

Br<sub>2</sub>

[M. 17946]

1983

99: 221326g A new ion-pair state of molecular bromine. Ishiwata, Takashi; Shinzawa, Tsutomu; Tokunaga, Atsuto; Tanaka, Ikuzo (Dep. Chem., Tokyo Inst. Technol., Tokyo, Japan 152). *Chem. Phys. Lett.* 1983, 101(4-5), 350-2 (Eng). A new ion-pair state of Br<sub>2</sub>, designated as  $F(0_u^+)$ , was identified. The excitation to this state was performed by a sequential 3-photon transition through the  $B^3\Pi_{0_u^+}$  state. The mol. parameters were  $T_e = 53900.5(8)$ ,  $\omega_e = 154.8(8)$ ,  $\omega_e x_e = 0.78(20)$ , and  $B_e = 0.03970(17)$  cm<sup>-1</sup> for the  $F(0_u^+)$  ion-pair state, which correlates to Br(<sup>1</sup>S) + Br<sup>+</sup>(<sup>3</sup>P<sub>0</sub>).

$F(0_u^+)$

M. N.

C. A. 1983, 99, N 26

Br<sub>2</sub>

ом. 17946

1983

3 Л458. Новое ионное состояние Br<sub>2</sub>. A new ion-pair state of Br<sub>2</sub>. Ishiwata Takashi, Shinzawa Tsutomu, Tokunaga Atsuto, Tanaka Ikuzo. «Chem. Phys. Lett.», 1983, 101, № 4—5, 350—352 (англ.)

Методом возбуждаемой лазером флуоресценции изучены спектроскопич. свойства высоковозбужденного состояния Br<sub>2</sub>F(0<sub>u</sub><sup>+</sup>). Молекулы Br<sub>2</sub> возбуждали последовательным поглощением 3 фотонов излучения импульсного перестраиваемого УФ-лазера. На основании полученных спектров флуоресценции и спектров возбуждения флуоресценции определены молекулярные постоянные состояния F(0<sub>u</sub><sup>+</sup>) (см<sup>-1</sup>): T<sub>e</sub>=53 900,5; ω<sub>e</sub>=154,8; ω<sub>e</sub>x<sub>e</sub>=0,78 и B<sub>e</sub>=0,0397. Отмечено, что молекулярные постоянные состояния F(0<sub>u</sub><sup>+</sup>), коррелирующего с образованием ионной пары Br<sup>-</sup>(<sup>1</sup>S) + Br<sup>+</sup>(<sup>3</sup>P<sub>0</sub>), близки к аналогичным параметрам других ионных состояний Br<sub>2</sub>. Е. Н. Т.

3 Л459. Скорость реакций радикалов C<sub>2</sub>O с H и H<sub>2</sub>. The rate of the reactions of C<sub>2</sub>O radicals with H and H<sub>2</sub>. Horie O., Bauer W., Meuser R., Schmidt V. H.,

ср. 1984, 18, 13

Becker K. H. «Chem. Phys. Lett.», 1983, 100, № 3, 251—254 (англ.)

Методом индуцированной лазером флуоресценции исследована кинетика реакций  $C_2O + H$  (I) и  $C_2O + H_2$  (II) при комнатной т-ре. Образование радикалов  $C_2O$  происходило в процессе лазерного (K<sub>г</sub>F-лазер) фотолиза  $C_3O_2$ , или в ходе реакции  $C_3O_2$ . По эксперим. данным рассчитаны константы скорости I и II (в  $см^3 с^{-1}$ ):  $(3,7 \pm \pm 1,0) \cdot 10^{-11}$  и  $(7 \pm 3) \cdot 10^{-13}$  соответственно. М. Т.



Br<sub>2</sub>

OM. 17946

1983

5 Б1127. Новое ионно-парное состояние Br<sub>2</sub>. A new ion-pair state of Br<sub>2</sub>. Ishiwata Takashi, Shinzawa Tsutomu, Tokunaga Atsuto, Tanaka Ikuzo. «Chem. Phys. Lett.», 1983, 101, № 4—5, 350—352 (англ.)

Идентифицировано новое ионно-парное состояние молекулы <sup>79</sup>Br<sub>2</sub>, обозначенное как F(O<sub>u</sub><sup>+</sup>), коррелирующее с Br<sup>-</sup>(<sup>1</sup>S) + Br<sup>+</sup>(<sup>3</sup>P<sub>0</sub>). Молекулы Br<sub>2</sub> получались в результате трехфотонного возбуждения по

схеме  $X^1\Sigma_g^+ \xrightarrow{h\nu} B^3\Pi(O_u^+)$  (полоса 16—0, линии R<sub>63</sub>, R<sub>67</sub>,

R<sub>41</sub>; 17—0, R<sub>63</sub>, R<sub>65</sub>; 19—1, P<sub>53</sub>, P<sub>23</sub>, P<sub>26</sub>)  $\xrightarrow{2h\nu}$  F(O<sub>u</sub><sup>+</sup>) (соотв. 0—16, Q<sub>62</sub>, Q<sub>68</sub>; 1—16, Q<sub>42</sub>; 2—17, Q<sub>62</sub>, S<sub>66</sub>; 2—19, Q<sub>52</sub>, 3—19, Q<sub>22</sub>; 3—10, Q<sub>27</sub>). Для возбуждения использовался перестраиваемый лазер на красителе.

Регистрировалась флуоресценция, связанная с переходом F→X. Значения мол. постоянных <sup>79</sup>Br<sub>2</sub> в состоянии F(O<sub>u</sub><sup>+</sup>) (в см<sup>-1</sup>): T<sub>e</sub>=53900,5, ω<sub>e</sub>=154,8, ω<sub>e</sub>x<sub>e</sub>=0,78, B<sub>e</sub>=0,03970, α<sub>e</sub>=6,8·10<sup>-5</sup>, D=1,0·10<sup>-8</sup>.

В. М. Ковба

M.N;

X. 1984, 19, N 5

Br<sub>2</sub>

1983

King G. W., Littlewood  
N. T., et al.

Оценка. Chem. Phys., 1983, 81,  
Do; N 1-2, 13-19.

● (see LiX; III)

Br<sub>2</sub>

[Om. 17651]

1983

интерес-  
протониз,  
превращен.  
при похищен-  
тем-рах.

Кирюшин Ю.А., Пону-  
жков В.А.,

Зл. оц. химии, 1983,  
57, № 9, 2346 - 2347.

$\text{Br}_2$   
лазерный,  
сигнал.

(У Кимикова) 1983  
Привалова Т.А., Ятарасенко В.В.

Внутривоздушная лазерная  
спектроскопия фотобезызлуче-  
ной среде  $\text{Br}_2$ .

Тезисы докл. XIX Всесоюзного Съезда  
по спектроскопии, Томск, 1983.

Br<sub>2</sub>

1983

24 Б167. Исследование Br<sub>2</sub>-кластеров в аргоновых матрицах методом разрешенной по времени абсорбционной спектроскопии в видимой и УФ-области. Time resolved visible and UV absorption spectroscopy of bromine clusters in argon matrices. Raffel B., Wolf- gum J. «Ber. Bunsenges. Phys. Chem.», 1983, 87, № 8, 643—648 (англ.)

Спектр  
в матрице

Для колич. измерения спектров поглощения Br<sub>2</sub> в Ar-матрице разработана усовершенствованная методика измерения толщины напыляемой матрицы, основанная на интерференции лазерного пучка. Исследование спектров поглощения матриц Br<sub>2</sub>/Ar (1:1000—1:300) при  $\lambda=300$  нм и 415 нм показало закономерное повышение мол. коэф. поглощения с повышением конц-ии Br<sub>2</sub>, что связывается с образованием димеров и тримеров молекулы Br<sub>2</sub> при напылении матрицы. Применение к процессу напыления теории коагуляции позволило определить относит. конц-ии кластеров, напр., при

X. 1983, 19, ~24

конц-ин 150 моль/м<sup>3</sup> отношение мономер : димер : тример = 0,836 : 0,072 : 0,006. При воздействии на исследуемые матрицы лазерным импульсом с  $\lambda = 490$  нм зарегистрировано временное повышение коэф. поглощения в области поглощения димера ( $< 370$  нм). Это повышение предположительно отнесено за счет лазерного возбуждения молекул Br<sub>2</sub>, находящихся в форме димера, в состояние  $B^3\Pi(O_u^+)$  и последующей дезактивации до основного состояния  $X^1\Sigma_g^+$ . Сделана попытка оценки кинетич. параметров этого процесса. Л. Н. Марголин



Br<sub>2</sub>

1983

3 Л197. Разрешенная во времени абсорбционная спектроскопия кластеров брома в Ar-матрице в видимой и УФ-областях. Time resolved visible and UV absorption spectroscopy of bromine clusters in argon matrices. Raffel B., Wolfrum J. «Ber. Bunsenges. phys. Chem.», 1983, 87, № 8, 643—648 (англ.)

В области 300—540 нм получены разрешенные во времени спектры поглощения молекул Br<sub>2</sub> в Ar-матрице разбавление 1/300—1/1000) при t-ре 10К. Подробно описана процедура получения образцов и контроля их толщины. Увеличение интенсивности поглощения на длинах волн 300—415 нм, наблюдающееся с увеличением конц-ии Br<sub>2</sub>, отнесено к образованию димеров (Br<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Увеличение поглощения в области короче 370 нм связано с возбуждением входящих в димеры молекул Br<sub>2</sub> в состояние B<sup>3</sup>π(0<sub>u</sub><sup>+</sup>). Библ. 16. М. Т.

спектр  
поглощения

④ ⊗ (Br<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

ф. 1984, 18, № 3

Br<sub>2</sub>

1983

Spiegelmann Fernand.

Thèse. Doct. état-sci.  
phys. mol. Univ. Paul  
Sabatier Toulouse, 1983.  
Var. pag., ill.

parièm

81;

( cur. Ar<sub>2</sub>; III )

Br<sub>2</sub>

1984

4 Л228. Теория степени деполаризации линий в спектрах резонансного комбинационного рассеяния двухатомных молекул при возбуждении в континууме энергетических состояний и ее применение к <sup>79</sup>Br<sub>2</sub>. Theory of depolarization ratios in diatomic molecules for continuum resonance Raman scattering and application to <sup>79</sup>Br<sub>2</sub>. Baierl P., Kiefer W. «J. Raman Spectrosc.», 1984, 15, № 5, 360—365 (англ.)

спектр

Развита теория резонансного комб. рас. двухатомных молекул при возбуждении рассеяния в континууме энергетич. состояний выше, границы диссоциации этих молекул с использованием приближения Борна — Оппенгеймера и выражения Герцберга — Теллера для электронного момента перехода. Получены выражения для интенсивности линий комб. рас. при резонансе

ф. 1985, 18, № 4.

частоты возбуждающего света с электронными уровнями диссоциации или возбужденного состояния, соответствующего переводу электрона на антисвязывающую орбиталь. Проведен расчет степени деполяризации  $\rho$  компонент Q-полосы колебания молекул  $^{79}\text{Br}_2$ , а также полос «горячих» переходов в системе уровней этих молекул при различных частотах возбуждающего излучения. Отмечено удовлетворительное согласие теоретич. и экспериментальных значений  $\rho$  в спектрах молекул  $^{79}\text{Br}_2$  в газовой фазе. И. В. А.

Br<sub>2</sub>

(Im. 19900) 1984

101: 100339q Functional form for representing all vibrational eigenenergies of a diatomic molecule state. IV. Application to the molecular bromine B(<sup>3</sup>Π<sub>ou</sub><sup>+</sup>) state. Beckel, Charles L.; Kwong, Robin B.; Hashemi-Attar, Ali Reza; Le Roy, Robert J. (Dep. Phys. Astron., Univ. New Mexico, Albuquerque, NM 87131 USA). *J. Chem. Phys.* 1984, 81(1), 66-72 (Eng). A composite expression for diat. vibrational energy levels is tested by application to the B state of Br<sub>2</sub>. The form is  $E_v = D - (v_D - v)^m [L/N]$ , where  $E_v$  is the energy of vibrational level  $v$ ,  $D$  the dissociation limit,  $v_D$  the value of  $v$  at dissociation, and  $[L/N]$  a ratio of polynomials in  $(v_D - v)$ . This functional form with a variety of  $[L/N]$  is fitted to exptl. data for <sup>79,79</sup>Br<sub>2</sub>. The best fits, both with  $m$  variable and with  $m$  fixed at the value 10/3 predicted by near-dissociation theory, have an overall root-mean square error of 0.015 cm<sup>-1</sup>. The best fits with  $m = 10/3$  all yield realistic estimates of the coefficient  $C_6$  (of  $R^{-6}$ , with  $R$  nuclear separation) in the long-range potential; moreover, fixing  $m$  at 10/3 offers computational and interpretational advantages. Analogous fits to Dunham polynomials

(vibronic  
frequency  
B <sup>3</sup>Π<sub>ou</sub><sup>+</sup>)

C.A. 1984, 101, N12

in  $(v + 1/2)$  are distinctly less reliable than these composite near-dissocn. expansion (NDE) functions with  $m$  fixed or variable. To test the interpolation and low- $v$  extrapolation power of the composite functions, fits were made with 12 of the 56  $E_v$  excluded from the data set; the NDE functions again perform as well as or better than Dunham polynomials. In addn., use of W. C. Stwalley's (1970) mass-reduced quantum nos. in the best of the  $m = 10/3$  functions obtained for  $^{79,79}\text{Br}_2$  yields predicted vibrational spacings for  $^{81,81}\text{Br}$  with errors ( $<0.03 \text{ cm}^{-1}$ ) only slightly larger than the exptl. uncertainties.

Br<sub>2</sub>

OM . 19 900

1984

3 Д71. Функциональная форма для представления всех собственных значений колебательной энергии двухатомных молекул. IV. Применение к  $B(^3\Pi_{0u^+})$ -состоянию Br<sub>2</sub>. Functional form for representing all vibrational eigenenergies of a diatomic molecule state. IV. Application to the Br<sub>2</sub>  $B(^3\Pi_{0u^+})$  state. Beckel Charles L., Kwong Robin B., Hashemi Attar Ali-Reza, Le Roy Robert J. «J. Chem. Phys.», 1984, 81, № 1, 66—72 (англ.)

расчет  $E_v$ ;

Предложенная ранее (Le Roy R. J. et al. «Chem. Phys. Lett.», 1980, 71, 544) функциональная форма для зависимости собств. значений колебательной энергии от номера квантового числа, пригодная для энергий как вблизи минимума потенциала, так и вблизи диссоциативного предела, применяется к случаю  $B^3\Pi_{0u^+}$ -состояния молекулы Br<sub>2</sub>. Эта ф-ция имеет вид  $E_v = D - (v_D - v)^m$ . [L/M], где  $E_v$  — энергия колебательного уровня  $v$ ,  $v_D$  — значение  $v$  в пределе диссоциации,  $D$  — энергия диссоциации, [L/M] — отношение полиномов степени  $L$  и  $M$ .

ср. 1985, 18, №3

по  $(v-v_D)$  с коэф., рассматриваемыми как подгоночные параметры. Лучшая подгонка при  $m=10/3$  дает величину общей средней погрешности  $0,015 \text{ см}^{-1}$ . Отмечается, что подгонка с  $m=10/3$  дает для коэф.  $C_5$  в разложении по степеням  $R^{-1}$  дальнедействующей части потенциала значения, очень близкие к истинным. Аналогичная подгонка с использованием полиномов Данхэма по  $(v+1/2)$  приводит к менее реалистичным данным. Для исследования возможности получения энергий неизвестных уровней из процедуры подгонки исключались несколько уровней энергии и затем предсказывались на основе полученного выражения их значения. Во всех случаях была получена высокая точность. Ч. III см. «J. Chem. Phys.», 1980, 73, 4698. А. А. Зембеков



Br<sub>2</sub>

от. 19 900

1984

1 Б1052. Функциональная форма для представления всех колебательных энергий электронного состояния двухатомной молекулы. IV. Применение к состоянию  $B^3\Pi_{ou} + Br_2$ . Functional form for representing all vibrational eigenenergies of a diatomic molecule state. IV. Application to the Br B ( $3\Pi_{ou}^+$ ) state. Beckel Char-

les L., Kwong Robin B., Hashemi-Attar Ali-Reza, Le Roy Robert J. «J. Chem. Phys.», 1984, 81, № 1, 66—72 (англ.)

Предложенная ранее авторами («J. Chem. Phys.», 1979, 70, 3881) ф-ла для колебательных уровней энергии двухатомных молекул  $E_v = D - (v_D - v)^m (L/N)$ , где  $D$  — энергия диссоциации,  $v_D$  — максим. значение  $v$ ,  $L$  и  $N$  — полиномы от  $(v_D - v)$ , применена к состоянию  $B_3\Pi_{ou}^+$  молекулы  $Br_2$ , потенциальная кривая к-рого при больших межъядер-

М.П.,  $\delta_i$ ;

Х. 1985, 19, №1.

ных расстояниях  $R$  имеет форму  $D = C_5 R^5$ . Выражение одинаково хорошо описывает эксперим. колебательные уровни как при малых значениях  $v$ , так и вблизи диссоциац. предела; среднеквадратичная ошибка составила  $0,015 \text{ см}^{-1}$  при использовании 9 оптимизируемых параметров. Близкие результаты получены как при варьировании  $m$ , так и при использовании фиксированного значения  $m=10/3$ , следующего из асимптотич. теории. Показано, что ф-ла может быть использована для интерполяции и экстраполяции в области малых  $v$ ; при фиксированных теор. значениях  $m$  возможна экстраполяция для больших  $v$ . Использование приведенных по массе колебательных квантовых чисел в функции, оптимизированной для  $^{79,79}\text{Br}_2$ , позволило предсказать колебательные уровни  $^{81,81}\text{Br}_2$  с ошибками, не превосходящими  $0,03 \text{ см}^{-1}$ . А. А. Сафонов

Br<sub>2</sub>

1984

12 J1308. Фотодиссоциация бромазида. Ч. II. Образование Br<sub>2</sub>(D'<sup>3</sup>Π<sub>2g</sub>). Photodissociation of Bromine azide. II. Production of Br<sub>2</sub>(D'<sup>3</sup>Π<sub>2g</sub>). Coombe R. D., Lam C. H.-T. «J. Chem. Phys.», 1984, 80, № 7, 3106—3113 (англ.)

Исследованы механизмы образования молекул Br<sub>2</sub>(D'<sup>3</sup>Π<sub>2g</sub>) (I) при лазерном УФ-фотолизе смеси N<sub>2</sub> + BrN<sub>3</sub>. Регистрация I осуществлялась по излучению Br<sub>2</sub>(D'<sup>3</sup>Π<sub>2g</sub>) → A' (<sup>3</sup>Π<sub>2u</sub>). Предложен следующий фотохимич. механизм образования I: BrN<sub>3</sub>  $\xrightarrow{h\nu}$  NBr + + N<sub>2</sub>(A) · (mNBr + N<sub>3</sub>), Br + BrN<sub>3</sub>  $\xrightarrow{k_5}$  Br<sub>2</sub>(A') + N<sub>2</sub> + N, N<sub>2</sub>(A) + Br<sub>2</sub>(A')  $\xrightarrow{k_6}$  Br<sub>2</sub>(D') + N<sub>2</sub>(X). На основании исследования спектра излучения D' → A' с разрешением во времени установлена возможность образования I и по другому механизму без участия метастабильных молекул N<sub>2</sub>(A). Определено также значение величины k<sub>5</sub> = (3,0 ± 0,5) · 10<sup>-11</sup> см<sup>3</sup> · молек<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup> и получена оценка снизу для величины k<sub>6</sub> ≥ 1,5 · 10<sup>-10</sup> см<sup>3</sup> · молек<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>. (Ч. I. см. Coombe R. D. et al. «J. Chem. Phys.», 1983, 79, 3746).

фотодиссо-  
циация

Ф. 1984, 18, № 12

В. А. Е.

Br<sub>2</sub>

1984

23 Б4364. Фотодиссоциация азиды брома. II. Образование  $\text{Br}_2(D'^3\Pi_{2g})$ . Photodissociation of bromine azide. II: Production of  $\text{Br}_2(D'^3\Pi_{2g})$ . Coombe R. D., Lam C. H. - T. «J. Chem. Phys.», 1984, 80, № 7, 3106—3113 (англ.)

Изучено тушение метастабильного  $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$  бромом и фотодиссоциация  $\text{BrN}_3$  с целью выяснения механизма образования  $\text{Br}_2(D'^3\Pi_{2g})$  и излучения при переходе  $\text{Br}_2(D'^3\Pi_{2g}) \rightarrow (A'^3\Pi_{2u})$ . Показано, что Хл, возникающая при смешивании потоков  $\text{N}_2(A)$  и  $\text{Br}_2$ , относится к переходу  $\text{Br}_2(D' \rightarrow A')$ .  $\text{N}_2(A)$  тушится молекулами брома значительно медленнее ( $k = 5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ ), чем молекулами NO. Показано, что механизм возникновения свечения  $D' \rightarrow A'$  на временах до 5 мкс отличается от механизма на более длинных временах. До 5 мкс интенсивность свечения  $I$  зависит линейно от мощности  $\Phi$  (и пропорциональна конц-ии  $\text{BrN}_3$ ), на больших временах (5—50 мкс) квадратично. Для больших времен предложена след. модель, объясняю-

спектр

Х. 1984, 19, № 23

шая наблюдаемые эксперим. факты:  $\text{BrN}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{NBr} + \text{N}_2(A)$   
 или  $\text{Br} + \text{N}_3; \text{Br} + \text{BrN}_3 \rightarrow \text{Br}_2(A') + \text{N}_2 + \text{N} \quad (5); \text{N}_2(A) +$   
 $+ \text{Br}_2(A') \rightarrow \text{Br}_2(D') + \text{N}_2(X) \quad (6); \text{N}_2(A) + \text{BrN}_3 \rightarrow \text{продук-$   
 ты;  $\text{Br}_2(D') \rightarrow \text{Br}_2(A') + h\nu; k_5 = 3 \cdot 10^{-11}$ , и  $k_6 \geq 1,5 \cdot$   
 $\cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ . Механизм свечения на малых временах по-  
 ка не выяснен, можно лишь сказать, что он не связан  
 с прямой передачей энергии (ПЭн) с метастабильного  
 азота. Тот факт, что, несмотря на малый дефект резонанса, скорость ПЭн с  $\text{N}_2(A)$  на  $\text{Br}_2$  мала, позволил  
 с учетом лит. данных, сделать вывод об определяющем  
 значении франк-кондоновского фактора в ПЭн. На ос-  
 новании этого предполагается, что эффективными ла-  
 зерными системами (за счет большой скорости ПЭн) мо-  
 гут быть смеси  $\text{N}_2(A)$  с JF, JCl или JBr. Сообщ. I см.  
 «J. Chem. Phys.», 1983, 79, 254. В. П. Булатов

B72

1984

Dyke J. M., Josland G. D.,  
et al.

pacrēēēē  
et. n.,  
J;

Chem. Phys., 1984,  
91, N3, 419-424.

(cccr. F<sub>2</sub>; III)

Br<sub>2</sub>

1984

Зеринков А. П.

Тер. и экстрем. химия,  
1984, 20, N 2, 212-215.

расчет  
Se;

● (all. N<sub>2</sub>, III)

Br<sub>2</sub>

1984

10 Б1144. Спектроскопическое исследование ионно-парного состояния  $D(O_u^+)$  Br<sub>2</sub> методом двойного оптического резонанса. A spectroscopic study of the  $D(O_u^+)$  ion-pair state of Br<sub>2</sub> by the optical—optical double-resonance technique. Ishiwata Takashi, Tokunaga Atsuto, Shinzawa Tsutomu, Tanaka Ikuzo. «J. Mol. Spectrosc.», 1984, 108, № 2, 314—327 (англ.)

Методом двойного оптич. резонанса исследовано состояние  $D(O_u^+)$  молекулы Br<sub>2</sub> коррелирующее с парой ионов  $Br^-(^1S) + Br^+(^3P_2)$ . Использовались два импульсных перестраиваемых лазера на красителях с общей накачкой (XeCl-лазер), один из к-рых возбуждал переходы на отдельные уровни состояния  $B^3\Pi(O^+)(v' = 9-21, I' \leftarrow v'' = 0, 1, I'')$ , а второй — переходы с накачиваемых уровней состояния  $B$  на уровни состояния  $D(O_u^+)(v = 0-16, I)$ . Регистрировалась УФ-флуоресценция (переходы  $D \rightarrow X, v'' \leq 55$ ) либо интегральная (область 240—300 нм, широкополосный фильтр), либо

М.П.

X. 1985, 19, N 10

спектрально разрешенная (область 200—300 нм). Для упрощения спектра использовался моноизотопный образец брома ( $^{79}\text{Br}_2$ ). Дан перечень исследованных двойных переходов и их отнесение. Значения коэф. Данхема  $^{79}\text{Br}_2(D)$  (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $Y_{00}(\sim T_e) = 49928,443$ ,  $Y_{10}(\sim \omega_e) = 134,467$ ,  $Y_{20} = -8,71 \cdot 10^{-2}$ ,  $Y_{30} = -3,36 \cdot 10^{-3}$ ,  $Y_{01}(\sim B_e) = 4,2382 \cdot 10^{-2}$ ,  $Y_{11} = -1,061 \cdot 10^{-4}$ ,  $Y_{21} = -2,00 \cdot 10^{-6}$ ,  $Y_{02} = -1,93 \cdot 10^{-8}$ ,  $R_e = 3,175 \text{ \AA}$ . Приведены значения  $G(v)$ ,  $R_{\text{мин.}}$ ,  $R_{\text{макс.}}$  потенциально кривой РКР для состояния  $D(\text{O}_u^+)$  ( $v=0-16$ ). В. М. Ковба



1984

Br<sub>2</sub>

6 Л232. Спектроскопическое изучение ионного состояния  $D(0_u^+)$  молекулы  $\text{Br}_2$  методом двойного оптического резонанса. A spectroscopic study of the  $D(0_u^+)$  ion-pair state of  $\text{Br}_2$  by the optical-optical double-resonance technique. Ishiwata Takashi, Tokunaga Atsuto, Shinzawa Tsutomu, Tanaka Ikuzo. «J. Mol. Spectrosc.», 1984, 108, № 2, 314—327 (англ.)

М.П.

Методом двойного оптич. резонанса изучены спектроскопич. свойства возбужденного состояния  $D(0_u^+)$  молекулы  $\text{Br}_2$ . Ионное состояние  $D(0_u^+)$ , недоступное для прямого оптич. возбуждения, заселяли в двухстадийном резонансном процессе поглощения с участием промеж. состояни  $B^3\Pi(0_u^+)$  излучением двух импульсных перестраиваемых лазеров. Из анализа большого числа переходов в спектрах возбуждения флуоресценции и спектре флуоресценции  $\text{DO}^+ \rightarrow \text{X}^1\Sigma_g^+$

ф. 1985, 18, № 6.

получены спектроскопич. постоянные состояния  $D(0_u^+)$ . Отмечены многочисленные вращательные возмущения для переходов с колебательных уровней  $v=2$  и 3 состояния  $D(0_u^+)$ , возникающие вследствие пересечения потенц. кривых ионных состояний  $D(0_u^+)$  и  $1_u$  молекулы  $\text{Br}_2$ . Е. Н. Т.

Br<sub>2</sub>

1984

(101: 237526t A spectroscopic study of the  $D(0_u^+)$  ion-pair state of molecular-bromine ( $\text{Br}_2$ ) by the optical-optical double-resonance technique. Ishiwata, Takashi; Tokunaga, Atsuto; Shinzawa, Tsutomu; Tanaka, Ikuzo (Dep. Chem., Tokyo Inst. Technol., Tokyo, Japan 152). *J. Mol. Spectrosc.* 1984, 108(2), 314-27 (Eng). An optical-ODR(OODR) technique was applied to study the  $D(0_u^+)$  ion-pair state of  $\text{Br}_2$  in a 1-photon resonant 3-photon absorption. The OODR transition proceeds through the high vibrational level of the  $B^3\Pi(0_u^+)$  state, which comprises a large Franck-Condon shift required for the excitation of  $\text{Br}_2$  from the  $X^1\Sigma_g^+$  state to the  $D(0_u^+)$  state. Dunham parameters of the  $D(0_u^+)$  state, based on a global least-squares fit of 407 transitions ( $v' = 0-16$ ,  $J' = 17-115$ ), are  $Y_{00} = 49928.443(41)$ ,  $Y_{10} = 134.467(19)$ ,  $Y_{20} = -8.71(27) \times 10^{-2}$ ,  $Y_{30} = -3.36(10) \times 10^{-3}$ ,  $Y_{01} = 4.2382(15) \times 10^{-2}$ ,  $Y_{11} = -1.061(36) \times 10^{-4}$ ,  $Y_{21} = -2.00(27) \times 10^{-6}$ , and  $Y_{02} = -1.93(11) \times 10^{-8}$  for  $^{79}\text{Br}_2$  (all in  $\text{cm}^{-1}$ , and  $3\sigma$  in parentheses). The single rovibronic fluorescence spectrum of the  $D(0_u^+)$  state shows a transition terminating on the  $X^1\Sigma_g^+$  ground state, and establishes the abs.  $v'$  numbering on the basis of the Franck-Condon factor calcns. The  $v' = 2$  and 3 levels of the  $D(0_u^+)$  state are strongly perturbed due to the heterogeneous interaction with the  $1_u$  state correlating with the same ionic products of the  $D(0_u^+)$  state at the disson. limit,  $\text{Br}(^1S) + \text{Br}(^3P_2)$ .

(и-и.  $0_u^+$ )

оптико-опт.  
двойной резонанс

С.А. 1984, 101, N 26.

Br<sub>2</sub>

1984

22 Б1177. Анализ ионно-парного состояния  $E0_g^+$  брома методом ступенчатого возбуждения. An analysis of the  $E(0_g^+)$  ion-pair state of bromine through step-wise excitation technique. Ishiwata Takashi, Tokunaga Atsuto, Shinzawa Tsutomu, Tanaka Ikuzo. «Bull. Chem. Soc. Jap.», 1984, 57, № 5, 1317—1320 (англ.)

М.П.

Измерены спектры флуоресценции молекул  $\text{Br}_2$  из состояния  $E0_g^+$  в состояние  $B_3\Pi(0_u^+)$  возбуждаемые в результате двухступенчатого последовательного возбуждения молекул по схеме  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^3\Pi(0_u^+)$   $(v, J) \rightarrow E0_g^+(v', J')$ . Дан перечень возбуждаемых переходов. Значения мол. постоянных  $^{79}\text{Br}_2(E)$  (в  $\text{см}^{-1}$ ,  $r_e$  в А):  $T_e = 49778,53$ ,  $\omega_e = 150,78$ ,  $\omega_e x_e = 0,41$ ,  $B_e = 0,04180$ ,  $\alpha_e = 1,47 \cdot 10^{-4}$ ,  $D = 1,28 \cdot 10^{-7}$ ,  $r_e = 3,197$ . Значение  $r_e$  получено в результате франк-кондоновского анализа распределения интенсивности переходов

Х. 1984, 19, №22

в спектрах (состояние  $B$  — потенциал РКР, состояние  $E$  — ф-ция Морзе);  $\alpha_e$  и  $D$  получены по известным ф-лам исходя из значений  $B_e$ ,  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ . Состояние  $E0_g^+$  коррелирует с парой  $\text{Br}^-(^1S) + \text{Br}^+(^3P_2)$ . Аналогичное исследование проведено для молекулы  $\text{Cl}_2(E)$ . («Chem. Phys. Lett.», 1984, 107, 434). В. М. Ковба

Br<sub>2</sub>

Ом. 19855

1984

24 Б1163. Возбуждение брома методом двойного оптического резонанса в новое ионно-парное состояние  $D(0_u^+)$ . An optical-optical double resonance excitation of bromine to a new  $D(0_u^+)$  ion-pair state. Ishiwata Takashi, Tokunaga Atsuto, Shinzawa Tsutomu, Tanaka Ikuzo. «Bull. Chem. Soc. Jap.», 1984, 57, № 6, 1469—1472 (англ.)

Методом двойного оптич. резонанса исследовано новое возбужденное электронное состояние  $D0_u^+$  молекулы Br<sub>2</sub>, коррелирующее, по-видимому, с парой ионов Br<sup>-</sup>(<sup>1</sup>S) + Br<sup>+</sup>(<sup>3</sup>P<sub>2</sub>). Возбуждение молекул осуществлялось одновременно двумя синхронно накачиваемыми лазерами на красителях, излучение к-рых пропусклось через оптич. ячейку в противоположных направлениях. Частота одного лазера (накачивающего,  $\nu_1$ ) настраивалась на переходы в системе  $B^3\Pi(0_u^+) - X^1\Sigma_g^+$  в области 583 нм [линии P(25) и R(29) полосы 9—0 и

спектр,  $\nu_i$ ,

м.п.

X. 1984, 19, n 24

$P(71)$  полосы 10—0]. Излучение второго (пробного,  $\nu_2$ ) лазера перестраивалось в диапазоне 600—660 нм и возбуждало двухфотонные переходы с накачиваемых уровней состояния В в ионно-парное состояние D. Регистрировалась УФ-флуоресценция в области 240—290 нм. Найдено, что пробный лазер индуцирует три типа переходов:  $\nu_1 + 2\nu_2$ ,  $\nu_1 + (\nu_1 + \nu_2)$  и  $\nu_2 + 2\nu_2$ . Идентифицировано свыше ста колебательно-вращательных уровней состояния D с  $v=0-8$  и  $I=6-78$ . Значения мол. постоянных  $^{79}\text{Br}_2(\text{DO}_u^+)$  (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $I_e=49924,4$ ,  $\omega_e=135,7$ ,  $\omega_e=0,27$ ,  $B_e=0,04190$ ,  $\alpha_e=5,9 \cdot 10^{-5}$ . В. М. К.



Br<sub>2</sub>

(Om. 19855)

1984

101: 627-72  
bromine  
Tokyo  
Chem  
Jpn.  
resonance  
absorption  
pulsed  
rovibronic  
ion-pair state  
excitation  
O, Q, and S branches  
ion-pair state designated  $D(0_u^+)$ . The following spectroscopic  
of the  $D(0_u^+)$  state were detd. for the  $^{78}\text{Br}_2$  isotopomer:  
49925.4(6),  $\omega_e = 135.7(3)$ ,  $\omega_e x_e = 1.57(3)$ ,  $B_e = 0.11$   
 $5.9(23) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

M.N.,  $D(0_u^+)$

C.A. 1984, 101, N8

Br<sub>2</sub>

Om. 19453 1984

101: 30552c An analysis of the  $E(0_g^+)$  ion-pair state of bromine through stepwise excitation technique. Ishiwata, Takashi; Tokunaga, Atsuto; Shinzawa, Tsutomu; Tanaka, Ikuzo (Dep. Chem., Tokyo Inst. Technol., Tokyo, Japan 152). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1984, 57(5), 1317-20 (Eng). The pulses of the fundamental and its frequency doubled outputs from a tunable dye laser were used to promote a stepwise excitation of the  $E(0_g^+)-X^1\Sigma_g^+$  transition through the  $B^3\Pi(0_u^+)$  state in Br<sub>2</sub>. The double resonance is detected by the assocd. UV emission which originates from the  $E(0_g^+)$  state radiating back to the  $B^3\Pi(0_u^+)$  state. The  $E(0_g^+)$  state was analyzed in detail on the basis of the selection rules of 2 transition components and the  $E-B$  fluorescence spectrum. The mol. parameters were  $T_e = 49,778.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_e = 150.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_e x_e = 0.41 \text{ cm}^{-1}$ , and  $r_e = 3.197 \text{ \AA}$  for the <sup>79</sup>Br<sub>2</sub> isotope species.

$(E0_g^+ - X^1\Sigma_g^+)$

C.A. 1984, 101, N 4

1984

Br<sub>2</sub>

5 Д55. Идентификация нового состояния молекулы Br<sub>2</sub>, образованного из ионных пар, методом последовательного двухатомного возбуждения. Identification of a new ion-pair state of Br<sub>2</sub> by a sequential two-photon excitation technique. Ishiwata Takashi, Ohtoshi Hirokazu, Tanaka Ikuzo. «J. Chem. Phys.», 1984, 81, № 5, 2300—2304 (англ.)

Методом последовательного двухфотонного возбуждения из основного через  $B^3\Pi_{ou}^+$  возбужденное состояние идентифицировано новое высоколежащее возбужденное состояние молекулы Br<sub>2</sub>, коррелирующее с ионным Br<sup>-</sup>(<sup>1</sup>S) + Br<sup>+</sup>(<sup>3</sup>P<sub>0</sub>) состоянием фрагментов. Анализ полученных спектров излучения как ф-ции энергии возбуждения позволил отнести это состояние к типу  $f(O_g^+)$ . Спектроскопич. константы этого состояния для <sup>79</sup>Br<sub>2</sub> оказались равными  $T_e = 53101,7 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_e = 152,8 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_e x_e = 0,42 \text{ см}^{-1}$ ,  $B_e = 0,04260 \text{ см}^{-1}$  и  $r_e = 3,167 \text{ А}$ .

А. А. Зембеков

М.А.

ср. 1985, 18, № 5

Br<sub>2</sub>

1984

5 Б1154. Идентификация нового ионно-парного состояния Br<sub>2</sub> методом последовательного двухфотонного возбуждения. Identification of a new ion-pair state of Br<sub>2</sub> by a sequential two-photon excitation technique. Ishiwata Takashi, Ohtoshi Hirokazu, Tanaka Ikuzo. «J. Chem. Phys.», 1984, 81, № 5, 2300—2304 (англ.)

Методом последовательного двухфотонного возбуждения через состояние  $B^3\Pi(0_u^+)$  идентифицировано новое состояние  $f(0_g^+)$  молекулы Br<sub>2</sub>, коррелирующее с парой ионов  $\text{Br}^-(^1S) + \text{Br}^+(^3P_0)$ . Излучение импульсного перестраиваемого лазера (520—570 нм ширина полосы возбуждения  $\sim 0,1$  А) расщеплялось на 2 луча, в одном из к-рых оно затем удваивалось по частоте и оба пучка объединялись и вводились в оптич. ячейку. Схема возбуждения —  $X^1\Sigma_g^+ (v''=0-2, J'') \rightarrow B^3\Pi(0_u^+) (v=13-22, J') \rightarrow f(0_g^+) (v=0-9, J)$ . Регистрировалась УФ-флуоресценция ( $\sim 270-285$  нм), связанная с переходом  $f \rightarrow B$ . Для определения  $B_e$  и  $r_e$  проведен

М.П.

Х. 1985, 19, N5

франк-кондоновский анализ распределения интенсивно-  
 сти линий в спектрах Фл с различных уровней состоя-  
 ния  $f(0_g^+)$ . При этом использовался потенциал РКР  
 для состояния  $B$  и потенциал Морзе для состояния  $f$ .  
 Значения молек. постоянных  $^{79}\text{Br}_2(f0_g^+)$  (в  $\text{см}^{-1}$ ):  
 $T_a = 53101,7$ ,  $\omega_e = 152,8$ ,  $\omega_e x_e = 0,42$ ,  $B_e = 0,04260$ ,  $\alpha_e =$   
 $= 1,5 \cdot 10^{-4}$ ,  $D_e = 1,3 \cdot 10^{-8}$ ,  $r_e = 3,167$  А. В. М. Ковба

$\text{Br}_2$

1984

1 Л368. Разрешенная по углу и спину фотоэлектронная спектроскопия некоторых галогенсодержащих молекул. Angle- and spin resolved photoelectron spectroscopy on some halogen molecules. Kaesdorf S., Schönhense G., Heinzmann U. «Vac. Ul'violet Radiat. Phys., VUV VII. Proc. 7 Int. Conf., Jerusalem, Aug. 8—12, 1983. Vol. 6». Bristol; Jerusalem; 1984, 179—181 (англ.)

спектр

Методом разрешенной по углу фотоэлектронной спектроскопии исследованы молекулы  $\text{Br}_2$ ,  $\text{J}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$  и  $\text{CH}_3\text{J}$ . Для возбуждения использовалось резонансное излучение инертных газов Ar, Ne и He. Анализ спектров позволил авторам рассчитать величины параметра анизотропии углового распределения фотоэлектронов и степень их спиновой поляризации. М. Т.

(+3) ☒

ф. 1986, 18, 41

Br<sub>2</sub>

1984

Zonkhuyzen H., De Lange  
C. A.

u. n.

Chem. Phys., 1984, 89,  
N 2, 313-322.

( C. A. F<sub>2</sub> ; III)

Br<sub>2</sub>

1984

McLoughlin R. G.,  
Morrison J. D., et al.  
Int. J. Mass Spectrom. and  
Ion Process., 1984, 58: Fun-  
dam. Aspects Gas Phase Ion  
Processes. Collect. Invited Pap.  
Dedicated Mem. H. M. Rosen-  
stock (1928-1982), 201-215.

Krubas  
homeres.  
Mepres

(Ces. Cl<sub>2</sub> ; III)

Br<sub>2</sub>

Om. 20 062

1984

(101: 216688g Molecular beam study of the chemi-ionization in the reactive scattering of calcium and strontium with molecular chlorine and molecular bromine at collision energies  $E_{c.m.} < 4.5$  eV. Meyer, H. J.; Schulze, T.; Ross, U. (Fak. Phys., Univ. Bielefeld, D-4800 Bielefeld, Fed. Rep. Ger.). *Chem. Phys.* 1984, 90(1-2), 185-94 (Eng). Integral cross sections were detd. for the reactive scattering of the chemiionization  $M + X_2 \rightarrow MX^+ + X^-$  ( $M = Ca, Sr$ ;  $X = Cl, Br$ ) in a crossed mol. beam expt. in the collision energy range  $E_{c.m.} < 4.5$  eV. The reactions are endothermic. Chemiionization products are obsd. just above their energetic threshold without indication of activation energies. It is assumed that the collision-parameter region (peripheral collisions vs. central collisions) plays a key role for the reaction dynamics. There is evidence that the chemiionization products are preformed in central collisions. Ionization energies of the alk. earth monohalides  $J(MX)$  and the dissocn. energies of the corresponding ions  $D_0(MX^+)$  are estd. The exptl. observation of the charge-transfer process  $Ca + Br_2 \rightarrow Ca^+ + Br_2^-$  at higher collision energy ( $E_{c.m.} > 3$  eV) yields an adiabatic electron affinity of 2.65 eV for  $Br_2$ .

(Ae)

-C. A. 1984, 101, N 24.

Br<sub>2</sub>

(OM. 20786)

1984

Powell B. M., Heal K. M.,  
et al.

Mol. Phys., 1984, 53, N 4,  
929 - 939.

(2)

Br<sub>2</sub>

[DM. 19225]

1984

потенц.  
кривые,  
координат.  
взаимоод.  
C<sub>5</sub> и C<sub>6</sub> на  
больших  
расст. для  
возб. сост.

Saute M., et al.,  
Mol. Phys., 1984,  
51, N 6, 1459-1474.

$\text{Br}_2$

1984

Shaw D.A., Gvejanović

Danica, et al.

J. Phys. B: Atom. and  
Mol. Phys., 1984, 17,  
N6, 1173-1187.

(сер. MCl; III)

спектры  
потерь  
энергии  
электро-  
нов

Br<sub>2</sub>

DM. 19476

1984

24 B1165. Спектроскопическое исследование ионно-парного состояния  $F(O_u^+)$  Br<sub>2</sub> методом двойного резонанса. A spectroscopic study of the  $F(O_u^+)$  ion-pair state of Br<sub>2</sub> by the double resonance method. Shinzawa Tsutomu, Tokunaga Atsuto, Ishiwata Takashi, Tanaka Ikuzo, Kasatani Kazuo, Kawasaki Masahiro, Sato Hiroyasu. «J. Chem. Phys.», 1984, 80, № 12, 5909—5915 (англ.)

Методом двойного оптич. резонанса исследовано новое ионно-парное электронное состояние  $F(O_u^+)$  молекулы Br<sub>2</sub>. Использовался моноизотопный бром (<sup>79</sup>Br<sub>2</sub>), спектры возбуждались двумя перестраиваемыми лазерами на красителях с различной поляризацией излучения. Первый ( $\nu_1$ ) возбуждал переходы в системе  $B^3\Pi(O_u^+) \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  (~580 нм), второй ( $\nu_2$ ) — двухфотонные ( $2\nu_2$ ) переходы из состояния  $B$  в новое ионно-парное состояние. Регистрировалась УФ-флуоресценция в области 240—290 нм. Тип симметрии возбужденного состояния  $F$  установлен на основании анализа зависимости интенсивности линий  $O$ ,  $Q$  и  $S$  ветвей от взаимной поляризации накачивающего и пробного излучения лазеров. Приведены значения  $T_v$  и  $B_v$  Br<sub>2</sub>( $F$ ,  $v$ ) ( $v =$

спектр,

М.П.

X. 1984, 19;  
N 24

$= 0-13$ ). Равновесные мол. постоянные равны (в  $\text{см}^{-1}$ ):  
 $T_e = 53899,6$ ,  $\omega_e' = 155,8$ ,  $\omega_e' x_e' = 0,80$ ,  $B_e' = 0,03980$ ,  
 $\alpha_e' = 1,34 \cdot 10^{-4}$ ,  $r_e' = 3,276$  А. Состояние  $F$ , как пред-  
 полагается, коррелирует с парой ионов  $\text{Br}^+({}^3P_0) +$   
 $+ \text{Br}^-({}^1S)$ . В спектре флуоресценции кроме перехода  
 $F-X$  наблюдались еще три (I—III) системы, связанные  
 с переходами из состояния  $F$  в низколежащие валент-  
 ные состояния. В области 266—280 нм выделены две  
 перекрывающиеся системы (I, II), одна из к-рых (II),  
 по-видимому, связана с переходом в отталкивательное  
 состояние, коррелирующее с двумя атомами  $\text{Br}({}^2P_{3/2})$ .  
 Все пики в системе I не образуют (возможно из-за  
 взаимодействия нижних электронных состояний I и II)  
 регулярную прогрессию, хотя положение нек-рых из  
 них может быть грубо описано выражением  $\nu = 16\,527 +$   
 $+ 162,1n - 1,16n^2$  ( $n = 0-18$ ,  $\nu$  в  $\text{см}^{-1}$ ). Система III  
 проанализирована. Значения  $T_e$ ,  $\omega_e''$ ,  $\omega_e'' x_e''$  (в  $\text{см}^{-1}$ )  
 и  $r_e''$  (в А): 19319,4, 65,5, 2,80, 3,43. Абс. нумерация  
 по  $\nu''$  и значение  $r_e''$  оценены на основании франк-кон-  
 доновского анализа распределения интенсивности в си-  
 стеме. Полученные результаты ( $T_e$ ,  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $B_e$ ,  $r_e$ )  
 сопоставлены со значениями молек. постоянных др. из-  
 вестных ионно-парных состояний  $\text{Br}_2$ , а также состоя-  
 ний X и B.

В. М. Ковба

Br<sub>2</sub>

[Om. 19476] 1984.

101: 45626d A spectroscopic study of the  $F(O_u^+)$  ion-pair state of molecular bromine by the double resonance method. Shinzawa, Tsutomu; Tokunaga, Atsuto; Ishiwata, Takashi; Tanaka, Ikuzo; Kasatani, Kazuo; Kawasaki, Masahiro; Sato, Hiroyasu (Dep. Chem., Tokyo Inst. Technol., Tokyo, Japan 152). *J. Chem. Phys.* 1984, 80(12), 5909-15 (Eng). A new ion-pair state of Br<sub>2</sub> was obsd. by an optical-optical double resonance (OODR) technique utilizing UV fluorescence detection. The OODR excitations proceed in an 1-photon resonant 3-photon absorption through the  $B^3\Pi(O_u^+)$  state. The effects of polarization on the transition strengths were used to det. the symmetry of excited mol. state formed by 2-photon absorption from the  $B$  state. The results indicate that the new state has the  $O_u^+$  symmetry with  $T_e = 53,899.6(7)$  cm<sup>-1</sup>,  $\omega_e = 155.8(2)$  cm<sup>-1</sup>, and  $r_e = 3.276(8)$  Å for <sup>79</sup>Br<sub>2</sub>. This state is expected to correlate with Br<sup>+</sup>(<sup>3</sup>P<sub>0</sub>) + Br<sup>-</sup>(<sup>1</sup>S) and named  $F(O_u^+)$  after the well-defined I<sub>2</sub> mol. The single rovibronic fluorescence spectra of the  $F(O_u^+)$  state show several transitions terminating on low-lying valence states.

M.N.

c.A. 1984, 101, N6

Br<sub>2</sub>

1984

102: 14413y Free jet-laser excitation fluorescence spectroscopy of complexes between neon and bromine. Swartz, Barry A.; Brinza, David E.; Western, Collin M.; Janda, Kenneth C. (Arthur Amos Noyes Lab. Chem. Phys., California Inst. Technol., Pasadena, CA 91125 USA). *J. Phys. Chem.* 1984, 88(25), 6272-7 (Eng). Fluorescence excitation spectra were measured for complexes of Ne and Br<sub>2</sub> contg. up to 4 Ne atoms. The van der Waals mols. were synthesized in a free-jet expansion and excited with tunable excimer-pumped dye laser radiation. Features attributable to van der Waals complexes by virtue of their intensity dependences on mol. beam stagnation pressure appear to the blue of band origins for the  $B^3\Pi_{0+u}-X^1g\Sigma_g^+$  transition of all 3 isotopic species of Br<sub>2</sub>. Spectra were recorded for transitions (11-0) through (30-0) of Br<sub>2</sub>, showing that the spectral shifts of the complexes relative to the Br<sub>2</sub> band origins increase with increasing  $\nu'$ . NeBr<sub>2</sub> shifts range from 5.5 to 8.8 cm<sup>-1</sup>. The spectral widths of the van der Waals features also increase with  $\nu'$  from a laser bandwidth limited value of 0.10 cm<sup>-1</sup> for NeBr<sub>2</sub> (16-0) to 3.1 cm<sup>-1</sup> for (27-0). This indicates a greater than order of magnitude change in the lifetimes of these complexes with level of vibrational excitation which is discussed in relation to recent theories on the dynamics of weakly bound systems. Ests. of 73 and 64 cm<sup>-1</sup> were obtained for the van der Waals bond dissociation energy for the ground and excited electronic states, resp., of NeBr<sub>2</sub>.

$B^3\Pi_{0+u}-X^1g\Sigma_g^+$

C.A. 1985, <sup>(X)</sup>102, N2. NeBr<sub>2</sub> (Do)

B<sub>2</sub>

1985

1 B1194. Парная рекомбинация и релаксация молекулярного брома. Geminate recombination and relaxation of molecular bromine. Abul-Haj N. Alan, Kelley David F. «Chem. Phys. Lett.», 1985, 119, № 2—3, 182—187 (англ.)

Методом абсорбционной спектроскопии с пикосекундным разрешением исследована динамика процессов рекомбинации и релаксации молек. брома в р-ре CCl<sub>4</sub> (0,05 М) при комн. т-ре. Молекулы B<sub>2</sub> возбуждали на высоколежащие колебат. уровни состояния B<sup>3</sup>Π<sub>0</sub> под действием излучения импульсного лазера (532 нм, 25 пс). Вблизи минимума потенциальная кривая состояния B<sup>3</sup>Π<sub>0</sub> пересекается с отталкиват. потенциальной кривой состояния <sup>1</sup>Π<sub>u</sub>. Образующиеся в результате преддиссоциации атомы Bг с низкой энергией могут рекомбинировать, давая молекулы B<sub>2</sub> в состояниях A<sup>3</sup>Π<sub>1u</sub>, A'<sup>3</sup>Π<sub>2u</sub>, X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub>. Найдено, что при этом в состоянии

спектр

X. 1986, 19, N1

$A'^3\Pi_{2u}$  находится около 60% образующихся молекул. При комн. т-ре время жизни  $B\Gamma_2(A'^3\Pi_{2u})$  составляет 5,5 пс. Полная колебат. релаксация молекул  $B\Gamma_2(X^1\Sigma_g)$  происходит за  $\sim 140$  пс. Полученные данные сопоставлены с результатами аналогичного рода исследований молекулы  $J_2$ . В. М. Ковба

Bz<sub>2</sub>

1985

Chau F.T., McDowell C.A.

Chem. Soc., J. Mol. Struct.  
γ, 2e; 1985, 129 (1-2),  
169-73.

( Cir. F<sub>2</sub>; III)

$\text{Br}_2$

1985

10 Д110 ДЕП. «Распределение интенсивностей в спектре связанно-несвязанных электронных переходов двухатомных молекул. II. Численные методы. Алгоритмы расчета прямой и обратной задачи». Еремин В. В., Кузменко Н. Е. Ред. Ж». Вестн. МГУ. Химия». М., 1985. 23 с., ил. Библиогр. 9 назв. (Рукопись деп. в ВИНТИ 16 июля 1985 г., № 5072-85 Деп).

теор. расчёт

Показано, что численное решение уравнения Шрёдингера является единственным практич. способом расчета интенсивностей связанно-несвязанных электронных переходов. Созданы алгоритмы численного решения прямой и обратной задачи. Для расчета волн. ф-ций при решении прямой задачи используется разностная схема Нумерова, при этом несвязанная волн. ф-ция нормируется на ВКБ-ф-цию. Для решения обратной задачи используется метод Чайлда. Расчет  ${}^1\Pi_u \rightarrow {}^1\Sigma_g$  перехода молекулы  $\text{Br}_2$  показал хорошую точность и воспроизводимость созданных программ. Автореферат

ф. 1985, 18, н 10

Br<sub>2</sub>

1985

Kryachko Eugene S.

u.n.

Chem. Phys. Lett., 1985,  
116, N5, 411-414.

( coll. ZnH; III)

1985

Br<sub>2</sub>спонтанная  
преддиссоц.(Br<sup>2</sup>Π(O<sub>u</sub><sup>+</sup>))

3 Б1133. Спонтанная преддиссоциация брома в состоянии  $B^3\Pi(O_u^+)$ . Зависимость преддиссоциации уровня  $v=7$  от вращательного состояния. The spontaneous predissociation of bromine  $B^3\Pi(O_u^+)$  state. Rotationally-dependent predissociation in the  $v=7$  level. Martinez E., Heaven M. C. «17th Eur. Congr. Mol. Spectrosc., Madrid, 8—13 Sept., 1985: EUCMOS XVII. Abstr.» S. 1., s. a., P—43 (англ.)

Измерены времена жизни ( $\tau_0$ ) отдельных вращат. уровней ( $I'$ ) молекул  $^{79}\text{Br}_2$ ,  $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}_2$  в состоянии  $B^3\Pi(O_u^+)$  ( $v'=7$ ) в отсутствие столкновений (соотв. диапазоны значений  $I'$  — 6—62, 6—71, 14—72). Спектры возбуждались в обл. 640 нм импульсным узкополосным ( $0,04 \text{ см}^{-1}$ ) лазером на красителе. Сильная зависимость  $1/\tau_0$  от  $I'$  объясняется гетерог. преддиссоциацией молекул в возбужденном состоянии, связанной с отталкиват. состоянием  $^1\Pi(1_u)$ .

В. М. Ковба

X. 1986, 19, № 3

Br<sub>2</sub>

Дм. 21847

1985

9 Л216. Эмиссионный спектр перехода  $A'^3\Pi(2_u) \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  молекулы Br<sub>2</sub> в аргоновой матрице. The  $A'^3\Pi(2_u) \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  emission spectrum of Br<sub>2</sub> in an argon matrix. Nicolai Jean-Philippe, Van De Burgt Lambertus J., Heaven Michael C. «Chem. Phys. Lett.», 1985, 115, № 6, 496—500 (англ.)

Спектр испускания молекулы Br<sub>2</sub> в Ar-матрице в области 700—1600 нм возбуждался излучением лазера на красителе в области 490—550 нм. Короткоживущая компонента спектра (коэф. затухания  $k=1,5 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ ) отнесена к переходу  $A^3\Pi(1_u) \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ , долгоживущая ( $k=91 \text{ с}^{-1}$ ) к переходу  $A'^3\Pi(2_u) \rightarrow X^1E_g^+$ . Определены значения электронных термов  $T_e$  для  $A$  и  $A'$  состояний, равные  $(12679 \pm 8) \text{ см}^{-1}$  и  $(12966 \pm 8) \text{ см}^{-1}$  соответственно. При обсуждении механизма возбуждения состояний  $A$  и  $A'$  указано, что в отличие от прежних представлений фотодиссоционный механизм играет малую роль при длине волны возбуждающего света более 500 нм как для исследованной молекулы Br<sub>2</sub>, так и для молекулы Cl<sub>2</sub> в Ar-матрице.

М. А.

М. П.

ср. 1985, 18, 29

om 21487

1985

Br<sub>2</sub>

17 B1163. Спектры испускания Br<sub>2</sub> в области перехода  $A'^3\Pi(2u) \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  в аргонных матрицах. The  $A'^3\Pi(2u) \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  emission spectrum of Br<sub>2</sub> in an argon matrix. Nicolai J.-P., van de Burgt L. J., Heaven M. C. «Chem. Phys. Lett.», 1985, 115, № 6, 496—500 (англ.)

Измерены спектры в обл. 490—550 нм флуоресценции молекул Br<sub>2</sub>, возбуждаемых перестраиваемым лазером изолированных в Ar-матрицах при 15 К (разбавление 1:1000). В спектрах обнаружено 3 системы полос, связанных с переходами из нулевых колебат. уровней верхних состояний: B—X, A—X и A'—X. В последнем случае подтверждено выполненное ранее отнесение полос и в предположении двух вариантов колебат. нумерации оценена величина  $T_e$ , равная  $12\,966 \pm 8$  или  $12\,679 \pm 8$  см<sup>-1</sup>. Механизм фотодиссоциации не играет существенной роли в заселении состояния A' при возбуждении выше 500 нм. Состояние A' заселяется, в основном, за счет переноса энергии из состояния A, скорость к-рого больше скорости радиац. распада состояния A.

С. Б. Осин

Vi, M. N;

X. 1985, 19, N 17

Br<sub>2</sub>

[Om. 21487]

1985

102: 228772p The  $A'^3\Pi(2_u)-X^1\Sigma_g^+$  emission spectrum of molecular bromine in an argon matrix. Nicolai, Jean Philippe; Van de Burgt, Lambertus J.; Heaven, Michael C. (Dep. Chem., Illinois Univ. Technol., Chicago, IL 60616 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1985, 115(6), 496-500 (Eng). The emission spectrum of the  $A'^3\Pi(2_u)-X^1\Sigma_g^+$  system of Br<sub>2</sub> in an Ar matrix is reported. The vibrationally resolved spectra were analyzed and 2 possible vibrational numberings were detd. These provide ests. for  $T_c$  of  $12,966 \pm 8$  and  $12,679 \pm 8$  cm<sup>-1</sup>, resp. Excitation spectra were examd., and these provide insight into the excitation and relaxation mechanisms present in the matrix.

( $A'^3\Pi(2_u)-X^1\Sigma_g^+$ )

crkmp & Ar  
Lampuse

C.A. 1985, 102, N26

Br<sub>2</sub>

Om. 23940

1985

104: 42420h Photoselection study of the bromine molecule A  $\rightarrow$  X emission system in an argon matrix. Nicolai, Jean Philippe; Heaven, Michael C. (Dep. Chem., Illinois Inst. Technol., Chicago, IL 60616 USA). *J. Chem. Phys.* 1985, 83(12), 6538-9 (Eng). A fluorescence photoselection study of the Br<sub>2</sub> A-X system excited by 532-nm radiation using the linearly polarized 2nd harmonic from a Nd/YAG laser confirmed that the direct excitation mechanism is dominant at 532 nm. The accounting for the obsd. relative population in the A and B states is discussed. Since the B state is more efficiently excited, a substantial fraction of the population from the B state must flow out into other states during the vibrational relaxation process.

(A  $\rightarrow$  X)  
e. manuscript  
Ar

c. A. 1986, 104; N6

$\text{Br}_2$

[Om. 21 566]

1985

$\text{Br}^3\text{Po}^{+}$

Siege M., Tiemann E.,  
et al.,

приращен.  
и сверхтонк  
как струк-  
тура

Chem. Phys. Lett., 1985,  
117, N 3, 208-213.

$\text{Br}_2$

1985

9 Б1147. Об использовании полуклассической динамики в определении электронного спектра  $\text{Br}_2$  в аргонной матрице. On the use of semiclassical dynamics in determining electronic spectra of  $\text{Br}_2$  in an Ar matrix. Thirumalai D., Bruskin E. J., Beme B. J. «J. Chem. Phys.», 1985, 83, № 1, 230—238 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

Выполнен полуклассич. анализ динамики многих тел в полуклассич. приближении. Модельная система (молекула  $\text{Br}_2$  в окружении 106 атомов Ar в условиях матричной изоляции) исследована методом замороженных гауссовых пакетов. Найденная нестационарная волновая ф-ция использована для вычисления ф-ции корреляции дипольного момента перехода X—A в молекуле  $\text{Br}_2$ . Два состояния  $\text{Br}_2$  описывались осциллятором Морзе, взаимодействия Ar с  $\text{Br}_2$  парными Пт Леннард-Джонса. Вычисл. спектр отличается от огибающей спектра  $\text{Br}_2$  в газовой фазе, что приписано проявлению релаксац. эффектов в матрице. Метод не обе-

спектр  
в  
матрице

х. 1987, 19, № 9

спечивает высокого разрешения спектра вследствие недостаточной точности использованной многочастичной ф-ции. Вместе с тем, использование более гибкого базиса (размороженных гауссовых пакетов) только ухудшает результат вследствие быстрого расплывания ф-ции при ее движении в обл. сильной ангармоничности. Указана возможность уточнения результата при использовании с самосогласованных ур-ний движения.

Е. Е. Никитин

Br<sub>2</sub>

Om. 23814

1985

Thirumalai D., Brus-  
kin E. F., Berne B. F.,

chemp  
v diam-  
puzze,  
We, Wele

J. Chem. Phys., 1985,  
83, N1, 230-238.

Br<sub>2</sub>

[DM. 21274]

1985

Trautwein A. X.,

Lauer S., et al.,

геометрия,  
символьные  
представления,  
расчет.

Theor. chim. acta,  
1985, 67, N3, 175-185.



1985

Br<sub>2</sub><sup>-</sup>

6 Л291. Спектры резонансного комбинационного рассеяния с временным разрешением дигалогенидных анион-радикалов в водном растворе. Time-resolved resonance Raman spectra of dihalide radical anions in aqueous solution. Tripathi G. N. R., Schuler R. H., Fessenden R. W. «Chem. Phys. Lett.», 1985, 113, № 6, 563—568 (англ.)

Vi, M. N., Do

Получены спектры резонансного комб. рас. (100—2100 см<sup>-1</sup>) анион-радикалов галогенов X<sub>2</sub><sup>-</sup> (X=Cl, Br, J), образованных в водном растворе при импульсном радиолизе солей NaX и KX, и возбуждении рассеяния задержанными во времени лазерными импульсами с  $\lambda=359-380$  нм, резонирующими с электронной полосой  $^2\Sigma_g^+ \leftarrow ^2\Sigma_u^+$  анион-радикалов X<sub>2</sub><sup>-</sup>. Рассчитаны частоты гармонич. колебаний X<sub>2</sub><sup>-</sup>, равные 273, 167 и 115 см<sup>-1</sup> при X=Cl, Br и J соответственно. Выполнена оценка ангармоничности колебательных движений X<sub>2</sub><sup>-</sup>. Определена энергия диссоциации X<sub>2</sub><sup>-</sup>. Отмечено, что энергия диссоциации X<sub>2</sub><sup>-</sup> составляет ~65% от энергии диссоциации соответствующих нейтральных молекул. Обсуждено влияние сольватации на параметры диссоциации X<sub>2</sub><sup>-</sup> в растворе.

И. В. А.

ф 1985, 18, №6.