

ОСОБЕННОСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛАХ SF₆ И SiF₄

С.С.Алимиев, А.А.Мохнатюк, Б.Г.Сартаков,
В.В.Смирнов, В.И.Фабелинский

Методом КАРС-спектроскопии изучены столкновительные процессы и определены скорости передачи колебательной энергии в молекулах SF₆ и SiF₄, возбужденных ИК полем CO₂-лазера. Обсуждается механизм быстрого межмодового энергообмена, обусловленного влиянием высоковозбужденных состояний.

Процессы столкновительного распределения колебательной энергии в многоатомных молекулах принято разбивать¹ на стадии $V - V$ -обмена, т.е. квазирезонансного энергообмена внутри одной колебательной моды, а также $V - V'$ -обмена, в результате которого происходит обмен энергией между различными колебательными модами молекул.

Ранее в работах² нами была разработана и описана эффективная методика исследования процессов колебательной релаксации молекул, основанная на многофотонном возбуждении молекул в ИК-лазерном поле и КАРС-зондировании колебательных состояний, с помощью которой были измерены константы скорости $V - V$ -обмена для моды ν_3 молекул SF₆.

В настоящей работе изучены процессы межмодового столкновительного $V - V'$ -энергообмена в высоковозбужденных под действием ИК-излучения молекулах SF₆ и SiF₄. При этом наблюдается ряд общих закономерностей, интерпретация которых выходит за рамки стандартного представления:

1. Из трансформации спектров КАРС (рис. 1 а,б), полученных для молекул SF₆ и SiF₄ при времени задержки зондирования относительно возбуждения $\tau > 500$ нс (давление газа 0,3 торр, температура $T = 150$ К), можно видеть, что наряду с заселением в поле состояний $1\nu_3$, $2\nu_3$ и $3\nu_3$, наблюдаются дополнительные линии, обусловленные заселением в столкновениях дискретных состояний моды ν_4 .

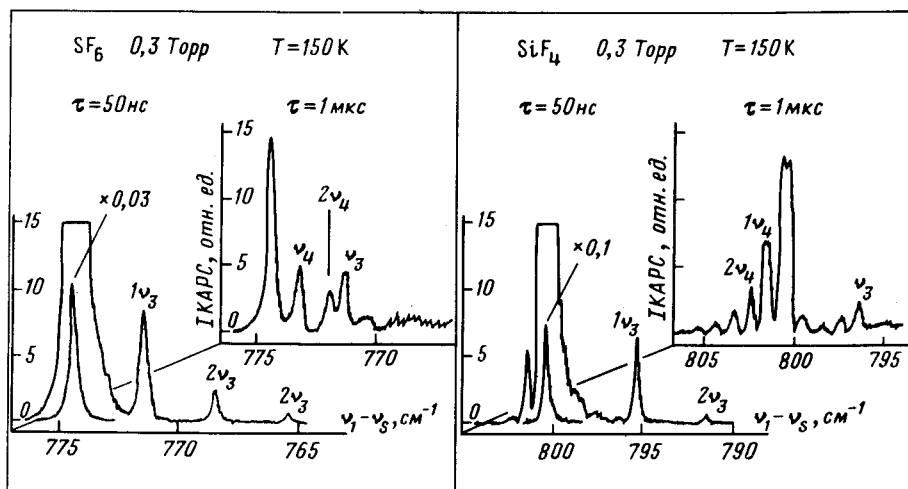


Рис. 1. Трансформация во времени спектров SF₆ и SiF₄. SF₆ возбуждалась 40 нс импульсом CO₂-лазера на частоте 944,2 см⁻¹, $\Phi_{\text{CO}_2} = 0,3$ Дж/см², SiF₄ – на частоте 1024 см⁻¹, $\Phi_{\text{CO}_2} = 1,2$ Дж/см²

Распределение восстановленных из спектров населенностей уровней $1\nu_4$, $2\nu_4$ и $3\nu_4$ имеет бoльцмановский вид с колебательной температурой, определяемой интенсивностью возбуждающего поля и временем задержки τ .

2. Анализ временной зависимости температуры моды ν_4 и прихода ее к квазистационарному значению (рис. 2 для молекулы SiF_4) показывает, что повышение плотности энергии ИК-поля от $0,4 \text{ Дж/см}^2$ до $1,2 \text{ Дж/см}^2$ ($\nu_{\text{возб}} = 1028 \text{ см}^{-1}$) приводит, в случае молекул SiF_4 к увеличению скорости заселения колебательных состояний моды ν_4 от $5,0(12) \cdot 10^6 \text{ с}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$ до $1,2(4) \cdot 10^7 \text{ с}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$, а для молекул SF_6 повышение плотности энергии от $0,4 \text{ Дж/см}^2$ ($\nu_{\text{возб}} = 944,4 \text{ см}^{-1}$) приводит к увеличению этой скорости до $1,0(3) \cdot 10^7 \text{ с}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$ (величина характерной скорости газокинетических столкновений).

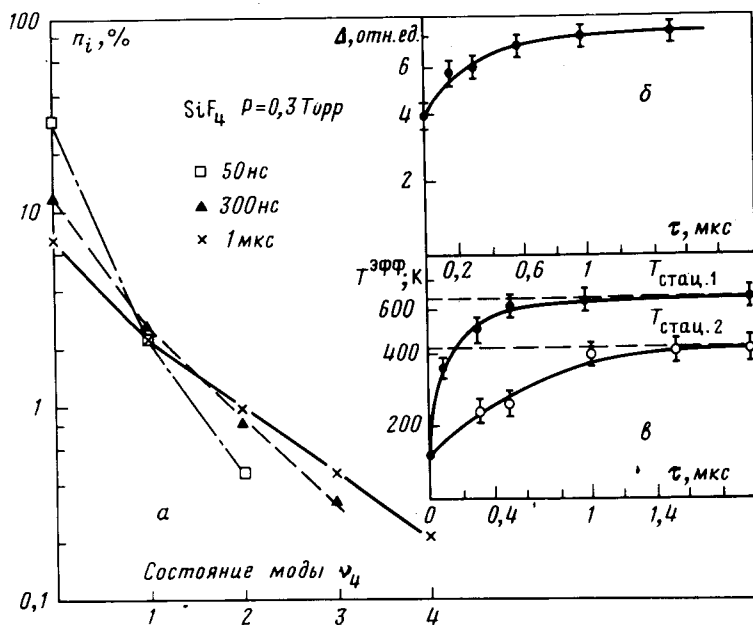


Рис. 2. а – Распределение населенностей подуровней моды ν_4 ($\Phi_{\text{CO}_2} = 1,2 \text{ Дж/см}^2$); б – зависимость полуширины Δ полосы основного перехода от времени; в – зависимость температуры $T^{\text{эфф}}$ моды ν_4 от времени ($T_{\text{стац.1}}$ соответствует $\Phi_{\text{CO}_2} = 1,2 \text{ Дж/см}^2$, $T_{\text{стац.2}}$ – $\Phi_{\text{CO}_2} = 0,4 \text{ Дж/см}^2$)

3. Экспериментально зарегистрированное уширение линий перехода $0 - \nu_1$ свидетельствует о передаче энергии также и в дискретные уровни низкочастотных мод ν_6 – в молекуле SF_6 и ν_2 – в молекуле SiF_4 – с характерными скоростями, полученными для моды ν_4 .

Причиной наблюдаемого быстрого столкновительного заселения колебательных состояний мод $\nu_4, \nu_6 \text{ SF}_6$ и $\nu_4, \nu_2 \text{ SiF}_4$ может служить как резонанс состояний ν_3 и $\nu_4 + \nu_6$ в SF_6 и ν_3 и $2\nu_4 + \nu_2$ в молекулах SiF_4 (дефект энергии между указанными состояниями составляет 14 см^{-1} в SF_6 и 10 см^{-1} в SiF_4), так и колебательный обмен между молекулами, возбужденными в область квазиконтинуума с молекулами, находящимися в нижних дискретных колебательных состояниях. Характерной особенностью такого обмена является его резонансность, т.е. способность молекул, находящихся в стохастизованных состояниях квазиконтинуума к столкновительному обмену колебательным квантом любой моды. Чтобы проверить высказанные предположения для молекул SF_6 подбирались условия возбуждения, при которых осуществляется эффективное заселение состояний квазиконтинуума, в то время как на дискретных уровнях возбуждаемой моды населенности составляют величины ниже предела чувствительности регистрации. Спектры КАРС, полученные при давлении газа $0,1 \text{ торр}$ и времени задержки $\tau = 300 \text{ нс}$ свидетельствуют об отсутствии заметного заселения нижних дискретных колебательных состояний. При аналогичных условиях возбуждения газа $^{32}\text{SF}_6$ в смеси с $^{34}\text{SF}_6$ в отношении $1 : 10$ и общем давлении $0,1 \text{ торр}$ при тех же задержках в спектрах КАРС отчетливо видны линии, ответственные за переходы из возбужденных нижних колебательных состояний мод ν_3 и ν_4 . Этот факт убедительно свидетельствует об эффективном колебательном обмене между искусственно приготовленными ансамблями молекул $^{32}\text{SF}_6$, находящихся в высоковозбужденных колебательных состояниях и невозбужденных молекул $^{34}\text{SF}_6$ в основном колебательном состоянии.

Поведение спектров КАРС на больших временах задержки $1 < \tau < 10$ мкс отражает процесс распределения поглощенной энергии в системе колебательных состояний всех мод молекул. Большое число таких состояний приводит к тому, что линии переходов из них сильно перекрываются и образуют бесструктурный спектр с максимумом, смещенным от линии перехода $0 - \nu_1$ на величину ангармонической отстройки, определяемой запасенной в колебательных степенях свободы энергией. Трансформация этого спектра во времени и приход его к стационарному виду при временах ~ 6 мкс (рис. 3) позволили определить скорость установления единой колебательной температуры в системе колебательных состояний мод, равную $2,5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$.

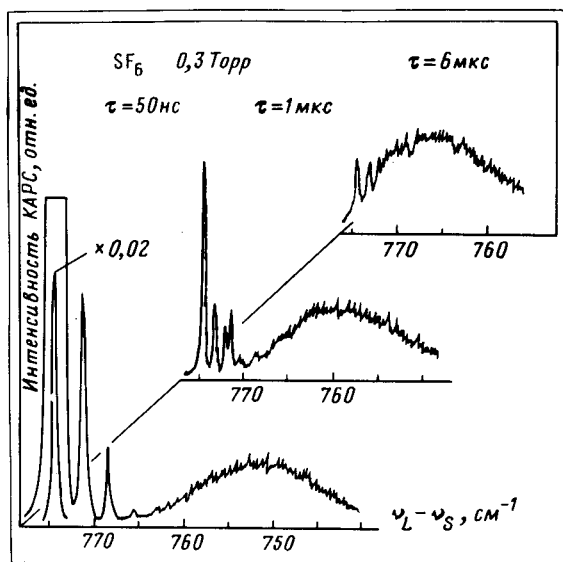


Рис. 3. КАРС-спектры SF_6 , возбужденной на частоте $944,2 \text{ см}^{-1}$, $\Phi_{\text{CO}_2} = 0,4 \text{ Дж/см}^2$

Таким образом, проведенные исследования позволяют сформировать представление о процессе столкновительного перераспределения колебательной энергии многоатомных молекул, возбужденных в область колебательного квазиконтинуума. Особенность этого процесса и установления единой колебательной температуры молекул заключается в высокой скорости столкновительной передачи энергии, что обусловлено резонансностью столкновительного обмена квантами любых мод по цепочке: молекула в дискретном состоянии i -ой моды — молекула в квазиконтинууме — молекула в дискретном состоянии j -ой моды. При этом наблюдается высокая скорость установления полного колебательного равновесия ($2,5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$) при наличии лидирующих каналов колебательного обмена (моды ν_3, ν_4).

Литература

1. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980, с. 512.
2. Спектроскопия когерентного антистоксова рассеяния света молекулярных газов /Ред. А.М.Прохоров/. Труды ИОФАН, 1986, 2, с. 64 – 149.