometru pojemnościowego firmy MKS Instruments, Inc. (zakres pomiarowy 10^{-3} - 10 Tr). Wszystkie doświadczenia przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Użycie układu "statycznego" (tj. bez przepływu gazu w trakcie eksperymentu) było uzasadnione wobec bardzo dużej - w porównaniu z objętością kanału fotolizy - objętości kuwety reakcyjnej, a także wobec małej częstotliwości repetycji (maksymalnie 0,1 Hz) i małej całkowitej liczbie impulsów lasera fotolizującego (typowo ok. 50) przypadającej na jedno napełnienie kuwety. Tworzący się na powierzchni okienek delikatny polimeryczny osad był - przed wszystkimi pomiarami o charakterze ilościowym - usuwany przy pomocy ok. 1 % wodnego roztworu HF. Przed każdym napełnieniem kuwety badana była jej szczelność, którą uznawano za zadowalającą, jeżeli po upływie typowego czasu niezbędnego do przeprowadzenia serii pomiarowej (ok. 30 min) ciśnienie w odciętej od układu pompowego kuwecie nie przekraczało 10^{-4} Tr.

Źródłem światła fotolizującego był laser excimerowy EMG 101 firmy Lambda Physik pracujący alternatywnie w układzie ArF (193 nm), bądź też KrF (248 nm). Szerokość połowkowa impulsu wynosiła ok. 15 ns, energia (typowo stosowana) 60 i 90 mJ - odpowiednio dla ArF i KrF. Wiązka nie była ogniskowana - jej przekrój poprzeczny

3

Sposób syntezy (wykonanej przez dra T. Mizerskiego, Politechnika Warszawska), oczyszczania, a także niektóre właściwości fizykochemiczne DCA podano w Dodatku A.

4

Domieszka gazu szlachetnego zapobiegala dyfuzji produktów fotolizy poza kanał detekcji. Problem ten przedstawiony jest szczegółowo w Dodatku B.

wynosił ok. $1,2 \text{ cm}^2$. Pomędzy okienkami - wyjściowym lasera excimerowego i wejściowym kulety⁵ - ustawiono kwarcową płytkę kierującą małą część wiązki na głowicę pyroelektrycznego miernika energii laserowej (Rys.2-1). Dzięki temu, po przeprowadzeniu odpowiednich kalibracji, możliwy był pomiar energii każdego impulsu fotolizującego w trakcie eksperymentu, (co było istotne z uwagi na duże fluktuacje tejże energii, rzędu 20 %).

Wiązka monitorująca z nanosekundowego generatora continuum spektralnego (omówionego szczegółowo w następnym podrozdziale), była tak uformowana i ukierunkowana, aby, w trakcie swojej jedno- lub dwukrotnej wędrówki poprzez kulete (zazwyczaj stosowano tę drugą konfigurację, dającą drogę optyczną dla absorpcji równą $2 \times 38 \text{ cm} = 76 \text{ cm}$; Rys.2-1), pozostawać cały czas zawartą wewnątrz "kanału wzbudzenia" - wyznaczonego przez padającą wcześniej wiązkę z lasera excimerowego. Następnie, poprzez kolejny dopasowujący układ optyczny, wiązka monitorująca kierowana była do spektrografu siatkowego typu Eberta firmy Jarrell-Ash (długość ogniskowa 3.4 m, siatka 300 nacięć/mm, typowa zdolność rozdzielcza (X rząd interferencji): $\lambda/\Delta\lambda = 150\ 000$).

Odstęp czasowy pomiędzy fotolizującym i monitorującym impulsem światła (nazywany dalej *czasem opóźnienia*) ustawiany był przy pomocy udoskonalonej, opartej o zegar kwarcowy 10 MHz, wersji urządzenia wyzwalającego wykonanego w Pracowni Elektroniki IChF PAN (urządzenie to wykorzystywane było z powodzeniem także w innych eksperymentach fotochemicznych wymagających synchronizacji dwóch

5

Sprawdzono, że pochłanianie wiązki 193 nm przez tlen atmosferyczny (pasma Schummana-Rungego) na drodze (ok. 15 cm) pomiędzy tymi elementami, jest zaniedbywalne.

laserów [13,14]. Możliwości realizowania krótkich czasów opóźnienia limitowane były jednak nie tyle czasową zdolnością rozdzielczą urządzenia wyzwalającego (wynoszącą formalnie 100 ns), co niepowtarzalnością (rozrzutem) odstępu czasowego dzielącego moment podania sygnału wyzwalającego na laser - od momentu pojawienia się błysku światła. Dla lasera excimerowego, sterowanego tyratronem, rozrzut ten (ang. *jitter*) jest zaniedbywalnie mały (rzędu szerokości samego impulsu, tj. ok. 20 ns). Natomiast w - używanym do pompowania generatora continuum spektralnego (patrz Rozdział 2.3.) - laserze azotowym IGL 300/2 (wyposażonym w przerwę iskrową) dyskutowany wyżej rozrzut sięga 600 ns. Tak więc, należało wielokrotnie powtarzać eksperyment - dla pewnego optymalnego ustawienia urządzenia synchronizującego - i śledzić rzeczywistą sekwencję obu błysków światła (przy pomocy fotopowielacza połączonego z oscyloskopem pamięciowym). Po przeprowadzeniu odpowiednio dużej liczby pojedynczych eksperymentów udawało się w ten sposób uzyskać widna dla bardzo krótkich czasów opóźnień (np. 20 ns; możliwości pomiaru najkrótszych czasów ograniczone były przez użyty oscyloskop pamięciowy - Iwatsu TS 8123, 100 MHz). Zarazem, po odrzuceniu eksperymentów przeprowadzonych przy *ujemnych* opóźnieniach (odwrotna sekwencja błysków), otrzymywano zbiór widm dla losowych - lecz dokładnie określonych - opóźnień na submikrosekundowej skali czasu. Natomiast opóźnienia rzędu pojedynczych mikrosekund i większe można było realizować z bardzo dobrą powtarzalnością (kontrolowaną przy pomocy cyfrowego oscyloskopu pamięciowego *Transient Recorder DL 905* firmy DataLab). Dzięki temu, dla większych czasów opóźnień, ustalona sekwencja impulsów mogła być powtarzana kilkakrotnie - w celu otrzymania *jednego* widna absorpcji. Zwiększało to dynamikę widna poprzez usrednienie pewnego "losowego" szumu spektralnego obecnego

w widmie wiązki monitorującej (patrz Rozdział 2.3.).

Widma rejestrowane były techniką fotograficzną. Płyty spektralne (ORWO WP1, "Rot Rapid") poddawano nieco zmodyfikowanej w stosunku do zaleceń producenta obróbce ciemniowej - z użyciem wywoływacza KODAK D-19.

Kalibrację długości fali przeprowadzano przy pomocy niskociśnieniowych lamp rtęciowo-argonowej, rtęciowej, neonowej, a także lampy z katodą wnąkową Fe. Istniała możliwość nałożenia widma kalibracyjnego na właściwe widno absorpcyjne. Ponadto, obserwowane widma C_2 i CN, szczegółowo opisane w literaturze (patrz Rozdział 1.2.d), stanowiły "wewnętrzny" wzorzec długości fali.

2.3 Źródło continuum spektralnego

Skonstruowane dla potrzeb tej pracy źródło continuum spektralnego [7,8,9] może znaleźć zastosowanie w licznych eksperymentach typu impulsowej absorpcyjnej spektroskopii elektronowej charakteryzujących się:

- i) koniecznością uzyskania możliwie szerokiego widma bez wielokrotnego powtarzania błysków; jest to ważne dla próbek ulegających nieodwracalnym przemianom w trakcie eksperymentu;
- ii) potrzebą posiadania bardzo jasnej, zawartej w małym kącie bryłowym monitorującej wiązki światła - to z kolei jest istotne w "ciemnych" układach optycznych (spektroskopia o wysokiej zdolności rozdzielczej, długie drogi optyczne w systemach wieloodbiciowych, próbki silnie pochłaniające światło);
- iii) wymaganiem nanosekundowej czasowej zdolności rozdzielczej w badaniach kinetycznych.

Opracowane źródło światła wykorzystuje wzmocnioną emisję

spontaniczną (ASE, *Amplified Spontaneous Emission*). Zjawisko to pojawia się w ośrodku wzbudzonym, na tyle rozciąglonym, że foton wysłany spontanicznie ma szansę wymuszenia drugiego przejścia przed opuszczeniem tego ośrodka [69]. ASE obserwuje się więc w ośrodkach wydłużonych, o dużym współczynniku wzmocnienia światła. Promieniowanie to powszechnie występuje w laserach barwnikowych, z reguły jednak wiązka ASE staje się trudno zauważalna na tle silnego i znacznie mniej rozbieżnego laserowania. W literaturze są doniesienia o różnych nie-monochromatycznych źródłach światła typu ASE, np. [70,71]; niektórzy autorzy stosowali je także do badania przejściowej absorpcji [72], żaden z opisanych układów nie spełnia jednak wszystkich trzech wyżej przedstawionych warunków.

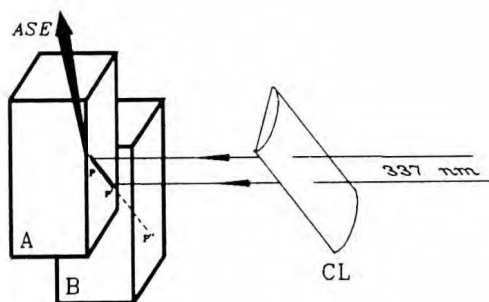
Skonstruowany generator ASE (Rys.2-2a) składa się z dwóch standardowych 1-centymetrowych kwarcowych kuwet spektrofluorymetrycznych **A** i **B** wypełnionych odpowiednimi roztworami barwników; kuweta **A** oświetlana jest skupioną przy pomocy soczewki cylindrycznej wiązką promieniowania z lasera UV (w układzie eksperymentalnym do badań fotolizy dwucyjanoacetyleny był to laser azotowy IGL 300/2 produkcji ZWG, NRD, o energii ok. 750 μ J i czasie trwania impulsu 2,5 ns; początkowe, udane, próby przeprowadzano z użyciem lasera XeCl o ok. 100-krotnie wyższej energii, wypromieniowywanej w kilkakrotnie dłuższym czasie). Działanie układu było najdokładniej testowane dla zestawu alkoholowych roztworów barwników: Kumaryna 153 + Rodamina 6G (lub Sulforodamina B), odpowiednio w kuwetach **A** i **B**. Poniższa dyskusja działania generatora ASE przeprowadzona zostanie na tym właśnie przykładzie.

Tuż za przednią ścianą kuwety **A** tworzy się ognisko wiązki pompującej, mające kształt odcinka P-P', nachylnego do bocznej krawędzi kuwety pod kątem α (Rys.2-2b). Widmo wysyłanego przez **A**

promieniowania (zaniedbajmy na chwilę obecność **B**) zależy od wielkości tego kąta. Gdy $\alpha = 90^\circ$, ściany kuwety tworzą wnękę rezonansową (powstaje prymitywny laser barwnikowy); w kierunku P-P' obserwuje się laserowanie emitowane w postaci rozciągającego się w zakresie o szerokości rzędu 1 - 2 nm "grzebienia" bardzo wąskich linii (*modów*). Struktura modowa jest regularna, określona przez

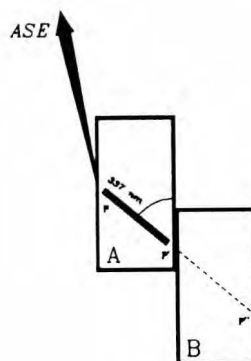
Rys. 2-2 a

Schemat układu ASE (patrz tekst).
Widok perspektywiczny.



Rys. 2-2 b

Jak wyżej - widok w płaszczyźnie prostopadłej do wiązki lasera pompującego



warunek rezonansu (powstawania fal stojących) pomiędzy ścianami kuwety. Gdy α wynosi ok. 80° , laserowanie w kierunku prostopadłym do ścian kuwety nadal jest widoczne, dodatkowo jednak pojawia się, na osi P-P', wzmocniona emisja spontaniczna (oznaczana odtąd ASE1) o szerokości ok. 10 nm. W widmie ASE1, oprócz promieniowania ciągłego, widoczna jest regularna struktura modowa. Dalsze zmniejsz-

szanie α , aż do praktycznej granicy ok. 60° ⁶, prowadzi do zniknięcia akcji laserowej, zaś ciągłe widmo ASE1 ulega pewnemu poszerzeniu. Struktura modowa traci na intensywności, przestaje też być regularna; w pobliżu maksimum pasma widoczne są wąskie linie emisyjne – o położeniu losowym i zmiennym w czasie. Seria różnych prostych doświadczeń doprowadziła do wniosku, że owe "przypadkowe" mody związane są ze wzmacnianiem światła ulegającego odbiciu na granicy faz roztwór-kwarc w pobliżu punktu P' (chodzi tu o odbicie w kierunku P'-P, możliwe dzięki nierównościom powierzchni kwarcu lub jej mikroskopijnym zanieczyszczeniom). "Likwidacja" powierzchni granicznej – przez zrównanie współczynników załamania roztworu i kwarcu (liczonych dla λ_1 – długości fali odpowiadającej maksimum ASE1) – doprowadziła do prawie całkowitego zniknięcia struktury modowej. Zarazem, *kosztem tej struktury*, zwiększyła się intensywność promieniowania ciągłego. Aby zlikwidować możliwość wstecznych odbić od powierzchni faz kwarc-powietrze w okolicach P', układ rozszerzono o kuetę B (Rys.2-2a) – przyklejoną do A za pomocą kropli czystego rozpuszczalnika. Kuetę B zawierała roztwór barwnika absorbującego ASE1. Roztwór ten, podobnie jak rozpuszczalnik użyty do sklejenia kuet, charakteryzował się takim samym współczynnikiem załamania światła o długości fali λ_1 , jak roztwór w kuetce A. W tym układzie uzyskano ASE o widmie całkowicie wolnym od obserwowanych poprzednio modów, szerokim na ok. 20 nm.

Kilkakrotne poszerzenie tego zakresu okazało się być możliwe dzięki dodatkowemu zjawisku zachodzącemu wówczas, gdy barwnik

⁶ Wychodząca wiązka ASE ulega załamaniu w kierunku ściany kuet, zgodnie z prawem Snella; w miarę zbliżania się do kąta granicznego jej jakość (tj. dywergencja i regularność przekroju) ulega pogorszeniu.

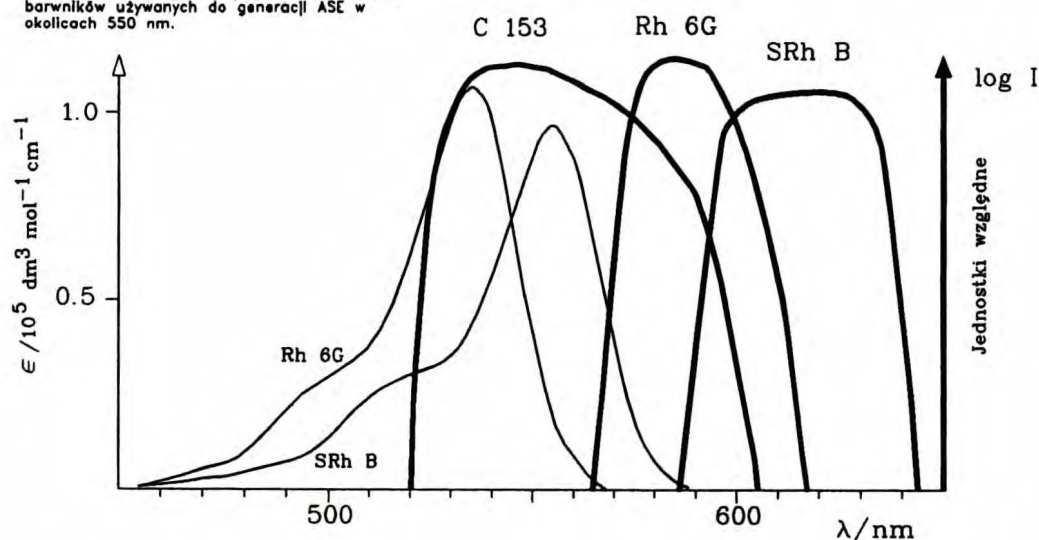
zawarty w B spełniał trzy poniższe warunki:

- i) pochłaniał promieniowanie ASE1;
- ii) posiadał właściwości laserujące;
- iii) emitował ASE w obszarze częściowo pokrywającym się z krzywą strojenia barwnika zawartego w A.

W dyskutowanym przypadku (Kumaryna 153 w A) właściwości takie posiadają przynajmniej dwa barwniki: Rodamina 6G i Sulfurodamina B. Rysunek 2-3, sporządzony na podstawie [73], przedstawia odpowiednie widma absorpcji i krzywe strojenia. Po umieszczeniu w kuwecie B

Rys. 2-3

Krzywe absorpcji (cienkie linie) i tzw. krzywe strojenia (wg. [73]; linie pogrubione) dla kilku barwników używanych do generacji ASE w okolicach 550 nm.



roztworu jednego z tych barwników oczekiwać należy *wzdłużnego* pompowania promieniowaniem ASE1 przychodzącym z kierunku P-P', co doprowadzić powinno do powstania w kuwecie B dodatkowej (dużo słabszej od ASE1) emisji ASE2, mającej maksimum przy $\lambda_2 > \lambda_1$ i propagującej się wzdłuż tej samej osi, co ASE1. Istotne jest, że ta część promieniowania ASE2, której widno pokrywa się z ASE1, zоста-

nie wzmocniona na drodze P'-P, poprzez wzbudzony ośrodek zawarty w A. Ostatecznie, promieniowanie opuszczające cały układ w punkcie P składać się będzie nie tylko z ASE1, lecz i ze wzmocnionej części ASE2 (o porównywalnej z ASE1 intensywności). Całkowita szerokość uzyskanego ASE (przydatna do badań absorpcyjnych) sięga 70 nm (dla Sulfurodaminy B w kuwecie B). Stężenie barwnika zawartego w B powinno być tak dobrane, aby wnikające do tej kuwety promieniowanie ASE1 uległo całkowitej absorpcji przed osiągnięciem punktu P" - i obecnej w jego pobliżu granicy faz kwarc-powietrze. Jeżeli kuweta B zawiera czysty rozpuszczalnik lub ekstremalnie rozcieńczony roztwór barwnika, pojawi się tylko ASE1 (czasami lekko "zanieczyszczone" modami). Gdy stężenie barwnika jest większe (choć ciągle niższe od optymalnego), generacja ASE2 będzie się odbywała na całej drodze P'-P", co doprowadzi do powstania nieregularnej modowej struktury w długofalowej (tj. związanej z ASE2) części sumarycznej emisji ASE. Z kolei zbyt wysokie stężenie w B prowadzi do zaniku ASE2. Zależności te ilustruje Tablica 1 (umieszczona na końcu pracy).

Należy zauważyć, że całkowity zakres strojenia laserów barwnikowych opartych na Kumarynie 153 wynosi ok. 85 nm [73], tak więc stosując przedstawioną metodę można ten zakres prawie w całości wykorzystać do generacji kierunkowego continuum spektralnego. Rozbieżność wiązki wynosi ok. 70 - 120 mrad; przy pomocy odpowiedniej soczewki lub lustra sferycznego łatwa jest zamiana jej na *quasi-równoległą*. Tabela 2 podaje zestawy roztworów używane do generacji continuum w badanych zakresach spektralnych.

Barwniki QUI i DPS rozpuszczano w mieszninach toluenu i dioksanu, zaś pozostałe w mieszaninach alkoholi: etanol + cykloheksanol lub etanol + alkohol benzyłowy. Składniki mieszaniny dobierano w takich proporcjach, aby otrzymać współczynnik załamania światła, n ,

zbliżony do żadanego. Po sporządzeniu roztworu przeprowadzano pomiar n_D używając refraktometru Abbé'go. Przeliczenia n_D (wartości dla linii D sodu) na poszukiwaną wartość $n(\lambda_1)$ dokonywano przez interpolację danych zawartych w [74]. Następnie, w miarę potrzeby, uzupełniano roztwór małymi ilościami odpowiednich rozpuszczalników.

TABELA 2

Używane zestawy barwników

ZAKRES [nm]	Wsp.zał. światła kwarcu ^(a)	Barwnik w A ^(b)	Stężenie [g/dm ³]	Barwnik w B ^(b)	Stężenie [g/dm ³]
377-408	1,471	QUI	0,52	Kumaryna 102 ^(c)	2,3
399-416	1,470	DPS	0,12		
480-550	1,462	Kumaryna 307	3,4	Rodamina 110	0,25
498-555	1,461	BP(OH) ₂ ^(d)	2,8	Rodamina 110	
525-595	1,460	Kumaryna 153	4,2	Sulfurodamina B	nasyc.
				Rodamina 6G	2,4
569-587	1,459	Rodamina 6G	1,2	Rodamina B	nasyc.

a) Według [73]; dotyczy maksimum emisji ASE1.

b) Oznaczenia barwników w/g Lambda Physik [73].

c) Ten barwnik stosowano wyłącznie w celu absorpcji ASE1.

d) [2,2'-bipirydyli]-3,3'-diol; niedawno odkryty barwnik laserowy [75].

Otrzymywane continua nie są całkowicie wolne od pewnej struktury spektralnej. Obserwacja ich widm w warunkach dużej zdolności rozdzielczej ujawnia z reguły, nałożony na widmo ciągłe, "raster" bardzo gęsto (i losowo) ułożonych, słabych linii emisyjnych ("igiełek"). Wysokość tych igiełek jest znacznie mniejsza od całkowitej wysokości widma. Powstaje w ten sposób pewien szum

spektralny, zazwyczaj większy od szumu wnoszonego przez ziarnistość płyty fotograficznej. Zjawisko to można wyeliminować - i poprawić dynamikę mierzonych sygnałów absorpcyjnych - używając 5 - 10 impulsów ASE do rejestracji pojedynczego widma. Pasożytnicza struktura spektralna, o losowym rozkładzie, ulega wówczas wystarczającemu uśrednieniu.

Przedstawiona w tym rozdziale metoda pozwala generować continuous spektralne w zakresie ograniczonym z jednej strony długością fali pompującego lasera UV, z drugiej zaś - dostępnością barwników laserujących w bliskiej podczerwieni. Przy użyciu lasera azotowego zakres ten wynosi ok. 360 - 1400 nm.

3. ANALIZA WIDM ABSORPCYJNYCH

3.1. Densytometria płyt spektralnych

Pomiary gęstości optycznej widm rejestrowanych na płytach fotograficznych przeprowadzano przy pomocy zmodyfikowanego - dla potrzeb tej pracy - mikrodensytometru firmy Carl Zeiss Jena. Modyfikacje te, możliwe dzięki współpracy z mgr inż. J. Gilewskim oraz mgr Z. Zielińskim (IChF PAN), polegały na:

- i) wymianie silnika synchronicznego (napędzającego mechanizm przesuwu stolika mikrodensytometru) na krokowy; położenie stolika zmieniane jest w tym układzie skokowo - co $5 \mu\text{m}$;
- ii) zastąpieniu fotokomórki (w układzie detekcji światła) bardzo czułym podzespołem opartym o fotodiode;
- iii) komputeryzacji pomiaru - dane densytometryczne, z wybranego obszaru płyty, zbierane są automatycznie i dostępne w postaci numerycznej. Do przeglądania zarejestrowanego widma - na ekranie komputera lub po wyrysowaniu przez plotter - służył program opracowany przez mgra Z. Zielińskiego, zastąpiony następnie bardziej uniwersalnym programem SPECTRACALC.

3.2. Pomiary sensytometryczne

Jeżeli intensywności światła analizującego przechodzącego przez płytę fotograficzną - odpowiednio w miejscu zaczernionym i niezaczernionym (tło) - oznaczymy przez I' i I'_0 , to *transmisję* płyty można zdefiniować jako

$$T' = I' / I'_0, \quad (3.1)$$

natomiast jej *zaczernienie*:

$$S = - \log(T') \quad (3.2)$$

Podstawowym przybliżeniem wprowadzanym w elementarnej sensytometrii jest założenie o istnieniu tak zwanego roboczego ("liniowego") obszaru charakterystyki płyty, dla którego obowiązuje zależność [76]:

$$S = \gamma \log H + \text{const}, \quad (3.3)$$

gdzie H jest *naświetleniem* płyty:

$$H = \int_0^{\tau} I \, dt \quad (3.4)$$

(I oznacza intensywność światła, które po czasie τ wygenerowało analizowane zaczerwienie), zaś wartość γ , *współczynnika kontrastu*, jest jednym z najważniejszych, standardowo wyznaczanych, parametrów płyty.

Liczne doświadczenia wykazały [77], że lepszą zależność liniową uzyskuje się stosując wzór, w którym zaczerwienie S zastąpione jest *funkcją Seidela*, $\omega = S/(1-S)$:

$$\log H = g \log \omega + \text{const}, \quad (3.5)$$

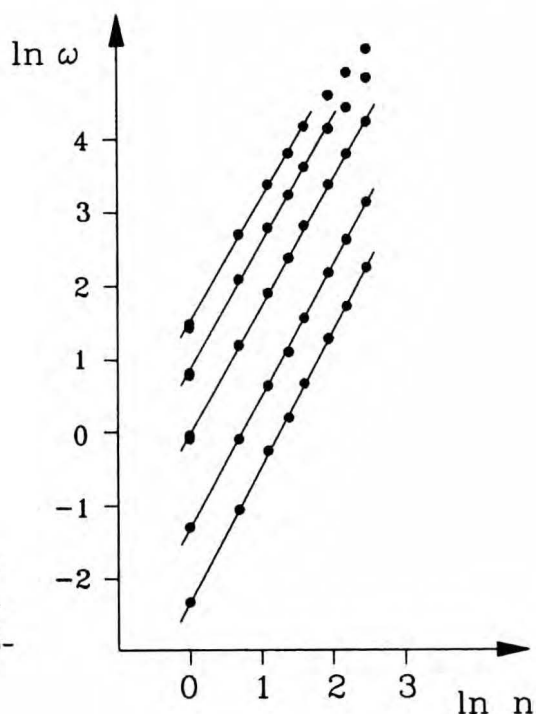
gdzie g jest pewnym parametrem związanym z kontrastem płyty.

Pierwszy etap użytej w tej pracy metody analizy widm polegał na konwersji (redukcji) widm *w skali zaczerwień* (a ściślej: w skali ω ; przedstawić je można jako $\omega = \omega(x)$, gdzie x określa położenie na płycie spektralnej) do widm postaci $H = H(x)$.

Aby wyznaczyć g należy wygenerować na płycie fotograficznej serię zaczerwień (tzw. znaczników sensytometrycznych), którym odpowiadają wartości naświetlenia, H_i , różniące się o znany czynnik. Z uwagi na tzw. *efekt Schwarzschilda*⁷ [76] nie jest wskazane uzyskiwanie serii H_i poprzez zmianę czasu naświetlania. Wygodnym

⁷ Dla długich naświetlań zaczerwienie emulsji fotograficznej jest mniejsze, niż oczekiwane na podstawie iloczynu $I t$ lub całki (3.4).

sposobem generacji znaczników jest natomiast naswietlanie płyty fotograficznej poprzez kalibrowany filtr schodkowy lub - dla impulsowego źródła światła - odmierzając określoną liczbę błysków. Stosować należy światło o odpowiednio wybranym i możliwie wąskim przedziale długości fali - z uwagi na występowanie zależności między kontrastem, a barwą światła naswietlającego. W niniejszej



Rys. 3-1

Zależności funkcji Seldela (mierzonej przy różnych długościach fali rejestrowanego widma ASE) od liczby użytych do naswietlenia impulsów. Współczynniki kierunkowe zaznaczonych prostych odpowiadają odwrotności współczynnika kontrastu g .

pracy znaczniki sensytometryczne tworzone były przez n -krotne naswietlanie widm continuum spektralnego (tego samego, które służyło do pomiarów absorpcyjnych). Kontrast emulsji zależy bardzo wyraźnie od sposobu obróbki ciemniowej a także serii produkcyjnej oraz czasu i sposobu przechowywania nienaświetlonych płyt spektralnych. Stąd też zarówno naswietlenia sensytometryczne jak i rejestrację właściwych widm przeprowadzano bądź na tej samej płycie, bądź też na dwóch płytach pochodzących z jednego opakowania i

następnie poddanych równoległej obróbce ciemniowej. Rys.3.1 ilustruje sposób wyznaczania parametru g na podstawie wykresów $\ln \omega$ względem $\ln n$. Widoczne tu serie punktów odpowiadają pomiarom ω przy różnych długościach fali (różniących się intensywnościami naswietlanego continuum). Liczba impulsów naswietlających, n , jest, wobec dobrej stabilności energii emitowanej przez generator ASE, proporcjonalna do H , stąd współczynnik kierunkowy prostych dopasowanych do liniowego zakresu powyższej charakterystyki wyznacza wartość g . Charakterystyka ta definiuje zarazem "roboczy" zakres wartości ω , w którym mieścić się powinno analizowane widmo $\omega = \omega(x)$, aby możliwa była rekonstrukcja widma $H = H(x)$ w oparciu o znajomość parametru g .

Znajomość funkcji dyspersji $\lambda = f(x)$ ⁸ umożliwia następnie utworzenie widma $H = H(\lambda)$ lub $H = H(\nu)$. Należy zauważyć, że dla takiego widma wielkość H , będąca formalnie naswietleniem zdefiniowanym poprzez (3.4), ma sens strumienia energii transmitowanej przez absorbujący ośrodek - przypadającego na różniczkowy przedział długości fali (lub częstości) i scałkowanego po czasie - lub - strumienia transmitowanych fotonów o danej energii scałkowanego po czasie. Wielkość tego rodzaju będzie w dalszej części pracy nazywana *fluencją* (ang.: *fluence*; jest to termin rekomendowany przez IUPAC [78]).

⁸ W praktyce, wewnątrz analizowanych w tej pracy wąskich przedziałów spektralnych, dyspersja była stała, a jej wartość stawała się znana z chwilą identyfikacji poszczególnych linii spektralnych.

3.3. Szerokość równoważna linii spektralnej i jej związek z koncentracją cząsteczki absorbującej

Transmisja ośrodka absorbującego zdefiniowana jest jako:

$$T(\nu) = H(\nu) / H_0(\nu) \quad (3.6)$$

gdzie $H_0(\nu)$ oznacza fluencję światła ("analizującego") padającego na ośrodek, zaś $H(\nu)$ - fluencję przezeń przechodzącą. Korzystać będziemy z prawa Lamberta-Beera zapisanego w postaci:

$$T(\nu) = \exp\left(-\sigma(\nu) \cdot N^{col}\right) = \exp\left(-k(\nu)\right) \quad (3.7)$$

$\sigma(\nu)$ oznacza tutaj - określony dla absorbującego indywiduum - *przekrój czynny na absorpcję* kwantów promieniowania o częstotliwości ν , zaś N^{col} - *gęstość kolumnową* cząsteczek absorbujących, t.j. ich sumaryczną ilość obecną na drodze wiązki analizującej - przypadającą na jednostkę powierzchni przekroju poprzecznego tej wiązki. Gęstością kolumnową należy posługiwać się wówczas, gdy gęstość objętościowa badanych cząsteczek *nie* jest stała wzdłuż drogi wiązki analizującej poprzez absorbujący ośrodek. Wielkość $k(\nu)$ będziemy nazywali *współczynnikiem absorpcji ośrodka*⁹.

Jest faktem ogólnie znanym - i stanowiącym podstawę absorpcyjnych metod analitycznych - że koncentracja absorbujących cząsteczek jest liniowo zależna od całki z $k(\nu)$ po częstotliwości. Ścisłą zależność, w postaci wygodnej do opisu struktury rotacyjnej przejść elektronicznych, można przedstawić w postaci [79]:

⁹ Wielkość tę należy odróżnić od "absorpcji", zdefiniowanej w konwencji wykładników dziesiętnych ($A = -\log I$).

$$\int_{\text{linia}} k(\nu) d\nu = \frac{\pi e^2 N_{J''}^{\text{col}}}{m_e c f_{J', J''}} \quad (3.8)$$

gdzie $f_{J', J''}$ jest siłą oscylatora przejścia (J' i J'' opisują wzbudzenie rotacyjne odpowiednio w wyższym i niższym stanie elektronowym¹⁰), $N_{J''}^{\text{col}}$ - gęstością kolumnową cząsteczek uczestniczących w przejściu (ich liczbą na cm^2 przekroju wiązki analizującej), zaś e , m_e oraz c oznaczają uniwersalne stałe fizyczne.

Okazuje się, że ze wzoru (3.8) można skorzystać w sposób bezpośredni tylko wtedy, gdy znany jest rzeczywisty profil linii spektralnej. Jeżeli linie są poszerzone instrumentalnie (co w przypadku atomów i małych cząsteczek w fazie gazowej, pod niezbyt wielkimi ciśnieniami, stanowi regułę), wówczas stracona zostaje informacja o prawdziwych wartościach $T(\nu)$ (a więc i $k(\nu)$). Wielkością mierzoną jest wtedy zniekształcona transmisja T^* ; poszczególne wartości $T^*(\nu)$ (ustalane na podstawie (3.6)) składają się na profil linii - o szerokości zdeterminowanej przez szczelinę spektrografu.

Poszerzenie instrumentalne nie wpływa jednak na wartość energii światła analizującego pochłoniętej w wyniku przejścia absorpcyjnego. Wygodną miarą owej pochłoniętej energii jest tzw. szerokość równoważna [80], W_ν :

$$W_\nu = \int_{\text{linia}} (1-T) d\nu = \int_{\text{linia}^*} (1-T^*) d\nu \quad (3.9)$$

Symbolicznie zaznaczone granice całkowania "linia" i "linia^{*}".

¹⁰ Znajomość samych liczb J nie wystarcza oczywiście do opisu zachodzącego przejścia. J' i J'' są tu nie tyle rotacyjnymi liczbami kwantowymi, ile raczej stanowią symbole dwóch poziomów rowibronowych.

odnoszą się odpowiednio do rzeczywistego i mierzonego (tj. dowolnie poszerzonego instrumentalnie) profilu linii. Całkowanie po długości fali prowadzi do wartości W_λ , przy czym:

$$W_\nu = (c / \hat{\lambda}^2) W_\lambda \quad (3.10)$$

($\hat{\lambda}$ jest długością fali odpowiadającą maksymalnej intensywności linii spektralnej).

Jest rzeczą intuicyjnie zrozumiałą, że szerokości równoważne linii spektralnych muszą być związane z koncentracjami cząsteczek zaangażowanych w odpowiednie przejścia elektronowo-oscylacyjno-rotacyjne. Trudność polega na tym, iż warunkiem znalezienia powyższej zależności jest znajomość rzeczywistego profilu linii, na który składają się:

- a) poszerzenie naturalne (wynikające z zasady nieoznaczoności Heisenberga)
- b) poszerzenie Dopplera
- c) poszerzenie Lorentza (zderzenia z obcymi cząsteczkami)
- d) poszerzenie Holtsmarka (zderzenia z cząsteczkami tego samego rodzaju)
- e) efekt Starka (poszerzenie w wyniku zderzeń z elektronami i jonami)

Dla widm opisywanych w niniejszej pracy, obserwowanych w gazach pod ciśnieniami nie przekraczającymi kilku torów, zjawiska c) i d) (określane wspólną nazwą poszerzenia ciśnieniowego) można zaniedbać. Nie należy również oczekiwać zjawisk związanych z efektem Starka - w opisywanych tu eksperymentach nie dochodzi do utworzenia plazmy.

Naturalne poszerzenie linii, $\Delta\nu_N = 1/2\pi\tau$ (τ jest czasem życia stanu wzbudzonego), jest - dla fioletowych pasm CN i pasm Swana C_2

- rzędu kilku MHz, co w skali liczb falowych odpowiada wartościom rzędu 10^{-5} cm^{-1} . Natomiast poszerzenie linii wynikające z efektu Dopplera dane jest wzorem (wg.[79]):

$$\Delta\nu_D = \frac{2 \sqrt{\ln 2}}{\hat{\lambda}} \sqrt{\frac{2 R T}{M}} \quad (3.11)$$

gdzie R oznacza stałą gazową, M - masę cząsteczkową, a T - temperaturę gazu. Dla obserwowanych linii CN i C_2 należy oczekiwać wartości $\Delta\nu_D$ nie mniejszych od ok. 2 GHz, co odpowiada ok. $7 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. W tej sytuacji uznać można efekt Dopplera za *jedyne* zjawisko determinujące szerokość rzeczywistego profilu linii. Profil ten opisany jest wówczas wzorem:

$$k(\nu) = \hat{k} e^{-\omega^2} \quad (3.12)$$

gdzie:

$$\omega = 2 \sqrt{\ln 2} \frac{\nu - \hat{\nu}}{\Delta\nu_D} \quad (3.13)$$

($\hat{\nu}$ jest częstością odpowiadającą środkowi linii). Wielkość ω stanowi wygodną miarę odległości od środka linii, zaś \hat{k} jest maksymalną wartością współczynnika absorpcji.

Podstawiając profil linii $k(\nu)$ (3.12) do wyrażenia definiującego szerokość równoważną: $W_\nu = \int (1 - e^{-k(\nu)}) d\nu$ (wg. (3.7) i (3.9)) otrzymujemy (po zamianie zmiennej całkowania ν na ω oraz skorzystaniu z zależności (3.10)):

$$W_\lambda = \frac{\hat{\lambda}}{c} \sqrt{\frac{2 R T}{M}} \int_{-\infty}^{\infty} \left[1 - \exp \left(- \hat{k} e^{-\omega^2} \right) \right] d\omega \quad (3.14)$$

Powyższy wzór podaje zależność szerokości równoważnej od parametru

\hat{k} . Wartość \hat{k} otrzymujemy całkując $k(\nu)$ (3.12) po częstotliwości i porównując wynik ze wzorem (3.8):

$$\hat{k} = 2 \sqrt{\pi \ln 2} \frac{e^2 N_{J''}^{\text{col}} f_{J', J''}}{m_e c \Delta \nu_D} \quad (3.15)$$

Siłę oscylatora $f_{J', J''}$ określa wzór ([36,81]):

$$f_{J', J''} = f_{\nu', \nu''} S_{J', J''} / (2J'' + 1) \quad (3.16)$$

Dokładne wartości $f_{\nu', \nu''}$, siły oscylatora pasma wibronowego, podają - dla przejść "fioletowych" CN - Knowless i wsp. [60], zaś dla pasma (0,0) systemu Swana cząsteczki C_2 posłużono się wartością uzyskaną w pracy [82]. $S_{J', J''}$ są tzw. współczynnikami Hönl-Londona obliczanymi według wzorów podanych w Dodatku C. Wielkość $(2J''+1)$ jest wagą statystyczną (stopniem degeneracji) poziomu rotacyjnego opisanego przez J'' . Ostatecznie, podstawiając do wzoru (3.15) wartości określone przez (3.11) i (3.16), otrzymujemy:

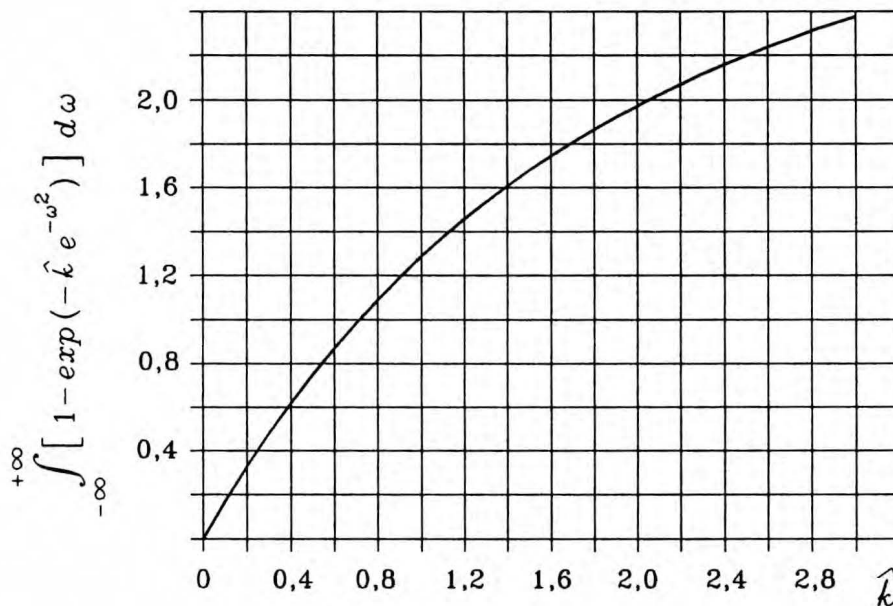
$$\hat{k} = \frac{e^2}{m_e c} \sqrt{\frac{\pi M}{2 R T}} \hat{\lambda} \frac{S_{J', J''}}{2 J'' + 1} f_{\nu', \nu''} N_{J''}^{\text{col}} \quad (3.17)$$

Wzory (3.14) i (3.17) podają pełny związek pomiędzy szerokością równoważną linii spektralnej - odpowiadającej określonemu przejściu rowibronowemu - a koncentracją cząsteczek uczestniczących w tym przejściu.

Analizując powyższy związek warto jest wyróżnić przypadek słabej linii spektralnej, definiowanej - dla potrzeb tej pracy - poprzez warunek: $\hat{k} \ll 1$. Rys.3-2 ilustruje zależność całki pojawiającej się w równaniu (3.14) od \hat{k} ; dla małych wartości \hat{k} widoczny jest obszar *quasi*-liniowości. Dowodzi się łatwo, że:

$$\lim_{\hat{k} \rightarrow 0} W_{\lambda} = \frac{\pi e^2}{m_e c} \hat{\lambda}^2 \frac{S_{J', J''}}{2J'' + 1} f_{v', v''} N_{J''}^{col} \quad (3.18)$$

Tak więc dla linii słabych szerokość równoważna jest wprost proporcjonalna do stężenia absorbujących cząsteczek i niezależna od temperatury (tj. od rzeczywistego profilu linii). Detekcja i analiza linii tego rodzaju łatwa jest wtedy, gdy układ doświadczalny



Rys.3-2 Wykres całki pojawiającej się w równaniu (3.14) względem bezwymiarowego parametru \hat{k} . Widoczny obszar *quasi*-liniowości dla bardzo małych wartości \hat{k} .

charakteryzuje się dużą dynamiką ($S/N > 10^3$), osiągalną dzięki zastosowaniu elektronicznych przetworników obrazu typu matryc fotodiodowych lub CCD [83]. Natomiast linie pojawiające się na widmach rejestrowanych techniką fotograficzną ($S/N < 10^2$) - i nadające się do ilościowej analizy - są najczęściej liniami *silnymi*. W opisywanych tu doświadczeniach - z detekcją fotograficzną - dynamika była dodatkowo obniżona poprzez "szum spektralny"

źródła światła (por. Rozdział 2.3.). W tych warunkach związek między W_λ wykrywanych linii i odpowiadającymi im wartościami $N_{J''}^{col}$ – dany wzorami (3.14) i (3.17) – był z reguły nieliniowy i zależny od temperatury.

Analizę przejść $B^2_{\Sigma^+} \leftarrow X^2_{\Sigma^+}$ rodnika CN dodatkowo komplikowała subtelna struktura spinowa. W **Dodatku D** przedstawiono rozwiązanie tego problemu, sprowadzające się do pewnych modyfikacji równań (3.14) i (3.17).

Opracowany w toku tej pracy pakiet oprogramowania pozwalał na uzyskiwanie informacji o wartościach $N_{J''}^{col}$ – dla założonej temperatury. W stosowanej procedurze numerycznej wyróżnić można dwa etapy:

i) *Wyznaczenie wartości W_λ .* Profil $H(\lambda)$ analizowanej linii (uzyskany na podstawie analizy sensytometrycznej; por. Rozdział 3.2.) transformowany był na podstawie definicji $T=H/H_0$ do postaci $T^*(\lambda)$. Wartość H_0 dostarczana była przez tło uśrednione w bezpośrednim sąsiedztwie linii. Następnie obliczano szerokość równoważną, jako całkę z $(1-T^*)$ po długości fali.

ii) *Rozwiązanie równania (3.14) lub (D.4) względem $N_{J''}^{col}$ (ew. $N_{K''}^{col}$) dla zadanych wartości W_λ oraz T .* Równanie rozwiązywano metodą bisekcji, zaś do liczenia występującej w nim całki użyto metody trapezów. Ostateczny wynik – dla określonej wartości W_λ – odnosił się do pewnej konkretnej temperatury (z reguły 300 K), bądź miał postać stabilizowanej funkcji $N_{J''}^{col}(T)$.

3.4. Analiza rotacyjna i sumowanie udziałów poszczególnych linii spektralnych

Obsadzenie poziomu rotacyjnego o energii $F(J)$ proporcjonalne jest do jego wagi statystycznej i do czynnika Boltzmana [62]:

$$N_J^{\text{col}} \propto (2J+1) \exp\left(\frac{-F(J)}{k T_{\text{rot}}}\right) \quad (3.19)$$

Mający sens temperatury parametr T_{rot} (tzw. *temperatura rotacyjna*) może mieć większą wartość niż "zwykła" (*translacyjna*) temperatura T (będąca parametrem np. w równaniu (3.14)). W szczególności, przypadek $T_{\text{rot}} > T$ dotyczy z reguły "gorących" fragmentów molekularnych powstałych w wyniku fotodysocjacji cząsteczki (patrz Rozdział 1.2b).

Zależność (3.19) stanowiła podstawę opracowanej metody analizy rotacyjnej. Procedury dla pasm systemu "fioletowego" CN i systemu Swana C_2 zostaną omówione oddzielnie.

CN

Energię poziomu rotacyjnego przybliżyć można przez (por. (1.1)):

$$F(K) = K(K+1)B_v \quad (3.20)$$

gdzie B_v jest *stałą rotacyjną*, lekko zależną od wzbudzenia oscylacyjnego (stąd indeks v). Stałe molekularne potrzebne do obliczenia B_v podane są w [55]. Analiza ilościowa przejść $B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+ \Delta v=0$ rodnika CN ograniczyć się musiała do widm, na których występowały tylko pasma (0,0). W przeciwnym razie rozwiązanie równań typu (3.14) – nawet po zastosowaniu procedur analogicznych do opisanych w **Dodatku D** – nie było możliwe z uwagi na występowanie wielu

quasi-linii stanowiących superpozycje linii rotacyjnych odpowiadających różnym przejściom wibronowym (o nieznanym *a priori* stosunkach intensywności).

Wartości $N_{J''}^{\text{col}}$ (ściślej: $N^{\text{col}}(K'', J'')$), uzyskane po rozwiązaniu równania (D.4) i użyciu wzorów (D.7), spełniają warunek:

$$\ln \frac{N^{\text{col}}(K'', J'')}{2J''+1} = \frac{K''(K''+1)B_v}{k T_{\text{rot}}} + b \quad (3.21)$$

Poprzez dopasowanie powyższej funkcji do par liczb

$$\left(K''(K''+1), \ln \left(\frac{N^{\text{col}}(K'', J'')}{(2J''+1)} \right) \right)$$

otrzymanych na podstawie analizy możliwie dużej liczby linii - zarówno z gałęzi P, jak i z R¹¹ - wyznaczano współczynnik B_v/kT_{rot} (a więc T_{rot}) oraz stałą addytywną b .

Całkowite stężenie rodnika CN można wyrazić poprzez dwa szeregi:

$$(3.22)$$

$$N^{\text{col}} = \sum_{J_1''=1/2}^{\infty} (2J_1''+1) \exp\left(b + \frac{K''(K''+1)B_v}{k T_{\text{rot}}}\right) + \sum_{J_2''=3/2}^{\infty} (2J_2''+1) \exp\left(b + \frac{K''(K''+1)B_v}{k T_{\text{rot}}}\right)$$

z których pierwszy sumuje populacje stanów "1", a drugi - stanów "2" (patrz **Dodatek D**). Po skorzystaniu z równań (D.1) otrzymujemy:

¹¹ Odrzucano jednak linie R(3), R(6), R(10), R(14), P(5), P(8), P(12) i P(16) - o intensywnościach zaburzonych przez oddziaływanie ze stanem $A^2 \pi_i$ [84, 85].

$$\begin{aligned}
 N^{\text{col}} = & \sum_{J_1''=1/2}^{\infty} (2J_1''+1) \exp\left(b + \frac{(J_1'' - \frac{1}{4}) B_v}{k T_{\text{rot}}}\right) + \\
 & + \sum_{J_2''=3/2}^{\infty} (2J_2''+1) \exp\left(b + \frac{(J_2'' + \frac{1}{2})(J_2'' + \frac{3}{2}) B_v}{k T_{\text{rot}}}\right)
 \end{aligned}
 \tag{3.23}$$

Powyższe sumy obliczano numerycznie. Dzięki opisanym zabiegom możliwe stało się wyznaczenie stężenia rodnika bez konieczności analizy *wszystkich* linii wnoszących znaczący wkład do N^{col} . Należało dysponować tylko pewnym zbiorem linii umożliwiającym wyznaczenie - z możliwie małym błędem - parametrów T i b . Było to istotne o tyle, iż w każdym widmie pewne linie należało odrzucić (z uwagi na wzmiankowane wcześniej perturbacje związane ze stanem $A^2\Pi_1$), a ponadto - niski stosunek S/N umożliwiał pomiary ilościowe tylko dla linii relatywnie silnych.

C_2

Energie poziomów rotacyjnych dla *trzech* występujących tutaj termów (patrz Rozdział 1.2*d*) dane są wzorami reprodukowanymi w Dodatku E.

Całkowite stężenie cząsteczki C_2 obliczano jako sumę trzech szeregów:

$$\begin{aligned}
 N^{\text{col}} = & \sum_{J''=2}^{\infty} (2J''+1) \exp\left(b + \frac{F_1(J'')}{k T_{\text{rot}}}\right) + \sum_{J''=1}^{\infty} (2J''+1) \exp\left(b + \frac{F_2(J'')}{k T_{\text{rot}}}\right) \\
 & + \sum_{J''=0}^{\infty} (2J''+1) \exp\left(b + \frac{F_3(J'')}{k T_{\text{rot}}}\right)
 \end{aligned}
 \tag{3.24}$$

Parametry T_{rot} i b znajdowano poprzez dopasowanie funkcji:

$$\ln \frac{N_i^{\text{col}}(J'')}{J''+1} = \frac{F_i(J'')B_v}{k T_{\text{rot}}} + b \quad (3.25)$$

(gdzie $N_i^{\text{col}}(J'')$ jest rozwiązaniem równania (3.14) dla J -tej linii z i -tej gałęzi) do pary liczb

$$\left(F_i(J''), \ln \left(N_i^{\text{col}}(J'') / (2J''+1) \right) \right)$$

Uwzględniano linie z gałęzi R_1 , R_2 i R_3 pasma (0,0).

4. FOTOLIZA LASEROWA DWUCYJANOACETYLENU

4.1. Uwagi ogólne, problem C_3N

Do fotolizy używano zarówno światła o długości fali 193 nm (stosowanego już wcześniej, m.in. przez grupę Halperna [52], patrz Rozdział 1.2c) jak i 248 nm. Badania rozpoczęto od prób wykrycia absorpcji rodnika C_3N . Po przeszukaniu, z rezultatem negatywnym, przedziałów spektralnych wymienionych w Tabeli 2 (s.30) prób tych zaniechano - wobec dostarczonych wówczas przez J. Sadlej wstępnych wyników obliczeń (CAS-SCF) energii stanów elektronowych C_3N . Wyniki obliczeń, (potwierdzone następnie przez B.O.Roosa i opublikowane w pracy [68]; patrz także Tabela 1, s.18) wskazują, iż *nie należy oczekiwać pasm absorpcji C_3N w całym obszarze 360-1400 nm* - dostępnym w ramach metodyki doświadczalnej opisanej w niniejszej pracy (Rozdział 2.3). Przeprowadzono natomiast badania mechanizmu fotodysocjacji DCA w oparciu o analizę rejestrowanych widm rodnika CN ($B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$, $\Delta v=0$) i cząsteczki C_2 ($d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u$, $\Delta v=0$). Pierwszym etapem tej pracy było uściślenie wiedzy o przejściach elektronowych DCA prowadzących do absorpcji promieniowania laserów ArF i KrF.

4.2. Stany elektronowe dwucyjanocetyleny - widma i obliczenia

Identyfikacji dwóch najniższych energetycznych przejść elektronowych: $^1\Sigma_u^- \leftarrow ^1\Sigma_g^+$ i $^1\Delta_u \leftarrow ^1\Sigma_g^+$ dokonali Miller i Hannan [86] na podstawie analogii ze spektroskopią dwumetylotrójacetyleny [87] - cząsteczki o podobnym sprzężonym układzie wiązań. Przejście

$^1\Sigma_u^- \leftarrow ^1\Sigma_g^+$ ($\tilde{\nu}_{00} \approx 34\,900\text{ cm}^{-1}$; wartość $35\,700\text{ cm}^{-1}$ cytowana w pracach [86] i [88] odpowiada maksimum pasma) jest wzbronione ze względu na symetrię orbitalną, co prowadzi do bardzo niskiej siły oscylatora – $f \approx 2 \times 10^{-5}$ [86]. Natomiast przejście $^1\Delta_u \leftarrow ^1\Sigma_g^+$ odznacza się znacznie większą intensywnością ($f \approx 4 \times 10^{-3}$ [86]; jest to również przejście wzbronione) i charakterystyczną, wyraźnie widoczną nawet przy małej zdolności rozdzielczej, strukturą wibronową (Rys.4-1).

W okolicach $51\,000\text{ cm}^{-1}$ Connors i wsp. [88] dostrzegli słabe przejście odpowiadające niezidentyfikowanemu stanowi wzbudzonemu, a w próżniowym ultrafiolecie – dwa silne pasma $^1\Pi_u \leftarrow ^1\Sigma_g^+$ i $^1\Sigma_u^+ \leftarrow ^1\Sigma_g^+$ (to ostatnie wyróżnia się wyjątkowo wysoką siłą oscylatora, $f = 1,15$). Powyżej $74\,000\text{ cm}^{-1}$ widmo jest zdominowane przez progresje pasm odpowiadających przejściom Rydberga.

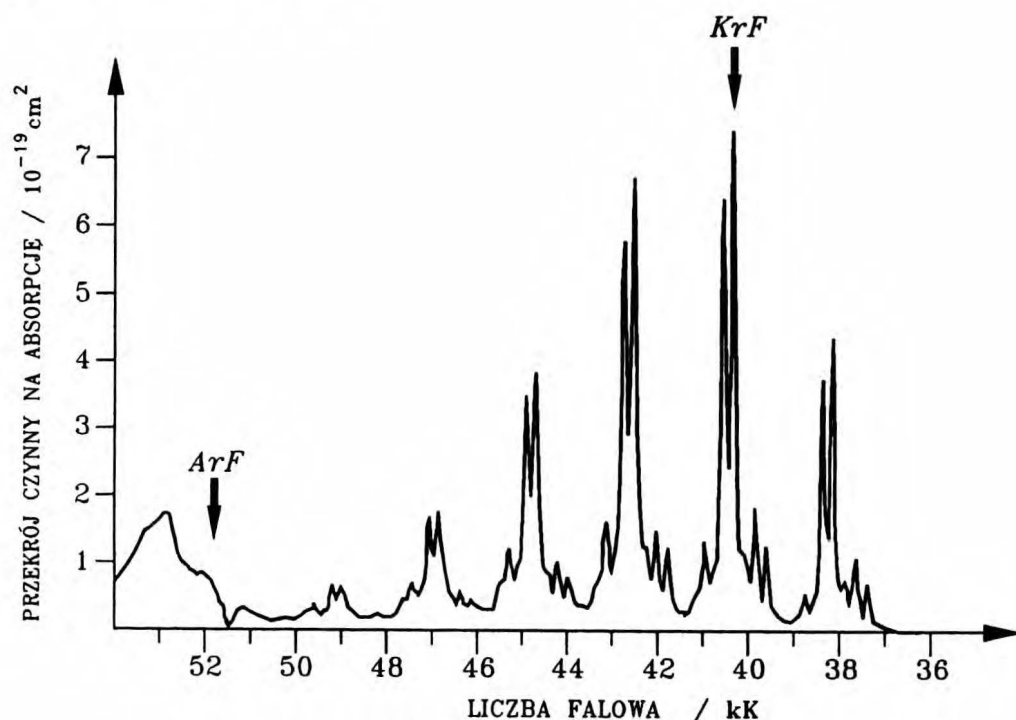
TABELA 3

Spektroskopia elektronowa DCA

Energia [10^3 cm^{-1}]	Siła oscylatora	Postulowane przejście	Zródło lit.
35,7	2×10^{-5}	$^1\Sigma_u^- - ^1\Sigma_g^+$	[86]
37,3	4×10^{-3}	$^1\Delta_u - ^1\Sigma_g^+$	
51	niska	?	[88]
58,1	średnia	$^1\Pi_u - ^1\Sigma_g^+$	
62,0	1,15	$^1\Sigma_u^+ - ^1\Sigma_g^+$	
> 74	duża	rydbergowskie	

Jak wynika z Tabeli 3, spektroskopia elektronowa DCA badana

była zarówno w obszarze nadfioletu kwarcowego, jak i próżniowego. Tym nie mniej, dla "pośredniego" obszaru 190 - 200 nm, nie opublikowano (w ramach wiedzy autora tej pracy) danych ilościowych - potrzebnych do interpretacji procesów fotolizy DCA wywołanych światłem lasera ArF. Wykonane pomiary (Rys.4-1) pozwoliły na zapełnienie tej luki.

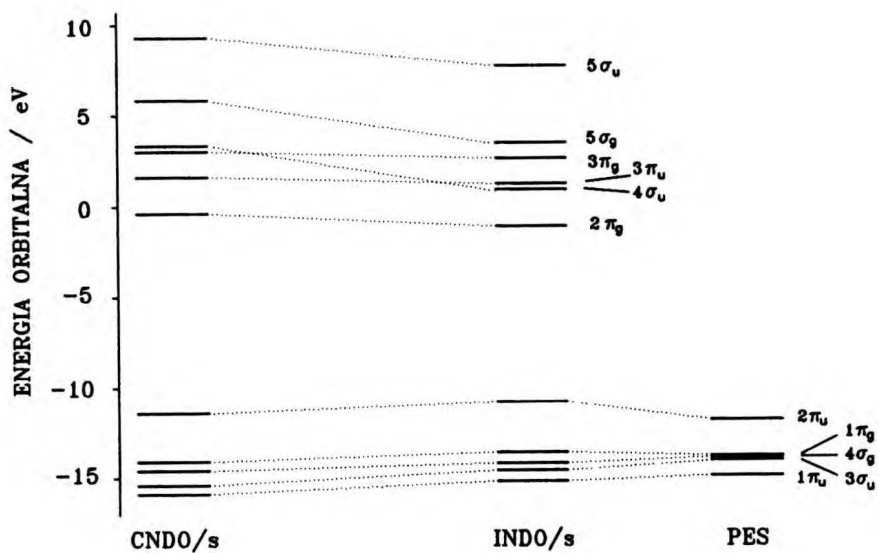


Rys.4-1 Elektronowe widmo absorpcyjne dwucyjanoacetyleny (DCA) w fazie gazowej. Ciśnienie 10,5 Tr, droga optyczna 10 cm, temperatura pokojowa. Strzałkami oznaczono położenia spektralne linii laserowych używanych do fotolizy.

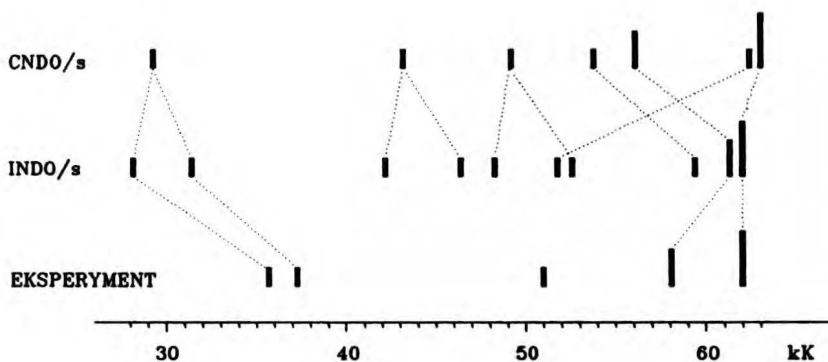
Connors i wsp. [88] przeprowadzili półempiryczne obliczenia energii stanów wzbudzonych DCA stosując metodę CNDO/s CI-1 z uwzględnieniem oddziaływania nie więcej niż 81 pojedynczo wzbudzonych konfiguracji. Symetria cząsteczki ($D_{\infty h}$) i długości wiązań dostarczone zostały przez pomiary krystalograficzne [89]. Jedną z wad użytej przez Connorsa i wsp. metody półempirycznej był brak możliwości rozdzielenia stanów $^1\Sigma^-$ i $^1\Delta$ wynikających z konfiguracji typu $\pi\pi^*$. Ograniczenie to nie pozwoliło autorom na ustosunkowanie

się do - zaproponowanej przez Millera i Hannana - identyfikacji dwóch najniżej leżących stanów wzbudzonych DCA. Obliczenia te nie dały też żadnych wskazówek co do symetrii stanu elektronowego odpowiedzialnego za absorpcję w okolicach $51\ 000\ \text{cm}^{-1}$ (istotnego przy badaniu oddziaływania cząsteczki z promieniowaniem lasera ArF). W tej sytuacji podjęto próbę poprawienia wyników Connorsa poprzez użycie metody INDO/s CI-1 z uwzględnieniem 143 konfiguracji. Obliczenia przeprowadzono dla symetrii $D_{\infty h}$; odległości międzyatomowe w fazie gazowej zaczerpnięto z niedawno opublikowanej pracy Browna [90] (pomiar dyfrakcji elektronowej): $r_{N\equiv C} = 1,16\ \text{\AA}$, $r_{C-C} = 1,37\ \text{\AA}$, $r_{C\equiv C} = 1,20\ \text{\AA}$. Na Rysunku 4-2 przedstawiono energie znalezionych orbitali molekularnych i porównano je z wartościami dostarczonymi przez spektroskopię fotoelektronową [91]. Tabela 4 przedstawia symetrie i energie uzyskanych metodą CI stanów wzbudzonych. Wyniki porównano z rezultatami obliczeń Connorsa i wsp., korelując stany opisane tymi samymi głównymi konfiguracjami elektronowymi (patrz także Rys.4-3). Na uwagę zasługuje zgodność z doświadczeniem symetrii dwóch najniższych stanów, pojawienie się pewnych wskazówek co do symetrii stanu odpowiedzialnego za absorpcję promieniowania $193\ \text{nm}$ (tj. $51\ 800\ \text{cm}^{-1}$), a także bardzo dobra zgodność z doświadczeniem dla najsilniejszego przejścia (przy $62\ 000\ \text{cm}^{-1}$).

Z punktu widzenia tej pracy istotne było ustalenie jakim przejściom odpowiada absorpcja promieniowania fotolizującego oraz



Rys. 4-2 Energie orbitali molekularnych wg. obliczeń CNDO/s (Connors, [88]) i INDO/s (ta praca) oraz wskazywane przez spektroskopię fotoelektronową, [91].



Rys. 4-3 Spektroskopia DCA - porównanie obserwowanego widma z wynikami obliczeń półempirycznych. Zastosowano trójstopniową skalę intensywności przejść. Kreski najkrótsze odpowiadają przejściom wzbronionym, najdłuższe - sile oscylatora większej od jedności, zaś kreski o pośredniej długości - sile oscylatora rzędu 0,1.

jakie są odpowiednie wartości przekroju czynnego na absorpcję¹². Jak wynika z zamieszczonych w Tabeli 4 rezultatów obliczeń INDO/s, promieniowanie lasera ArF (193 nm; 51,8 kK) wzbudza cząsteczkę najprawdopodobniej do stanu $^1\Pi_g$. Jest to przejście bardzo słabe, wzbronione z uwagi na symetrię orbitalną (zakaz $g \leftrightarrow g$). Przedstawione na Rys.4-1 widmo absorpcji DCA (próbka w fazie gazowej) dostarczyło wartości $\sigma_{ArF} = 0,8 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$. Niezależnie, poprzez pomiar energii wiązki lasera ArF - przed i za kuetę reakcyjną - uzyskano wartość $\sigma_{ArF} = 1 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$. Natomiast absorpcja światła emitowanego przez laser KrF (248 nm; 40,3 kK) wzbudza cząsteczkę, według ustaleń Millera i Hannana i przedstawionych tutaj obliczeń, do stanu $^1\Delta_u$. Wykonane pomiary rozkładu spektralnego pasma "248 nm" lasera KrF wykazały, iż maksimum tej emisji przypada na obszar 248,1 - 248,3 nm. Oznacza to - w granicach zdolności rozdzielczej przeprowadzonych pomiarów spektrofotometrycznych - dokładną koincydencję z najsilniejszym pasmem wibronowym systemu $^1\Delta_u \leftarrow ^1\Sigma_g^+$. Przekrój czynny na absorpcję wynosi tu $8 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$. Wartość ta została również potwierdzona w pomiarach transmisji wiązki lasera KrF przez kuetę reakcyjną (patrz Rozdział 4.3).

¹² σ jest miarą właściwości absorpcyjnych cząsteczki. $I = I_0 \exp(-\sigma N l)$, gdzie N [cząst./cm³] oznacza stężenie absorberów, a l [cm] - długość drogi optycznej. Por. także (3.7).

TABELA 4

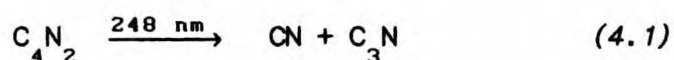
Singletowe stany elektronowe dwucyjanoacetylenu -
- porównanie obliczeń półempirycznych

Obliczenia INDO/s (ta praca)				Obliczenia CNDO/s [88]		
symetria	E/cm ⁻¹	f	główne konfigur.	symetria	E/cm ⁻¹	f
¹ Σ _u ⁻	28 200	0	2π _u → 2π _g	¹ Σ _u ⁻ lub ¹ Δ _u	29 300	0
¹ Δ _u	31 400	0	2π _u → 2π _g			
¹ Σ _g ⁻	42 200	0	2π _u → 3π _u , 1π _g → 2π _g	¹ Σ _u ⁻ lub ¹ Δ _u	43 200	0
¹ Δ _g	46 400	0	2π _u → 3π _u , 1π _g → 2π _g			
¹ Σ _u ⁻	48 300	0	2π _u → 3π _g , 1π _g → 3π _u	¹ Σ _u ⁻ lub ¹ Δ _u	49 200	0
¹ Π _g	51 800	0	2π _u → 4σ _u	¹ Π _g	62 400	0
¹ Δ _u	52 600	0	2π _u → 3π _g			
¹ Π _g	59 400	0	4σ _g → 2π _g	¹ Π _g	53 800	
¹ Π _u	61 300	0,15	3σ _u → 2π _g	¹ Π _u	56 100	0,12
¹ Σ _u ⁺	62 000	2,6	2π _u → 2π _g , 4σ _u → 4σ _u	¹ Σ _u ⁺	63 000	2,8
¹ Δ _g	66 500	0	2π _u → 3π _u			
¹ Σ _g	66 700	0	2π _u → 3π _u			

4.3. Fotoliza DCA światłem 248 nm (laser KrF)

a) RODNIK CN

Powstający rodnik charakteryzuje się istotnym nadmiarem energii oscylacyjnej (ok. 10 000 cm^{-1}) - analiza widna ($B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$ $\Delta v=0$) zarejestrowanego bezpośrednio po impulsie fotolizującym ujawniła wzbudzenie do $v=5$ (Rys.4-4). Założenie, iż CN powstaje w jednofotonowej reakcji:



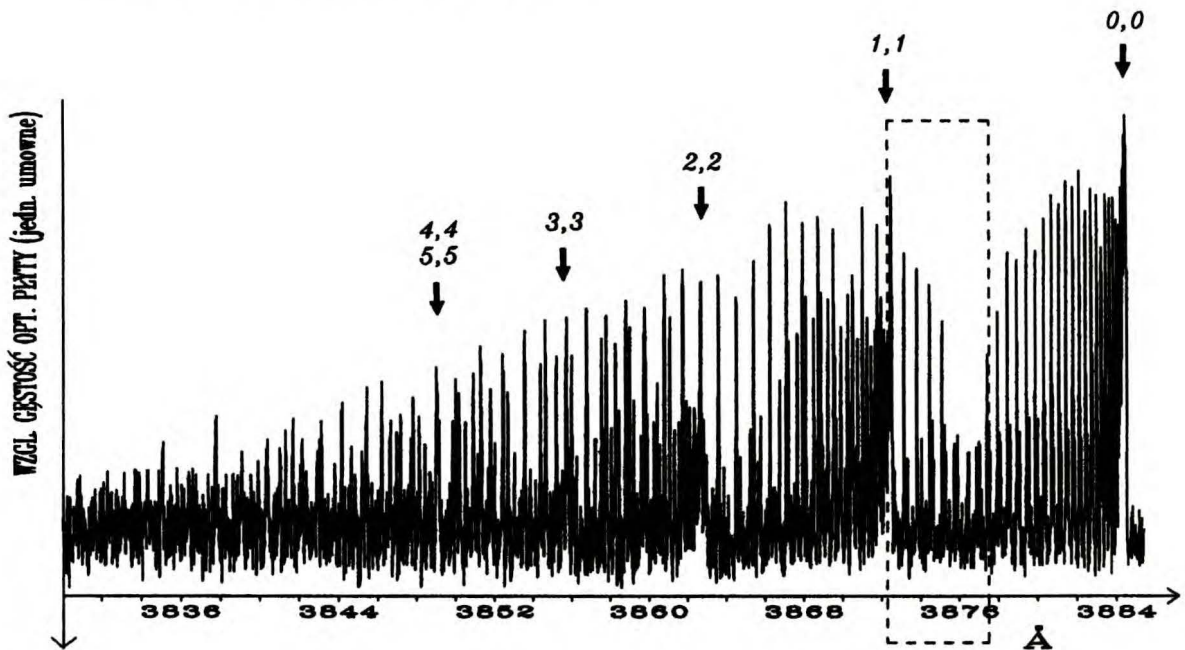
- analogicznej do proponowanej przez Halperna dla fotolizy przy 193 nm (por. s.12) - prowadziłyby do bardzo niskiej wartości ciepła

TABELA 5 Standardowe ciepła tworzenia rodnika C_3N

ΔH_f° (kJ/mol)	Metoda	źródło literaturowe
710 ± 20	obliczenia CAS-SCF	[68]
629 ± 17	fotoliza DCA w próżniowym UV	[50]
622 ^a	dysocjacja DCA wzbudzonymi atomami Ar	[54]
548	spektrometria masowa	[91]

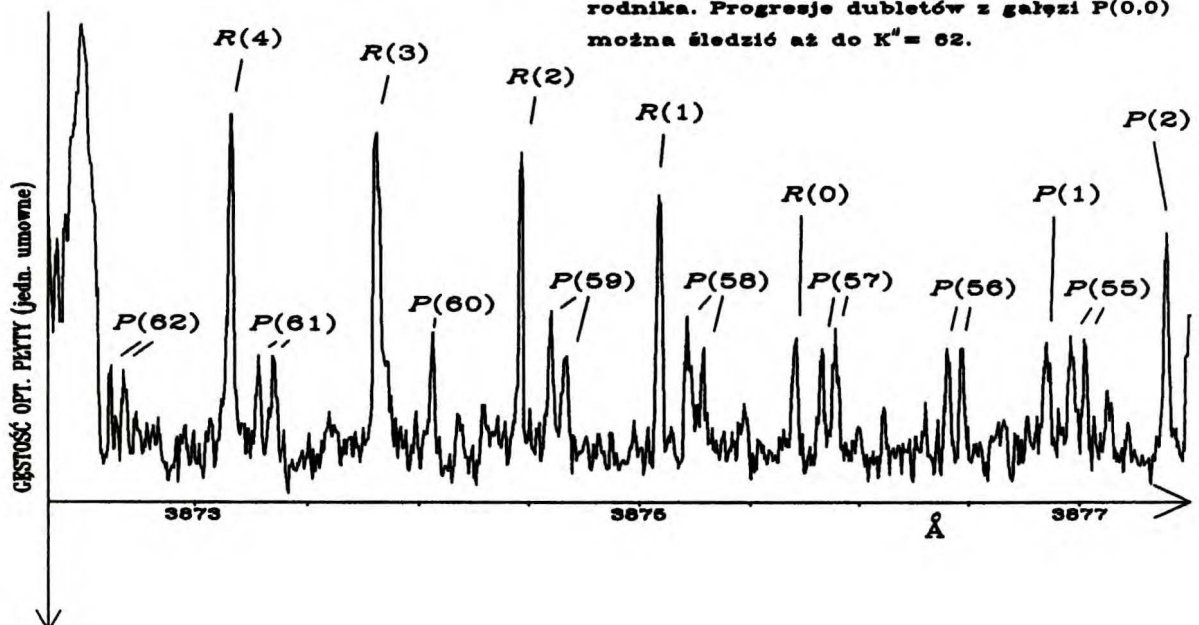
a) Wartość 414 kJ/mol przedstawiona w pracy [54] jest wynikiem prostego błędu arytmetycznego w obliczeniach. W tabeli błąd ten jest skorygowany.

RYS. 4-4A Pasma "fioletowe" $B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$ ($\Delta v=0$) rodnika CN powstałego w wyniku fotolizy DCA światłem 248 nm. Czas opóźnienia 20 ns. Oś rzędnych odpowiada różnicy między gęstościami optycznymi płyty dla widma właściwego i widma "tła", t.j. samego continuum ASE. Progresję oscylacyjną można śledzić aż do $v'=v''=5$. Wydzielony obszar widma został powiększony na Rys. 4-4b.

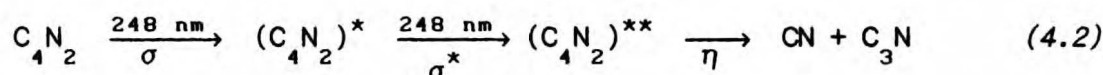


Rys. 4-4b

Fragment widma z Rys. 4-4a. Widoczne silne wzbudzenie rotacyjne powstającego rodnika. Progresje dubletów z gałęzi P(0,0) można śledzić aż do $K''=62$.



tworzenia C_3N : $\Delta H_f^O(C_3N) = 463 \text{ kJ/mol}$ ¹³. W świetle danych zebranych w Tabeli 5 nie wydaje się to jednak prawdopodobne; na uwagę zasługują tu zwłaszcza obliczenia Sadlej i Roosa faworyzujące raczej wysoką wartość $\Delta H_f^O(C_3N)$. W tej sytuacji należy brać pod uwagę procesy dwufotonowe. Bezpośrednia (jednoczesna) absorpcja dwóch fotonów, przebiegająca ze spełnieniem reguły wyboru $g \leftrightarrow g$, jest, *a priori*, możliwa. Nic jednak nie wiadomo o występowaniu stanów g w okolicach $80\,700 \text{ cm}^{-1}$, t.j. podwojonej energii kwantu 248 nm; spektroskopowo dostępne są tylko stany u . Atrakcyjna wydaje się być natomiast hipoteza zakładająca *dwuetapowy* mechanizm wzbudzenia (i następującą po nim, z wydajnością kwantową η , dysocjację):



Mechanizm tego typu możliwy jest wówczas, gdy oba przekroje czynne na absorpcję: σ i σ^* są wystarczająco duże (co wydaje się być spełnione przynajmniej dla σ ; por. Rys.4-1) i gdy czas życia wzbudzonej cząsteczki $(C_4N_2)^*$ nie jest znacząco krótszy od czasu trwania impulsu laserowego (t.j. od ok. 15 ns). Ostra struktura wibrowna (nieposzerzona przez procesy bezpromieniste) sugeruje spełnianie również tego ostatniego warunku.

Aby ocenić wartość σ^* (w ramach modelu (4.2)) wykonano prosty eksperyment polegający na pomiarze energii wiązki laserowej 248 nm przed i za kuetą reakcyjną wypełnioną DCA. W ten sposób możliwy

¹³

Dane do obliczeń termochemicznych zamieszczono w Dodatku F.

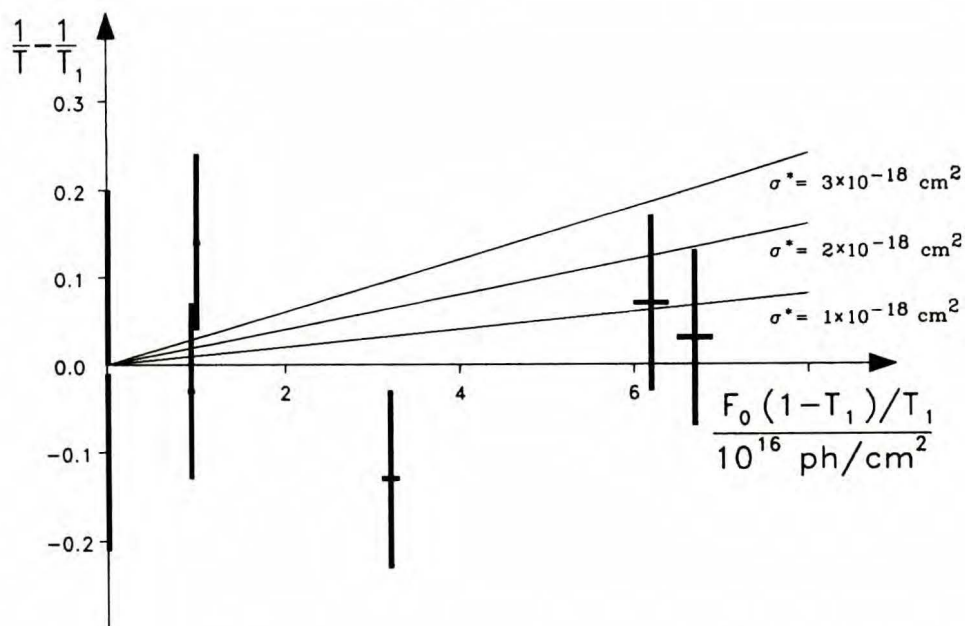
był pomiar transmisji kuwety jako funkcji fluencji¹⁴ padających nań fotonów (zmienianej w zakresie trzech rzędów wielkości). Zgodnie z dyskusją przeprowadzoną w Dodatku G, należy oczekiwać zależności:

$$1/T = (1/T_1) + \sigma^* \Phi_0 [(1-T_1)/T_1] \quad (4.3)$$

(por. (G.6)), gdzie Φ_0 oznacza fluencję związaną z fotonami wnikającymi do wnętrza kuwety, zaś T_1 – transmisję kuwety, która byłaby obserwowana pod nieobecność procesów dwufotonowych, daną prawem Lamberta-Beera:

$$T_1 = \exp(-\sigma M L) \quad (4.4)$$

M i L oznaczają odpowiednio koncentrację (ściślej – gęstość objętościową) cząsteczek DCA i długość kuwety. Wartość przekroju



Rys. 4-5

Próby znalezienia odchyień od prawa Lamberta-Beera dla transmisji światła laserowego 248 nm przez gazową próbkę DCA (pomiar wykonano miernikiem energii laserowej). T_1 oznacza transmisję oczekiwaną na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych. Zaznaczone proste, odpowiadające spodziewanym zależnościom dla różnych wartości parametru σ^* , pozwalają oszacować górną granicę tego parametru. (Por. wzór (4.3)).

¹⁴

Termin "fluencja" oznacza scalkowany po czasie strumień (fotonów, energii); [78]. W tym przypadku całkowanie obejmowałoby czas trwania impulsu. Por. także s.35.

czynnego na absorpcję σ dostarczona jest przez pomiary spektrofotometryczne (patrz Rozdział 4.2.). Wyniki eksperymentu zobrazowano wykreślając - dostarczone przez pomiar T przy zmiennym Φ_0 - wartości $(1/T)-(1/T_1)$ jako funkcję wielkości $\Phi_0[(1-T_1)/T_1]$ (patrz Rys.4-5.) Punkty doświadczalne otrzymane w powyższy sposób powinny, zgodnie z zależnością (4.3), układać się na prostej o współczynniku kierunkowym σ^* . Jak wynika z Rys.4-5, eksperyment ten nie dostarczył dowodu zaproponowanego modelu, bowiem nie znaleziono żadnej zależności transmisji od ilości padających fotonów, innymi słowami - żadnych odstępstw od prawa Lamberta-Beera. Tym nie mniej, zaprezentowana zależność (czy raczej jej brak) jest źródłem pewnej istotnej informacji o charakterze pół-ilościowym. Po naniesieniu na wykres granic błędów dla punktów doświadczalnych (błędy te są, jak widać, dosyć duże; ich podstawowe źródło stanowią fluktuacje energii poszczególnych impulsów lasera) można oszacować górną granicę parametru σ^* :

$$\sigma^* < (2 \pm 1) \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{molec.} \quad (4.5)$$

Na wstępie rozważań poświęconych analizie ilościowej widm CN należy przypomnieć (patrz Rozdział 3.3.), iż analizę taką można było przeprowadzić tylko dla indywidualów charakteryzujących się ściśle określoną temperaturą translacyjną (patrz Rozdział 3.3.). Powstaje więc pytanie, po jakim czasie - od momentu kreacji rodników - można uznać powyższy warunek za spełniony. Stwierdzono (obserwacja ta jest zgodna z [93]), iż relaksacja rotacyjna CN (t.j. zamiana energii rotacyjnej na translacyjną; $R \rightarrow T$) zachodzi w czasie bardzo krótkim, wystarczającym na wykonanie zaledwie ok. 10

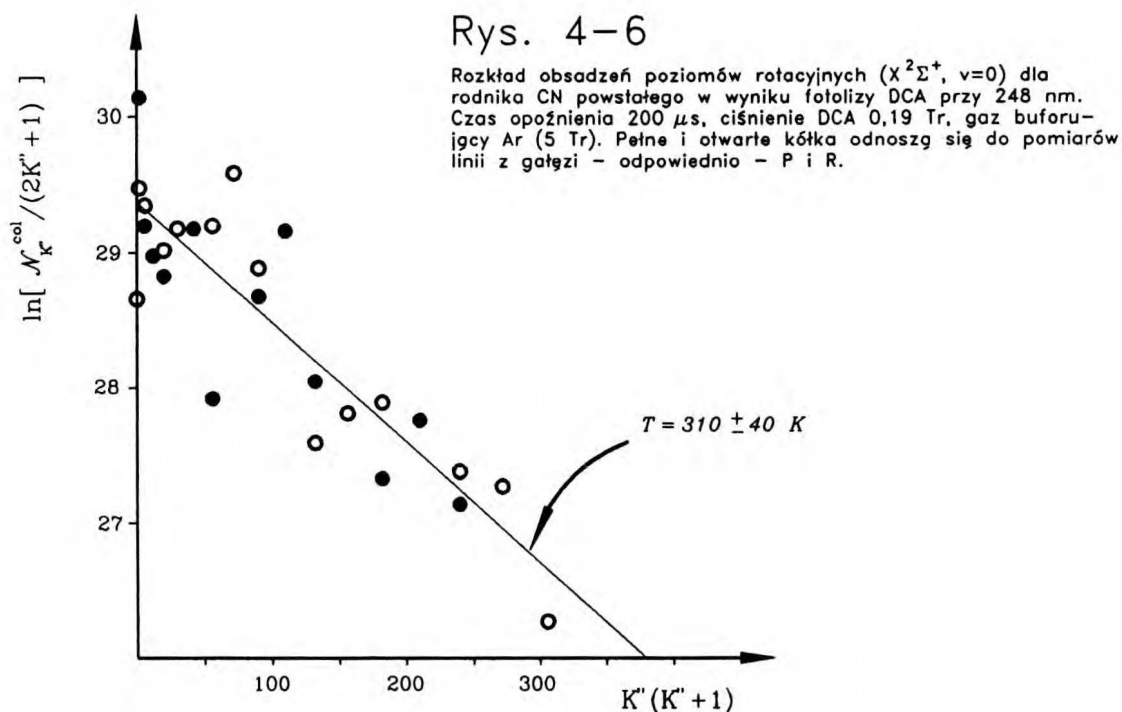
zderzeń¹⁵. Zanik nadmiarowej energii translacyjnej rodników (relaksacja $T \rightarrow T$) powinien zachodzić w czasie tego samego rzędu, bądź krótszym. Pozostaje do rozważenia problem relaksacji *oscylacyjnej*. Jednak ten mało efektywny proces (odbywający się - w tym przypadku - na skali czasu rzędu 100–200 μ s) nie powinien wpływać zauważalnie na temperaturę rodników. Należy pamiętać, iż cząsteczki macierzyste (DCA) i gazu buforującego (z reguły obecnego w kuwecie podczas fotolizy przy 248 nm, patrz **Dodatek B**) znajdują się w olbrzymim nadmiarze w stosunku do powstających produktów - dominują więc zderzenia $Ar+CN$ i $DCA+CN$ ¹⁶, a nie $CN+CN$; nie należy również oczekiwać zauważalnego globalnego zwiększenia temperatury gazu. Wynika stąd wniosek, iż po krótkim stosunkowo czasie (rzędu 1 μ s, wyznaczonym poprzez obserwację wzbudzenia rotacyjnego), temperatura translacyjna jest znana, stała i równa temperaturze rotacyjnej. Co więcej, należy oczekiwać, iż nie będzie ona znacznie odbiegała od makroskopowej temperatury gazu przed doświadczeniem.

Warto zauważyć, iż początkowe wzbudzenie rotacyjne powstającego rodnika (Rys.4-4) jest na tyle duże, iż może być uważane za wskazówkę co do zgięcia cząsteczki w stanie dysocjującym

¹⁵ Początkowe wzbudzenie rotacyjne, mimo że znaczne (por. Rys.4-4b) nie jest jednak na tyle duże, aby prowadzić do "bimodalnej" relaksacji rotacyjnej, jak w doświadczeniu Hay'a i wsp.[94], którzy - badając CN powstały w wyniku fotolizy BrCN przy 193 nm - zauważyli, iż linie dla $K'' < 40$ ulegały szybkiej termalizacji w zderzeniach z argonem, natomiast dla $K'' = 80$ nie obserwowano istotnej relaksacji nawet po 1000 zderzeń.

¹⁶ Zderzenia z DCA, w którym występują drgania o częstości 2241 i 2271 cm^{-1} [95,96,97] związane z grupą cyjanową - podobne do drgań rodnika CN (2069 cm^{-1}) [55] - prowadzi mogą do przekazywania energii oscylacyjnej również w procesie typu O-O (obok O-T). Może to sprawić, iż DCA, obecny w dużo mniejszych ilościach niż Ar, odgrywać będzie istotną rolę w dyskutowanych procesach relaksacji. Zależności te nie były systematycznie badane.

(podobne efekty obserwuje się przy fotolizie halogenocyjanów, por. s.10). Praktycznie niczego nie wiemy o stanie z którego następuje dysocjacja (w ramach modelu (4.2.)), można tu jednak wspomnieć o ustaleniach Millera i Hannana [86], którzy wykazali, że przejście $^1\Delta_u \leftarrow ^1\Sigma_g$ (odpowiedzialne za absorpcję 248 nm, patrz Rozdział 4.1.) staje się dozwolone w wyniku zdegenerowanych (π_g) drgań cząsteczki DCA. Tak więc owe drgania (zginające) mogą być znacząco wzbudzone w $(DCA)^*$, a prawdopodobnie także w $(DCA)^{**}$ – co mogłoby prowadzić do wzbudzenia rotacyjnego produktów rozpadu.



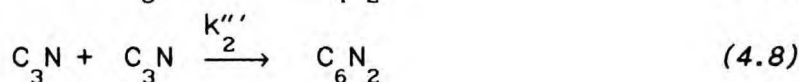
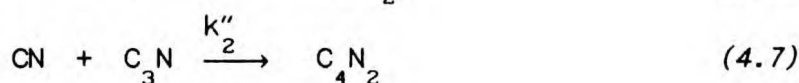
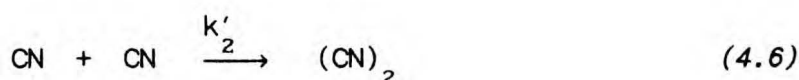
Mimo zdefiniowanej temperatury translacyjnej, analiza ilościowa widm rejestrowanych dla umiarkowanie krótkich czasów opóźnienia nie jest praktycznie możliwa z uwagi na pojawianie się kilku, zachodzących na siebie, pasm oscylacyjnych. Chcąc uzyskać informacje o koncentracji CN należałoby przeprowadzić oddzielną

analizę każdego z tych pasm i dodać uzyskane wyniki cząstkowe. Obserwowane powszechnie pokrywanie się (w granicach zdolności rozdzielczej spektrografu) wielu indywidualnych linii rotacyjnych, o nieznanych *a priori* stosunkach intensywności, należących do różnych przejść wibronowych, uniemożliwia analizę ilościową. Tak więc dane dotyczące koncentracji produktów uzyskać można było tylko na podstawie widm odpowiadających całkowitej relaksacji oscylacyjnej. Rys.4-6 przedstawia rozkład linii rotacyjnych dla widma spełniającego powyższe warunki, zarejestrowanego po czasie 200 μ s. Rozkład ten wskazuje na temperaturę ok. 300 K, tak więc, zgodnie z oczekiwaniami, eksperyment nie prowadzi do mierzalnego "makroskopowego" przyrostu temperatury gazu w wyniku absorpcji promieniowania UV.

Należy pamiętać, że analiza widma produktu fotolizy *nie* dostarcza informacji o jego gęstości objętościowej (która maleje wzdłuż osi kuwety w miarę absorpcji penetrującej ją wiązki fotolizującej). Wielkością dostępną bezpośredniemu pomiarowi jest jedynie *gęstość kolumnowa* produktu. Badano zarówno jej ewolucję czasową, jak i zależność od fluencji fotolizujących fotonów przy ustalonym czasie opóźnienia.

Modelując proces zaniku powstałych w wyniku fotolizy rodników należy brać pod uwagę zarówno trzy reakcje rekombinacji¹⁷:

¹⁷ Dwucyjanooacetylen i dwucyjanodwuacetylen pojawiają się w równaniach (4.7) i (4.8) jako propozycje produktów reakcji.



jak i reakcje pseudo pierwszego rzędu z obecną w olbrzymim nadmiarze cząsteczką DCA:



(P' i P' oznaczają - nieznanne - produkty reakcji). Do zaniku rodników (pozornego) mogłaby też prowadzić ich ucieczka poza strefę reakcji w wyniku dyfuzji (*błądzenia przypadkowego*; patrz **Dodatek B**). Zjawisko to można jednak zaniedbać dzięki obecności gazu buforującego (argonu) pod odpowiednio dobranym ciśnieniem.

Założono, iż reakcje rekombinacji (4.6), (4.7) i (4.8) są procesami zachodzącymi z zerową energią aktywacji, o stałych szybkości zdeterminowanych przez częstość tzw. *bliskich zderzeń* [98]. Przyjmując, że siły oddziaływania międzycząsteczkowego sprowadzić można do potencjału przyciągającego o postaci

$$V(r) = -a/r^6 \quad (4.11)$$

można oszacować stałą szybkości rekombinacji rodników R_1^* i R_2^* posługując się wzorem (wg. [99]):

$$k = \frac{g_1^\ddagger}{g_1 g_2} \frac{2^{1/6} \pi^{1/2} a^{1/3} (kT)^{1/6} \Gamma(2/3)}{s \mu^{1/2}} \quad (4.12)$$

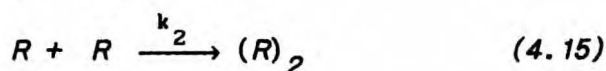
g_1 , g_2 i g_1^\ddagger są elektronowymi funkcjami podziału dla rodników biorących udział w reakcji i dla kompleksu spotkaniowego $(R_1 R_2)^\ddagger$, Γ oznacza funkcję *gamma* Eulera, μ jest masą zredukowaną układu $(R_1,$

R_2) zaś parametr s przyjmuje wartość 1 dla $R_1 \neq R_2$ oraz 2 dla $R_1 = R_2$. Wartość występującego we wzorze (4.12) parametru a , będącego zarazem współczynnikiem proporcjonalności w definicji potencjału (4.11), można obliczyć według metody zaproponowanej przez Pitzera [100]:

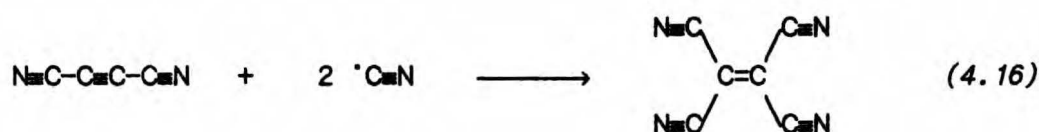
$$a = \frac{3 e h}{4 \pi m_e^{1/2}} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(\alpha_1/N_1)^{1/2} + (\alpha_2/N_2)^{1/2}} \quad (4.13)$$

gdzie α i N oznaczają odpowiednio polaryzowalności oraz tzw. efektywne liczby elektronów dla obu partnerów reakcji. Sugestie odnośnie wyboru optymalnej liczby N podano w pracy [100] (dla cząsteczek utworzonych z lekkich atomów powinna być ona równa liczbie elektronów walencyjnych), natomiast jako wartości α przyjęto: $\alpha(\text{CN}) = 2 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ (co odpowiada polaryzowalności dwuatomowych cząsteczek typu CO, NO, N_2 i O_2) oraz $\alpha(\text{C}_3\text{N}) = 8 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ (taka jest polaryzowalność dwucyjanu). Powyższa procedura pozwala nie tyle może na obliczenie, ile na oszacowanie parametru a . Błąd w wyznaczeniu a nie wpływa jednak w sposób istotny na liczoną później wartość dwucząsteczkowej stałej szybkości (a występuje we wzorze (4.12) w potęgze $1/3$).

W powyżej opisany sposób uzyskano dwucząsteczkowe stałe szybkości: $k' = 0,7 \times 10^{-10}$ i $k'' = 1,0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{cząst.} \cdot \text{s}$ odpowiednio dla reakcji (4.6) i (4.8). Następnie, bazując na wzajemnym podobieństwie tych wartości, założono *identyczność obu rodników z punktu widzenia wszystkich zachodzących reakcji*. W ten sposób uzyskano redukcję schematu kinetycznego opisanego pięcioma równaniami (4.6) – (4.10) do:



gdzie wartość stałej k_2 (mającej sens uśrednionej powyższą procedurą stałej szybkości reakcji rekombinacji rodników R) zawarta jest przypuszczalnie pomiędzy k' i k'' . Rekombinacja rodników P z R , której ostatecznym produktem może być na przykład czterocyanoetylen:



nie powinna mieć istotnego wpływu na sumaryczny zanik R , ponieważ $k_1 \ll k_2$, a także ponieważ - z uwagi na uwarunkowania steryczne - należy oczekiwać, iż reakcja taka byłaby znacznie wolniejsza od (4.15).

Konsekwencją reakcji (4.14), (4.15) jest poniższe równanie kinetyczne, odnoszące się do rodników R utworzonych w określonej odległości x od przedniego okienka kumety (por. Rys.G-1, s.92):

$$-\frac{\partial N^{vol}(t, x, \Phi_0)}{\partial t} = k_2 [N^{vol}(t, x, \Phi_0)]^2 + k_1 M N^{vol}(t, x, \Phi_0) \quad (4.17)$$

Symbole x i M oznaczają (zgodnie z konwencją wprowadzoną w Dodatkach G i H) odległość od przedniej ścianki kumety oraz gęstość objętościową cząsteczek macierzystych (t.j. DCA). Scałkowanie równania (4.17) po czasie prowadzi do:

$$\frac{1}{N^{vol}(t, x, \Phi_0)} = \frac{\exp(k_1 M t)}{N_0^{vol}(x, \Phi_0)} \frac{k_2}{k_1 M} \left[\exp(k_1 M t) - 1 \right] \quad (4.18)$$

$N_0^{v01}(x, \Phi_0)$ oznacza - zależne od położenia w kuwecie - stężenie rodników w chwili początkowej. W Dodatku H wyprowadzono zależności wiążące N_0^{v01} z odległością x , a także z obserwowaną wartością N^{c01} . Jeżeli warunkiem powstania rodników jest absorpcja r fotonów ($r=1$ lub 2) przez cząsteczkę macierzystą, to (por. (H.9) i (H.17)):

$$N_0^{v01}(x, \Phi_0) = N_0^{c01}(\Phi_0) \frac{r \sigma M}{i(1-T_1^r)} \exp(-r \sigma M x) \quad (4.19)$$

gdzie $N_0^{c01}(\Phi_0)$ oznacza gęstość kolumnową rodników w chwili początkowej:

$$N_0^{c01}(\Phi_0) = \frac{i \eta}{r} (\sigma^*)^{r-1} (1-T_1^r) \Phi_0^r \quad (4.20)$$

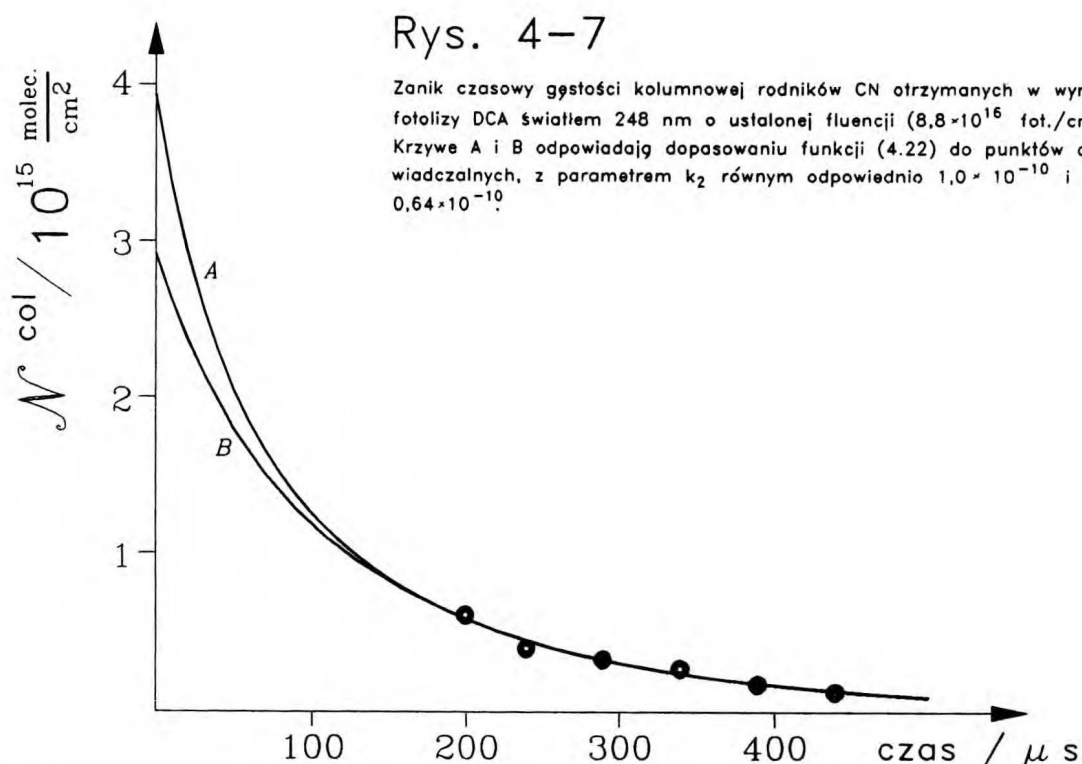
zaś i - liczbę przejść światła analizującego przez kuetę. Wydajność kwantową η zdefiniować można jako średnią liczbę rodników powstałych w wyniku absorpcji r -tego kwantu przez cząsteczkę macierzystą. Gęstość kolumnową w dowolnej chwili czasu otrzymujemy przez całkowanie gęstości objętościowej po długości kuety (por. (H.1)):

$$N^{c01}(t, \Phi_0) = i \int_0^L N^{v01}(t, x, \Phi_0) dx \quad (4.21)$$

Po wykonaniu powyższego całkowania dla $N^{v01}(t, x, \Phi_0)$ danej wzorem (4.18) (przekształconym zgodnie z zależnościami (4.19) i (4.20)), otrzymujemy wzór o podstawowym dla dalszej analizy znaczeniu:

$$N^{c01}(t, \Phi_0) = \frac{i}{\sigma [\exp(k_1 M t) - 1]} \frac{k_1}{r k_2} \ln \left[\frac{\frac{k_1}{k_2 \eta \sigma (\sigma^*)^{r-1} \Phi_0^r} \frac{\exp(k_1 M t)}{\exp(k_1 M t) - 1} + 1}{\frac{k_1}{k_2 \eta \sigma (\sigma^*)^{r-1} \Phi_0^r} \frac{\exp(k_1 M t)}{\exp(k_1 M t) - 1} + T_1^r} \right] \quad (4.22)$$

Przeprowadzono (metodą najmniejszych kwadratów) dopasowanie numeryczne powyższej funkcji¹⁸ do danych doświadczalnych dotyczących zaniku CN. Dopasowanie to (dla określonego modelu fotolizy, t.j. $r=1$ lub $r=2$), oraz dla ustalonej wartości stałej szybkości k_2 ,



równej k'_2 lub k''_2 ; patrz s.63) polegało na znalezieniu optymalnych wartości dwóch parametrów: stałej k_1 i iloczynu $\eta(\sigma^*)^{r-1}$. Wynik (przedstawiony na Rys.4-7) praktycznie nie zależał od r . Uzyskiwana wartość k_1 :

$$k_1 = 9 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{cząst.}\cdot\text{s} \quad (4.23)$$

nie zależy znacząco także od przyjętej do obliczeń stałej k_2 .

¹⁸ Podzielonej przez dwa. Zgodnie z przedstawionymi założeniami wzór (4.22) odnosi się do sumarycznej gęstości obu powstających rodników: CN i C_3N . Należy również pamiętać, że maksymalna wartość η wynosi 2.

Oznacza to, że w obszarze stosunkowo długich czasów opóźnienia - dla którego wykonano przedstawione pomiary ilościowe i na których opiera się procedura dopasowująca - stężenie rodników spada na tyle, iż ich rekombinacja przestaje być istotnym kanałem zaniku - dominuje natomiast reakcja z cząsteczką macierzystą. Natomiast wyznaczana wartość iloczynu $\eta(\sigma^*)^{r-1}$ zależy zarówno od założonej stałej k_2 , jak i od rozkładu punktów doświadczalnych. Dopasowanie uwidocznione na Rys.4-7 prowadzi do:

$$\begin{aligned} \eta(\sigma^*)^{r-1} &= 1,3 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{cząst.} & \text{dla } k_2 &= 0,7 \text{ cm}^3/\text{cząst.} \cdot \text{s} \\ \eta(\sigma^*)^{r-1} &= 1,7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{cząst.} & \text{dla } k_2 &= 1,0 \text{ cm}^3/\text{cząst.} \cdot \text{s} \end{aligned} \quad (4.24)$$

Z chwilą, gdy znane są parametry k_1 , k_2 oraz $\eta(\sigma^*)^{r-1}$, można, na podstawie wzoru (4.20), przewidzieć związek między obserwowaną - po ustalonym czasie t - gęstością kolumnową CN i fluencją wpadających do kuwety fotonów. Zgodnie z oczekiwaniami, charakter tego związku zależy silnie od przyjętego, jedno- lub dwufotonowego, modelu fotolizy. Rys.4-8 obrazujący doświadczalnie znaną zależność, a także krzywe obliczone na podstawie (4.22) dla skrajnych wartości k_2 , można uznać za dowód na potwierdzenie - postulowanego na wstępie tego rozdziału - modelu dwufotonowego.

Znajomość parametru r ($r=2$) pozwala (wobec $\eta < 2$) zinterpretować znalezione wartości iloczynu $\eta(\sigma^*)^{r-1} = \eta\sigma^*$ (patrz (4.24)) jako:

$$\sigma^* > (0,7 \pm 0,1) \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{cząst.} \quad (4.25)$$

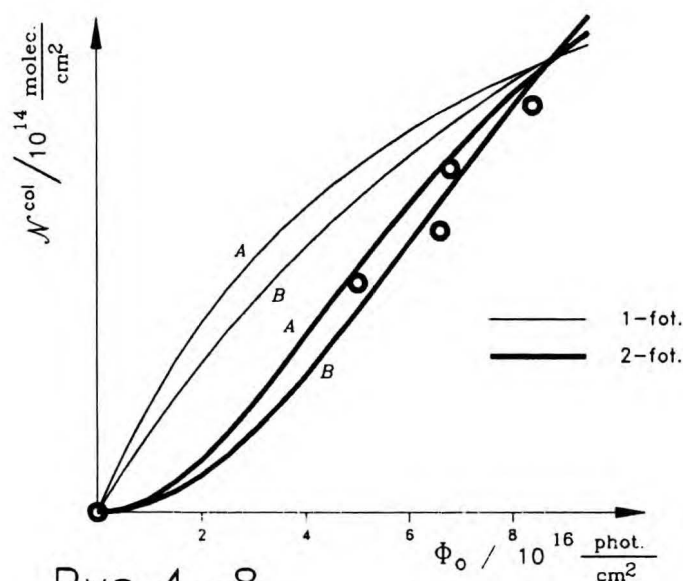
Otrzymaliśmy więc *dolną* granicę parametru σ^* . W połączeniu ze

znalezionym poprzednio warunkiem (4.5) prowadzi to do:

$$(0,7 \pm 0,1) \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{czast.} < \sigma^* < (2 \pm 1) \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{czast.} \quad (4.26)$$

Wynik ten pozwala na zgrubne oszacowanie dolnej granicy wydajności kwantowej η :

$$\eta > 1/4 \quad (4.27)$$

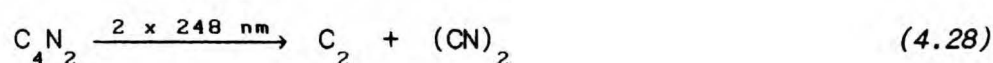


Rys.4-8

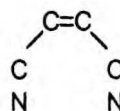
Zależność gęstości kolumnowej rodników CN (mierzonej po $250 \mu\text{s}$) od fluencji fotolizującego światła. Warunki eksperymentalne jak dla doświadczenia z Rys.4-7. Krzywe cienkie i pogrubione obrazują zależności oczekiwane dla procesów odpowiednio 1- i 2-fotonowych – znalezione na podstawie dwóch parametrów dostarczonych przez analizę pomiarów kinetycznych (Rys.4-7; patrz tekst). Oznaczenia A i B odnoszą się do skrajnych wartości parametru k_2 , tak jak na Rys.4-7.

b) Cząsteczka C_2

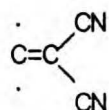
Doświadczenia przeprowadzane przy maksymalnej energii impulsu laserowego ujawniły, dla bardzo krótkich czasów opóźnienia, jedynie ślady głowicy pasma (0,0) systemu Swana C_2 - nie nadające się do ilościowej analizy. C_2 , obok dwóch rodników CN, powstawać może w wyniku procesu wymagającego absorpcji trzech fotonów 248 nm. Energetycznie możliwa jest też reakcja:



prowadząca do utworzenia dwucyjanu. Reakcję taką można sobie wyobrazić jako eliminację $(CN)_2$ ze zgiętej:



bądź z karbenowej:



formy wzbudzonego DCA. Tworzenie się karbenu byłoby analogiczne jak przy izomeryzacji acetyleny do winylidenu [101]. Podobny proces dla monocyjanoacetyleny zaproponowali Halpern i wsp. [50]. Warto również wspomnieć, iż reakcja:



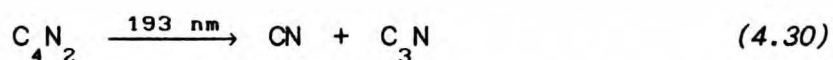
charakteryzująca się progiem termochemicznym 253 nm, jest także energetycznie możliwa - już przy jednofotonowym wzbudzeniu, aczkolwiek pozostaje niejasnym jakiego rodzaju przegrupowanie wewnątrzcząsteczkowe mogłoby poprzedzać taką dysocjację.

4.4 Fotoliza DCA światłem 193 nm (laser ArF)

a) Rodnik CN

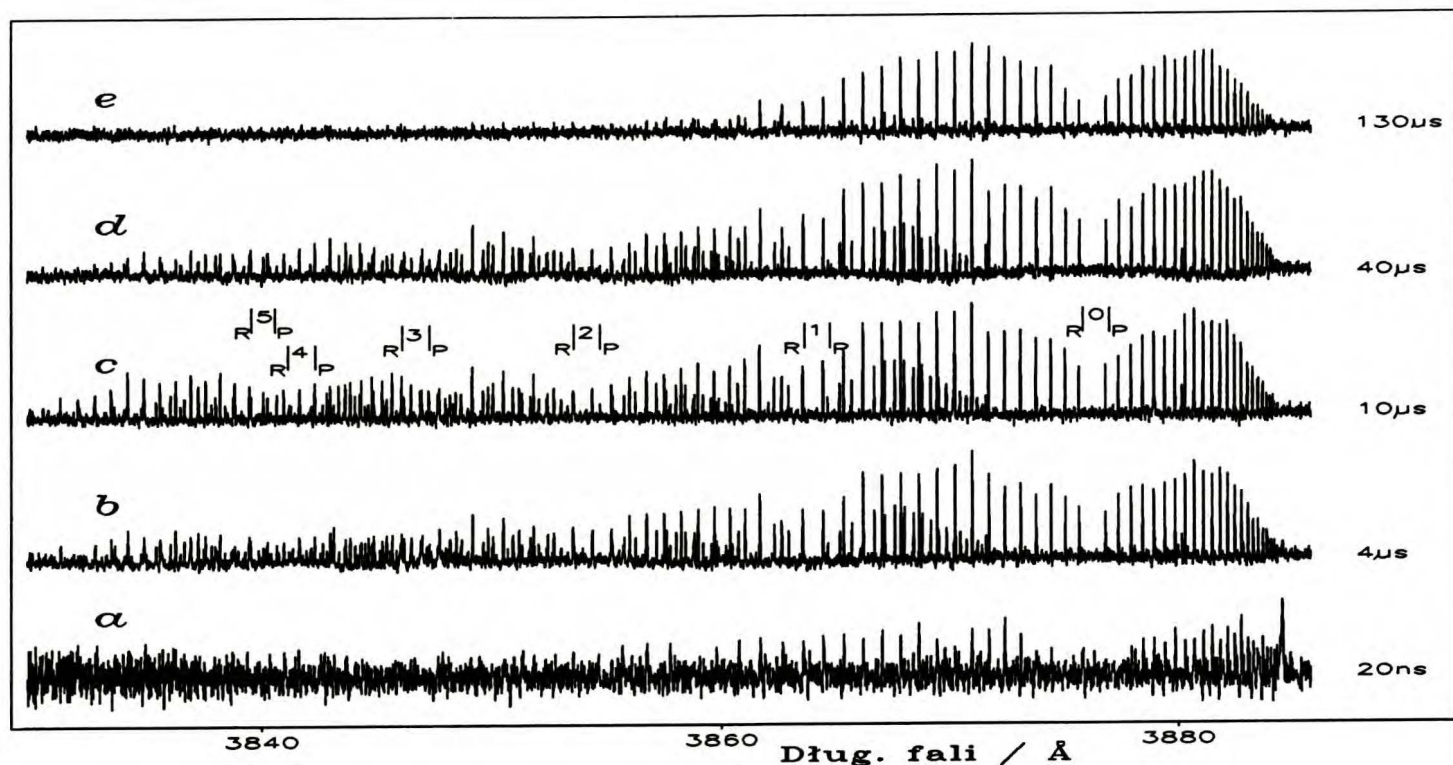
Ewolucja czasowa widm $B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$ ($\Delta v=0$) rodnika CN, dla warunków eksperymentalnych prowadzących do jednego zderzenia wybranej cząsteczki na ok. 100 ns, przedstawiona jest na Rys.4-9. Natychmiast po wzbudzeniu widoczne są tylko pasma (0,0) i (1,1). Silne wzbudzenie rotacyjne, wskazywane przez wyraźną głowicę (0,0), zanika po kilkuset nanosekundach. Dla dłuższych czasów opóźnienia obserwuje się *narastającą* intensywność pasm (2,2), (3,3), (4,4), (5,5) i (6,6), osiągającą maksimum po kilku mikrosekundach. Widma oscylacyjnie zrelaksowanych rodników (obserwowane ok. 150 μ s po impulsie fotolizującym) charakteryzują się wzbudzeniem rotacyjnym odpowiadającym temperaturze pokojowej.

Jednofotonowa fotoliza DCA postulowana przez Halperna i wsp. [52]:



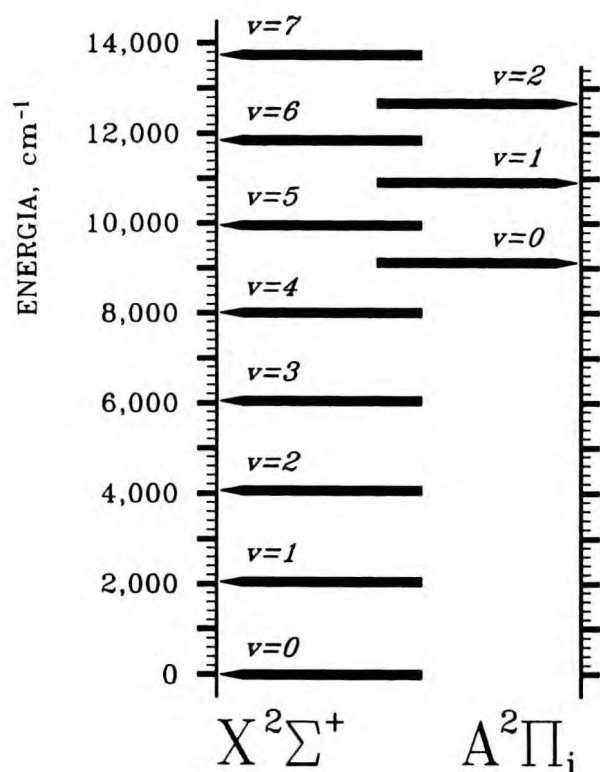
powinna pozostawić w wyprodukowanych fragmentach molekularnych albo $7300 \pm 3200 \text{ cm}^{-1}$ albo $500 \pm 3400 \text{ cm}^{-1}$ - w zależności od tego, jaką przyjmujemy wartość ciepła tworzenia dla rodnika C_3N - zmierzona przez Halperna i wsp., czy obliczoną przez Sadlej i Roosa (patrz Tabela 1, s.18). Tak więc, *początkowe* wzbudzenie CN $X^2\Sigma^+$ - do $v''=1$, co odpowiada ok. 2000 cm^{-1} nadmiarowej energii - jest, niezależnie od założonej wartości $\Delta H_f^0(C_3N)$, spójne z jednofotonowym modelem fotolizy (4.30).

Aby wytłumaczyć bardzo ciekawe zjawisko, jakim jest - obserwowany na mikrosekundowej skali czasu - przyrost obsadzenia wyższych



RYS. 4-9 Ewolucja czasowa widm pasm "fioletowych" $B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$ ($\Delta v=0$) rodnika CN powstałego w wyniku fotolizy DCA (1.2 Tr) światłem 193 nm. Zaznaczono początki gałęzi rotacyjnych (liczby odpowiadają wartościom $v'=v''$). Skala pionowa - identyczna dla wszystkich pięciu widm - odpowiada zniekształconej instrumentalnie absorpcji A^* w kuwecie reakcyjnej (por. Rozdział 3.3). Widmo a, zarejestrowane w pojedynczym eksperymencie, wykazuje znacznie niższy stosunek S/N od pozostałych (będących wynikiem 5-krotnego naświetlenia; patrz Rozdział 2.3). Wydzielony fragment widma e został powiększony na Rys.2-1.

stanów oscylacyjnych, założono, iż proces fotolizy prowadzi do powstania rodników CN w dwóch stanach elektronowych: $X^2\Sigma^+$ i $A^2\Pi_i$. Zastosowana metoda detekcji CN, t.j. absorpcja $B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$, ujawnia więc - bezpośrednio po impulsie fotolizującym - tylko część powstałych rodników. Pozostałe, utworzone w stanie $A^2\Pi_i$, stają się widoczne dopiero po relaksacji do stanu podstawowego. Należy tu uwzględnić zarówno relaksację promienistą (fluorescencję; radiacyjny czas życia CN $A^2\Pi_i$ wynosi 4 - 9 μs [21,60]), jak i bezpromienistą, czyli proces typu *internal conversion* polegający na indukowanym



Rys.4-10

Niskie poziomy oscylacyjne dla podstawowego i pierwszego wzbudzonego stanu elektronowego rodnika CN. Por. Rys.1-1.

zderzeniowo przejściu z poziomów $v'=2,1,0$ stanu $A^2\Pi_i$ na poziomy (odpowiednio) $v''=6,5,4$ stanu podstawowego (patrz Rys.4-10) ¹⁹. Oczywiście, oba procesy konkurują ze sobą. Sprawdzono, iż przy

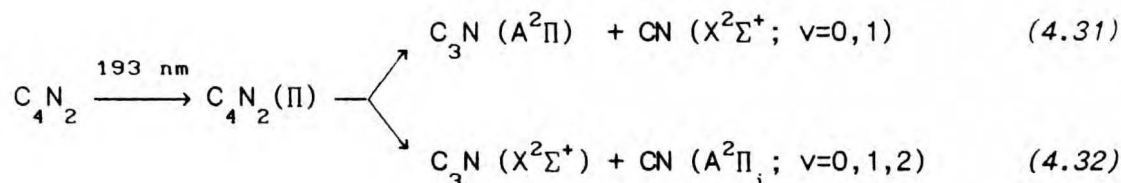
¹⁹ Indukowane zderzeniowo przejścia między termami A i X stanowiły przedmiot kilku prac, np. [102,103,104].

ciśnieniu kilkakrotnie niższym od użytego w eksperymencie zilustrowanym na Rys.4-9, dominuje radiacyjny kanał dezaktywacji - nie widać wyższego wzbudzenia oscylacyjnego, niż do $v''=2$. Liczba zderzeń wykonywanych w czasie życia stanu wzbudzonego jest wówczas zbyt niska, aby wywołać efektywną populację wyższych poziomów oscylacyjnych stanu $X^2\Sigma^+$. Obecność stanu $A^2\Pi_i$ ujawnia się jednak także i w tym przypadku - poprzez opóźnione (kilka μs) wzmocnienie pasm absorpcyjnych (0,0), (1,1) i (2,2). Warto wspomnieć, że Halpern i wsp. [52], stosując krótkie czasy opóźnienia do obserwacji CN utworzonego w warunkach bardzo niskiego ciśnienia (typowo kilkadziesiąt mTr), pozbawili się możliwości obserwacji wyżej opisanych zjawisk związanych z powstawaniem rodników również w stanie $A^2\Pi_i$.

Eleganckiego dowodu słuszności zaproponowanego powyżej modelu dostarczyć mogłaby obserwacja absorpcji $B^2\Sigma^+ \leftarrow A^2\Pi_i$ (system LeBlanca, [58]) - bezpośrednio po impulsie fotolizującym. Podjęto - z wynikiem negatywnym próbę wykrycia tej absorpcji w okolicach 532 nm (pasmo (1,0), najsilniejsze w dyskutowanym systemie). Przyczyną niepowodzenia była prawdopodobnie zbyt niska czułość stosowanego układu detekcji; siła oscylatora jest tu ok. 270 razy mniejsza niż dla pasma (0,0) systemu "fioletowego".

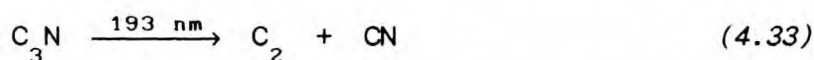
Aby zinterpretować, w ramach schematu (4.30), powstawanie rodników CN wzbudzonych co najmniej do $A^2\Pi_i$ $v=2$ (czyli nie mniej niż $12\,700\text{ cm}^{-1}$ ponad poziom podstawowy), należałoby założyć $563 \pm 20\text{ kJ/mol}$ jako górną granicę $\Delta H_f^O(C_3N)$. Wartość taka, aczkolwiek nieprawdopodobna w świetle obliczeń Sadlej i Roosa, byłaby spójna z wynikami eksperymentu Dibelera i wsp. [92] (Tabela 5). Gdyby tak rzeczywiście było, wówczas produkcja CN w obu stanach -

podstawowym i wzbudzonym – mogłaby być zrozumiana jako wynik przebiegu dwóch równoległych reakcji fotodysocjacji:

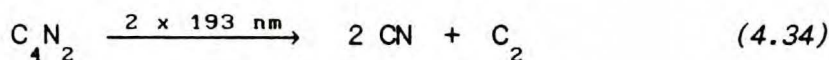


spełniających reguły korelacji symetrii orbitalnej Wignera-Wittmera (patrz Rozdział 1.2.b oraz **Dodatek I**)²⁰. Wyniki przeprowadzonych w ramach tej pracy obliczeń półempirycznych (patrz Tabela 4 s.53) wskazują, iż absorpcja kwantu 193 nm ($51\,800 \text{ cm}^{-1}$) rzeczywiście może wzbudzić DCA do stanu o symetrii Π (ściślej: $^1\Pi_g$). Jeżeli zaś w wyniku wzbudzenia osiągnąłby któryś z leżących w pobliżu stanów $^1\Sigma_u^-$ lub $^1\Delta_u$ ²¹, to można by postulować bezpromienne przejście do stanu $^1\Pi_g$. Reakcje (4.31) i (4.32) byłyby wtedy heterogennymi predysocjacjami typu I.

Inną możliwością jest produkcja $\text{CN } A^2\Pi_i$ w procesie wymagającym absorpcji – sekwencyjnej bądź jednoczesnej – dwóch fotonów. Zaproponować tu można (postulowaną również przez Halperna) reakcję:



(poprzedzoną przez (4.30)) czyli, **sumarycznie**:



²⁰ Reakcja (4.31) jest termochemicznie możliwa. Na istnienie nisko energetycznego stanu Π rodnika C_3N wskazują obliczenia Sadlej i Roosa (por. s.18).

²¹ Wszystkie te przejścia są oczywiście silnie wzbronione; siła oscylatora pasma obserwowanego w okolicach $51\,000 \text{ cm}^{-1}$ jest bardzo mała.

Powstanie na tej drodze $CN A^2\Pi_i v=2$ jest energetycznie możliwe, pod warunkiem, iż dysocjujący rodnik C_3N uniósłby wcześniej z reakcji (4.30) większość nadmiarowej energii.

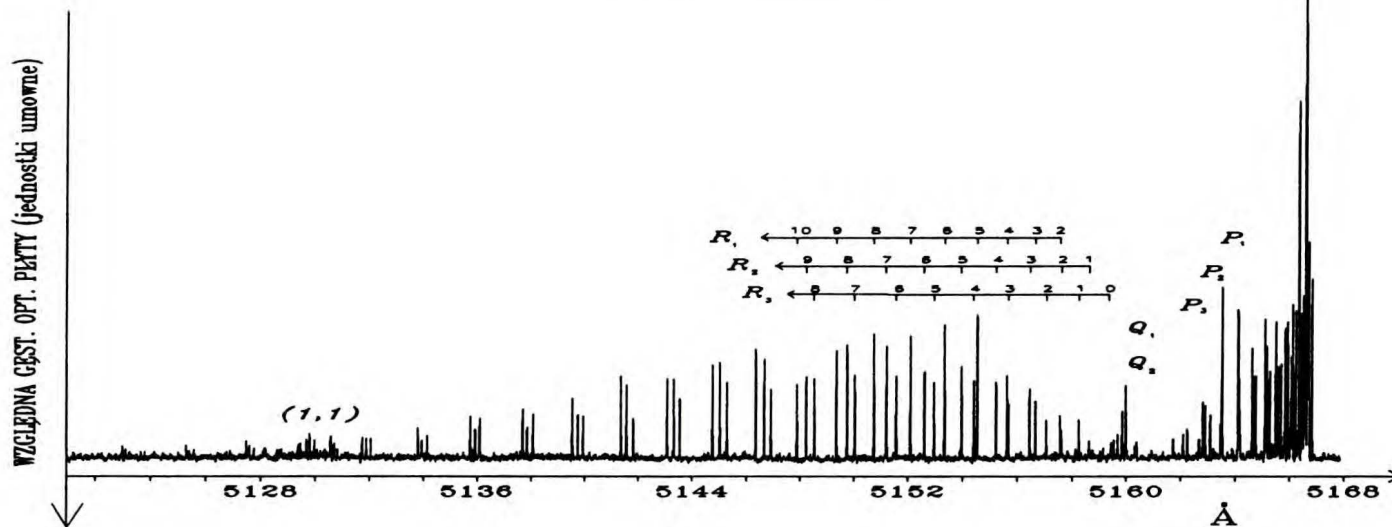
Jak wspomniano poprzednio (s.43), analizę ilościową przeprowadzić można tylko na podstawie widm całkowicie zrelaksowanych produktów dysocjacji. Niestety, w przypadku fotolizy DCA światłem 193 nm, widma takie (t.j. zarejestrowane dla długich czasów opóźnienia) pozbawione są już informacji o dwóch - początkowo obecnych - stanach elektronowych powstałego rodnika. Dodatkowa trudność wynika z obecności C_2 (Rozdział 4.4.b), która czyni zanik CN znacznie bardziej złożonym, niż w opisanym poprzednio przypadku fotolizy przy 248 nm (gdzie C_2 powstawało w ilościach śladowych). Tak więc niemożliwa jest rekonstrukcja krzywej zaniku CN na podstawie pomiarów dla długich opóźnień i - co się z tym wiąże - nie można na podstawie zależności gęstości kolumnowej CN od fluencji fotolizującego światła (dla ustalonego, długiego czasu opóźnienia) wnioskować o jedno- bądź dwufotonowym modelu fotolizy.

b) Cząsteczka C_2

Poszukiwania przejść $\Delta v=0$ systemu Swana doprowadziły do wykrycia intensywnych gałęzi P, Q i R pasma (0,0). Ponadto zaobserwowano ślady pasma (1,1). Aby otrzymać widma dobrej jakości należało jednak stosować ciśnienia kilkakrotnie wyższe, niż w eksperymentach nastawionych na detekcję CN (co prowadzi do jakościowego wniosku, iż wydajność kwantowa produkcji C_2 jest znacząco niższa niż dla CN). Nie obserwowano relaksacji oscylacyjnej ani rotacyjnej - widna wskazują na temperaturę rotacyjną 300 K, nawet dla najkrótszych

Rys.4-11

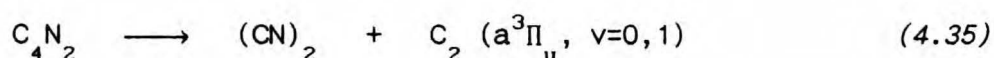
Pasma Swana (0,0) cząsteczki C_2 obserwowane
1 us po fotolizie DCA (7 Tr) światłem 193 nm
Widoczne ślady pasma (1,1).



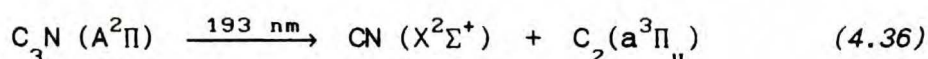
czasów opóźnienia. Prowadzi to do wniosku, iż dla fotolizy w wyniku której powstaje C_2 spodziewać się można:

- małej energii nadmiarowej;
- oraz (lub)
- substratu o strukturze liniowej i odległości międzyatomowej C-C podobnej jak w produkowanej cząteczce C_2 (por. s.10).

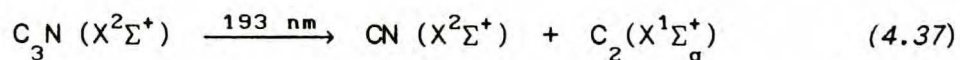
Rozważać tu można *jednofotonowy* proces analogiczny do (4.28):



dla którego termochemiczny próg wynosi 187 ± 6 nm. Możliwy jest również proces wymagający udziału *dwóch* fotonów, zaproponowany przez Halperna i wsp., tj. reakcja (4.30) i następująca po niej wtórna fotoliza C_3N , np:



Rozważanie wszystkich możliwych - w świetle reguł korelacyjnych Wignera-Wittmera - reakcji zostanie tu pominięte. Wystarczy zauważyć, iż C_3N , CN oraz C_2 mogą pojawiać się w diskutowanym układzie zarówno w stanach podstawowych (Σ) jaki i w (bardzo nisko leżących) pierwszych stanach wzbudzonych o symetrii Π (dla C_2 chodzi tu raczej o stan $a^3\Pi_u$, a nie o $A^1\Pi_u$). W granicach błędu wyznaczenia ciepła tworzenia C_3N i niepewności co do energii wzbudzenia tego rodnika *przed* absorpcją drugiego kwantu, wszystkie reakcje typu (4.36), np:



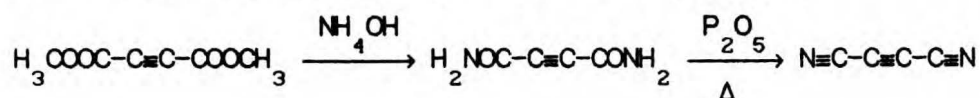
są energetycznie możliwe, a związana z nimi nadmiarowa energia

powinna być niewielka lub zanedbywalna. Na marginesie tych uwag warto stwierdzić, że nie obserwowano narastania pasm Swana $d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u$ dla najkrótszych czasów opóźnienia. Narastania takiego można się spodziewać, gdyby w wyniku fotolizy powstawała cząsteczka C_2 w stanie podstawowym $X^1\Sigma_g^+$, a stan tripletowy był populowany termicznie (różnica energii wynosi ok. 600 cm^{-1} ; patrz Rozdział 1.2.d., s.15). Należy jednak zauważyć, że stosunkowo wysokie ciśnienie stosowane przy obserwacjach C_2 (typowo 4 - 7 Tr, t.j. jedno zderzenie na ok. 20 ns) mogło utrudnić zauważenie takiego procesu.

Przeprowadzono pomiary gęstości kolumnowej obserwowanego C_2 ($a^3\Pi_u$) w funkcji czasu opóźnienia (przy ustalonej fluencji światła fotolizującego) oraz w funkcji fluencji - przy ustalonym czasie opóźnienia. Wyniki te trudno jest jednak zinterpretować (i rozstrzygnąć o jedno- bądź dwufotonowości procesu) z uwagi na obecność w rozpatrywanym układzie bardzo reaktywnego rodnika CN - o nieznanym stężeniu początkowym. Eksperymenty ilościowe z krótkimi (*sub*-mikrosekundowymi) czasami opóźnienia (obecnie niemożliwe do zrealizowania z uwagi na niestabilność czasową jednego z laserów; patrz Rozdział 2.2.) powinny w przyszłości wyjaśnić ten problem, (a także problem ewentualnego udziału stanu $X^1\Sigma_g^+$ w rozpatrywanych procesach). Wstępne ustalenia faworyzują jednofotonową produkcję C_2 z wydajnością kwantową rzędu 10^{-2} .

Dodatek A *Synteza, oczyszczanie i właściwości fizyczne
dwucyjanoacetylenu*

Synteza DCA została opracowana przez Moreau i Bongranda [40], pewne modyfikacje opisano w pracy [105]. Substancją wyjściową jest ester dwumetylowy kwasu acetylenodwukarboksylowego.



Amid, otrzymany w reakcji ze stężonym wodnym roztworem amoniaku, ulega odwodnieniu pod działaniem P_2O_5 . Odwodnienie przeprowadzane jest w temperaturze ok. 200°C - w atmosferze gazu obojętnego lub pod próżnią. Konieczna jest obecność drobnego piasku, odbierającego ciepło reakcji. Wydajność syntezy była niska - poniżej 10 %.

Otrzymaną próbkę oczyszczano poprzez frakcjonowaną sublimację w próżni - przebieg tego procesu był śledzony za pośrednictwem widm absorpcji w ultrafiolecie (w fazie gazowej). Czystość ostatecznej próbki sprawdzono też metodą chromatografii gazowej.

DCA jest przejrzystą bezbarwną cieczą o temp. wrz. $76,5^\circ\text{C}$, zestalającą się w temp. $20,5^\circ\text{C}$ [106]. Pary związku (ich prężność w temp. pokojowej przekracza 100 Tr) odznaczają się bardzo przenikliwym, ostrym zapachem oraz właściwościami łązwiącymi.

W temperaturze pokojowej, zwłaszcza w obecności tlenu atmosferycznego, próbka DCA ulega polimeryzacji. Przechowywano ją więc pod próżnią, w temperaturze suchego lodu - w tych warunkach DCA jest uważany za nieskończenie trwały²² [106].

²² Według niektórych autorów wystarczające jest ochłodzenie próbki do ok. -5°C [67].

Dodatek B

Problem dyfuzji produktów fotolizy poza strefę reakcji

Obserwowane produkty fotolizy pozostają - w chwili początkowej - zawarte wewnątrz strefy reakcji mającej kształt kanału wyznaczonego przez wnikającą do kuwety wiązkę lasera ekscimerowego. Wraz z upływem czasu powierzchnie brzegowe strefy reakcji ulegają "rozmyciu" na skutek losowego, wymuszonego zderzeniami, ruchu cząsteczek. Ruch ten (tzw. *błądzenie przypadkowe*) prowadzi - po upływie czasu t - do pewnych wypadkowych przesunięć wybranej cząsteczki, $\mathcal{L}(t)$:

$$\mathcal{L}(t) = \sqrt{n(t)} \lambda \quad (B.1)$$

Zależność ta została zaczerpnięta z [107]. Liczbę zderzeń $n(t)$ i średnią drogę swobodną λ wyrazić można jako:

$$n(t) = t f \quad (B.2)$$

$$\lambda = \bar{v} / f \quad (B.3)$$

gdzie $\bar{v} = \sqrt{3kT/M}$ jest średnią prędkością (M oznacza masę cząsteczki), a f - częstotliwością zderzeń.

W diskutowanym układzie doświadczalnym cząsteczki macierzyste (DCA) pozostają zawsze w dużym nadmiarze w stosunku do tworzonych produktów. Średnia częstotliwość zderzeń cząsteczki produktu wyraża się wówczas wzorem [108]:

$$f = \pi N_{DCA} \frac{(d + d_{DCA})^2}{2} \sqrt{\bar{v}^2 + \bar{v}_{DCA}^2} \quad (B.4)$$

N oznacza stężenie (cząst./cm³), zaś wielkości d są efektywnymi średnicami cząsteczek.

Po skorzystaniu z powyższych zależności otrzymujemy:

$$\mathcal{L}(t) = \left[\frac{2\sqrt{3k}}{M\sqrt{(1/M) + (1/M_{DCA})}} \right]^{1/2} \frac{T^{1/4}}{d + d_{DCA}} \sqrt{\frac{t}{N_{DCA}}} \quad (B.5)$$

Grubość granicznej "warstwy rozmytej" oddzielającej wewnątrz strefy reakcji (o praktycznie niezmiennym stężeniu produktów fotolizy) od obszaru zewnętrznego (o zerowym stężeniu produktów) można oszacować rozpatrując możliwe przesunięcia cząsteczki produktu²³ utworzonej w punkcie P - położonym na jednej z powierzchni ograniczających kanał reakcji. Najbardziej prawdopodobne położenia tej cząsteczki, po upływie czasu t , odpowiadają punktom P_i znajdującym się na powierzchni kuli o promieniu $\mathcal{L}(t)$ i środkiem w punkcie P . Połowie punktów P_i odpowiada migracja cząsteczek do wewnątrz strefy reakcji, a drugiej połowie (wyróżnionej oznaczeniem P_i^+) - na zewnątrz tej strefy. Odległość punktu P_i^+ od powierzchni ograniczającej kanał reakcji (zawierającej punkt P) wynosi

$$h_i = \mathcal{L} \sin \alpha_i \quad (B.6)$$

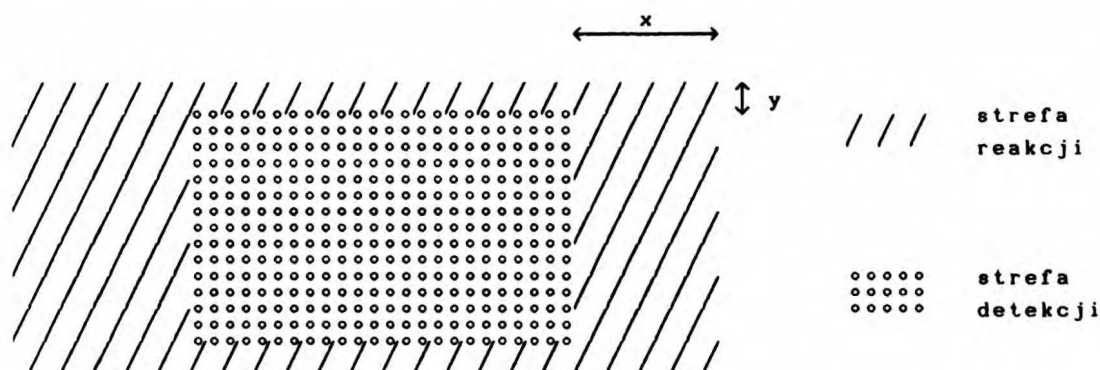
gdzie α_i jest kątem wyznaczonym przez powierzchnię graniczną i odcinek PP_i^+ . Grubość "warstwy rozmytej" można ocenić dysponując średnią wartością h , uśrednioną po kątach α :

$$\langle h \rangle = \frac{\mathcal{L}}{\pi} \int_0^\pi \sin \alpha \, d\alpha = \frac{2\mathcal{L}}{\pi} \quad (B.7)$$

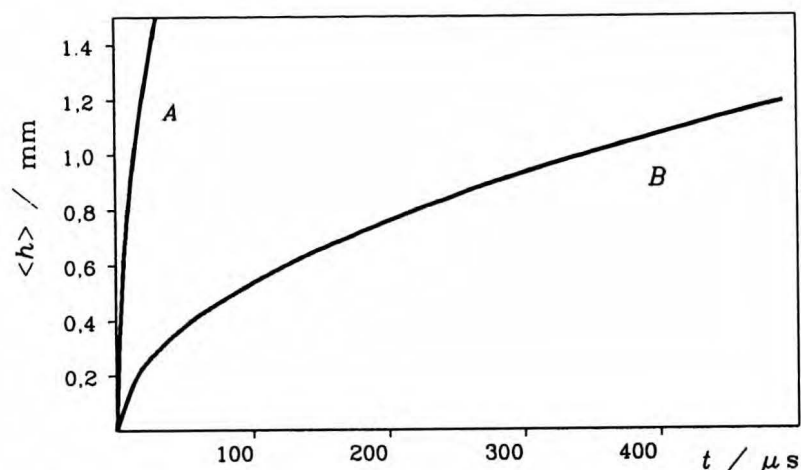
Strefę detekcji definiujemy jako obszar penetrowany przez wiązkę analizującą. W prawidłowo wyjustowanym układzie strefa ta ma kształt kanału całkowicie zawartego wewnątrz zdefiniowanej na

²³ Chodzi tu o hipotetyczną, nie ulegającą przemianom chemicznym, cząsteczkę.

wstępie strefy reakcji, zgodnie z poniższym szkicem (widok w płaszczyźnie okienek kuwety):



Szerokość "marginesu" y wynosiła ok. 1 mm, natomiast szerokość x ulegała pewnym zmianom na drodze wzdłuż kuwety (por. Rys.2-1, s.20), w ogólności jednak spełniona była relacja: $x > y$.



Rys. B-1 Zależność średniej grubości "warstwy rozmytej" (patrz tekst) od czasu. Przedstawione krzywe odnoszą się do dyfuzji rodnika CN w 0,2 Tr DCA bez dodatku gazu buforującego (krzywa A) oraz (krzywa B) po dodaniu 5 Tr argonu.

Uznano, iż pomiar absorpcji po czasie t można uważać za ilościowy (tj. odzwierciedlający rzeczywisty - pozadyfuzyjny -

zanik koncentracji produktu), gdy spełniona jest relacja:

$$\langle h(t) \rangle \lesssim 1 \text{ mm} \quad (B.8)$$

Rys.B-1 przedstawia - znaleziony na podstawie wzorów (B.5), (B.7) - wykres wartości $\langle h \rangle$ w funkcji czasu opóźnienia dla dyfuzji rodnika CN w 0,2 Tr związku macierzystego (DCA) a także - zmianę tej zależności po dodaniu 5 Tr gazu buforującego (argonu).

Dodatek C

Współczynniki Hönl-Londona (z literatury)

przejścia ${}^2\Sigma-{}^2\Sigma$ [62]:

$$\text{gałęzie } R_1 \text{ i } R_2: \quad S^R(J'') = \frac{(J''+1)^2 - 1/4}{J''+1}$$

$$\text{gałęzie } P_1 \text{ i } P_2: \quad S^P(J'') = \frac{J''^2 - 1/4}{J''}$$

$$\text{gałęzie } {}^Q P \text{ i } {}^Q R: \quad S^Q(J'') = \frac{2J''+1}{4J''(J''+1)}$$

przejścia ${}^3\Pi - {}^3\Pi$ [109]:

$$P_1 \quad S(J'') = \frac{(J''-2)J''(2J''+1)}{(J''-1)(2J''-1)}$$

$$P_2 \quad S(J'') = \frac{(J''-1)^2(J''+1)^2}{J''^3}$$

$$P_3 \quad S(J'') = \frac{(J''+2)J''(2J''-1)}{(J''+1)(2J''+1)}$$

$$R_1 \quad S(J'') = \frac{(J''-1)(J''+1)(2J''+3)}{J''(2J''+1)}$$

$$R_2 \quad S(J'') = \frac{J''^2(J''+2)^2}{(J''+1)^3}$$

$$R_3 \quad S(J'') = \frac{(J''+1)(J''+3)(2J''+1)}{(J''+2)(2J''+3)}$$

Dodatek D

Analiza struktury dubletowej pasm "fioletowych" rodnika CN

Każda spośród obserwowanych linii rotacyjnych o określonej liczbie K'' (tożsamej, wobec $\Lambda=0$, z N'') jest w rzeczywistości dubletem, którego składowym odpowiadają:

$$\begin{aligned} J_1'' &= K'' + \frac{1}{2} \\ J_2'' &= K'' - \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (D.1)$$

(patrz Rozdział 1.2.d). Innymi słowy, każda gałąź P i R zostaje rozszczepiona na *dwie* (rozdzielane indeksami "1" i "2" według konwencji wprowadzonej przez równania (D.1)).²⁴ Separacja tych gałęzi, będąca początkowo rzędu szerokości dopplerowskiej, $\Delta\nu_D$ (3.11), staje się zauważalna - na rejestrowanych widmach pasma (0,0) - dopiero poczynając od $K'' \approx 15$ (por. Rys.1-2, s.14). Dla mniejszych rotacji widoczne są linie pozornie pojedyncze o rzeczywistych profilach będących złożeniami obu składowych multipletów:

$$I(\nu) = \hat{I}_1 e^{-\omega_1^2} + \hat{I}_2 e^{-\omega_2^2} \quad (D.2)$$

ω_1 i ω_2 zdefiniowane są wzorami analogicznymi do (3.13). Oznaczając przez δ wielkość:

$$\delta = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu_D} (\hat{\nu}_1 - \hat{\nu}_2) \quad (D.3)$$

²⁴ Formalnie rzecz biorąc występują jeszcze gałęzie Q_P i Q_R (odpowiadające $\Delta J=0$), satelitarne w stosunku do gałęzi P i R . Ich intensywność jest jednak znacząca tylko dla bardzo małych liczb J .

- będącą miarą separacji składowych multipletu - możemy wyrazić szerokość równoważną *quasi*-linii jako:

$$W_\lambda = \frac{\hat{\lambda}}{c} \sqrt{\frac{2RT}{M}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\hat{k}_1 e^{-\omega^2} + \hat{k}_2 e^{-(\omega+\delta)^2} \right) \right] \right\} d\omega \quad (D.4)$$

Jest to odpowiednik równania (3.14). Wielkość δ liczona była według (D.3) z uwzględnieniem zależności:

$$\text{gałąź P:} \quad \hat{\nu}_1 - \hat{\nu}_2 = (\gamma' - \gamma'')K'' - \frac{1}{2}(\gamma' + \gamma'') \quad (D.5)$$

$$\text{gałąź R:} \quad \hat{\nu}_1 - \hat{\nu}_2 = (\gamma' - \gamma'')K'' + \frac{1}{2}(3\gamma' - \gamma'')$$

Łatwo uzyskiwanych w oparciu o wzory (1.1). Wartości stałych rozszczepienia spinowego, γ' i γ'' , dostępne są w pracach Englemana i wsp. [57] oraz Richarda i wsp. [110]. Stosowano dane zawarte w pierwszej z tych prac, wyznaczone na podstawie widm o bardzo wysokiej zdolności rozdzielczej. Współczynniki absorpcji \hat{k}_1 i \hat{k}_2 przedstawić można w postaci analogicznej do (3.17):

$$\left. \begin{aligned} \hat{k}_1 &= \frac{e^2}{m_e c} \sqrt{\frac{\pi M}{2RT}} \hat{\lambda}_1 \frac{S_{J_1' J_1''}}{2J_1''+1} f_{v', v''} N_{J_1''}^{\text{col}} \\ \hat{k}_2 &= \frac{e^2}{m_e c} \sqrt{\frac{\pi M}{2RT}} \hat{\lambda}_2 \frac{S_{J_2' J_2''}}{2J_2''+1} f_{v', v''} N_{J_2''}^{\text{col}} \end{aligned} \right\} \quad (D.6)$$

Znikomość separacji obu składowych dubletu oznacza praktyczną równość $\hat{\lambda}_1$ i $\hat{\lambda}_2$. Różne będą natomiast odpowiednie czynniki Hönlą-Londona oraz - wagi statystyczne (degeneracje) obu podpoziomów wyjściowych - co prowadzi do zróżnicowania ich obsadzeń. Wobec warunku: $N_{J_1''}^{\text{col}} + N_{J_2''}^{\text{col}} = N_{K''}^{\text{col}}$, otrzymujemy:

$$\left. \begin{aligned} N_{J_1''}^{\text{col}} &= \frac{2J_1''+1}{2J_1''+1 + 2J_2''+1} N_{K''}^{\text{col}} \\ N_{J_2''}^{\text{col}} &= \frac{2J_2''+1}{2J_1''+1 + 2J_2''+1} N_{K''}^{\text{col}} \end{aligned} \right\} (D.7)$$

Podstawiając obsadzenia (D.7) do równań (D.6) otrzymujemy, po skorzystaniu z (D.1), ostateczną postać wzorów określających \hat{k}_1 i \hat{k}_2 :

$$\left. \begin{aligned} \hat{k}_1 &= \frac{e^2}{m_e c} \sqrt{\frac{\pi M}{2 R T}} \hat{\lambda} \frac{S_{J_1'' J_1''}}{2(2K''+1)} f_{v', v''} N_{K''}^{\text{col}} \\ \hat{k}_2 &= \frac{e^2}{m_e c} \sqrt{\frac{\pi M}{2 R T}} \hat{\lambda} \frac{S_{J_2'' J_2''}}{2(2K''+1)} f_{v', v''} N_{K''}^{\text{col}} \end{aligned} \right\} (D.8)$$

Wielkości te są sobie równe - z dokładnością do czynnika Hönl-Londona.

Równanie (D.4) z podstawionymi wartościami \hat{k}_1 i \hat{k}_2 (wg. (D.8)) oraz δ (wg. (D.3) i (D.5)) rozwiązywano (dla założonej temperatury) względem $N_{K''}^{\text{col}}$. Wartości $N_{J''}^{\text{col}}$ dla obu składowych multipletu - potrzebne do przeprowadzenia analizy rotacyjnej wg. (3.21) - dane są wzorami (D.7).

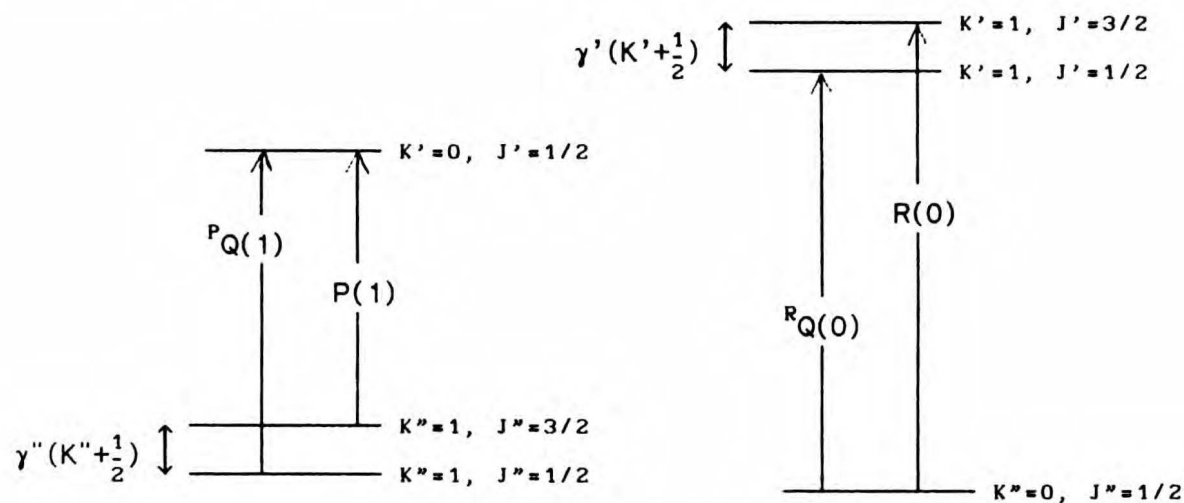
Pierwsze linie w każdej z gałęzi tj. $P(1)$ i $R(0)$ wykazują dodatkowe anomalie, zilustrowane na Rys.D-1. Wobec braku rozszczepienia spinowego - w niższym (dla $R(0)$), bądź w wyższym (dla $P(1)$) ze stanów zaangażowanych w przejścia - można oczekiwać singletowej struktury tych dwóch linii. Są one jednak dubletami, z uwagi na obecność linii ${}^RQ(0)$ i ${}^PQ(1)$, charakteryzujących się sporymi

współczynnikami Hönl-Londona. Jak wynika z Tabeli 6 (sporządzonej na podstawie wzorów reprodukowanych w **Dodatku C**) obecność gałęzi *pseudo-Q* nie może być - dla minimalnych wartości K'' - pomijana.

TABELA 6 Współczynniki Hönl-Londona
dla przejść $\Sigma^2 - \Sigma^2$

K''	R_1	R_2	R_Q	P_1	P_2	P_Q
0	1,33	0	0,67	0	0	0
1	2,40	1,33	0,27	1,33	0	0,67
2	3,43	2,40	0,17	2,40	1,33	0,27
3	4,44	3,43	0,13	3,43	2,40	0,17
4	5,45	4,44	0,10	4,44	3,43	0,13

W praktyce, dla pierwszej, ewentualnie dwóch pierwszych linii sekwencji *P* i *R* powinien być uwzględniany udział gałęzi P_Q i R_Q .



RYS. D-1 "Anomalna" struktura dubletowa linii $P(1)$ i $R(0)$. Wielkość rozszczepienia spinowego wielokrotnie wyołbrzymiona.

Wielkości \hat{k}_1 i \hat{k}_2 potrzebne do opisu dubletu $P(1)$ liczone

według wzorów (D.8), ze współczynnikami H-L odnoszącymi się do przejść $P_1(1)$ i ${}^PQ(1)$. Natomiast przypadek dubletu $R(0)$ jest o tyle szczególny, iż oba składające się nań przejścia pochodzą z tego samego stanu niższego. W tej sytuacji nieaktualne stają się rozważania ujęte równaniami (D.7), a współczynniki absorpcji dane są przez parę wzorów (D.6) (ze współczynnikami H-L dla przejść $R_1(0)$ oraz ${}^RQ(0)$ i z identycznymi stężeniami - równymi N_k^{col}).

Parametry rozszczepienia δ dla linii $R(0)$ i $P(1)$ liczono korzystając z faktu (por. (1.1)), iż separacja podpoziomów spinowych wynosi $\gamma'(K' + \frac{1}{2})$ i $\gamma''(K'' + \frac{1}{2})$ odpowiednio dla stanu wyższego i niższego.

Dodatek E

Rozszczepienie spinowe dla termów ${}^3\Pi$ (z literatury)

Energie podpoziomów spinowych są - dla dowolnego przypadku pośredniego pomiędzy a i b Hunda - dane wzorami [62]:

$$\left. \begin{aligned} F_1(J) &= B_v \left[J(J+1) - \sqrt{Z_1} - 2Z_2 \right] - D_v \left(J - \frac{1}{2} \right)^4 \\ F_2(J) &= B_v \left[J(J+1) + 4Z_2 \right] - D_v \left(J + \frac{1}{2} \right)^4 \\ F_3(J) &= B_v \left[J(J+1) + \sqrt{Z_1} - 2Z_2 \right] - D_v \left(J + \frac{3}{2} \right)^4 \end{aligned} \right\} \quad (E.1)$$

B_v i D_v są stałymi rotacyjnymi, obliczanymi na podstawie stałych molekularnych zebranych w [55], natomiast:

$$\left. \begin{aligned} Z_1 &= \Lambda^2 Y(Y-4) + \frac{4}{3} + 4J(J+1) \\ Z_2 &= \frac{1}{3Z_1} \left[\Lambda^2 Y(Y-1) - \frac{4}{9} - 2J(J+1) \right] \end{aligned} \right\} \quad (E.2)$$

Wielkość Y dana jest jako:

$$Y = A/B_v \quad (E.3)$$

gdzie A oznacza stałą sprzężenia spinowo - orbitalnego. Wartość tej stałej dla termu $a^3\Pi_u$ cząsteczki C_2 : $A = -15,2707 \text{ cm}^{-1}$ [65].

Dodatek F

*Wartości standardowej entalpii tworzenia użyte
w obliczeniach termodynamicznych (z literatury)*

Cząsteczka	ΔH_f° (0 K) [kJ/mol]	Źródło liter.
C_4N_2	528 ± 10 ^{a)}	[111]
C_2N_2	307 ± 2	[36]
CN	432 ± 10	[112]
C_2	833 ± 10	[113]
C_4	1005 ± 10 ^{b)}	[114]

a) Cytowana praca dostarcza wartości zmierzonej w 298 K. W tabeli podano oszacowanie dla 0 K.

b) W cytowanej pracy nie podano granic błędów.

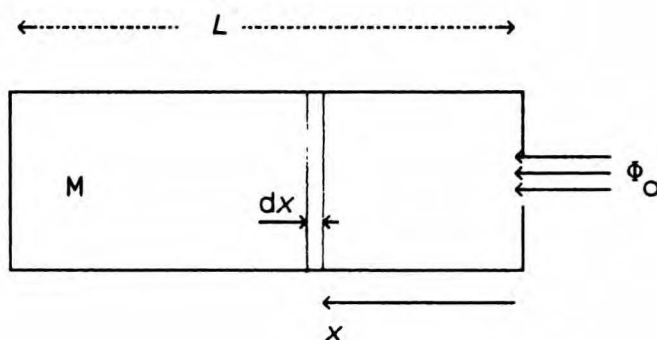
Dodatek G

Dwufotonowa, dwuetapowa absorpcja światła

Rozpatrujemy proces:



Dla strumienia fotonów (opisanego przez fluencję Φ), penetrującego



Rys. G-1

Przekrój wzdłużny przez kuetę reakcyjną

absorbujący ośrodek (kuetę zawierającą cząsteczki M) na głębokości x , można podać zależność różniczkową:

$$-\frac{d\Phi(x)}{dx} = \sigma M \Phi(x) + \sigma^* M^*(x) \Phi(x) \quad (G.2)$$

gdzie σ , σ^* oraz M , M^* oznaczają odpowiednio przekroje czynne na absorpcję oraz koncentracje cząsteczki M (koncentracje te, wyrażone w cząsteczkach/cm³, nazywane będą dalej *gęstościami objętościowymi*; indeks "x" odnosi się do wzbudzonej cząsteczki. Na jednostkę powierzchni "plastra" o infinitezymalnie małej grubości dx przypada:

$$\Phi(x) - \Phi(x)\exp(-\sigma M dx) = \Phi(x) \sigma M dx$$

jednofotonowych aktów absorpcji $M \rightarrow M^*$. Gęstość objętościowa

cząstek wzbudzonych w odległości x wynosi więc:

$$\mathcal{M}^*(x) = \Phi(x) \sigma \mathcal{M} \quad (G.3)$$

Prowadzi to do równania różniczkowego:

$$-\frac{d\Phi(x)}{dx} = \sigma \mathcal{M} \Phi(x) [1 + \sigma^* \Phi(x)] \quad (G.4)$$

a po rozdzieleniu zmiennych i scałkowaniu - do zależności:

$$\Phi(x) = \frac{\Phi_0 \exp(-\sigma \mathcal{M} x)}{1 + \sigma^* \Phi_0 [1 - \exp(-\sigma \mathcal{M} x)]} \quad (G.5)$$

gdzie Φ_0 jest fluencją wnikającego do kuwety strumienia fotonów. Wzór ten umożliwia przedstawienie *transmisji kuwety* o długości L w postaci:

$$T = T_1 / \left(1 + \sigma^* \Phi_0 (1 - T_1) \right) \quad (G.6)$$

gdzie wielkość T_1 , mająca sens transmisji kuwety *pod nieobecność procesów dwufotonowych* dana jest poprzez prawo Lamberta-Beera:

$$T_1(x) = \exp(-\sigma \mathcal{M} L) \quad (G.7)$$

Dodatek H

Związek obserwowanej gęstości kolumnowej produktów fotolizy z ich gęstością objętościową.

Gęstość kolumnową wybranego produktu fotolizy przedstawić można w postaci:

$$N^{col} = i \int_0^L N^{vol}(x) dx \quad (H.1)$$

gdzie liczba i oznacza ilość przejść światła analizującego przez kuwetę (typowo $i=2$; por. Rozdział 2.2., Rys.2-1), L jest długością kuwety, a $N^{vol}(x)$ – zależną od położenia wewnątrz kuwety gęstością objętościową diskutowanego produktu (sens zmiennej x ilustruje Rys.G-1).

Problem wnioskowania o wartościach $N^{vol}(x)$ (potrzebnych w szczególności do rozważań kinetycznych) na podstawie znajdujących doświadczalnie wartości N^{col} opisany zostanie oddzielnie dla procesów fotolizy jedno- i dwufotonowej.

Fotoliza 1-fotonowa

Wydajność kwantową tworzenia produktu N w wyniku fotolizy cząsteczki M :



wyrazić można jako:

$$\eta = d N^{vol}(x) / d M^*(x) \quad (H.3)$$

gdzie $M^*(x)$ jest gęstością objętościową pierwotnie wzbudzonych cząsteczek (t.j. cząsteczek M^*), daną wzorem (G.3).

Fluencja fotonów maleje wykładniczo ze wzrostem x :

$$\Phi(x) = \Phi_0 \exp(-\sigma M x) \quad (H.4)$$

gdzie Φ_0 oznacza $\Phi(0)$, a M jest gęstością objętościową cząsteczek macierzystych M . Zależność N^{v01} od x jest również wykładnicza:

$$N^{v01}(x) = \eta \Phi_0 \sigma M \exp(-\sigma M x) \quad (H.5)$$

Warto zauważyć, że wielkość

$$N^{v01}(0) = \eta \Phi_0 \sigma M \quad (H.6)$$

określa maksymalną wartość stężenia produktu, obserwowaną tuż za okienkiem "wejściowym" kuwety reakcyjnej.

Przeprowadzając całkowanie (H.1) z wykorzystaniem zależności (H.5) otrzymujemy:

$$N^{c01} = i \eta \Phi_0 \left(1 - \exp(-\sigma M L) \right) \quad (H.7)$$

lub, używając pojęcia transmisji $T=T_1$ (por. (G.7)):

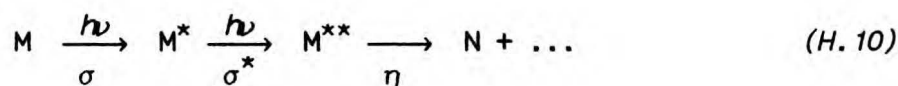
$$N^{c01} = i \eta \Phi_0 (1 - T_1) \quad (H.8)$$

Powyższy wzór wiąże wydajność kwantową η procesu (H.2) z obserwowaną gęstością kolumnową produktu. Podstawiając uzyskaną stąd wartość η do wzoru (H.5) otrzymujemy poszukiwaną zależność:

$$N^{v01}(x) = N^{c01} \frac{\sigma M}{i(1-T_1)} \exp(-\sigma M x) \quad (H.9)$$

Fotoliza 2-fotonowa

Rozważania poniższe dotyczyć będą koncentracji produktu N powstałego w wyniku *dwuetapowej* absorpcji światła przez cząsteczkę macierzystą M :



Zgodnie z rozumowaniem przedstawionym w **Dodatku G**, w odległości x od przedniego okienka kuwety reakcyjnej gęstość objętościowa jednofotonowo wzbudzonych cząsteczek macierzystych wynosi:

$$M^*(x) = \Phi(x) \sigma M \quad (H.11)$$

Rozpatrzmy warstwę gazu wewnątrz kuwety, o grubości dx (patrz Rys.G-1). Drugi foton zostanie pochłonięty przez

$$\Phi(x) - \Phi(x) \exp(-\sigma^* M^* dx) = \Phi(x) \sigma^* M^* dx$$

cząsteczek na jednostkę powierzchni dyskutowanej warstwy. W odległości x powstanie więc gęstość objętościowa:

$$M^{**}(x) = \Phi(x) \sigma^* M^* \quad (H.12)$$

podwójnie wzbudzonych cząsteczek, a z nich

$$N^{vol}(x) = \eta M^{**}(x) \quad (H.13)$$

cząsteczek produktu na jednostkę objętości. Zależności (H.11-13) prowadzą do:

$$N^{vol}(x) = \eta [\Phi(x)]^2 \sigma \sigma^* M \quad (H.14)$$

Fluencja fotonów dana jest wzorem (G.5.). Wobec obserwowanego – dla DCA prześwietlanego wiązką o długości fali 248 nm – braku odstępstw od prawa Lamberta-Beera (patrz Rozdział 4.3., s.37) można przyjąć, iż w tym układzie eksperymentalnym (oraz wszędzie tam, gdzie absorpcja jednofotonowa zdecydowanie dominuje nad dwufotonową w ogólnym bilansie pochłoniętych kwantów) wystarczające jest podanie fluencji fotonów w prostszej postaci (H.4). Wówczas:

$$\mathcal{N}^{\text{vol}}(x) = \eta \Phi_0^2 \sigma \sigma^* \mathcal{M} \exp(-2 \sigma \mathcal{M} x) \quad (H.15)$$

Po przeprowadzeniu całkowania (H.1) dla gęstości objętościowej danej powyższym wzorem otrzymujemy:

$$\mathcal{N}^{\text{col}} = (i/2) \eta \Phi_0^2 \sigma^* \left(1 - T_1^2 \right) \quad (H.16)$$

gdzie T_1 - transmisja pod nieobecność procesów dwufotonowych - dana jest wzorem (G.7).

Po podstawieniu wartości η - uzyskanej na podstawie powyższej zależności - do wzoru (H.15) otrzymujemy:

$$\mathcal{N}^{\text{vol}}(x) = \mathcal{N}^{\text{col}} \frac{2 \sigma \mathcal{M}}{i(1-T_1^2)} \exp(-2 \sigma \mathcal{M} x) \quad (H.17)$$

Dodatek I

Reguły korelacyjne Wignera-Wittmera

dla dysocjacji cząsteczek liniowych na liniowe produkty

(według [34])

Cząsteczka macierzysta	Produkty dysocjacji
Σ^+	$\Sigma^+ + \Sigma^+$ lub $\Sigma^- + \Sigma^-$
Σ^-	$\Sigma^+ + \Sigma^-$
Π	$\Sigma^+ + \Pi$ lub $\Sigma^- + \Pi$
Δ	$\Sigma^+ + \Delta$ lub $\Sigma^- + \Delta$
Σ^+ lub Σ^- lub Δ	$\Pi + \Pi$
Π lub Φ	$\Pi + \Delta$
Σ^+ lub Σ^- lub Δ	$\Delta + \Delta$

singlet	singlet + singlet
dublet	singlet + dublet
singlet lub triplet	dublet + dublet
dublet lub kwartet	dublet + triplet
triplet lub kwintet	dublet + kwartet
singlet lub triplet lub kwintet	triplet + triplet

6. PODSUMOWANIE WYNIKÓW

Skonstruowane zostało stanowisko doświadczalne do rozdzielczej w czasie obserwacji elektronowych widm absorpcji produktów fotolizy laserowej w gazach, oparte o

- laser excimerowy jako źródło wzbudzające;
- generator wzmocnionej emisji spontanicznej (oryginalne rozwiązanie) jako nanosekundowe źródło światła analizującego;
- spektrograf wysokiej zdolności rozdzielczej.

Opracowano metodę analizy ilościowej rejestrowanych widm i związane z tym oprogramowanie. Podano także rozwiązanie problemów:

- pozornego zaniku rodników w wyniku dyfuzji poza strefę obserwacji oraz
- związku między (dostępną pomiarowi) gęstością *kolumnową* produktów fotolizy, a ich gęstością *objętościową* - potrzebną do rozważań kinetycznych (problem ten rozwiązano zarówno dla jedno- jak i dla dwufotonowych procesów fotolizy).

Opracowana metodyka badawcza została wykorzystana do studiów nad fotolizą dwucyanoacetyleny (*DCA*). Ustalono iż:

- 1) Fotoliza *DCA* przy 248 nm poprzedzona jest *dwuetapową* absorpcją dwóch fotonów. Ustalono, iż przekrój czynny na absorpcję drugiego fotonu 248 nm przez wzbudzoną cząsteczkę *DCA* jest rzędu 10^{-18} cm². Stwierdzono, iż wydajność kwantowa fotolizy (drugim fotonem) jest wysoka (oszacowana *dolna granica*: 25 %). Silne wzbudzenie rotacyjne obserwowanego rodnika CN jest spójne z modelem dwuetapowej absorpcji.

2) Fotoliza przy 193 nm prowadzi do powstania CN zarówno w podstawowym stanie elektronowym, jak i w pierwszym wzbudzonym, t.j. $A^2\Pi_1$. Fakt ten został wykryty dzięki interesującemu zjawisku przyrostu populacji wyższych poziomów oscylacyjnych termu podstawowego, $X^2\Sigma^+$, osiągającej maksimum po ok. 100 zderzeniach powstałego rodnika z cząsteczkami macierzystymi. Interpretuje się to jako indukowane zderzeniowo przejście $A^2\Pi_1(v=0,1,2) \rightarrow X^2\Sigma^+(v=4,5,6)$. Przeprowadzono obliczenia poziomów elektronowych DCA (metoda INDO/s), które sugerują, iż produkcję CN w dwóch stanach o różnej symetrii orbitalnej można wytłumaczyć w sposób zgodny z regułami korelacyjnymi Wignera-Wittmera. Alternatywne rozwiązanie tego problemu zakłada powstawanie CN w stanach $X^2\Sigma^+$ i $A^2\Pi_1$ w wyniku procesów, odpowiednio, jedno- i dwufotonowych. Obok CN obserwuje się także cząsteczkę C_2 . Podano kilka możliwych schematów jej powstawania; ciekawa jest tu zwłaszcza możliwość zachodzenia jednofotonowej fotolizy prowadzącej do C_2 i dwucyjanu, $(CN)_2$.

3) Nie wykryto żadnych produktów fotolizy poza CN i C_2 - w szczególności nie udało się wykryć rodnika C_3N . Jest to jednak spójne z wynikami równocześnie przeprowadzonych obliczeń spektroskopii elektronowej tego rodnika [68], wskazującymi na istnienie przejść elektronowych wyłącznie poza dostępnym - w niniejszej pracy - obszarem detekcji. Warto jednak podkreślić, że przeprowadzone badania wskazują na dwufotonową fotolizę DCA przy 248 nm, jako na najbardziej wydajne z opisywanych dotychczas laboratoryjnych źródeł C_3N , łatwe do wykorzystania w - planowanych również w tym Laboratorium - przyszłych próbach wykrycia jego przejść elektronowych.

7. BIBLIOGRAFIA

a) Spis prac własnych

- [-] R.Kołos and Z.R.Grabowski; *J.Mol.Structure* **84** (1982) 251
- [1] Z.Gałęcki, J.Graczyk, E.Janaszak, R.Kołos, J Krełowski and A.Strobel; *Astron.Astroph.* **122** (1983) 207
- [2] E.Kiszkurno, R.Kołos, J.Krełowski and A.Strobel; *Astron.Astroph.* **135** (1984) 337
- [3] R.Kołos; *1st European Postgraduate Symposium on Photochemistry*, London 1984, s.80
- [4] R.Kołos, Z.Zieliński, R.Grabowski; *International Meeting on Pulse Investigations in Physics, Chemistry and Biology*, Łódź 1985, s.31
- [5] Z.R.Grabowski, J.Jasny, R.Kołos and Z.Zieliński; *4th Symp. Optical Spectroscopy*, Reinhardsbrunn, NRD 1986, s.92
- [6] R.Kołos, Z.R.Grabowski and Z.Zieliński; *Symposium on the Diversity and Similarity of Comets*, Brussels 1987, s.223
- [7] R.Kołos and J.Sepioł; *Opt.Commun.* **69** (1989) 308
- [8] R.Kołos and J.Sepioł; *5th Symp. Optical Spectroscopy*, Eisenach, NRD 1988, s.69
- [9] R.Kołos, Z.Zieliński and Z.R.Grabowski; *International Meeting on Pulse Investigations in Physics, Chemistry and Biology*, Czarniejewo 1988, s.60
- [10] Z.Zieliński and R.Kołos; *3rd European Postgraduate Symposium on Photochemistry*, Jadwisin 1988, s.78
- [11] R. Kołos and Z.Zieliński; *XXVI Colloquium Spectroscopicum Internationale*, Sofia 1989, s.168
- [12] R.Kołos, Z.Zieliński and T.Mizerski; *Conference on Lasers in Chemistry*, Trieste 1990, s.29
- [13] J.Sepioł and R.Kołos; *Chem.Phys.Letters* **167** (1990) 445
- [14] J.Sepioł and R.Kołos; *Conference on Lasers in Chemistry*, Trieste 1990, s.30
- [15] R.Kołos, Z.Zieliński, Z.R.Grabowski and T.Mizerski; *Chem.Phys.Letters* (1991), praca przyjęta do druku
- [16] R.Kołos, Z.Zieliński, Z.R.Grabowski and T.Mizerski; *Rad.Phys.Chem.*, praca wysłana do druku

b) Pozostałe publikacje

- [17] J.W.Boag; *Photochem.Photobiol.* **8** (1968) 565
- [18] R.G.W.Norrish and G.Porter; *Nature* **164** (1949) 658
- [19] G.Porter; *Proc.Roy.Soc.(London)* **A200** (1950) 284
- [20] S.Claesson and L.Lindqvist; *Ark. Kem.* **11** (1957) 535
- [21] M.R.Taherian and T.G.Slanger; *J.Chem.Phys.* **81** (1984) 3814
- [22] H.Reisler, M.Mangir and C.Wittig; *J.Chem.Phys.* **71** (1979) 2109
- [23] H.Reisler, M.Mangir and C.Wittig; *Chem.Phys.* **47** (1979) 49
- [24] G.Porter and M.R.Topp; *Proc.Roy.Soc.* **A315** (1970) 163
- [25] N.Nakashima and N.Mataga; *Chem.Phys.Letters* **35** (1975) 487
- [26] E.Pawłowska; *Wytwarzanie widma ciągłego z monochromatycznych impulsów pikosekundowych*, praca doktorska, Poznań 1981
- [27] J.Jasny and J.Sepioł; *J.Phys. E: Sci.Instrum.* **14** (1981) 493
- [28] J.L.Kinsey; *Ann.Rev.Phys.Chem.* **28** (1977) 349
- [29] R.J.Donovan, J.Garraway and H.M.Gillespie; *J.Photochem.* **7** (1977) 29
- [30] G.L.Closs and R.J.Miller; *J.Am.Chem.Soc.* **101** (1979) 1639
- [31] E.S.P.Hsi and J.R.Bolton, *Rev.Sci.Instr.* **44** (1973) 197
- [32] R.Shinke; *Collision Theory for Atoms and Molecules*; F.A.Gianturco, Ed., Plenum Publishing Corp. 1989, s.229
- [33] S.J.Riley and K.R.Wilson; *Farad.Disc.Chem.Soc.* **53** (1972) 132
- [34] G.Herzberg; *Molecular Spectra and Molecular Structure III: Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*; Van Nostrand Comp. Princeton 1966
- [35] P.J.Robinson and K.A.Holbrook; *Unimolecular Reactions* Wiley, New York 1972
- [36] H.Okabe; *Photochemistry of Small Molecules*, Wiley, New York 1978
- [37] W.A.Noyes and P.A.Leighton; *The Photochemistry of Gases*, Reinhold Publ. Comp., New York 1941, s.331
- [38] A.Mele and H.Okabe *J.Chem.Phys.* **51** (1969) 4798

- [39] J.P.Simons *Photochemistry and Spectroscopy*, Wiley 1971 (przekład pol.: PWN, Warszawa 1976)
- [40] C.Moreau and J.C.Bongrand; *Ann.Chim.(Paris)* **14** (1920) 5
- [41] M.Morris, B.E.Turner, P.Palmer and P.Zuckerman; *Astrophys.J.* **205** (1976) 82
- [42] M.B.Bell, P.A.Feldman, S.Kwok and H.E.Matthews; *Nature* **295** (1982) 389
- [43] J.Cernicharo, R.Bachiller and G.Duvert *Astron.Astroph.* **160** (1986) 181 - *praca zawiera liczne odnośniki*
- [44] B.E.Turner; *Astroph.J.Letters.* **163** L35
- [45] R.Hanel, B.Conrath, F.M.Flesar, V.Kunde, W.Maguire, J.Pearl, J.Pirraglia, R.Samuelsen, L.Herath, M.Allison, D.Cruikshank, D.Gautier, P.Gierasch, L.Horn, R.Koppany and C.Ponnamperna; *Science* **212** (1981) 192
- [46] V.G.Kunde, A.C.Ainkin, R.A.Hanel, D.E.Jennings, W.C.Maguire and R.E.Samuelsen; *Nature* **292** (1981) 686
- [47] Y.L.Yung; *Icarus* **72** (1987) 468
- [48] J.B.Halpern; *Symp. on the Diversity and Similarity of Comets*, Brussels 1987, s.159
- [49] M.Guélin and P.Thaddeus; *Astrophys.J.Lett.* **212** (1977) L81
- [50] J.B.Halpern, G.E.Miller, H.Okabe and W.Nottingham; *J.Photochem.Photobiol.* **A42** (1988) 63
- [51] M.J.Sabety-Dzvonik, R.J.Cody and W.M.Jackson; *Chem.Phys.Lett.* **44** (1976) 131
- [52] J.B.Halpern, L.Petway, R.Lu, W.M.Jackson, V.R.McCrory and W.Nottingham; *J.Phys.Chem.* **94** (1990) 1869
- [53] H.Okabe and V.H.Dibeler; *J.Chem.Phys.* **59** (1973) 2430
- [54] J.A.Mayer and D.W.Setser; *J.Phys.Chem.* **74** (1970) 3452
- [55] K.P.Huber and G.Herzberg; *"Molecular Spectra and Molecular Structure IV: Constants of Diatomic Molecules"*; Van Nostrand Reinhold Comp. New York 1979 (przekład ros.: Izd. Mir, Moskwa 1984)
- [56] S.P.Davis and J.G.Phillips; *Berkeley Analyses of Molecular Spectra; 1. The Red System of the CN Molecule*, University of California Press, Berkeley 1963

- [57] R.Engleman, Jr.; *J.Molec.Spectr.* **49** (1974) 106
- [58] F.J.LeBlanc; *J.Chem.Phys.* **48** (1968) 1841
- [59] J.B.Halpern and X.Tang, *Chem.Phys.Letters* **97** (1983) 170
- [60] P.J.Knowles, H.-J.Werner, P.J.Hay and D.C.Cartwright; *J.Chem.Phys.* **89** (1988) 7334
- [61] D.H.Katayama, T.A.Miller and V.E.Bondybey; *J.Chem.Phys.* **71** (1979) 1662
- [62] G.Herzberg; *"Molecular Spectra and Molecular Structure I: Spectra of Diatomic Molecules"*; Van Nostrand Comp. Princeton 1950
- [63] G.Herzberg, A.Lagerquist and C.Malberg; *Can.J.Phys.* **47** (1969) 2734
- [64] D.C.Tyte, S.H.Innanen and R.W.Nicholls; *Identification Atlas of Molecular Spectra; 5. The $C_2 A^3\Pi_g - X^3\Pi_u$ Swan System*, York Univ., Toronto 1967
- [65] C.Amiot; *Astrophys.J.Suppl.Series* **52** (1983) 329
- [66] S.Wilson and S.Green; *Astrophys.J.* **212** (1977) L87
- [67] C.A.Gottlieb, E.W.Gottlieb, P.Thaddeus and H.Kawamura; *ibid* **275** (1983) 916
- [68] J.Sadlej and B.O.Roos; *Chem.Phys.Lett.* (1991) w druku
- [69] F.Kaczmarek; *Wstęp do fizyki laserów*, PWN, Warszawa 1986
- [70] D.J.Bradley, G.M.Gale and P.D.Smith *J.Phys.B*, **3** (1970) L11
- [71] C.Lin and R.H.Stolen, *Appl.Phys.Lett.* **28** (1976) 216
- [72] L.E.Erickson and A.Szabo, *ibid* **18** (1971) 433
- [73] U.Brackmann; *Lambdachrome Laser Dyes Lambda Physik*, Göttingen 1986
- [75] J.Sepioł, H.Bulska and A.Grabowska; *Chem.Phys.Letters* **140** (1987) 607
- [76] G.Teicher; *Handbuch der Fototechnik*; VEB Fotokinoverlag, Leipzig 1974; przekład pol. *Fototechnika*, WNT, Warszawa 1982
- [77] J.Krełowski i A.Strobel; Obserwatorium Astron. UMK, Toruń; *informacja prywatna*
- [78] S.E.Braslavsky, and K.N.Honk; *EPA Newsletter* **26** (1986) 15

- [79] A.C.G.Mitchell and M.W.Zeemansky; *"Resonance Radiation and Excited Atoms"*; University Press, Cambridge 1961
- [80] K.R.Lang; *"Astrophysical Formulae"*; Springer-Verlag, Berlin 1980; p.180
- [81] S.R.Federman, A.C.Danks and D.L.Lambert; *Astrophys.J.* **287** (1984) 219
- [82] S.P.Davis, W.H.Smith, J.W.Brault, R.Pecyner and J.Wagner; *Astroph.J.* **287** (1984) 455
- [83] A.C.Danks and D.L.Lambert *AstrOn.Astrophys.* **124** (1983) 188
- [84] G.Herzberg; *Z.Physik* **52** (1928) 815
- [85] H.Beutler and M.Fred; *Phys.Rev.* **61** (1942) 107
- [86] F.A.Miller and R.B.Hannan; *Spectrochim.Acta* **12** (1958) 321
- [87] M.Beer; *J.Chem.Phys.* **25** (1956) 745
- [88] R.E.Connors, J.L.Roebber and K.Weiss; *J.Chem.Phys.* **60** (1974) 5011
- [89] R.B.Hannan and R.L.Collin; *Acta Crystalogr.* **6** (1953) 350
- [90] K.W.Brown, J.W.Nibler, K.Hedberg and L.Hedberg; *J.Phys.Chem.* **93** (1989) 5679
- [91] L.Asbrink, W. von Nissen and G.Bieri, *J.Electron Spectrosc.Rel.Phen.* **1** (1972/1973) 131
- [92] V.H.Dibeler, R.M.Reese and J.L.Franklin; *J.Am.Chem.Soc.* **83** (1961) 1816
- [93] D.R.Bates, ed. *Atomic and Molecular Processes*, Academic Press New York 1962 (przekład ros.: Izd. Mir, Moskwa 1964)
- [94] S.Hay, F.Shokoohi, S.Callister and C.Wittig; *Chem.Phys.Letters.* **118** (1985) 6
- [95] F.A.Miller and R.B.Hannan; *J.Chem.Phys.* **21** (1953) 110
- [96] F.A.Miller, R.B.Hannan and L.R.Cousins; *J.Chem.Phys.* **23** (1955) 2127
- [97] R.K.Khanna, M.A.Perera-Jarmer and M.J.Ospina; *Spectrochim.Acta* **43A** (1987) 421
- [98] H.S.Johnston; *Gas Phase Reaction Rate Theory* Ronald Press Comp. New York 1956
- [99] H.S.Johnston and P.Goldfinger *J.Chem.Phys.* **37** (1962) 700

- [100] K.S.Pitzer *J.Am.Chem.Soc.* **78** (1956) 4565
- [101] A.Fahr and A.H.Laufer; *J.Photochem.* **34** (1986) 261
- [102] G.A.West and M.J.Berry; *Chem.Phys.Lett.* **56** (1978) 423
- [103] N.Furio, A.Ali and P.J.Dagdigian; *J.Chem.Phys.* **85** (1986) 3860
- [104] G.Jihua, A.Ali and P.J.Dagdigian; *ibid* **85** (1986) 7098
- [105] R.K.Khanna, M.A.Perera-Jarmer and M.J.Ospina;
Spectrochim.Acta **43A** (1987) 421
- [106] A.J.Saggiomo; *J.Org.Chem.* **22** (1957) 1171
- [107] R.P.Feynman, R.B.Leighton and M.Sands; *The Feynman Lectures on Physics, vol.1*, Addison-Wesley Publ.Comp., Reading 1966
- [108] L.B.Loeb; *The Kinetic Theory of Gases*, Dover Publ., New York 1961
- [109] L.L.Danylewych and R.W.Nicholls; *Proc.R.Soc.Lond.* **A339** (1974) 197
- [110] E.C.Richard, D.J.Donaldson and V.Vaida;
Chem.Phys.Lett. **157** (1989) 295
- [111] G.T.Armstrong and S.Marantz; *J.Phys.Chem.* **64** (1960) 1776
- [112] D.R.Stull and H.Prophet, Project Directors; *JANAF Thermochemical Tables, 2nd Ed.*, Natl.Stand.Ref.Data Ser., NBS (US) 1971
- [113] K.M.Ervin, S.Gronert, S.E.Barlow, M.K.Gills, A.G.Harrison, V.M.Bierbaum, C.H.DePuy, W.C.Lineberger and G.B.Ellison;
J.Am.Chem.Soc. **112** (1990) 5750
- [114] H.B.Palmer and M.Shelef; *Chemistry and Physics of Carbon* **4** (1968) 85



B 286/91

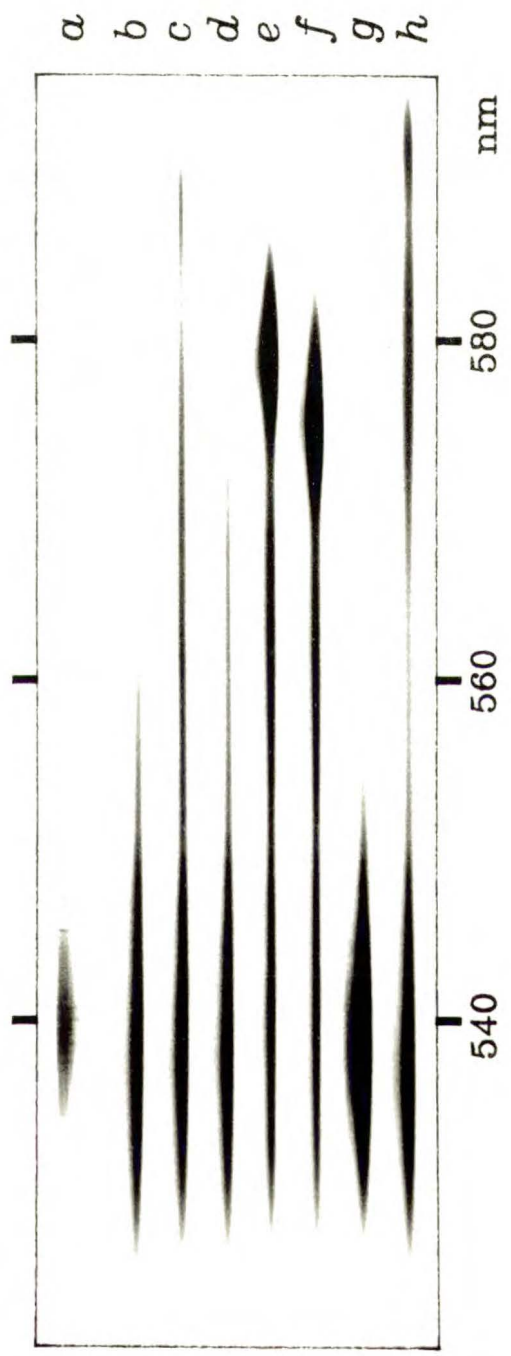
TABLICA 1

Widma wzmocnionej emisji spontanicznej (ASE). Kuweta A (patrz Rys. 3-1) wypełniona roztworem Kumaryny 153, 4.2 g/dm^3 , w mieszaninie etanol+alk.benzylowy (wsp. zał. światła: $n(540 \text{ nm}) = 1.460$, z wyjątkiem a).

(a) Wsp. zał. światła dla kwarcu i dla roztworu nie są sobie równe, nie ma kowety B.

(b)-(g) Kuweta B wypełniona roztworami Rodaminy 6G w mieszaninie etanol+cykloheksanol ($n = 1.460$ przy 540 nm). Stężenia: 4.8 g/dm^3 , 2.4 g/dm^3 , 1.2 g/dm^3 , 0.52 g/dm^3 , 0.26 g/dm^3 i 0 g/dm^3 (czysty rozpuszczalnik).

(h) Kuweta B wypełniona roztworem Sulforodaminy B (ok. 0.3 g/dm^3). Rozpuszczalnik i wsp. zał. światła - jak dla b-g.



ERRATA

Ważniejsze błędy drukarskie dostrzeżone w pracy:

strona / wiersz	jest	powinno być
12 / 18	$A^2 \Pi_1$	$\chi^2 \Sigma^+$
21 / 10	liczbie	liczby
33 / 15	$S/(1-S)$	$(1/T')-1$
49 / rys.4-1	kk	10^3 cm^{-1}
51 / rys.4-3	j.w.	j.w.
52 / 3, 10	j.w.	j.w.
57 / rys.4-5	F_0	Φ_0
77 / 17	jak i	jak i
79 / 3	Moreau	Moureu
103 / 3	j.w.	j.w.
44 / 6, 14	$K''(K''+1)B_v$	$-K''(K''+1)B_v$
44,45 / wzory:		
3.22, 3.23, 3.24	$\dots \exp(b + \dots$	$\dots \exp(b - \dots$

F-B.286/91



70000000001600