

EGOERA ESZITATUEN BATEZBESTEKO BIZITZEN NEURKETA LASERREZ INDUZITURIKO FLUORESSENTZIAREN BIDEZ, Br₂ MOLEKULARI APLIKATUA

Abstract

A system to measure excited state lifetimes by laser induced fluorescence is described, showing lifetime values for several rovibrational levels (v' , J') of Br₂ $^3\Pi(0_u^+)$ state. Also the way to obtain information about both spontaneous and collisional processes from these measurements is shown, specially to detect the presence of a rotation-induced predissociation, which affects the $v'=3$ and 4 levels of Br₂ B state.

F. J. Basterretxea, E. Martínez⁺, P. Puyuelo*, F. Castaño* eta B. Cabañas⁺.*

(*) Kimika Fisikoko Saila. Zientzi Fakultatea. Euskal Herriko Unibertsitatea (Leioa). 644 Posta-Kutxatila. 48080 BILBO (SPAIN).

(⁺) Depto. de Química. Fac. Ciencias Químicas. Universidad de Castilla-La Mancha. CIUDAD REAL (SPAIN).

1.- SARRERA

Izugarrizkotzat jo daiteke laserren garrantzia espektroskopiare garapenean, kolortzailezko laser sintonizakorren sorreratik aurrera batez ere; bai laser jarraiak eta bai pultsatuak^{1,2,3}. Beren propietateek (banda-zabalera txiki, potentzia altu, koherentzia espazial eta sintonizakortasunak hain zuzen) metodo espektroskopikoetan bide berri asko irekitzea posible egin dute.

Bai laserren garapenean bai seinalearen detekzio eta prozesamenduan erabilitako tresna elektronikoen abiadura eta konplexutasunaren gorakadaren ondorioz, nabarmenki hedatu den eremu bat egoera eszitatuen dinamikaren ikerketa da, LIF-aren bidez estudiatuz. Metodo honetan laser pultsatu bat (pultsuaren iraupena nanosegundo batzuetakoa izanik) erabiltzen da egoera elektronikoa eszitatua formatzeko, gero egoera honetatik jaitziera fluoreszentea detektatuz eta honela molekula-mailari buruzko informazio zinetikoa lortzen delarik, hala nola trantsizio erradiatzailearen abiadura, talkaz eragindako eszitzio eta desaktibazioa, disoziazio espontanea, etab.^{4,5,6}. Ikerketa hauen garrantzia honako eremu hauetan aplikatzen da: trantsizio elektronikozko laserren diseinuan, egoera eszitatuen errektibotasunaren ezagueran eta atmosferaren kimikako bere aplikazioan, erreakzio kimikoaren dinamika molekularren ikerketan, etab.etan.

Kimilumineszentzia emititzen duten halogenoen (I_2 , Br_2 , Cl_2) egoera eszitatua baxuen desaktibazio-zinetiken ezaguera bereziki funtsezkoa da egoera hauen artean izaten diren hainbat erreakzio fotokimiko eta kimilumineszenteak ulertzeko.

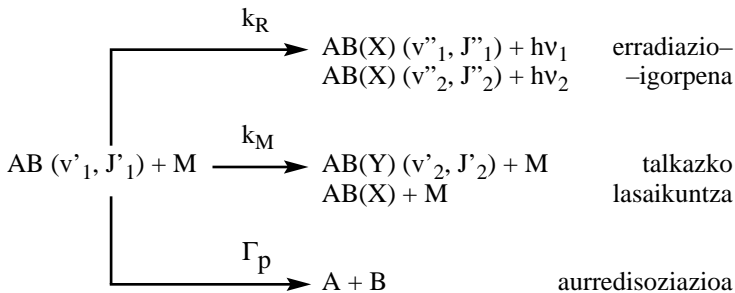
Lan honen helburua zera da: LIF-aren bidez egoera eszitatuen erdibizitzak neuritzeko sistema bat deskribatzea; hain zuzen, bromo-molekularen B egoerari aplikatua. Honen bidez ikusiko da berezko eta talkaz eragindako prozesuei buruzko informazioa nola lor daitekeen, eta gure kasuan aurredisoziazio-fenomeno baten presentzia egiaztatzeko ere balioko digu metodo honek.

2.- EKUAZIO ZINETIKOAK

Demagun ondoko eskema zinetiko hau dugula: bere oinarritzko egoeran (X) dagoen AB molekula bat banda-zabalera txikiko laser-pultsu labur baten bidez irradiatzen da, bere frekuentzia X egoeratik Y egoera eszitatua baten (v'_1 , J'_1) maila bibrarrotazionalera dagokion trantsizio-frekuentziaren berdina izanik:



Prozesu hau gertatu ondoren, hainbat dira molekulak deseszitatuzeko har daitezkeen bide erradiatzaile eta ez-erradiatzaileak. Adibidez:



Presioa baxua denean, prozesurik garrantzitsuena erradiazio-igorpena izango da Y egoeratik, k_R konstantearen bidez determinatua egonik (desaktibazio erradiatzailearen konstante zinetikoa da). Talkarik ez badago, prozesu honekin lehia egingo duten prozesuak erradiazio gabekoak izango dira, gure kasu konkretuan adibidetzat aurredisoziazioa hartzen dugularik, zeinetan Γ_p aurredisoziazio-konstantea den. Presio altuak ditugunean, talkaz eragindako prozesuak ere kontutan hartu beharko dira (k_M).

Eman dezagun orain laserraren bidez eszitaturiko AB molekulen hasierako kontzentrazioa $[AB^*]_0$ dela. Hau honela bada, AB^* -ren jaitsiera lehen ordeneko prozesu zinetiko baten bidez adieraziko da:

$$[AB^*]_t = [AB^*]_0 \exp(-kt),$$

non $k = k_R + \Gamma_p + k_M[M]$ (hemen, aurredisoziazioa berezko prozesu ez-erradiatzaile baxua dela suposatzen da). Aztertutako fluoreszentiaren erdibizitza (τ_{obs}) honela definitzen da: $\tau_{obs} = 1/k$, eta beraz,

$$1/\tau_{obs} = 1/\tau_R + \Gamma_p + k_M[M], \quad (1)$$

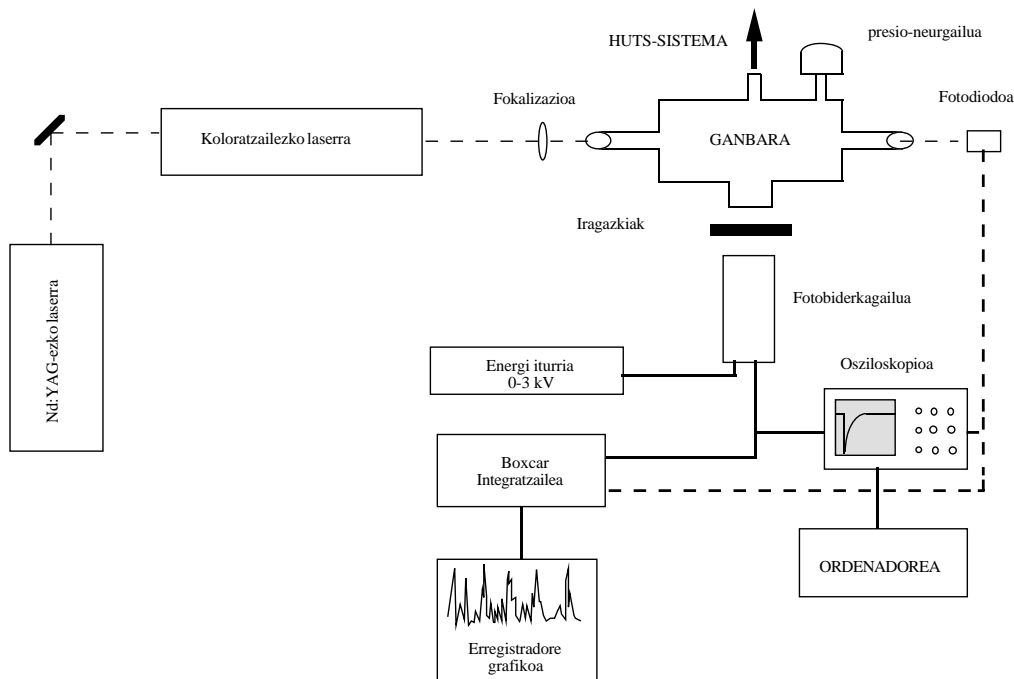
non $\tau_R = 1/k$ erdibizitza erradiatzailea bait da. Ekuazio hau erabiliz, talkazko eta berezko prozesuak bana daitezke: $1/\tau_{obs} [M]$ -ren aurrean irudikatzen badugu, zuzenaren maldak k_M -ren balioa emango digu, eta jatorrizko ordenatuaren balioa berezko prozesuentzako konstantea izango da (Stern-Volmer-en irudikapena). Beraz, τ_R eta talkarik gabeko erdibizitzaren (τ_0) artean honako erlazio hau agertzen da:

$$1/\tau_0 = 1/\tau_R + \Gamma_p. \quad (2)$$

Ekuazio honetan ikusten denez, aurredisoziazio-fenomenoen presentziak aztertutako erdibizitza laburtu egiten du.

3.- SISTEMA ESPERIMENTALA

Br_2 -molekulan egoera eszitatuei buruzko informazio espektroskopiko eta dinamikoak lortzeko, fluoreszentsiazko erdibizitzak neurtzeko sistema apropos bat prestatu behar da, ondoko elementu hauek behar direlarik: Lehenengo, neurketa-ganbara bat, non gasa sartuko dugun, pyrex beirazkoa, eta kanpo partetik beltzez estalia, inguruko erradiatziotik isolatzeko. Ganbara hau huts-sistema bati atxekita egongo da, bertan gasa maneiatu eta purifikatzeko. Gasaren presioa neurtzeko kapazitate absolutuzko manometro bat erabiltzen da (MKS Baratron); $10 - 10^{-3}$ torr tartean erabilgarria. Banda estuzko koloratzailezko laser sintonizakor batek (Quantel TDL IV) eszitatzen ditu bromo-molekulak. Eszitzioaren ondoren, emitituriko fluoreszentsia fotobiderkagailu azkar batek (EMI 9816B) detektatzen du, boxcar integratzaile bati (Stanford Research Systems) lotuta egonik, erregistradore grafiko baten bidez eszitzio-espeketroak lortzeko (emitituriko fluoreszentsia osoaren intentsitatearen irudikapena laserraren uhin-luzerarekiko). Alternatiboki, fotobiderkagailua osziloskopio digital bati konekta dakioko (Tektronix 2430A, 150 MHz) denboran zehar emisio fluoreszentea aztertzeko, zeinak egoera eszituaren desaktibazio-zinetikari buruzko informazioa emango bait du. Laserrak berak sakabanatzen duen argia oztopatzeko, "cut-off" iragazkiak jartzen dira fotobiderkagailuaren aurrean. Osziloskopio eta boxcar integratzailearentzako hasiera-seinalea (noiz hasi seinalea erregistratzen, laser-pultsuaren ondoren) fotodiodo azkar batek sortzen du, laser-pultsua detektatu ondoren. Sistema esperimental honen eskema bat 1. irudian ikus daiteke. Koloratzailezko laserra beste laser baten bidez ponpatzen da, Nd-YAG-ekoaz hain buzen (Quantel 481C), bere bigarren harmonikoan (532 nm). Erabilitako koloratzaileak errodamina 640 eta oxazina 720 ziren, metanoletan disolbaturik, 658-690 nm bitartean baliagarriak izanik. Koloratzailezko laserraren potentzia pultsuko 1-4 mJ tartean zegoen, bere lan-fre-



1. irudia. Erabilitako sistema esperimentalaren erakusturiko duen grafikoa.

kuentzia 10 Hz-ekoa da, banda-zabalera $0,08 \text{ cm}^{-1}$ eta pultsuaren zabalera 15 ns-koa.

4.- EMAITZAK ETA EZTABAIDA

Bromoaren B-X sistemaren laser eszizazio-espektroak erregistratu dira, (v', v'') 3-4, 3-5, 2-4, 2-5, 4-5 eta 4-6 bibrazio-banden lerro errotazional batzuk egokituz (v' : goiko maila elektronikoa; v'' : behekoa). Egokitze hau B $^3\Pi(0_u^+)$ eta X $^1\Sigma_g^+$ egoeren konstante espektroskopikoen bidez^{9,10} burutu da. Gero, ahalik eta lerro intentsu eta gainezarmen gutxiena dutenak hautatuz, (v', J') lerro bibrarrotazional konkretu batzuen batezbesteko bizitzak neurtu dira, honetarako laserra lerroari dagokion uhin-luzera zehatzarekin sintonizatuz, eta osziloscopia maila honen jaitiera fluo-reszentea neurtuz.

B egoeraren $v'=2, 3$ eta 4 mailentzako erdibizitzen neurketak egin dira, presio

desberdinetan eta hautaturiko J' -ren balio batzuentzat, talkarik gabeko erdibizitza (τ_0) eta k_{Br2} (1) eta (2) ekuazioen arabera lortzeko asmoz. 1. taulan agertzen dira v' bakoitzerako k_{Br2} -ren balioak, eta baita τ_0 -renak (v', J') bakoitzerako ere. $v'=3$ mailan, P(J) eta R(J+5) lerroak elkar estalita zeuden guk ikerturiko tartean, eta beraz ezin zitekeen maila errotazional soil batetik emisiorik lortu. $v'=2$ -rentzat ez zen τ_0 -ren aldakuntza nabaririk aurkitu J' -rekin, maila hau egonkorra dela erakutsiz. Lortutako talkarik gabeko erdibizitzaren balioa, $\tau_0 = 10,3 \pm 1,1 \mu\text{s}$ -takoa, $7 \leq J' \leq 58$ bitartean, bibliografian aurkitzen direnekin nahikoa ados dago (bai esperimental¹¹ bai kalkulatu¹²) eta B egoeraren τ_R batezbesteko bizitza erradiazatzailearen parekoa da. Alderantziz, $v'=3$ eta 4 mailentzat, τ_0 eta J' -ren artean menpetasun handia dago, J' handiagotu ahala τ_0 txikiagotuz, τ_0 -ren balioak $v'=2$ -renak baino baxuagoak izanik. Emaitza honek errotazioz eragindako aurredisoziazio baten presentzia

v'	J'	τ_0 (μs)	$k_{\text{Br}2}$ ($\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
2	7	10.5	2.74×10^{-11}
	11	9.5	
	22	10.5	
	42	9.3	
	47	10.6	
	50	11.0	
	54	11.4	
3	0-10	4.3	10.5×10^{-11}
	8+15	4.9	
	19+26	3.1	
	21+28	3.0	
	36+43	3.0	
	48+55	3.4	
	54+61	2.3	
	55+62	3.0	
	58+65	1.8	
4	5	3.3	2.38×10^{-10}
	9	4.7	
	17	2.6	
	18	2.6	
	22	1.4	
	28	0.3	
	34	0.2	
	43	0.2	

1. taula. Talkarik gabeko erdibizitzak eta talkaz eragindako desaktibazio-konstanteak $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$ -ren B egoeraren $v'=2, 3$ eta 4 mailentzat.

egiaztatzen du (J' -ren menpekooa) $v'=3$ eta 4 mailetan. Energia potentzialaren kurba aldaratzaile batek sortua da¹³, neurtutako erdibizitzetan (2) ekuazioaren arabera ikusten denez. Honela erakusten da τ_0 -ren aldaketak v' eta J' -rekin aurredisoziazioari buruzko informazioa nola eman dezaket.

* Andone Ruiz-i eskerrak eman nahi genizkioke, euskarazko itzulpena gainbegiratzeagatik.

BIBLIOGRAFIA

- (1) ZEWAIL, A. H. (ed.); "Advances in Laser Chemistry", Springer Series in Chemical Physics, vol. 3, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.
- (2) DEMTRODER, W.; "Laser Spectroscopy", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981.
- (3) KOMPA, K.L. & SMITH, S.D. (eds.); "Laser-Induced Processes in Molecules", Springer Series in Chemical Physics, vol. 6, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1979.
- (4) CLYNE, M.A.A. & MCDERMID, I.S.; "Dynamics of the Excited State", ed. LAWLEY, K.P., John Wiley, Londres, 1982.
- (5) WARE, W.R.; "Creation and Detection of the Excited State", vol. 1A, 5. kap. argit. LAMOLA, A., Marcel Dekker, New York, 1971.
- (6) DEMAS, J.N.; "Excited State Lifetime Measurements", Academic Press, New York, 1983.
- (7) OKABE, H.; "Photochemistry of Small Molecules", John Wiley, Londres, 1982.
- (8) KENNER, R.D. & OGRYZLO, E. A.; "Chemiluminescence", argit. BURR, J.G., Marcel Dekker, New York, 1985.
- (9) GERSTENKORN, S. & LUC, P.; *J. Physique*, **50**, 1417, (1989).
- (10) COXON, J.A.; *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **12**, 639, (1972).
- (11) CLYNE, M.A.A. & HEAVEN, M.C.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **78**, 1992, (1978).
- (12) LE ROY, R.J., MACDONALD, R.G. & BURNS, G.; *J. Chem. Phys.*, **65**, 1485, (1976).
- (13) CLYNE, M.A.A., HEAVEN, M.C. & TELLINGHUISEN, J.; *J. Chem. Phys.*, **76**, 5341, (1982).