

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ МОЛЕКУЛ SF_6 , ВОЗБУЖДЕННЫХ В СИЛЬНОМ ИК ЛАЗЕРНОМ ПОЛЕ.

*С.С.Алимпиев, Б.О.Зикрин, Л.Хольц, С.М.Никифоров,
В.В.Смирнов, Б.Г.Сартаков, В.И.Фабелинский,
А.Л.Штарков*

Методом КАРС зондирования колебательно возбужденных в ИК лазерном поле молекул SF_6 измерены характерные времена и определены столкновительные сечения резонансного внутримодового (мода ν_3) $\nu\nu$ -обмена и нерезонансного межмодового $\nu\nu'$ -обмена колебательной энергии. Установлено, что сечение резонансного $\nu\nu$ обмена значительно превосходит сечение газокинетических столкновений и линейно нарастает с уровнем колебательного возбуждения молекул.

1. Важную роль при исследовании возбуждения высоких колебательных уровней многоатомных молекул играют процессы столкновительной релаксации колебательной энергии. Колебательную релаксацию многоатомных молекул принято разбивать на более быстрый процесс $\nu\nu$ -релаксации, т. е. установления равновесия внутри отдельных мод, и на процесс $\nu\nu'$ -релаксации, или установления равновесия между различными колебательными степенями свободы молекулы¹. Если процесс $\nu\nu'$ -релаксации многоатомных молекул относительно хорошо изучен в условиях как одноквантового^{2, 3}, так и многоквантового^{4, 5} колебательного возбуждения, то вопрос о скоростях внутримодового резонансного $\nu\nu$ -обмена в многоатомных молекулах оставался по-прежнему открытым. Это связано со сложностью прямого наблюдения перераспределения населенностей колебательных уровней моды с помощью традиционных методик.

Новые возможности для исследования колебательной релаксации открывает КАРС-спектроскопия колебательно возбужденных молекул⁶⁻⁸.

В нашей предыдущей работе⁸ сообщалось о прямом наблюдении методом КАРС-спектроскопии заселения в ИК-лазерном поле высоких колебательных состояний молекулы SF_6 . Эта работа посвящена измерению скоростей $\nu\nu$ - и $\nu\nu'$ -релаксации SF_6 , возбужденной в ИК лазерном поле.

2. Эксперименты были выполнены на установке, описанной ранее в⁸, модифицированной с целью повышения временного разрешения. Для этого импульс CO_2 -лазера, возбуждающего молекулы SF_6 , был укорочен до 40 нс, а чувствительность КАРС-спектрометра повышена до уровня, позволяющего регистрировать спектры SF_6 при давлениях вплоть до

0,01 Тор, что позволило исследовать релаксационные процессы с характерными временами вплоть до $p\tau \sim 1$ нс · Тор.

3. На рис. 1 приведены КАРС спектры моды ν_1 возбужденного по моде ν_3 газа SF_6 при трех различных задержках между возбуждающим импульсом CO_2 -лазера и зондирующими импульсами КАРС-спектрометра. Наблюдаемые в спектре эквидистантные пики отвечают рассеянию из основного и трех возбужденных состояний моды ν_3 ($0, \nu_3, 2\nu_3, 3\nu_3$). Частоты пиков сдвинуты относительно частоты основного пика $\nu_1 = 774,5 \text{ см}^{-1}$ на величины соответственно $x_{13}, 2x_{13}, 3x_{13}$, где $x_{13} = -2,99 \text{ см}^{-1}$ — константа межмодового ангармонизма мод ν_1 и ν_3 .

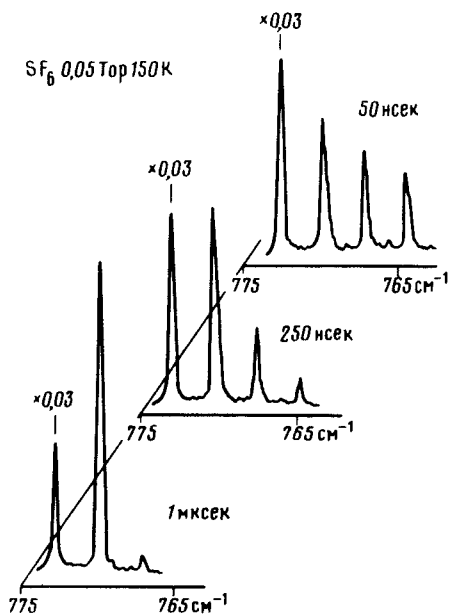


Рис.1.

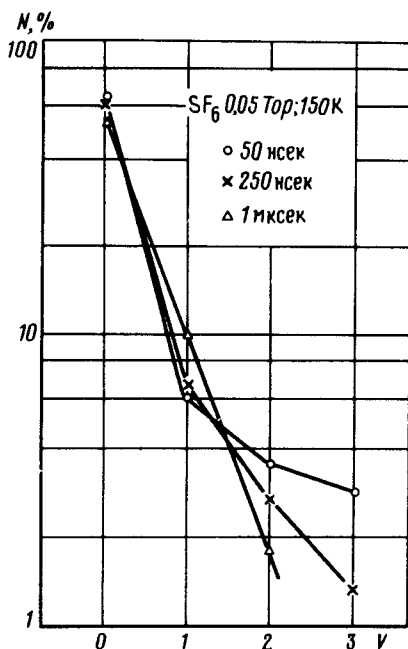


Рис.2.

Рис. 1. КАРС спектры молекулы SF_6 при малых задержках между возбуждением и зондированием

Рис. 2. Распределения колебательных населенностей возбужденной SF_6

Полученные из этих спектров распределения молекул по уровням моды ν_3 представлены на рис. 2. При расчете населенностей применена процедура $N = (A_v/g_v A)^{1/2}$, использованная ранее в ⁸, где A_v — амплитуды пиков рассеяния возбужденного газа, $g_v = [(v+1)(v+2)/2]$ — кратности вырождения колебательных уровней, A — амплитуда пика рассеяния невозбужденного газа. Анализ кривых рис. 2 показывает, что при давлении SF_6 $p = 0,05$ Тор к моменту зондирования $\tau = 1$ мкс перераспределение населенностей состояний моды ν_3 практически заканчивается и устанавливается распределение, которое хорошо аппроксимируется больцмановским с запасом энергии в моде ν_3 : $\bar{v} = \frac{3}{\exp(h\nu/kT) - 1} \approx 0,8 \text{ кВ/мол}$. Из

анализа приближения населенностей уровней к значениям, соответствующим больцмановскому распределению были получены характерные времена релаксации, существенным образом зависящие от номера возбужденного уровня. Аналогичные измерения, проведенные при трех

различных давлениях SF_6 $p = 0,05; 0,1; 0,2$ Тор (рис. 3), а также при добавках буферного газа Хе показали, что характерные времена установления равновесных населенностей уменьшаются пропорционально давлению SF_6 и не зависят от давления Хе. Приведенные к давлению SF_6 , эти времена соответственно составляют 31 ± 3 нс·Тор для уровня ν_3 , 17 ± 4 нс·Тор для уровня $2\nu_3$ и 10 ± 5 нс·Тор для уровня $3\nu_3$ ($T = 150K$)¹⁾.

Исследования трансформации спектров в диапазоне значительно больших задержек (рис.4) показали, что в спектрах появляются дополнительные пики, связанные со столкновительной передачей энергии из моды ν_3 в другие моды молекулы. Измерение частотного положения этих пиков и сопоставление их с известными из работы⁹ константами ангармонизма ($x_{14} = -1,1$ см⁻¹) позволяет объяснить появление дополнительных пиков столкновительным заселением уровней ν_4 , $2\nu_4$, $\nu_3 + \nu_4$. Характерное время этой передачи, оцененное по скорости появления пика ν_4 составило 700 нс·Тор ($T = 150K$). С такой же скоростью наблюдается исчезновение пика ν_3 .

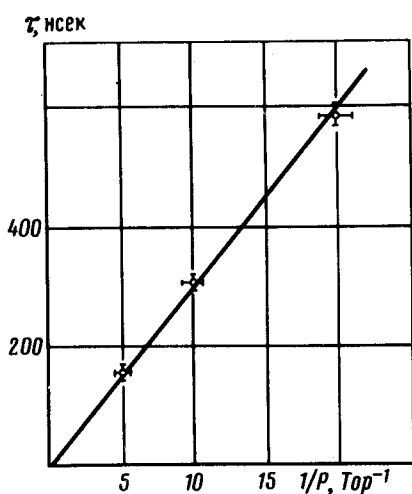


Рис. 3. Зависимость времени установления равновесных населенностей от плотности молекул SF_6

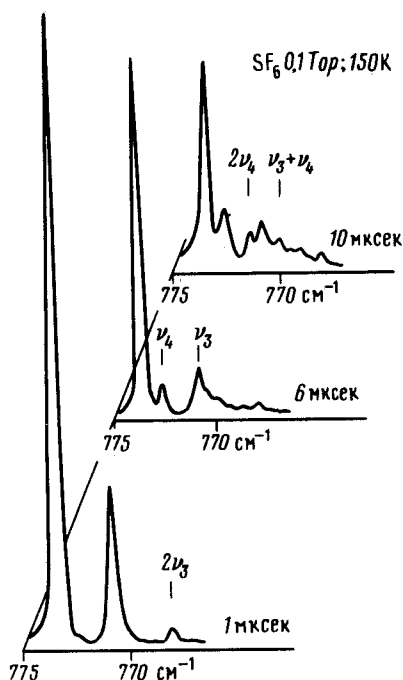


Рис. 4. КАРС спектры молекулы SF_6 при больших задержках между возбуждением и зондированием

4. Полученные результаты свидетельствуют о чрезвычайно высокой скорости резонансно-го $\nu\nu$ -обмена в моде ν_3 молекулы SF_6 . Феноменологически вводимые сечения столкновений $\sigma = (\tau_{\nu\nu}/4n)(\pi m/kT)^{1/2}$, соответствующие измеренным временам релаксации уровней ν_3 , $2\nu_3$, $3\nu_3$ составляют соответственно 240 \AA^2 , 440 \AA^2 , 750 \AA^2 , что существенно превышает сечение газодинамических столкновений $\sigma_{ГК} = 70 \text{ \AA}^2$. Этот факт свидетельствует о дальнедействующем характере взаимодействия сталкивающихся молекул, наиболее вероятным механизмом которого является в данном случае резонансное диполь-дипольное взаимодействие^{10, 11}.

Важным является также факт, что измеренное время $\nu\nu$ -обмена уровня ν_3 хорошо соответствует времени вращательной релаксации SF_6 $\tau_{RR} = 35$ нс·Тор, измеренному в^{12, 13}

¹⁾ Эти времена могут быть сведены к константам скоростей элементарных $\nu\nu$ -процессов путем детальных кинетических расчетов.

методом двойного ИК резонанса, т. е. при колебательном возбуждении состояния ν_3 . Это совпадение позволяет предположить, что резонансный $\nu\nu$ -обмен с одновременным изменением вращательного числа является основным механизмом вращательной релаксации в этом случае. Дополнительным аргументом может служить значительно меньшее, даже по сравнению с газокинетическим, сечение вращательной релаксации SF_6 $\sigma_{RR} = 59 \text{ \AA}$ в основном колебательном состоянии SF_6 , измеренное в 14 методом ЯМР.

Важным с точки зрения понимания механизма возбуждения высоких колебательных уровней многоатомных молекул является экспериментально наблюдаемое увеличение скорости релаксации с ростом уровня возбуждения. Этот факт хорошо согласуется с моделью одно-квантового резонансного $\nu\nu$ -обмена. Эта модель предсказывает нарастание скорости релаксации не только с увеличением номера колебательного уровня, но и с ростом среднего запаса колебательной энергии в моде $\bar{\nu}$, т. е. ее колебательной температуры. Именно $\nu\nu$ -обменом в области более высоких колебательных состояний ν , $\bar{\nu} = 5$ можно объяснить наблюдавшиеся в работах $^{15, 16}$ релаксационные процессы в SF_6 с характерным временем $\tau \approx \approx 2 \text{ нс}$. Top. Существование столь коротких релаксационных процессов требует пересмотра условий бесстолкновительности ряда экспериментов по многофотонному возбуждению многоатомных молекул.

В рамках этой модели требует также пересмотра условие существования "холодного" ансамбля молекул 17 , т. е. молекул, оставшихся из-за нерезонансности возбуждения в основном колебательном состоянии. Это условие с учетом зависимости скорости $\nu\nu$ -обмена от среднего уровня возбуждения моды $\bar{\nu}$ должно иметь вид: $\tau_{\text{И}} < \tau_{\nu\nu}/p\bar{\nu}$, где $\tau_{\text{И}}$ — длительность возбуждающего импульса, p — давление газа.

Авторы благодарны А.М.Прохорову, П.П.Пащинину и Н.В.Карлову за постоянный интерес и поддержку этой работы.

Литература

1. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры, М.: Наука, 1980; Никитин Е.Е., Осипов А.И. Колебательная релаксация в газах. Кинетика и катализ, М.: ВИНТИ, 1977.
2. Hess P., Kung A.H., Moore C.B. J. Chem. Phys., 1980, 72, 5525.
3. Bates R.D., Knudtson J.T., Flynn G.W., Ronn A.M. Chem. Phys. Lett., 1971, 8, 103.
4. Lauberau A., Kitshner L., Kaiser W. Opt. Comm., 1973, 9, 182.
5. Алимпиев С.С., Сартаков Б.Г. Изв. АН СССР, сер. физ., 1983, 47, 485.
6. Смирнов В.В., Фабелинский В.И. Письма в ЖЭТФ, 1978, 28, 461.
7. Гладков С.М., Киримов М.Г., Коротеев Н.И. Письма в ЖЭТФ, 1982, 35, 381.
8. Алимпиев С.С., Валянский С.И., Никифоров С.М., Смирнов В.В., Сартаков Б.Г., Фабелинский В.И., Штарков А.Л. Письма в ЖЭТФ, 1982, 35, 361.
9. Aboutajd A., Berger H., Saint-Loup R. J. Molec. Spectr., 1979, 78, 486.
10. Anderson P.W. Phys. Rev. 1949, 76, 647.
11. Мкртчян М.М., Платоненко В.Т. Квантовая электроника, 1978, 5, 2104; Платоненко В.Т., Сухарева Н.А. ЖЭТФ, 1980, 78, 2126.
12. Алимпиев С.С. Труды ФИАН, 87, 1976.
13. Moulton P.F., Larsen D.M., Walpole J.W., Mooradian A. Opt. Lett., 1977, 1, 51.
14. Courtney J.A., Arinstrong R.L. Can. J. of Phys., 1972, 50, 1252.
15. Sharp R.C., Yablonovich E., Bloembergen N. J. Chem. Phys., 1981, 74, 5357.
16. Fuss W., Hartmann J. J. Chem. Phys., 1979, 70, 5468.
17. Летохов В.С., Макаров А.А. ЖЭТФ, 1972, 63, 264.