

ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ  
МОЛЕКУЛ HF*В.И.Гурьев, Г.К.Васильев, О.М.Батовский*

Методом измерения релаксационных потерь при просветлении резонансно поглощающей среды определены константы скорости вращательной релаксации уровня  $v = 0$ ,  $J = 8$ , молекул HF на HF, H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, He, Ar, Xe, O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>.

В последнее время появились расчеты химического лазера на HF [1], в которых показано, что влияние процессов вращательной ( $R-R$ ) релаксации на его рабочие характеристики может быть существенным. Важность исследований процессов вращательной релаксации связана также и с тем, что как показано в работе [2], скорость  $R-R$ -релаксации определяет скорость ввода энергии в колебательные степени свободы молекулярных систем при воздействии на них монохроматического излучения. Выполненные недавно эксперименты [3] позволили установить, что скорость  $R-R$ -релаксации HF убывает с ростом вращательного квантового числа  $J$  и, что даже после  $\sim 100$  молекулярных столкновений вращательное равновесие на уровнях с  $J \geq 7$  не устанавливается. Было также показано, что при  $R-R$ -релаксации существенную роль играют процессы резонансного обмена в столкновениях с H<sub>2</sub> и D<sub>2</sub>.

В настоящей работе представлены результаты исследования  $R-R$ -релаксации HF посредством измерения релаксационных потерь энергии излучения при просветлении резонансно поглощающей среды. Возможность использования такой методики для исследования релаксационных процессов хорошо известна [4], однако широкого практического применения она не получила.

В экспериментах использовался импульсный химический лазер на HF. Монохроматором выделялась линия  $P_8(1 \rightarrow 0)$  имевшая длительность  $T = 1 \text{ мксек}$  и среднюю интенсивность  $I_0 = 4,0 \cdot 10^{22} \text{ квант/см}^2 \cdot \text{сек}$ . Излучение линии  $P_8(1 \rightarrow 0)$  пропускалось через оптическую кювету из нержавеющей стали, с окнами из  $\text{CaF}_2$ , содержавшую молекулы HF и газ-релаксant. При помощи двух калориметров на входе и на выходе из кюветы измерялась абсолютная величина поглощенной в оптической кювете энергии излучения при различных давлениях газа-релаксанта.

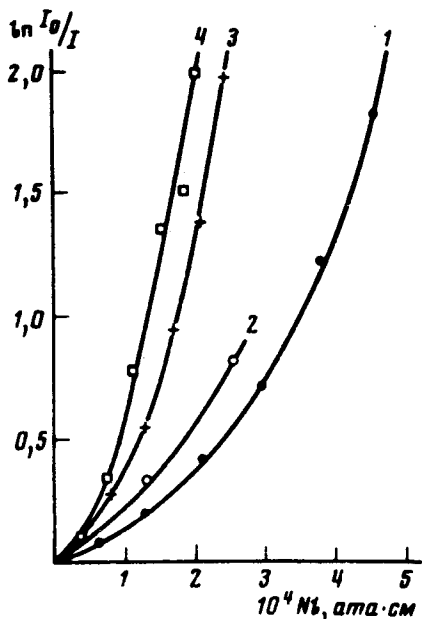


Рис. 1. Зависимость  $\ln I_0/I$  от  $N/l$  для  $I_0 \neq 8 \cdot 10^{22}(1); 4 \cdot 10^{22}(2); 2 \cdot 10^{22}(3); 0,8 \cdot 10^{22}(4) \text{ квант/см}^2 \cdot \text{сек}$

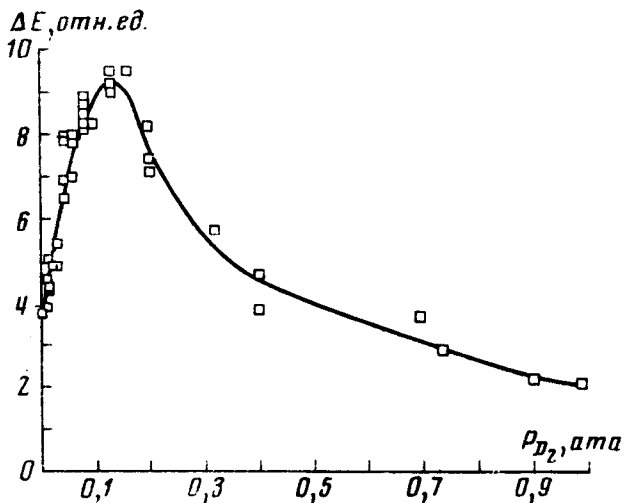


Рис. 2

Предварительные исследования с чистым HF показали, что при используемых интенсивностях излучения и давлениях имеет место просветление среды. На рис. 1 приведены зависимости  $\ln I_0/I$  от  $Nl$ , для ряда интенсивностей  $I_0$  излучения на линии  $P_8(1 \rightarrow 0)$  перед входом в оптическую кювету ( $I$  – интенсивность излучения после прохождения

кюветы,  $l$  – длина кюветы,  $N$  – заселенность состояния  $v = 0, J = 8$  молекул HF). Из рисунка видно, что зависимости существенно нелинейны и доля поглощенной интенсивности при фиксированном  $Nl$  растет с уменьшением  $I_0$ . Такое поведение возможно лишь при просветлении среды, когда выполняется условие  $l > l_{\text{нас}} = 1/2\sigma\tau_{\text{рел}}$  ( $l_{\text{нас}}$  – интенсивность насыщения,  $\sigma$  – сечение поглощения,  $\tau_{\text{рел}}$  – характеристическое время релаксационных процессов). Обработка представленных на рис. 1 зависимостей позволила оценить величину "ненасыщенного" сечения поглощения HF, оказавшуюся равной  $4 \pm 1 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ , а также константу  $R$  –  $R$ -релаксации HF:  $\sim 10^3 \text{ атм}^{-1} \cdot \text{мксек}^{-1}$ .

В исследованиях с газами-релаксантами было выбрано и поддерживалось постоянное давление HF, равное 2 тор. Для примера на рис. 2 приведена зависимость поглощения энергии излучения от давления  $D_2$ . Можно показать, что, если выполнены условия: 1) уменьшение интенсивности импульса излучения вследствие поглощения мало; 2)  $\tau_u \ll T$ , где  $\tau_u = 1/\sigma l$  – характеристическое время индуцированного поглощения, то величина поглощенной в единице объема поглощающей среды энергии выражается следующей формулой:

$$\Delta E \approx \alpha \mathcal{E} N T k_R p + \Delta E_0 \quad (1)$$

$\mathcal{E}$  – энергия кванта излучения,  $N$  – исходная заселенность состояния  $v = 0, J = 8$  HF перед просвечиванием,  $k_R$  – константа  $R$  –  $R$ -релаксации,  $p$  – давление газа-релаксанта,  $\Delta E_0$  – постоянный член, не связанный с  $R$  –  $R$ -релаксацией на газе-релаксанте,  $\alpha$  – коэффициент равный единице, если скорость опустошения уровня  $v = 1, J = 7$  за счет колебательно-колебательного обмена молекул HF друг с другом либо с газом-релаксантом равна бесконечности, или равный 1/2, если процессы колебательного обмена не идут. Как показывают оценки на основании известных данных по скоростям колебательного обмена [5], нашему случаю лучше соответствует значение  $\alpha = 1$ . Условия 1) и 2) в наших экспериментах были выполнены. Тогда в соответствие с (1), из начального наклона зависимости  $\Delta E$  от давления  $p$  можно определить  $k_R^1$ . В таблице приведены полученные значения  $k_R$  для ряда газов ( $\alpha$  принято равным единице):

Газ-релаксant	HF	H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	He	Ar	Xe	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CS <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>
$k_R \text{ атм}^{-1} \cdot \text{мксек}^{-1}$	10 <sup>3</sup>	30	30	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 10	≤ 20	≤ 20	60	100	120

Полученные значения  $k_R$  соответствуют вероятностям релаксации при соударении, равным  $\sim 10^{-1}$  (HF),  $\sim 10^{-2}$  (CS<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>),  $\sim 3 \cdot 10^{-3}$  (H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>) и меньшим для других газов. Столь низкие значения вероят-

1) Отметим, что падение поглощения при больших давлениях (см., рис. 2) связано с уменьшением сечения поглощения вследствие столкновительного уширения и в принципе позволяет исследовать уширяющую способность различных газов.

ностей требуют более тщательного анализа кинетики колебательно-вращательной релаксации молекул HF, по сравнению с обычно принимаемым предположением о "мгновенности"  $R - R$ -релаксации [6].

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
22 января 1976 г.

### Литература

- [1] H.-L.Chen, R.L.Taylor, J.Wilson, P.Lewis, W.Fyfe. J. Chem. Phys., 61, 306, 1974; L.H.Sentman. J. Chem. Phys., 62, 3523, 1975; J.G.Skiftstad, C.M.Chao. Appl. Opt., 14, 1713, 1975.
- [2] В.С.Летохов, А.А.Макаров. ЖЭТФ, 63, 2064, 1972.
- [3] Г.К.Васильев, Е.Ф.Макаров, А.Г.Рябенко, В.Л.Тальрозе. ЖЭТФ, 68, 1241, 1975.
- [4] Р.Пантел, Г.Путхов. Основы квантовой электроники, М., изд. Мир, 1972.
- [5] J.R.Airey, I.W.M.Smith. J.Chem. Phys., 57, 1669, 1972.
- [6] G.Emanuel. J.Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., 11, 1481, 1971.
-