

Kloro-molekularen B $^3\Pi(0_u^+)$ egoeraren aurredisoziazio-ikerketak, laserrez induzituriko fluoreszentziaren bidez

F.J. Basterretxea, E. Martínez (*) eta F. Castaño

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

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

Abstract

Fluorescence lifetimes of predissociated levels ($v' > 12$) of Cl_2 B $^3\Pi(0_u^+)$ excited state have been studied by Laser Induced Fluorescence, and values for predissociation constants have been obtained. Predissociation probability calculations have been carried out between B and various electronic excited states. By ways of comparison with experimental results, it is clear that the A $^3\Pi(1_u)$ state is responsible for the predissociation observed in B state. For the A state a value for the internuclear equilibrium distance has been obtained, namely $R_e = 2.48 \text{ \AA}$. In view of this result, potential energy curves of A and B states must cross in the region of low vibrational levels of the B state ($v' = 2-8$).

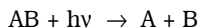
Sarrera

Halogeno eta interhalogeno-molekula diatomikoek propietate fotokimiko eta kimiluminisente anitz erakusten dute, eta bere kimikaren parte interesgarri honek hainbat ikerketa espektroskopiko eragin ditu molekula-talde honetan¹⁻⁶. Halogeno eta interhalogeno hauen propietateak determinatzen dituzten magnitudeak bere egoera elektronikoko eszitatuen maila bibrarrotazionalen propietate dinamikoak dira (trantsizio erradiatzaileen

abiadura, berezko disoziazioa, talkazko eszizazio eta lasaikuntza, etab.). Propietate hauek jaitziera fluoreszentearen bidez estudia daitezke eta, praktikan, egoera eszitate hauek neurtzea potentzia altuzko laser sintonizakorei esker izan da posible^{5,6}.

Halogeno-molekulen egoera eszitatei dagozkien prozesu garrantzitsuenetariko bat laser baten bidez aurredisoziazio-fenomenoa da. Eman dezagun AB molekula diatomiko bat egoera elektronikoko baten v bibratio-maila egonkor batera eszitate dugula, eta maila

honen energia molekularen disoziazio-energia baxuena (bi atomoak oinarrizko egoeran ematen dituen) baino gorago dagoela. Egoera honen energia potentzialaren kurba beste kurba batekin gurutzatzen bada, eta azken kurba honen disoziazio-energia lehen kurbarena baino beheiago baldin badago, AB molekula disoziatu egin daiteke, erradiatuz emititu gabe:



Prozesu honi aurredisoziazioa deitzen zaio. Hortaz, fenomeno hau energia potentzialaren kurben gurutze baten ondorioz sortzen da, eta ikerketa asko argitaratu da halogenoei buruz^{5,6}. Orokorrean, aurredisoziazio hauen jatorria desberdina izan daiteke, eta elkar gurutzatzen duten egoera elektronikoen artean sortzen diren elkarrekintzen arabera izaten da. Garrantzikoak aurredisoziazio elektrostatikoa (elkarrekintza elektronikoa soilik kontutan hartzen dituen), spin-orbitazkoa, girokopiko edo errotazionala (errotazio-energiaren menpekoo) eta hiperfina dira (azken hau spin nuklearraren menpekoo izanik)⁷. Halogenoetan mekanismorik nabariena girokopikoa da, iodo eta bromoaren kasuan honez gain mekanismo hiperfin bat aurkitu den arren⁶⁻⁸.

Kloro-molekularen dinamikan inportantziarik handiena duten egoera elektronikoen eszitatutakoak B $^3\Pi(0_u^+)$ eta A $^3\Pi(1_u)$ egoera erakarleak dira; lehena Cl $^2P_{1/2}$ + Cl $^2P_{3/2}$ atomoetara disoziatzen dena ($^2P_{1/2}$ egoera eszitatua izanik) eta azkena Cl $^2P_{3/2}$ + Cl $^2P_{3/2}$ atomoetara disoziatzen dena (biak oinarrizko egoeran), eta $^1\Pi(1_u)$ egoera aldaratzailea (honek ere disoziatutakoan atomoak oinarrizko egoeran ematen dituelarik). B egoeraren energia potentzialaren kurba ondo ezagutzen da¹⁰, baina beste bientzat datu gutxi daude: $^1\Pi$ -rentzat, balio experimentalak $1,9 < R < 2,1$ Å tartean bakarrik ezagutzen dira. Azkenaldian, A egoeraren bibrazio-maila baxuentzat konstante espektroskopiko experimentalak lortu dira¹¹.

Lan honetan, Laserrez Induzituriko Fluoreszentzia (LIF) erabili da Cl₂-ren B $^3\Pi(0_u^+)$

egoera elektronikoen eszitatutaren aurredisoziatuturik dauden bibrazio-mailak ($v' > 12$) estudiatzeko, fluoreszentziako erdibizitzak neur-tuz. Azterturiko maila bibrarrrotazional (v', J') guztiek ondoko ekuazio hau betetzen zuten:

$$1/\tau_0 = 1/\tau_R + k_v J'(J'+1) \quad (1)$$

Formula honetan, τ_0 talkarik gabeko erdibizitza da, τ_R erdibizitza erradiatzailea, eta k_v aurredisoziazio-konstantea v' mailarentzat. Ekuazio hau berezko aurredisoziazio girokopikoetan betetzen da⁹. Aurredisoziazio-probabilitatearen kalkulua egin dira eta emaitza esperimentalekin konparatu ondoren, A $^3\Pi(1_u)$ egoera eszitatua eman daiteke B egoeraren aurredisoziazioaren sortzailatzat. Gainera, ikusikoenez, A eta B egoeren arteko gurutzeak perturbazioak sortaraz ditzake B egoeraren aurredisoziatuturik gabeko mailetan.

Sistema esperimental

Erdibizitzak LIF-en bidez neurtzeko sistema baten prestatuaren berri, beste lan batean eman da¹². Kloroaren eszitzazioa koloratzailezko laser pultsatu baten bidez egin da (Lambda Physik), pultsuaren iraupena 20 ns-koa eta banda-zabalera 0,04 cm⁻¹-ekoa izanik. Laser hau ponpatzeko eszimerolaser bat erabili da (Lambda Physik), 308 nm-tan operatuz. Laserraren koloratzailea Kumarina 480 zen, disoluzio metanolikotan, eta aztertutako espektro-tartea 465-480 nm-koa izan da.

Isotopo-ugaritasun naturaleko kloroa erabili da (Matheson % 99,99); huts-distilazioaren bidez purifikatua. Kloro-presioa kapazitate absolutuzko manometro batez neurtu da (MKS Baratron); 10-10⁻³ Torr tarteko balio duenez. Neurketa-ganbara pyrex beirazkoa zen, 25 cm-ko luzera eta 12 cm-ko diametroarekin.

Laserren bidezko eszitzazio-espektroak erregistratzeko, induzituturiko fluoreszentzia osoa detektatzen da, fotobiderkatzaile azkar (EMI 9816B) eta boxcar integratzaile baten

bidez (Stanford Research Systems SR 250). Laserretik datorren barreiatutako argia oztopatzeko cut-off iragazkiak jartzen dira fotobiderkatzailearen aurrean. Osziloskopio digital batek (Tektronix 2430A) hartzen ditu fotobiderkatzaileak bidalitako seinaleak. Fluoreszentziako erdibizitzen balioak seinale-prozesamenduaren ondoren lortzen dira, sistemari lotutako ordenadore baten bidez.

Emaitzak eta eztabaida

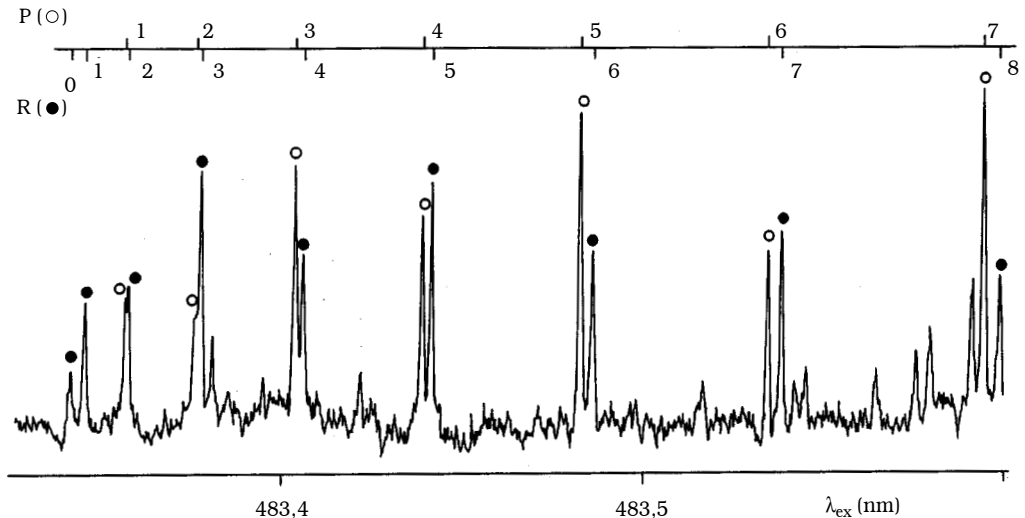
a) Erdibizitzen neurketa

$^{35}\text{Cl}_2$ -ren B-X sistemaren eszitazio-espektroak erregistratu eta egokitu egin dira $v'-v''$ bibrazio-banda desberdinentzat ($v'=13$ tik 23-ra eta $v''=0$ beti). 1. irudian 21-0 bandaren espektroa erakusten da. Nabaritzekoa da banda aurredisoziatuen P-R egitura oso sinplea, LIF-en errotazio-maila baxuak ($J' < 10$) bakarrik ikusten direlarik. Espektroa erregistratzeko erabili zen kloro-presioa normalean 1 Torr zen. Espektroak egokitzeko bibliografiako konstante espektroskopikoak hartu dira B $^3\Pi(0_u^+)$ eta X $^1\Sigma_g^+$ egoerentzat^{10,13,14}.

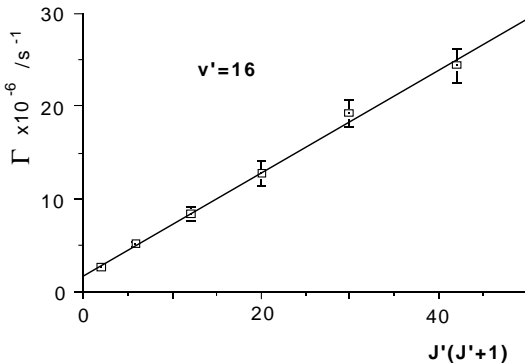
Fluoreszentziako erdibizitzak neurtu dira, laserra (v',J') \leftarrow (v'',J'') maila bibrarrotazional batekin sintonizatuz eta gero maila eszitatu honetatik sortzen den jaitsiera fluoreszentea detektatuz. Maila aurredisoziatu hauentzat, kloro-presioaren erdibizitzarekiko menpetasuna alde batera utz daiteke; aurredisoziazio-mekanismoa baita nabariena. Bizitza-denborak neurtzeko, $p_{\text{Cl}_2} = 50$ Torr izan da, eta v' bakoitzean τ_0 neurtu da J' desberdinentzat, (1) ekuazioa betetzen dela egiaztatuz. Adibide bezala, 2. irudian τ_0^{-1} irudikatzen da $J' (J'+1)$ -en aurrean, $v'=16$ mailarentzat; lerro zuzenaren maldatik $k_{v'}$ -ren balioa atera daiteke. Aztertutako bibrazio-maila guztien emaitzak 3. irudian agertzen dira, v' -ren aurrean $k_{v'}$ irudikatuz. Gure balioak beste ikerlari batzuen emaitzekin nahikoa ados daude¹⁵.

b) Aurredisoziazio-probabilitatearen kalkuluak

Aurredisoziazioa sortzen duen egoerari buruz informazio gehiago lortzeko, aurredisoziazio-probabilitatearen kalkuluak egin behar dira. Hauek emaitza esperimentalekin konparatuz ($k_{v'}$ -ren menpetasuna v' -rekin), egoe-



1. irudia. Laserrez induzituriko eszitazio-espektroa, $^{35}\text{Cl}_2$ -ren B-X sistemaren 21-0 bandarentzat. (Kloro-presioa: 1 Torr).



2. irudia. $\tau_0^{-1}(= \Gamma)$ -ren menpetasuna $J'(J'+1)$ -ekin $v' = 16$ -rentzat erlazio lineala garbi erakutsiz.

ra honen izaera eta B egoerarekiko posizio erlatiboa lor daitezke.

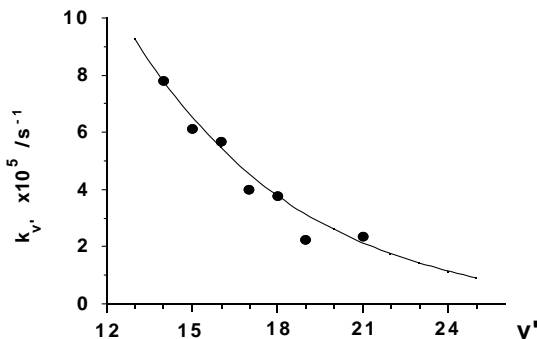
Aurredisoziazio errotazionalaren kasuan, aurredisoziazio-abiaduraren espresioa honako hau da^{16,17}:

$$\Gamma_p = k_{v'} J'(J'+1) \quad (s^{-1}),$$

non

$$k_{v'} = \frac{\hbar^2}{4\mu^2 c} \left| W_e(\bar{R}) \right|^2 P_{v'}$$

Espresio honetan, \hbar Planck-en konstantea da, μ masa laburbildua, c argiaren abiadura,



3. irudia. Aurredisoziazio-konstanteen balioak v' -ren aurrean kloroaren B egoeraren maila aurredisoziatuentzat. Kurba jarraia balio kalkulatuak dagokie.

$|W_e(\bar{R})|$ eragile elektroniko eta koordinatuen menpeko kuantitate bat (bi egoera elektronikoen arteko elkarrekintza elektronikoa soilik adierazten duelarik) \bar{R} trantsizioaren r -zentroidea ($\bar{R} = \langle \chi_1 | R | \chi_2 \rangle / \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle$) eta $P_{v'}$ aurredisoziazio-probabilitatea dira,

$$P_{v'} = \left| \langle \chi_1 | R^{-2} | \chi_2 \rangle \right|^2$$

R nukleoarteko distantzia, eta χ_1 eta χ_2 bibrazioaren uhin-funtzioak egoera bien artean ($\chi(A)$ eta $\chi(B)$ gure kasuan). Beraz, χ_1 eta χ_2 ezagutuz gero, $P_{v'}$ kalkula daiteke, eta $k_{v'}$ -ren balio esperimentalekin konparatu.


χ_1 eta χ_2 Schrödinger-en ekuazio erradiala askatuz lortzen dira:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \chi}{dR^2} + \left[\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + U(R) \right] \chi = E \chi$$

$U(R)$ energia potentzialaren funtzioa izanik. Kalkuluetarako erabili den programak Schrödinger-en ekuazio erradiala askatzen du, Numerov-en zenbakizko metodoan oinarriturik¹⁸, uhin-funtzioak honela lortuz. Gero $P_{v'}$ -ren balioak zenbakizko integrazioaren bidez ebaluatzen dira.

Lehenengo B eta ¹II egoeren arteko kalkuluak egin ziren, baina lortzen den $P_{v'}$ -ren menpetasuna (v' -rekiko) ez dator ados datu esperimentalekin (menpetasun oszilakor sendo bat agertzen baita), eta, hortaz, ¹II egoera ezin daiteke B egoeraren aurredisoziazioaren sortzailea izan. A egoeraren kurba erabiliz lortzen diren emaitzak adostasun hobea dute. Egoera honentzat dauden konstante espektroskopiko berriak¹¹ erabili dira energia potentzialaren kurba kalkulatzeko, RKR metodoaren bidez¹⁹. Dena den, konstante horiek bibrazio-maila baxuentzat bakarrik balio dute, eta egoera honentzat nukleoarteko oreka-distantziaren ($R_e(A)$) balio zehatzik ez dago literaturan. Hortaz, proba-errore kalkuluak egin behar dira, datu esperimentalekin adostasunik onena

bilatu arte. 3. irudiko lerro jarraia kalkuluei dagokiena da; adostasunik onena erakutsi duena. Hemendik R_e -ren balio bat atera dugu, $R_e(A) = 2,48 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Balio hau beste ikerlari batzuk²⁰ lehenago emandakoarekin nahikoa ados dago, A egoerarentzat zehaztasun txikiko konstante espektroskopikoekin kalkulatu zen arren. Emaitza honen arabera, A eta B egoeren energia potentzialaren adar aldaratzaileak

B egoeraren bibrazio-maila baxuetan ($v'=2-8$) gurutzatu behar dira. A eta B egoeren trantsizio-momentu elektronikoen balioak oso ezberdinak direnez^{2,21}, gurutze honek perturbazioak eragin beharko litzuzke B egoeraren bibrazio-maila hauetan⁷. Beraz, oso interesgarria litzateke maila hauentzat fluoreszentziak erdibizitzak neurtzea, v' eta J' -rekin nolako menpekotasuna erakusten duten aztertzeke. 

BIBLIOGRAFIA

1. OKABE, H.; "Photochemistry of Small Molecules", J. Wiley, Londres, 1982.
2. COXON, J.A.; "Molecular Spectroscopy", ed. BARROW, R.F., LONG, D.A. & MILLEN, D.J., vol. 3, Specialist Periodical Reports, The Chemical Society, Londres, 1972.
3. KENNER, R.D. & OGRYZLO, E.A.; "Chemi- and Bioluminescence", ed. BURR, J.G., Marcel Dekker, New York, 1985.
4. STEINFELD, J.I.; *J. Chem. Phys. Ref. Data*, **13**, 445, (1984).
5. CLYNE, M.A.A. & MCDERMID, I.S.; "Dynamics of The Excited State", ed. LAWLEY, K.P., John Wiley, Londres, 1982.
6. HEAVEN, M.C.; *Chem. Soc. Rev.*, **15**, 405, (1986).
7. LEFEBVRE-BRION, H. & FIELD, R.W.; "Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules", Academic Press, Florida, 1986.
8. PEETERS, G.P., VAN CRAEN, J. & EISENDRATH, H.; *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **22**, 2541, (1989).
9. CLYNE, M.A.A., HEAVEN, M.C. & TELLINGHUISEN, J.; *J. Chem. Phys.*, **76**, 5341, (1982).
10. COXON, J.A.; *J. Mol. Spectrosc.*, **82**, 264, (1980).
11. ISHIWATA, T., ISHIGURO, A., OBI, K. & TANAKA, I.; *Chem. Phys. Lett.*, **159**, 594, (1989).
12. BASTERRETXEA, F.J., MARTINEZ, E., PUYUELO, P., CASTAÑO, F. & CABAÑAS, B.; *Elhuyar*, **16**, 56, (1990).
13. DOUGLAS, A.E. & HOY, A.R.; *Can. J. Phys.*, **53**, 1965, (1975).
14. COXON, J.A.; *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **11**, 1355, (1971).
15. CLYNE, M.A.A. & MARTINEZ, E.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **76**, 1561, (1980).
16. WENTZEL, G.; *Z. Phys.*, **43**, 524, (1927).
17. KRONIG, R.; *Z. Phys.*, **50**, 347, (1928).
18. COOLEY, J.W.; *Math. Comp.*, **15**, 363, (1961).
19. (a) RYDBERG, R.; *Z. Phys.*, **73**, 376, (1931); (b) KLEIN, O.; *Z. Phys.*, **76**, 226, (1932); (c) REES, A.L.G.; *Prog. Phys. Soc.*, **59**, 998, (1947).
20. HEAVEN, M.C. & CLYNE, M.A.A.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **78**, 1339, (1982).
21. CLYNE, M.A.A. & MARTINEZ, E.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **76**, 1275, (1980).