

КИНЕТИКА ДЕФАЗИРОВКИ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ N_2 В СВЕРХЗВУКОВОЙ СТРУЕ

*С.А.Ахманов, Н.И.Коротеев, С.А.Магницкий, В.Б.Морозов
А.П.Тарасевич, В.Г.Тункин*

С применением техники нестационарной пикосекундной АСКР прямо измерена кинетика затухания оптической поляризации на колебательно-вращательном переходе молекул N_2 , охлажденных в сверхзвуковой струе. Впервые зарегистрированы "Квантовые биения" отдельных колебательно-вращательных компонент неоднородно уширенного спектра, по ним измерено распределение вращательной температуры в струе и обнаружено существенное возрастание сечения дефазирующих столкновений с понижением температуры до 20К.

1. Предметом настоящей статьи является изложение результатов экспериментальной работы, в которой методами пикосекундной активной спектроскопии комбинационного рас-

сеяния впервые исследована кинетика дефазировки неоднородно-уширенных колебательно-вращательных переходов молекул, охлажденных в сверхзвуковой струе. Разработанная в нашей лаборатории техника пикосекундной активной спектроскопии молекул в газовой фазе (см. ¹) применена для исследования дефазировки колебаний молекул N_2 (переходы в Q -полосе) охлажденных в сверхзвуковой струе. Показано, что в этих условиях картина затухания свободной поляризации, имеющая характер затухающих биений ("квантовые биения") различных колебательно-вращательных компонент, допускает количественную интерпретацию. Количественный анализ картины биений позволил определить вращательную температуру молекул и время дефазировки отдельной колебательно-вращательной компоненты. Показано, что сечение дефазировочных столкновений при уменьшении температуры от комнатной до $T = 20\text{K}$ заметно возрастает.

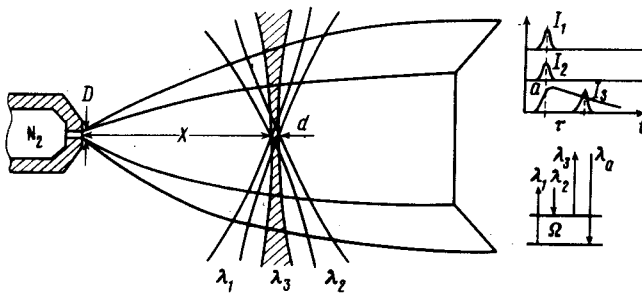


Рис. 1

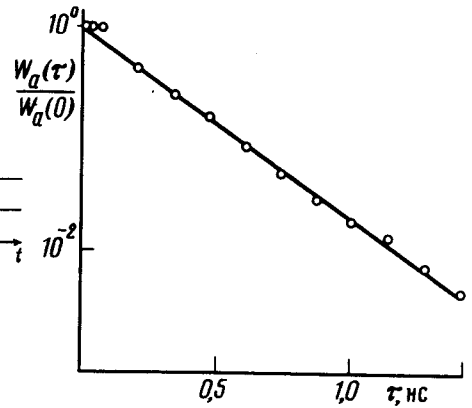


Рис. 2

Рис. 1. Схема возбуждения и зондирования молекул в сверхзвуковой струе. Возбуждение Q -полосы молекул N_2 ($\tilde{\nu} = 2330\text{ см}^{-1}$) осуществляется бигармонической пикосекундной накачкой ($\lambda_1 = 1,06\text{ мкм}$, $\lambda_2 = 1,4\text{ мкм}$), зондирование — задержанными пикосекундными импульсами с $\lambda_3 = 0,53\text{ мкм}$, $D = 100\text{ мкм}$, $d = 50\text{ мкм}$. На вставках изображены временная и квантовая диаграммы процессов возбуждения и зондирования

Рис. 2. Дефазировка линии $Q_{01}(1)$ водорода при давлении $13,6\text{ атм}$ и $T = 300\text{K}$ (уединенная лоренцева линия)

2. В наших экспериментах струя создавалась при истечении азота из резервуара высокого давления ($P_0 = 28\text{ атм}$) в кювету с остаточным давлением 2 мм рт. ст. через цилиндрический канал диаметром $D = 100\text{ мкм}$. Схема струи, квантовая и временная диаграммы возбуждения и зондирования молекулярных колебаний изображены на рис. 1. Для возбуждения использовались одиночные пикосекундные импульсы лазера на $YAG : Nd^{3+}$ ($\lambda_1 = 1,06\text{ мкм}$, $\tau_{\text{и}} = 40\text{ пс}$) и параметрического генератора света ($\lambda_2 = 1,4\text{ мкм}$, $\tau_{\text{и}} = 20\text{ пс}$, $\Delta\tilde{\nu} = 30\text{ см}^{-1}$). Зондирование когерентных колебаний осуществлялось импульсами второй гармоники ($\lambda_3 = 0,53\text{ мкм}$, $\tau_{\text{и}} = 30\text{ пс}$). Чтобы повысить локальность возбуждения и зондирования, устранить паразитный сигнал атмосферного азота и осуществить пространственную фильтрацию оптических сигналов была использована неколлинеарная схема эксперимента (рис. 1). Измерялась энергия импульса антистоксова рассеяния W_a как функция времени задержки τ зондирующего импульса относительно возбуждающих (когерентный импульсный отклик). Каждое значение $W_a(\tau)$ определялось как среднее по 60 вспышкам лазера. Проверка точности измерений осуществлялась по регистрации процесса дефазировки уединенного колебательного резонанса водорода $Q_{01}(1)$ (рис. 2). Видно, что отклик строго экспоненциален; измеренное время дефазировки совпадает с общепринятым значением ².

Импульсный отклик в сверхзвуковой струе азота регистрировался на различных расстояниях X от среза канала на оси струи. Экспериментальные зависимости $W_a(\tau)$ снятые при $X \cong 0,4; 3,5$ мм изображены на рис. 3 точками. Отклик носит характер биений.

3. Количественная интерпретация сигнала нестационарной активной спектроскопии для неоднородно-уширенного перехода представляет, как известно, значительные трудности. Именно поэтому для молекул в жидкой фазе дело ограничивается обычно данными о частотной расстройке различных компонент неоднородно-уширенного контура (см. ³). Трудности преобретают принципиальный характер для широких бесструктурных полос. Здесь зачастую отклик несет информацию лишь о длительности возбуждающих импульсов ⁴. В экспериментах со сверхзвуковыми струями ситуация значительно благоприятнее.

Поскольку при низких температурах ширина Q линии азота меньше $1/c\tau_{и}$, то для количественной интерпретации экспериментальных результатов достаточно воспользоваться простой моделью, в которой вычисляется отклик совокупности одинаково возбужденных вращательных компонент. В этом случае для $W_a(\tau)$ имеем:

$$W_a(\tau) = Q_0^2 |\Phi(\tau)|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \sum_j N_j e^{-i\Delta\Omega_j t'} E_3(t' - \tau) \right|^2 dt' \quad (1)$$

Здесь Q_0 — амплитуда молекулярных колебаний (одинакова для всех j), $\Delta\Omega_j = \bar{\Omega} - \Omega_j$ — расстройка относительно средней частоты Q -полосы. Интеграл в (1) описывает усредненные за длительность зондирующего импульса биения возбужденных компонент Q ветви; $|\Phi(\tau)|^2$ дефазировку отдельной компоненты. Предполагается, что $\Phi(\tau)$ не зависит от j . Все остальные обозначения стандартные.

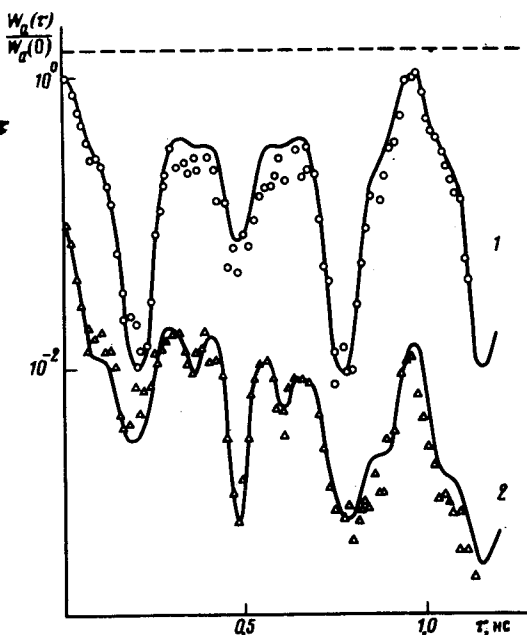


Рис. 3. Кинетика дефазировки Q -полосы молекул N_2 на оси струи при различных расстояниях X от среза цилиндрического канала. Точками изображены экспериментальные зависимости $W_a(\tau)$, сплошные кривые — результат расчета по формуле (1). Кривой 1 соответствует $X = 3,5$ мм, $T_{вр} = 20$ К, $T_2 > 10$ нс. Кривой 2 соответствует $X = 0,4$ мм, $T_{вр} = 35$ К, $T_2 = 1$ нс. Пунктирная кривая соответствует доплеровской дефазировке при $T = 100$ К. (Кривая 2 и пунктирная кривая сдвинуты по оси ординат)

Как видно из рис. 3 (пунктирная кривая), при $\tau = 1,5$ нс вкладом доплеровской дефазировки можно пренебречь уже при температуре 100 К. Поэтому для $\Phi(\tau)$ можно принять $\Phi(\tau) = e^{-\tau/T_2}$, что соответствует столкновительному механизму дефазировки¹.

Отсутствие среднего спада в точке $X = 3,5$ мм (кривая 1 рис. 3) свидетельствует о том, что регистрируемый при меньших значениях X средний спад не может быть приписан ни аппаратным ошибкам, ни пролетным эффектам. Действительно, за время $\tau = 1,5$ нс молекулы в струе смещаются на расстояние $u\tau = 8 \cdot 10^4 \times 1,5 \cdot 10^{-9} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ см, что значительно меньше размера области зондирования по оси струи, равного $50 \cdot 10^{-4}$ см.

Используя известную зависимость распределения молекул по вращательным уровням N_j от $T_{вр}$, можно промоделировать с помощью (1) экспериментальную ситуацию. На рис.3 сплошными кривыми изображены теоретические зависимости $W_a(\tau)$ для T_2 и $T_{вр}$, при которых наблюдается наилучшее совпадение с экспериментальными точками.

Таким образом, описанную технику можно использовать для термометрии глубоко охлажденного молекулярного газа и измерения времен дефазировки T_2 .

4. Измеренные времена дефазировки T_2 позволяют определить сечение дефазирующих столкновений $\pi\sigma_{\Phi}^2 = (n\bar{u}T_2)^{-1}$, где $n = n_0(T/T_0)^{1/(\gamma-1)}$ – концентрация молекул (для азота $\gamma = 1,4$), $\bar{u} = (16kT/m\pi)^{0,5}$.

| X/D | $T_{теор}, K$ | $T_{вр}^{экс}, K$ | $T_2^{экс}, нс$ | $\pi\sigma_{\Phi}^2, \text{Å}^2$ |
|-------|---------------|-------------------|-----------------|----------------------------------|
| 4 | 41 | 35 ± 5 | $1,0 \pm 0,1$ | 86 ± 20 |
| 7 | 25 | 27 ± 5 | $2,5 \pm 0,2$ | 152 ± 40 |
| 10 | 18 | 25 ± 2 | $2,8 \pm 0,3$ | 350 ± 90 |
| 15 | 13 | 25 ± 2 | $8,0 \pm 2,0$ | 400 ± 150 |
| — | 300 | — | $0,14 \pm 0,01$ | 43 ± 4 |

Рассчитанные по этой формуле значения $\pi\sigma_{\Phi}^2$ приведены в таблице. Для $T = 300K$ $\pi\sigma_{\Phi}^2$ было определено из измерения T_2 в кювете с азотом при атмосферном давлении. При понижении температуры до 20K $\pi\sigma_{\Phi}^2$ возрастает приблизительно в шесть раз. Указанные в таблице значения поступательной температуры T (при которых вычислялось $\pi\sigma_{\Phi}^2$) определялись по формулам работы ⁵ (см. также ^{6, 7}). Вычисленные значения T согласуются с экспериментальными значениями $T_{вр}$.

5. Приведенные результаты свидетельствуют о широких возможностях, открываемых техникой пикосекундной активной спектроскопии молекул в сверхзвуковых струях. Естественным развитием этой работы является переход к более сложным молекулам. Оценки показывают (см. ^{8, 9}), что использование интенсивных спектрально-ограниченных пикосекундных импульсов позволяет добиться существенного изменения населенностей комбинационно-активных мод; это открывает новые возможности в изучении колебательных резонансов и в лазерной фотохимии.

Авторы выражают благодарность С.А.Лосеву за плодотворное обсуждение работы, а также В.А.Лунчеву и В.Н.Задкову за помощь при обработке результатов работы.

Литература

1. Дьяков Ю.Е., Крикунов С.А., Магницкий С.А., Никитин С.Ю., Тункин В.Г. ЖЭТФ, 1983, 84, 2013.
2. Магницкий С.А., Тункин В.Г. Квантовая электроника, 1981, 8, 2008.
3. Laubereau A., Kaiser W. Rev. Mod. Phys., 1978, 50, 607.
4. Judd O.P., Lyman J.L. Opt. Lett., 1981, 6, 595.
5. Ashkenas H., Sherman F.S. In "Rarefied Gas Dynamics" IV Symposium Vol II, J.H. de Leeuw, ed, New-York, 1966.
6. Карелов Н.В. Кандидатская диссертация, ин-т Теплофизики СО АН СССР, Новосибирск, 1980.
7. Белошицкий А.В. Сб.: Динамика разреженного газа, Труды VI всесоюзной конференции, т. 2, Новосибирск, 1980.
8. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света, М.: Наука, 1981.
9. Бродниковский А.М., Задков В.Н., Каримов М.Г., Коротеев Н.И. Оптика и спектроскопия, 1983, 54, 385.

Московский
государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
15 марта 1984г.