

С.В. Киреев, С.Л. Шнырев

**ВЛИЯНИЕ СТОЛКНОВИТЕЛЬНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ
ОТ ВОЗБУЖДЕННЫХ ИЗЛУЧЕНИЕМ He–Ne (633 нм)-ЛАЗЕРА УРОВНЕЙ I₂
НА ЕГО ФЛУОРЕСЦЕНЦИЮ В АТМОСФЕРЕ**

Исследовано влияние столкновительного переноса энергии от возбужденных колебательных уровней *B*-состояния изотопов йода-127 и йода-129 на флуоресценцию I₂. В качестве источника возбуждения флуоресценции использовался He–Ne (633 нм)-лазер. Проведенные расчеты и экспериментальные исследования показали, что данный процесс приводит к изменению населенностей колебательных уровней возбужденного состояния и, как следствие, к изменению спектра флуоресценции йода. При этом населенность ближайшего уровня по отношению к первоначально возбужденному может достигать 15–20% при атмосферном давлении воздуха, а населенности более удаленных уровней существенно (на два порядка и более) меньше. Полученные результаты позволяют учесть влияние столкновительного переноса энергии на интенсивность флуоресценции йода, что особенно важно при детектировании изотопов йода в атмосфере.

На интенсивность флуоресценции изотопов молекулярного йода могут влиять следующие процессы: самотушение, тушение флуоресценции, уширение линий резонансного поглощения и столкновительный перенос энергии от возбужденных уровней йода. Процессы самотушения и тушения достаточно подробно изучены ранее в [1–6]. Так, в [1, 4] получены сечения самотушения йода при использовании в качестве источника возбуждения флуоресценции He–Ne (633 нм)-лазера. Сечения тушения флуоресценции йода-127 для CO₂, O₂, N₂, Kr определены для лазера на красителе (499–640 нм) [2]. В [3–6] для определения коэффициентов и сечений тушения флуоресценции изотопов йода-127 и йода-129 для целого ряда буферных газов применялись аргоновый (514,5 нм) и гелий-неоновый (633 нм) лазеры. Уширению линий резонансного поглощения также посвящен ряд работ [6, 7]. В частности, в [7] определены коэффициенты и сечения столкновительного уширения линий резонансного поглощения ¹²⁷I₂ при использовании He–Ne (633 нм)-лазера.

В то же время столкновительный перенос энергии от возбужденных уровней йода изучен заметно меньше, причем его исследования проводились, в основном, при низких давлениях буферных газов (≤ 1 Торр) [3, 4, 8].

Настоящая работа посвящена исследованию столкновительного переноса энергии от возбужденных уровней изотопов йода-127 и йода-129. В качестве источника возбуждения флуоресценции используется He–Ne (633 нм)-лазер.

Молекулярный йод резонансно поглощает излучение He–Ne-лазера из-за переходов из основного электронного *X*-состояния в возбужденное *B*-состояние. При этом длине волны указанного лазера соответствуют следующие линии резонансного поглощения изотопов йода:

– 6–3 P(33) и 11–5 R(127) для йода-127;

– 6–3 P(33), 8–4 P(54), 8–4 R(60) и 12–6 P(69) для йода-129 (в обозначениях линий указаны значения колебательного квантового числа для возбужденного и основного электронных состояний йода и значение вращательного квантового числа для основного состояния соответственно).

Для полного описания процессов колебательно-вращательного переноса энергии от возбужденного уровня необходимо решать систему уравнений релаксации для множества уровней, участвующих в энергетическом обмене. Но общий характер изменения населенностей уровней возбужденного состояния йода, а значит, и спектра флуоресценции может быть найден путем использования упрощенных моделей.

Поскольку вращательный перенос энергии приводит лишь к локальному «размыванию» спектральных линий флуоресценции (в пределах ширины колебательной полосы), то общее изменение распределения интенсивности в спектре флуоресценции может происходить лишь в результате колебательного переноса энергии. Как следует из рассмотрения спектров флуоресценции йода, возбуждаемой излучением гелий-неонового лазера [5], наиболее вероятными

являются одноквантовые колебательные переходы, поэтому для описания колебательного переноса энергии от возбужденных He–Ne-лазером уровней B -состояния можно применить модель каскадного переноса энергии, в которой учитывается последовательный перенос колебательной энергии от уровня к уровню (отстоящих друг от друга в среднем на величину разности энергий $\approx 115 \text{ см}^{-1}$ [9]). Для упрощения расчетов будем рассматривать только переходы «сверху-вниз» по энергетической шкале, т.е. в направлении первоначального установления термодинамического равновесия. Такое упрощение применимо лишь в том случае, если в результате каскадных переходов между уровнями не окажется заметно населенным нулевой колебательный уровень энергии и, следовательно, существенную роль начнут играть переходы «снизу-вверх». Предполагая выполнение данного условия, запишем систему динамических уравнений населенностей уровней, участвующих в колебательном переносе энергии, в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{dN_0}{dt} &= \alpha I N_x - \left(\frac{1}{\tau_0} + (R_q^{(0)} + R_v^{(0)})B \right) N_0; \\ \frac{dN_1}{dt} &= R_v^{(0)} B N_0 - \left(\frac{1}{\tau_1} + (R_q^{(1)} + R_v^{(1)})B \right) N_1; \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{dN_n}{dt} &= R_v^{(n-1)} B N_{n-1} - \left(\frac{1}{\tau_n} + (R_q^{(n)} + R_v^{(n)})B \right) N_n, \end{aligned} \quad (1)$$

где N_0 – населенность уровня B -состояния йода, возбуждаемого лазером; $N_1 \dots N_n$ – населенности уровней B -состояния, последовательно участвующих в колебательном переносе энергии; N_x – населенность уровня основного X -состояния йода, ответственного за поглощение лазерного излучения; α – коэффициент резонансного поглощения йода, соответствующий определенной линии поглощения; I – интенсивность лазерного излучения; τ_n – естественное время жизни n -го уровня; $R_q^{(n)}$ и $R_v^{(n)}$ – константы скорости столкновительного тушения и скорости колебательного переноса энергии, соответствующие n -му уровню; B – концентрация буфера.

Для стационарных условий отношения населенностей соседних уровней имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{N_1}{N_0} &= \frac{R_v^{(0)} B}{\frac{1}{\tau_1} + (R_q^{(1)} + R_v^{(1)})B}; \\ \frac{N_2}{N_1} &= \frac{R_v^{(1)} B}{\frac{1}{\tau_2} + (R_q^{(2)} + R_v^{(2)})B}; \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{N_n}{N_{n-1}} &= \frac{R_v^{(n-1)} B}{\frac{1}{\tau_n} + (R_q^{(n)} + R_v^{(n)})B}. \end{aligned} \quad (2)$$

Без заметного ущерба для конечного результата можно считать константы τ_n , $R_v^{(n)}$, $R_q^{(n)}$ одинаковыми для всех уровней и при таком упрощении отношения равновесных населенностей i -го ($i \neq 0$) и нулевого уровней принимают вид:

$$\begin{aligned} \frac{N_1}{N_0} &= \frac{R_v B}{\frac{1}{\tau} + (R_q + R_v)B}; \\ \frac{N_2}{N_0} &= \frac{N_2}{N_1} \frac{N_1}{N_0} = \left(\frac{R_v B}{\frac{1}{\tau} + (R_q + R_v)B} \right)^2; \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{N_n}{N_0} &= \frac{N_n}{N_{n-1}} \frac{N_{n-1}}{N_{n-2}} \dots \frac{N_1}{N_0} = \left(\frac{R_v B}{\frac{1}{\tau} + (R_q + R_v)B} \right)^n. \end{aligned} \quad (3)$$

Как следует из полученных выражений, относительные (к нулевому уровню) населенности уровней, участвующих в колебательном переносе энергии, возрастают с ростом концентрации буфера и при $B(R_q + R_v) \gg \frac{1}{\tau}$ асимптотически приближаются к предельным значениям:

$$\begin{aligned} \frac{N_1}{N_0} &= \frac{1}{1 + R_q/R_v}, \\ \frac{N_2}{N_0} &= \left(\frac{1}{1 + R_q/R_v} \right)^2, \\ &\dots \\ \frac{N_n}{N_0} &= \left(\frac{1}{1 + R_q/R_v} \right)^n. \end{aligned} \quad (4)$$

Как видно, в рассматриваемом приближении максимально возможные относительные населенности последующих за первоначально возбужденным уровнем энергетических уровней B -состояния йода определяются отношением констант скорости столкновительного тушения флуоресценции и колебательного переноса энергии R_q/R_v . Заметим, что теоретическое вычисление этих констант достаточно затруднительно, что связано с характером рассматриваемой молекулярной системы. В связи с тем, что тушение флуоресценции и колебательный перенос энергии являются результатом неупругого столкновения возбужденной молекулы йода с молекулой буфера, то рассмотрение этих процессов сводится к задаче движения частицы с приведенной массой йод-буфер в потенциальном поле электромагнитного взаимодействия молекул йода и буфера. Одной из наиболее сложных проблем при этом становится определение вида потенциала взаимодействия. Поскольку сталкивающиеся частицы электрически нейтральны, то взаимодействие имеет характер диполь-диполь и при больших (по сравнению с размерами частиц) расстояниях потенциал убывает как r^{-6} [10]. Причем в случае отсутствия собственных дипольных моментов у сталкивающихся частиц определяющее значение во взаимодействии имеют наведенные в поле партнера дипольные моменты. Однако если в процессе взаимодействия частицы приближаются друг к другу на расстояния, сравнимые с их собственными размерами, то зависимость потенциала взаимодействия от r изменяется и расчет сечений взаимодействия становится трудной задачей. При этом удается определить лишь порядок величины искомого сечения и установить некоторые зависимости от параметров, определяющих дипольный момент буфера, – поляризуемости и собственного дипольного момента [3, 11, 12]. В связи с этим значения сечений тушения и колебательного переноса энергии представляется целесообразным определять экспериментально.

В настоящей работе проводились экспериментальные исследования флуоресценции йода-127 и смеси изотопов $^{129}\text{I}_2$: $^{127}\text{I}_2$ в соотношении 0,74:0,24:0,02, полученной из отработанного ядерного топлива. Исследовались спектры флуоресценции данных изотопов при различных давлениях атмосферного воздуха. Флуоресценция возбуждалась излучением гелий-неонового лазера в стеклянных отпаянных ячейках длиной 10 см, содержащих либо изотопно чистый йод-127, либо смесь изотопов. Концентрация насыщенных паров йода определялась температурой отрезка, контролировалась диодным механотроном и при температуре 24 °С составляла $1 \cdot 10^{16}$ мол/см³. Для создания необходимого давления буферного газа ячейка соединялась с вакуумным постом. Давление смеси газов контролировалось вакуумметром. Излучение флуоресценции фокусировалось на входную щель монохроматора МДР-23 с разрешением 1 нм и рабочей областью 350–1000 нм. С целью увеличения интенсивности флуоресценции использовалась многопроходная система, образованная зеркалами, расположенными до и после ячейки. Мощность лазерного излучения, составляющая ≈ 15 мВт, контролировалась с помощью фотодиода. Регистрация и обработка спектров флуоресценции проводились с помощью автоматизированной системы обработки информации на базе персонального компьютера IBM PC.

На рис. 1 приведен спектр флуоресценции исследуемой смеси изотопов йода в области 580–630 нм (антистоксовы компоненты), полученный в отсутствие буфера. Можно наблюдать спектральные линии, соответствующие столкновительному переносу энергии на соседний колебательный уровень (на рис. 1 обозначены 11–2, 11–3, 11–4, 11–5; 5–0, 5–1, 5–2; 7–0, 7–1, 7–2, 7–3).

Интенсивность этих линий мала и не превышает 0,1% по отношению к интенсивностям спектральных линий, соответствующих переходам с первоначально возбужденных уровней йода. Что касается более удаленных от первоначально возбужденных уровней, то соответствующих спектральных линий не наблюдалось.

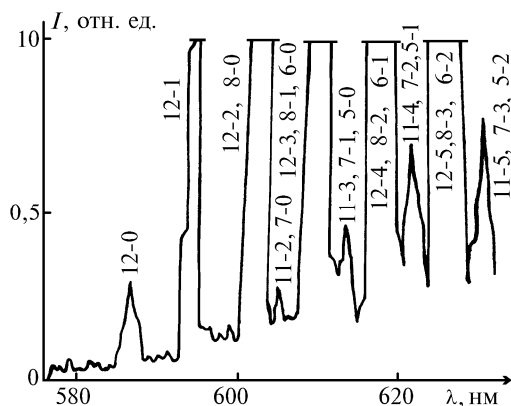


Рис. 1. Спектр флуоресценции смеси изотопов йода в области 580–630 нм ($n_1 = 1 \cdot 10^{16}$ мол/см³)

Для анализа вклада спектральных линий, обусловленных столкновительным переносом энергии, в общее распределение интенсивности флуоресценции при наличии буфера в спектре йода-127 были выбраны спектральные линии 6–7 и 11–9 (соответствующие первоначально возбужденным 6-му и 11-му уровням). Выбор именно этих спектральных линий обусловлен тем, что, во-первых, линия резонансного поглощения 6–3 P(33) дает основной вклад в интенсивность флуоресценции йода-127 (вклад линии 11–5 R(127) не превышает 10% [13]) и, во-вторых, коэффициент Франка–Кондона для спектральной линии 11–9 практически равен нулю [14]. Данные спектральные линии, наблюдаемые в диапазоне 660–680 нм (стоксовы компоненты), полученные при разных давлениях атмосферного воздуха, приведены на рис. 2. Концентрация йода n_1 в процессе эксперимента оставалась постоянной и приблизительно равнялась 10^{16} мол/см³, что позволяло связывать перераспределение интенсивностей спектральных линий флуоресценции йода только со столкновениями йод–воздух.

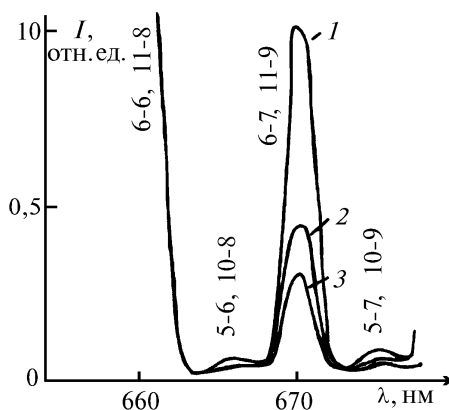


Рис. 2. Спектр флуоресценции йода-127 в области 660–680 нм при различных давлениях атмосферного воздуха: 2,2 Торр (1), 7,4 Торр (2), 12,3 Торр (3) ($n_1 = 1 \cdot 10^{16}$ мол/см³)

Видно, что при увеличении давления воздуха в спектре флуоресценции появляются дополнительные линии, обусловленные переходом на соседний 5-й колебательный уровень, причем интенсивность флуоресценции спектральных линий, соответствующих переходу с первоначально возбужденного уровня, существенно превышает интенсивность дополнительных линий, и при увеличении давления воздуха интенсивность первых уменьшается, а последних увеличивается.

На рис. 3 приведена зависимость отношения интенсивностей флуоресценции спектральных линий I_{5-7}/I_{6-7} от давления атмосферного воздуха. Видно, что при давлениях воздуха

≤ 15 Торр зависимость близка к линейной. При больших давлениях ее рост замедляется, и, в частности, при давлении воздуха 150 Торр интенсивность линии, обусловленной столкновительным переносом энергии, составляет приблизительно 15% по отношению к интенсивности линии, связанной с переходом с первоначально возбужденного уровня.

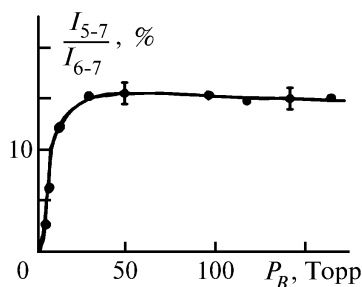


Рис. 3. Зависимости отношения интенсивностей флуоресценции I_{5-7}/I_{6-7} йода-127 от давления воздуха ($n_1 = 1 \cdot 10^{16}$ мол/см³)

Из полученных результатов можно определить значение R_q/R_v , если использовать следующее соотношение между интенсивностью флуоресценции и населенностью возбужденного уровня:

$$I = (N/\tau)\eta q, \quad (5)$$

где $\eta = 1/(1 + K_s n_1 + K_B B)$ – квантовый выход флуоресценции (K_s и K_B – коэффициенты самогашения и тушения флуоресценции [6]); q – коэффициент Франка–Кондона для соответствующего колебательного перехода [14].

Значение R_q/R_v составило $5,3 \pm 0,2$. Из этого, в частности, в соответствии с (4) следует, что населенности колебательных уровней N_i ($i > 1$) оказываются более, чем на два порядка меньше населенности первоначально возбужденного уровня. Так, максимальное значение отношения N_2/N_0 не превышает 2%, что подтверждается и наблюдаемым спектром флуоресценции йода. При этом, поскольку излучение He–Ne-лазера возбуждает колебательные уровни B -состояния йода-127 и йода-129 не ниже шестого, заселение нулевого колебательного уровня B -состояния вследствие колебательного переноса энергии пренебрежимо мало, и, следовательно, допущения, сделанные ранее в рассматриваемой модели, оправданы.

Следует заметить, что полученные результаты относятся к линии поглощения йода-127 6–3 Р(33). Что касается других линий поглощения йода-127 и йода-129, то на основе имеющихся данных о временах жизни, энергиях колебательных уровней этих изотопов йода, сечениях самогашения и тушения и коэффициентах Франка–Кондона можно сделать вывод о том, что перераспределение населенностей возбужденных уровней и интенсивностей в спектре флуоресценции для этих линий будет иметь примерно одинаковый характер.

Таким образом, проведенные исследования показали, что процесс столкновительного переноса энергии от возбужденных колебательных уровней B -состояния изотопов йода-127 и йода-129 приводит к изменению спектра флуоресценции йода, проявляющемуся как в появлении дополнительных спектральных линий, обусловленных излучательной релаксацией уровней, заселяемых в результате данного процесса, так и в изменении интенсивностей линий, вызванных флуоресценцией первоначально возбужденных уровней йода. При этом распределение молекул йода по колебательным уровням B -состояния не описывается бальцовским распределением. Так, населенность ближайшего нижележащего уровня по отношению к первоначально возбужденному может достигать 15–20% при атмосферном давлении воздуха, а населенности более удаленных уровней существенно (на два порядка и более) меньше. Полученные результаты позволяют учесть влияние столкновительного переноса энергии на интенсивность флуоресценции йода, что особенно важно при детектировании изотопов йода в атмосфере.

Работа выполнена при поддержке Государственного комитета Российской Федерации по высшему образованию и Томского государственного университета. Грант N 7-39 по фундаментальным проблемам охраны окружающей среды и экологии человека.

1. Broyer M., Vigue J., Lehmann J. G. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. N 12. P. 5428–5431.
2. Capelle G. A., Broida H. P. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. N 10. P. 4212–4222.
3. Kurzel R. B., Steinfeld J. I. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. N 8. P. 3293–3304.

4. Kurzel R. B., Degencolb E. O., Steinfeld J. I. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. N 4. P. 1784–1785.
5. Kireev S. V., Protsenko E. D., Shnyrev S. L. // Laser Physics. 1994. V. 4. N 1. P. 199–202.
6. Заспа Ю. П., Киреев С. В., Проценко Е. Д. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. N 11. С. 89–93.
7. Киреев С. В., Шнырев С. Л., Заспа Ю. П. // Оптика и спектроскопия. 1995. Т. 78. N 4. С. 612–614.
8. Kurzel R. B., Steinfeld J. I. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. N 10. P. 4822–4832.
9. Luc P. // J. Mol. Spectr. 1980. V. 80. N 6. P. 41–55.
10. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М., 1974. 592 с.
11. Brown R. L., Klemperer W. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. P. 3072.
12. Selwyn J. E., Steinfeld J. I. // Chem. Phys. Lett. 1969. V. 4. N 4. P. 217–220.
13. Киреев С. В., Шнырев С. Л. // Оптика и спектроскопия. 1994. Т. 77. N 4. С. 589–592.
14. Doriel E. // Opt. Comm. V. 28. N 2. P. 186–188.

Московский инженерно-физический институт
(технический университет)

Поступила в редакцию
17 июня 1996 г.

S. V. Kireev, S. L. Shnyrev. Influence of Collisional Transfer of Energy from Levels of I₂ Excited with He–Ne (633 nm) Laser on its Fluorescence in the Atmosphere.

The influence of the energy collisional transfer from excited vibrational levels of B-state of I₂-127 and I₂-129 isotopes on I₂ fluorescence is treated in the paper. He–Ne-laser was used as a source of the fluorescence excitation. The calculations and the measurements have shown the process to lead to a change of population of excited vibrational levels and, consequently, to a change of I₂ fluorescence spectrum. Therewith, the ratio between the population of the level the nearest to the one excited originally can reach 15–20 % under atmospheric pressure. The population of farther levels is significantly (two orders of magnitude) lesser. The results obtained allow the accounting for the influence of the energy collisional transfer on I₂ fluorescence intensity, what is of particular importance in detection of I₂ isotopes in the atmosphere.