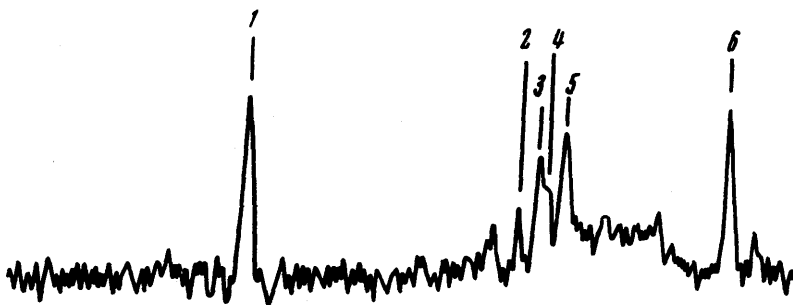


ВОЗНИКНОВЕНИЕ ИНВЕРСИИ НА ПЕРЕХОДЕ ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СЕРЫ ПРИ ФОТОДИССОЦИАЦИИ COS

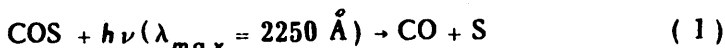
*В.С.Зуев, С.Б.Корнер, Л.Д.Михеев, М.В.Синицын,
И.И.Собельман, Г.Н.Старцев*

Ниже сообщается о наблюдении лазерной генерации на длинах волн $1,0920 \pm 0,001 \text{ мк}$; $1,0975 \pm 0,001 \text{ мк}$; $1,100 \pm 0,001 \text{ мк}$ и $1,1055 \pm 0,001 \text{ мк}$ при фотодиссоциации COS (см. рисунок). Мы отождествляем это излучение с электронными переходами ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ молекулы S_2 , принадлежащими серии $\nu + 1 \rightarrow \nu$.

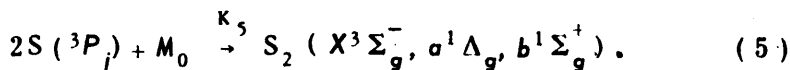
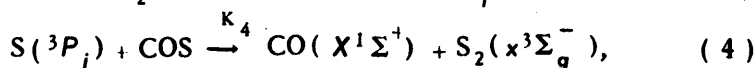
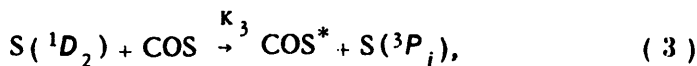
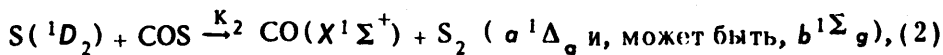


Микрофотограмма спектра излучения лазера на COS, полученного на спектрографе ИСП-51 с помощью ЭОП: 1 - реперная линия $\lambda = 1,014$ (лазер ЛГ-126), 2 + 5 спектр лазера на COS (2 - $1,0920 \text{ мк}$; 3 - $1,0975 \text{ мк}$; 4 - $1,100 \text{ мк}$; 5 - $1,1055 \text{ мк}$), 6 - реперная линия $\lambda = 1,1523$ (ртутная лампа ПРК-4)

Из работ Ганнинга и Страуса с сотрудниками [1] следует, что поглощение света молекулой COS в полосе с максимумом 2250 Å приводит к фотодиссоциации по следующей реакции:



причем по крайней мере в 74% случаев при диссоциации образуются атомы серы в возбужденном состоянии 1D_2 . Фотодиссоциация (1) сопровождается следующей цепью реакций:



Для констант скоростей реакций указываются следующие значения:

$$K_3 / K_2 = 0,26, \quad (2a)$$

$$K_2 > 6,6 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}, \quad (2б)$$

$$K_4 = 1,3 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}. \quad (2в)$$

Из приведенных реакций видно, что (2) и (5) могут приводить к возникновению S_2 в метастабильном электронном состоянии $^1\Sigma_g^+$, которое ранее методами кинетической спектроскопии наблюдать не удалось [3].

Указанное состояние лежит выше основного $^3\Sigma_g^-$ на расстоянии $\sim 8,5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ [3], что соответствует длине волны $\sim 1,18 \text{ мк}$. Переходы с уменьшением колебательного числа на единицу при этом попадают в район $1,1 \text{ мк}$, так как колебательный квант в нижнем состоянии равен 725 см^{-1} [1]. Принимая во внимание, что в верхнем состоянии колебательный квант должен быть несколько меньше, становится понятным появление в спектре излучения нескольких линий, принадлежащих серии $v + 1 \rightarrow v$.

В заключение следует отметить, что несмотря на то, что при фотодиссоциации COS (1) возникают преимущественно атомы серы в возбужденном состоянии 1D_2 , инверсия на наиболее вероятном переходе $^1D_2 - ^3P_2$ ($\lambda = 1,08 \text{ мк}$) атома серы не возникает. Это видно из приведенных выше констант скоростей реакций. Состояние $\text{S} (^1D_2)$ уничтожается со скоростью, большей, чем уничтожается состояние $\text{S} (^3P_2)$, а скорости их заселения различаются незначительно.

Поступила в редакцию
6 июля 1972 г.

Литература

- [1] K.S.Sidhu, I.G.Csizmadia, O.P.Strausz, H.E.Gunning. J. Am. Chem. Soc., **88**, 2412, 1966.
 - [2] H.E.Gunning, O.P.Strausz. Adv. Photochem., **4**, 143, 1966; O.P. Strausz. " Chapter II: The chemistry of Atomic Sulfur" , Dep. Chem. Univ. Alberta, Edmonton, Canada, Препринт.
 - [3] O.P.Strausz, R.J.Donovan. Mde Sorgo. Ber. Bunsenges, **72**, 253, 1968.
 - [4] Г.Ферцберг. Спектры и строение двухатомных молекул. М., 1949.
-