

¹ Институт химической кинетики и горения СО РАН
ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090, Россия

² Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: rakhymzhan@kinetics.nsc.ru

**ИЗУЧЕНИЕ ДЕЗАКТИВАЦИИ
ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ ХЛОРА $\text{Cl}^*(^2P_{1/2})$
МОЛЕКУЛАМИ ХЛОРИСТОГО ТИОНИЛА, ХЛОРОФОРМА, ЭТИЛЕНА
И ДИОКСИДА АЗОТА МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ***

Времяразрешенный метод лазерного магнитного резонанса (ЛМР) был использован для регистрации спин-орбитально возбужденных атомов хлора $\text{Cl}^*(\equiv \text{Cl}(^2P_{1/2}))$ при комнатной температуре. Впервые измерены константы скорости дезактивации атомов Cl^* ($\times 10^{-11}$ см³/с, $\pm 2\sigma$) на молекулах SOCl_2 ($0,62 \pm 0,2$), CCl_3H ($1,8 \pm 0,4$), C_2H_4 (18 ± 5) и NO_2 ($1,5 \pm 0,4$). Измерена неизвестная в литературе константа скорости термонеutralной реакции хлора в основном состоянии с молекулами хлористого тионила. Вычислен выход возбужденных атомов Cl^* ($\Gamma = 0,52 \pm 0,03$) при фотодиссоциации молекул хлористого тионила на длине 248 нм.

Ключевые слова: дезактивация, спин-орбитально возбужденный атом хлора, фотодиссоциация, лазерный магнитный резонанс (ЛМР)

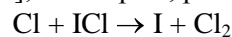
Введение

Основная электронная конфигурация атома хлора ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) дает единственный терм 2P , который расщепляется за счет спин-орбитального взаимодействия на две J -компоненты: $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$, основным состоянием является $^2P_{3/2}$, величина расщепления составляет 882 см⁻¹. Оптический переход $^2P_{1/2} - ^2P_{3/2}$ является магнитно-дипольным, а радиационное время жизни возбужденного состояния $\text{Cl}^*(\equiv \text{Cl}^*(^2P_{1/2}))$ равно примерно 80 с (см. обзор [1], где описаны все известные химические свойства спин-орбитально возбужденных атомов галогенов).

Хотя изучение столкновительной дезактивации атомов Cl^* имеет долгую историю, до сих пор почти ничего неизвестно, например, об относительной реакционной способности атомов Cl^* по сравнению с невозбужденными атомами Cl ($\equiv \text{Cl}^*(^2P_{3/2})$). Это связано с тем, что в подавляющем большинстве случаев измерялась суммарная (реакционная + нереакционная) скорость дезактивации атомов Cl^* . Кроме того, обычно в

литературе исследовались процессы, в которых преобладала нереакционная, т. е. чисто физическая дезактивация атомов Cl^* . Это обстоятельство стимулировало авторов начать исследование таких дезактивационных процессов, в которых можно ожидать большую вероятность химической реакции атомов Cl^* . Данная работа является первой в этом направлении.

Заметим, что в предыдущих работах, в которых методом лазерного магнитного резонанса (ЛМР) изучалась дезактивация атомов Cl^* , в качестве источника этих атомов использовался фотолиз молекул ICl . Этот источник имеет несколько недостатков: во-первых, сечение поглощения молекулы ICl при $\lambda = 248$ нм невелико, оно равняется $5 \cdot 10^{-19}$ см² [2]; во-вторых, реакция



достаточно быстра ($8 \cdot 10^{-12}$ см³/с) [3], и поэтому концентрация ICl должна быть достаточно маленькой; в-третьих, ICl – это плохотечная жидкость ($P = 20$ Торр при $T = 20$ °С), концентрацию которой в потоке буферного газа трудно контролировать. И, наконец, самый скрытый, но очень важ-

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-03-00873а).

ный недостаток: при фотодиссоциации Cl практически на всех длинах волн от 550 до 248 нм образуется значительное количество возбужденных атомов Cl^* ($\equiv \text{Cl}^*(^2P_{1/2})$) [4], которые реагируют с Cl с образованием атомов Cl^* [5] ($2,3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$) [6; 7], что делает анализ сигнала ЛМР атомов хлора довольно сложным.

В данной работе предложен другой источник атомов Cl^* – фотодиссоциация молекул SOCl_2 . Сечение поглощения SOCl_2 на длине волны $\lambda = 248 \text{ нм}$ на порядок выше, оно равно $7 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$; кроме того, как показано в данной работе, выход возбужденных атомов Cl^* на этой длине волны оказался неожиданно большим, а вероятность дезактивации атомов Cl^* молекулами SOCl_2 – незначительной, и поэтому использование этой молекулы в качестве источника атомов Cl^* стало удачной находкой этой работы.

Экспериментальная часть

В данной работе была использована установка времязрешенного спектрометра ЛМР. Она была подробно описана раньше [8; 9].

Тефлоновый реактор с исследуемым газом расположен внутри резонатора CO_2 -лазера между полюсами электромагнита. Длина зоны регистрации, в которой присутствовали лазерное излучение, переменное (150 кГц, амплитуда до 80 Гс) и постоянное магнитные поля, ограничивалась длиной катушек для создания переменного магнитного поля и составляла 12 см. Регистрация атомов хлора производилась по поглощению на переходе тонкой структуры на 11Р(36) линии $^{13}\text{CO}_2$ -лазера ($882,287 \text{ см}^{-1}$) [10] в поляризации $\text{E} \perp \text{H}$, при которой электрический вектор CO_2 -излучения перпендикулярен магнитному полю. Использовалась интенсивная линия спектра ЛМР хлора вблизи 3,5 кГц. Неполяризованное излучение эксимерного лазера ELI-94 (248 нм, 15 мДж/имп., 7,5 Гц), работающего на смеси $\text{F}_2\text{-Kr-He}$, вводилось в реактор под малым углом к лучу CO_2 -лазера через кварцевое окно. ИК-излучение вводилось в реактор через окно из NaCl , расположенное под углом Брюстера.

Диаметр луча эксимерного лазера в зоне регистрации превышал диаметр луча CO_2 -лазера. Излучение CO_2 -лазера выводилось

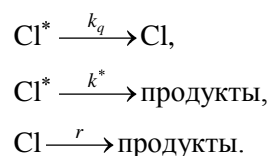
из резонатора при помощи дифракционной решетки (100 штрихов/мм) и поступало на фоторезистор Ge-Hg , охлаждаемый твердым азотом (53 К). Сигнал фоторезистора синхронно детектировался (постоянное время 3 мкс) на частоте модуляции магнитного поля и обрабатывался при помощи компьютера.

Исследуемые вещества напускались в кювету через регуляторы потоков (Advanced Energy, модель Aera), которые измеряли и выставляли необходимые для эксперимента потоки газов. В работе использовались потоки газов SOCl_2 , C_2H_4 , CCl_3H и NO_2 , разбавленные большим количеством аргона, типичное давление в реакторе – примерно 15 Торр.

Выбор аргона в качестве буферного газа был сделан в силу того, что физическое тушение возбужденного атома Cl^* на аргоне существенно медленнее, чем, например, на гелии [1]. Кроме того, в аргоне была значительная ($\approx 1\%$) примесь кислорода, известного своей способностью ускорять релаксацию между сверхтонкими подуровнями атомов хлора [8].

Описание методики эксперимента

Методика измерения подробно описана раньше [8; 9]. Кинетическая схема, описывающая дезактивацию атомов Cl^* после их образования в процессе фотодиссоциации, имеет вид



Здесь k_q , r и k^* – это константы скорости псевдопервого порядка, они выражаются через бимолекулярные константы следующим образом:

$$\begin{aligned} k_q &= \sum_i k_{qM_i} M_i, \\ k^* &= \sum_i k_{M_i}^* M_i + k_D, \\ r &= \sum_i r_{M_i} M_i + k_D. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь k_{qM_i} – константа скорости неактивного тушения атомов Cl^* молекулами M_i ,

$k_{M_i}^*$ и r_{M_i} – константы скорости реакций соответственно атомов Cl^* и Cl с молекулами M_i , константы k_D^* и k_D упрощенно описывают диффузию атомов хлора из луча лазера. В эксперименте регистрируется сигнал ЛМР атомов хлора $S(t)$, пропорциональный величине поглощения α_{LMR_i} между индивидуальными Зеемановскими подуровнями:

$$\alpha_{LMR} = \sigma l_{ds} \text{Cl} f - [\text{Cl}^*] f^*,$$

$$S(t) = \Theta \text{Cl} - 2[\text{Cl}^*],$$

здесь σ – сечение оптического перехода между рассматриваемыми подуровнями, l_{ds} – длина зоны регистрации (12 см); $f = 1/16$, $f^* = 1/8$ – доля атомов, находящихся на этих подуровнях для состояний $^2P_{3/2}$ и $^2P_{1/2}$ соответственно. Второе выражение следует из первого, в нем Θ – коэффициент пересчета концентрации атомов в сигнал ЛМР.

После решения системы из двух кинетических уравнений, описывающих дезактивацию и реакции атомов Cl^* и Cl , получившихся в результате фотолиза, для $S(t)$ получается следующее выражение:

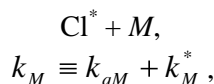
$$S(t) = \Theta [\text{Cl}^*]_0 \times \times C_r \exp -rt + C_x \exp -\alpha t, \quad (2)$$

где $\alpha \equiv k_q + k^*$, амплитуды C_r и C_x равны

$$C_r = 1/\Gamma - 1 - k_q / r - \alpha, \quad (3)$$

$$C_x = k_q / r - \alpha - 2. \quad (4)$$

Здесь $\Gamma = [\text{Cl}^*]_0 / ([\text{Cl}^*]_0 + [\text{Cl}]_0)$, где $[\text{Cl}^*]_0$ и $[\text{Cl}]_0$ – концентрации атомов хлора сразу же после фотодиссоциативного импульса ($t = 0$), величина Γ имеет смысл выхода атомов Cl^* . Методика измерения константы скорости дезактивации



состоит в следующем: регистрируются кинетики атомов хлора при различных $[M]$, но постоянных $[\text{SOCl}_2]$ и $[\text{Ar}]$; эти кинетики подгоняются выражением (2), в результате чего находятся r и α ; наклон зависимости r от $[M]$ дает константу скорости реакции

$\text{Cl} + M$; наклон зависимости α от $[M]$ равен k_M .

Результаты и обсуждение

Изучение дезактивации в процессах $\text{Cl}^*(^2P_{1/2}) + M$ ($M = \text{SOCl}_2, \text{CCl}_3\text{H}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{NO}_2$)

Для изучения дезактивации возбужденных атомов хлора Cl^* на молекулах $\text{SOCl}_2, \text{CCl}_3\text{H}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{NO}_2$ проводились следующие эксперименты. Через кювету при помощи регуляторов потока пропускались газы M и Ar . Под действием УФ излучения (248 нм) происходила фотодиссоциация молекул SOCl_2 , вследствие чего рождались атомы Cl и Cl^* , сигнал ЛМР которых (2) и регистрировался. В экспериментах по изучению дезактивации на молекулах SOCl_2 использовались только потоки SOCl_2 и Ar , в каждой последующей серии эксперимента дополнительно напускалось вещество, одно из $\text{CCl}_3\text{H}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{NO}_2$, на котором дезактивировали атомы хлора Cl^* , а поток SOCl_2 , являющийся источником атомов хлора Cl и Cl^* , держался постоянным при таком значении, чтобы обеспечить оптимальность между временем нарастания кинетики и ее амплитудой. Записывались кинетики сигнала ЛМР атомов хлора (2) при различных концентрациях тех молекул M , на которых измерялась константа скорости дезактивации, и постоянном потоке буферного газа Ar . Типичные концентрации $[M]$ и $[\text{Ar}]$ составляли $\sim 1 \div 12 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ соответственно.

Используя вышеописанную методику, кинетические кривые (рис. 1) разлагались на сумму двух экспонент, из которых извлекались обратные времена появления сигнала ЛМР атома хлора при заданной концентрации молекул M , дезактивирующих атомы Cl^* . Из линейной зависимости этих обратных времен от концентраций M по наклону прямой вычислялась константа дезактивации k_M . На рис. 2 проиллюстрирована типичная подобная зависимость для случая $M = \text{SOCl}_2$. Константа скорости k_{SOCl_2} измерялась при разных значениях энергии лазерного импульса (6 и 15 мДж/имп) и не зависела от энергии эксимерного лазера. Из этого следует, что процесс $\text{Cl}^* + \text{SOCl}$ не вносит существенного вклада в эту константу. В таблице (см. ниже) приведены значе-

ния констант деактивации возбужденного атома хлора на молекулах M , полученные в этой работе. Все эти константы являются новыми и в литературе неизвестными.

При $[\text{SOCl}_2] = 0$ прямая на рис. 2 не проходит через начало координат, это говорит о вкладах диффузии, релаксации на аргоне и кислороде. Что касается диффузии, то при наших относительно больших давлениях вклад невелик, и его можно учесть слагаемым $k_D = 2D/r_0^2$ в выражении (1). Здесь r_0 – радиус луча на уровне e^{-1} по мощности, $r_0 = 2$ мм, $k_D^{\text{Cl-Arg}} = (0,26 \pm 0,05)$ см²/с при 1 атм, 295 К [11; 12], при $P_{\text{Arg}} = 15$ Торр рассчитываем $k_D = 0,7$ мс⁻¹.

Была экспериментально изучена зависимость константы скорости деактивации Cl^* молекулами NO_2 от давления. Константа деактивации измерялась при двух значениях давления аргона – 8 и 15 Торр. Оказалось, что константа деактивации k_{NO_2} не зависит от давления аргона, и, значит, процесс деактивации атомов $\text{Cl}^*(^2P_{1/2})$ молекулами NO_2 бимолекулярный, в отличие от реакции $\text{Cl}(^2P_{3/2}) + \text{NO}_2 \rightarrow \text{ClNO}_2$, которая является тримолекулярным процессом, т. е. ее скорость зависит от полного давления.

Трудно судить о причине этого различия. Может быть, энергии спин-орбитального возбуждения атома хлора достаточно для быстрого распада столкновительного комплекса ClNO_2 , а может быть, деактивация атомов $\text{Cl}^*(^2P_{1/2})$ происходит вследствие дальнедействующего диполь-квадрупольного взаимодействия путем электронно-колебательного обмена энергией; тем более, что в молекуле NO_2 имеется колебание (757 см⁻¹), энергия которого близка к энергии спин-орбитального расщепления в атомах хлора.

Выход атомов $\text{Cl}^*(^2P_{1/2})$ при фотолизе SOCl_2

В этих же экспериментах был определен квантовый выход возбужденных атомов Cl^* . Используя выражения (2), (3), (4), получаем зависимость между отношением предэкспонент сигнала ЛМР и выходом Γ атомов Cl^* :

$$-\frac{C_{\text{ae}}}{C_r} = e^{-[\text{ae}-r]\Delta t} \left[\frac{3-D}{1/\Gamma - D} \right], \quad (5)$$

где $D \equiv 1 + k_q / (r - \text{ae}) = (k^* - r) / (\text{ae} - r)$; Δt – это время между началом процесса ($t = 0$) и начальной точкой в компьютерной под-

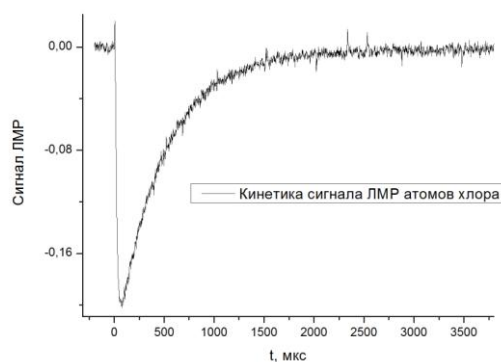


Рис. 1. Кинетическая кривая сигнала ЛМР атома хлора

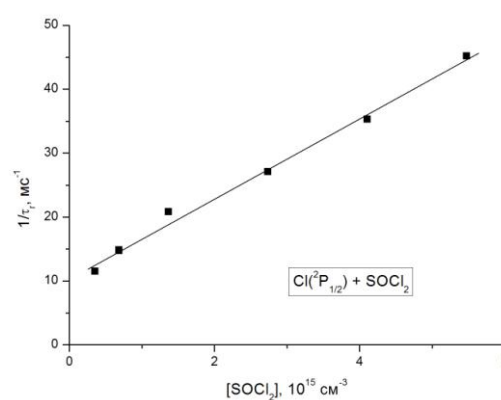


Рис. 2. Зависимость обратного времени подъема сигнала ЛМР атомов хлора от концентрации SOCl_2 , в рамке – константа деактивации атомов $\text{Cl}^*(^2P_{1/2})$ на молекулах SOCl_2

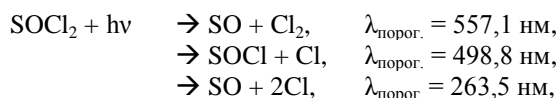
Константы скорости деактивации атомов Cl^* молекулами M ($T = 300$ К)

M	$k_M = a(b) \equiv a \cdot 10^b, \text{см}^3/\text{с}$
SOCl_2	$(0,62 \pm 0,2)(-11)$
C_2H_4	$(18 \pm 5)(-11)$
CCl_3H	$(1,8 \pm 0,4)(-11)$
NO_2	$(1,5 \pm 0,4)(-11)$

гонке. Для системы $\text{Cl}^*, \text{Cl} + \text{SOCl}_2$ выполняется соотношение $k_q \gg k^*$, поэтому $D \approx 0$. Эта формула позволяет найти величину Γ из отношения предэкспонент при малых концентрациях релаксатора. Заметим, что при очень больших концентрациях релаксатора эта формула неприменима, отношение C_{ae} / C_r стремится к единице, что связано с временным разрешением ЛМР-спектромет-

ра, которое составляет 4 мкс. Применяя выражение (5), находим квантовый выход возбужденных атомов Cl^* при фотолизе SOCl_2 , который составляет $\Gamma = 0,52 \pm 0,03$.

В литературе есть несколько работ [13–17], в которых изучалась динамика фотодиссоциации SOCl_2 – в диапазоне длин волн 190–300 нм наблюдались три канала фотодиссоциации:



где $\lambda_{\text{порог.}}$ – пороговая длина волны, начиная с которой процесс энергетически возможен. Практически во всем этом диапазоне длин волн доминирующим является второй канал, хотя при $\lambda = 193$ нм роль последнего канала существенно увеличивается.

В работе [17] при помощи квантово-механических вычислений были рассчитаны энергии возбужденных состояний молекулы SOCl_2 и силы осцилляторов для оптических переходов в эти состояния, результаты расчета представлены в нижней части рис. 3.

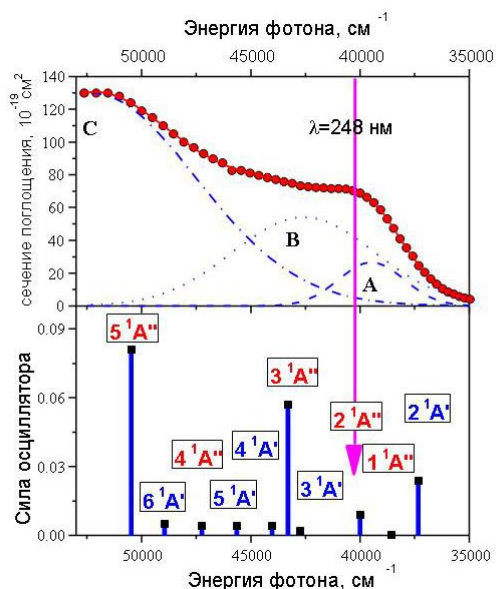


Рис. 3. Сечение поглощения (сверху) и рассчитанные силы осцилляторов для переходов в возбужденные состояния молекулы SOCl_2 с указанием симметрии (снизу)

Как видно из рисунка, три состояния $2^1A'$ (4,63 эВ), $3^1A''$ (5,37 эВ) и $5^1A''$ (6,26 эВ) имеют наибольшее значение силы осцилляторов, и, значит, эти три перехода в основном определяют спектр поглощения молекулы SOCl_2 . В верхней части рис. 3

приведен экспериментальный спектр поглощения молекулы SOCl_2 и представлено разложение этого спектра на три компонента. Это разложение выполнено методом наименьших квадратов, форма компонент предполагалась гауссовой. Как видно из рис. 3, положения максимумов этих компонент согласуются с квантово-химическими положениями переходов в три наиболее интенсивных перехода. Квантово-химические и спектроскопические положения максимумов согласуются с точностью около 0,2 эВ, ширины компонент равны 0,2–0,5 эВ, что соответствует распаду возбужденного отталкивательного состояния.

В работе [17] был измерен выход возбужденных атомов хлора Cl^* на длине волны 235 нм, который составляет $\Gamma = 0,35 \pm 0,06$, что соответствует равной населенности обоих спин-орбитальных состояний. Измеренный в данной работе выход атомов Cl^* на длине волны 248 нм оказался в полтора раза выше, что соответствует инверсии населенности состояний $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$.

Можно предположить, что больший по значению выход атомов хлора Cl^* на длине волны 248 нм по отношению к выходу на 235 нм объясняется тем, что фотодиссоциация при $\lambda = 235$ нм идет в основном через состояние $3^1A''$, а при $\lambda = 248$ нм большой вклад дает также состояние $2^1A'$, имеющее выход атомов хлора Cl^* , существенно превышающий 0,5.

Изучение реакции $\text{Cl}(^2P_{3/2}) + \text{SOCl}_2$

Измерение константы скорости r_{SOCl_2} реакции



осуществлялось по той же методике: разложением кинетик сигнала ЛМР на сумму экспонент (2) и построением линейной зависимости обратного времени спада кинетики от $[\text{SOCl}_2]$ (рис. 4). По наклону прямой была найдена константа скорости r_{SOCl_2} , равная $(3,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$. Упоминание об этой константе в литературе не найдено. Эта константа скорости достаточно мала, чтобы при изучении дезактивации атомов Cl^* работать с большими концентрациями SOCl_2 . Если предположить, что основным каналом реакции (6) является канал отрыва атома хлора $\text{Cl} + \text{SOCl}_2 \rightarrow \text{SOCl} + \text{Cl}_2 +$

+ 0,0067 эВ, то эта реакция будет термонейтральна.

Надо отметить, что константа скорости r_{SOCl_2} измерялась в двух аналогичных экспериментах, в которых энергия эксимерного лазера была разной (6 и 15 мДж/имп), а значение константы r_{SOCl_2} оставалось одним и тем же. Поэтому можно утверждать, что спад кинетики сигнала ЛМР атомов хлора при изменении концентрации молекул SOCl_2 определялся реакцией $\text{Cl} + \text{SOCl}_2$, а не процессом $\text{Cl} + \text{SOCl}$, так как концентрация радикалов SOCl зависит от энергии лазерного импульса, в силу того что радикалы SOCl образуются фотолизом молекул SOCl_2 .

Эта методика позволяет вычислить уже известные в литературе константы скорости реакций $\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_4$, CCl_3H и NO_2 , что является также проверкой ее корректности. Во всех трех случаях константы скорости неплохо ложатся в диапазон литературных значений:

$$r_{\text{CCl}_3\text{H}} = 0,4 \div 3,2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с} \text{ [18]},$$

$$r_{\text{NO}_2} = 0,8 \div 1,7 \cdot 10^{-30} \text{ см}^6/\text{с} \text{ [19]},$$

$$r_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1,4 \div 1,7 \cdot 10^{-29} \text{ см}^6/\text{с} \text{ [20]}.$$

Заключение

В данной работе был измерен выход атомов хлора в спин-орбитально возбужденном состоянии при фотодиссоциации молекул SOCl_2 на длине волны 248 нм. Этот выход больше, чем выход на длине волны $\lambda = 235$ нм. Мы предполагаем, что это объясняется тем, что дополнительный вклад в выход атомов Cl^* на длине 248 нм дает сильнопоглощающее состояние $2^1\text{A}'$ молекулы SOCl_2 , при распаде которого преобладают атомы Cl^* .

Впервые были измерены константы скорости деактивации возбужденного атома хлора Cl^* молекулами SOCl_2 , CCl_3H , C_2H_4 и NO_2 , а также была измерена неизвестная в литературе константа скорости термонейтральной реакции $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ с молекулами SOCl_2 . В случае с молекулой NO_2 были проведены эксперименты с разными давлениями и установлено, что, в отличие от известной в литературе тримолекулярной реакции $\text{Cl} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{ClNO}_2 + \text{M}$, процесс дез-

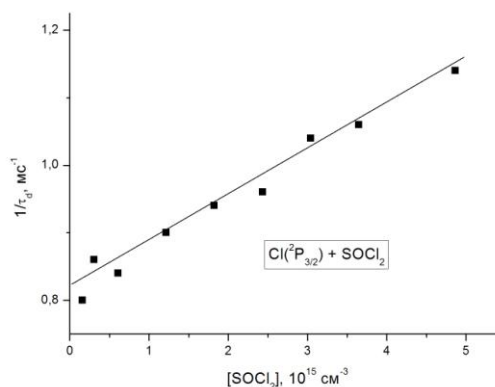


Рис. 4. Зависимость обратного времени спада кинетической кривой сигнала ЛМР атомов хлора от концентрации SOCl_2

активации атомов Cl^* молекулами NO_2 не зависит от давления и проходит бимолекулярно.

Список литературы

1. Chichinin A. I. Chemical Properties of Electronically Excited Halogen Atoms $\{\text{X}(^2\text{P}_{1/2})$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}\}$ // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. Vol. 35. P. 869–928.
2. Seery D. J., Britton D. Continuous Absorption Bands $\{\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{BrCl}, \text{ICl}$ and $\text{IBr}\}$ // J. Phys. Chem. 1964. Vol. 68. P. 2263–2268.
3. Clyne M. A. A., Cruse H. W. Atomic Resonance Fluorescence Spectrometry for the Rate Constants of Rapid Bimolecular Reactions. Part 2: $\{\text{Cl} + \text{BrCl}, \text{Cl} + \text{ICl}, \text{Br} + \text{IBr}, \text{Br} + \text{ICl}\}$ // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1972. Vol. 2 (68). P. 1377–1387.
4. Mashnin T. S., Chernychev A. V., Krasnoperov L. N. Laser Photolysis of $\{\text{ICl}, \text{A}\}$ Time-Resolved $\{\text{LMR}\}$ Measurement of $\{\text{Cl}(^2\text{P}_{1/2})\}$ Relative Yield // Chem. Phys. Lett. 1993. Vol. 207. P. 105–109.
5. Надхин А. И., Гордон Е. Б. Спин-орбитальное возбуждение в газофазных химических реакциях. Реакция $\{\text{I}(^2\text{P}_{1/2}) + \text{ICl} \rightarrow \text{ICl} + \text{Cl}(^2\text{P}_{1/2})\}$ // Хим. физика. 1994. Т. 13. С. 3–10.
6. Hofmann H., Leone S. R. Quenching and Reactions of Laser-Excited $\{\text{I}(5^2\text{P}_{1/2})\}$ Atoms with Halogen and Interhalogen Molecules // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 69. P. 641–646.
7. Lilienfeld H. V., Whitefield P. D., Bradburn G. R. $\text{I}(^2\text{P}_{1/2})$ Deactivation by ICl and Cl_2 // J. Phys. Chem. 1984. Vol. 88. P. 6158–6162.

8. Chichinin A. I., Chasovnikov S. A., Krasnoperov L. N. The Laser Photolysis of ICl at 530 nm: A Time-Resolved LMR Study // Chem. Phys. Lett. 1987. Vol. 138. P. 371–376.
9. Chichinin A. I. Collisions of O(¹D) with HCl, Cl₂, and COCl₂: Total Quenching, Channel Specific Rate Constants, and Yields of {Cl(²P_{1/2})} // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 106. P. 1057.
10. Dagenais M., Johns J. W. C., McKellar A. R. W. Precise Measurement of the Ground State {²P_{1/2}–²P_{3/2}} Splitting of Atomic Chlorine by CO₂ Laser Zeeman Spectroscopy // Can. J. Phys. 1976. Vol. 54. P. 1438.
11. Judsikis H. S., Wun M. J. // Chem. Phys. 1978. Vol. 68. P. 4123–4127.
12. Andre J. C., Jezequel J. Y., Clark R. H., Husain D. J. // Photochem. 1980. Vol. 14. P. 245–251.
13. Tonokura K., Matsumi Y., Kawasaki M., Kim H. L., Yabushita S., Fujimura S., Saito K. Photodissociation of ICl at 235–248 nm // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 99. P. 3461–3467.
14. Baum G., Effenhauser C. S., Felder P., Huber J. R. Photofragmentation of Thionyl Chloride: Competition Between Radical, Molecular, and Three-Body Dissociations // J. Phys. Chem. 1992. Vol. 96. P. 756.
15. Wang H., Chen X., Weiner B. R. Laser Photodissociation Dynamics of Thionyl Chloride: Concerted and Stepwise Cleavage of S–Cl Bonds // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 397. P. 12260.
16. Kawasaki M., Suto K., Sato Y., Matsumi Y., Bersohn R. Ion Imaging of the Photodissociation of Chlorine-Containing Molecules // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 19853.
17. Chichinin A., Einfeld T., Gericke K.-H., Grunenberg J., Maul C., Schafer L. Photodissociation Dynamics of SOCl₂ // Phys. Chem. 2005. Vol. 7. P. 301–309.
18. Bryukov M. G., Slagle I. R., Knyazev V. D. // J. Phys. Chem. A. 2002. Vol. 106. P. 10532–10542.
19. Ravishankara A. R., Smith G. J., Davis D. D. // Int. J. Chem. Kinet. 1988. Vol. 20.
20. Knyazev V. D., Kalinovski I. J., Slagle I. R. Kinetics of the CH₂CH₂Cl → C₂H₄ + Cl Reaction // J. Phys. Chem. A. 1999. Vol. 103. P. 3216–3221.

Материал поступил в редколлегию 19.06.2009

A. A. Rakhymzhan, P. V. Koshlyakov, P. S. Dementiev, O. S. Aseev, A. I. Chichinin

DEACTIVATION STUDY OF ELECTRONICALLY EXCITED Cl(²P_{1/2}) ATOMS BY SOCl₂, CCl₃H, C₂H₄, NO₂ MOLECULES WITH LASER MAGNETIC RESONANCE (LMR) TECHNIQUE

The method of time-resolved laser magnetic resonance (LMR) has been employed to detect spin-orbital excited chlorine Cl*(≡Cl(²P_{1/2})) atoms at room temperature. The rate constants for the deactivation of Cl* × 10⁻¹¹ cm³/molecule · s, ± 2σ by SOCl₂ (0.62 ± 0.2), CCl₃H (18 ± 5), C₂H₄ (1.5 ± 0.4) and NO₂ (1.5 ± 0.4) are reported. The unknown in literature rate constant for the thermo-neutral reaction of ground state Cl(²P_{3/2}) atoms with SOCl₂ were measured. The relative quantum yield of Cl* in photodissociation of SOCl₂ is determined to be 0.52 ± 0.03.

Keywords: deactivation, spin-orbital excited atom of chlorine, photodissociation, laser magnetic resonance (LMR).