

ПРЯМОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ РЕЗОНАНСНЫМ ИК-ПОЛЕМ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЫ SF_6 МЕТОДОМ КАРС

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

Получены КАРС спектры газа SF_6 , возбужденного в ИК лазерном поле. Обнаружена структура спектра, связанная с заселением колебательных уровней моды ν_3 . Исследован вид функций распределения колебательной энергии при различных условиях возбуждения.

1. Одним из наиболее существенных вопросов с точки зрения понимания механизма много-ступенчатого возбуждения молекул в сильном ИК лазерном поле является вопрос о характере распределения энергии, поглощенной молекулами, по колебательным уровням и степеням свободы. Хорошо известно, что методика когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) позволяет исследовать вид распределения молекул по колебательным уровням¹. Принципиальным преимуществом методики КАРС по сравнению с ранее примененной при исследовании колебательного возбуждения SF_6 методикой спонтанного КР² является вы-

сокое спектральное разрешение, определяемое ширинами линий лазерных источников КАРС спектрометра.

Суть методики заключается в зондировании с помощью импульсного КАРС спектрометра КР активной моды ν_1 молекул SF_6 возбужденных в импульсном лазерном поле, настроенном в резонанс с ИК активной модой ν_3 . Возбуждение молекул приводит к появлению в КАРС спектре дополнительных линий, сдвинутых на величину $x_{1i} \nu_i$ относительно частоты ν_1 линии рассеяния невозбужденного газа из основного колебательного состояния (x_{1i} — константа межмодового ангармонизма i -ой возбужденной моды молекулы с модой ν_1 , а ν_i — число квантов в i -ой моде).

Таким образом, исследуя структуру КАРС спектра возбужденных в ИК лазерном поле молекул, можно определить вид распределения поглощенной энергии по колебательным уровням и степеням свободы. Кроме того, изменение времени задержки зондирующих импульсов относительно момента возбуждения позволяет исследовать кинетику релаксационных процессов.

2. Экспериментальная установка состоит из импульсного КАРС спектрометра ¹ со спектральным разрешением $0,2 \text{ см}^{-1}$ и перестраиваемого по линиям импульсно-периодического CO_2 -лазера с энергией в импульсе длительностью 100 нс до 0,3 Дж при частоте повторения 12,5 Гц. Длительность импульсов лазера КАРС спектрометра составляет 10 нс, точность синхронизации с импульсом CO_2 -лазера — 30 нс, что и определяет временное разрешение установки. Исследуемый газ возбуждался CO_2 -лазером на частоте $947,8 \text{ см}^{-1}$ в кювете волноводного типа диаметром 5 мм и длиной 10 см, охлаждаемой до температуры 150 К. КАРС зондирование осуществлялось в поперечном направлении через небольшое отверстие в волноводе.

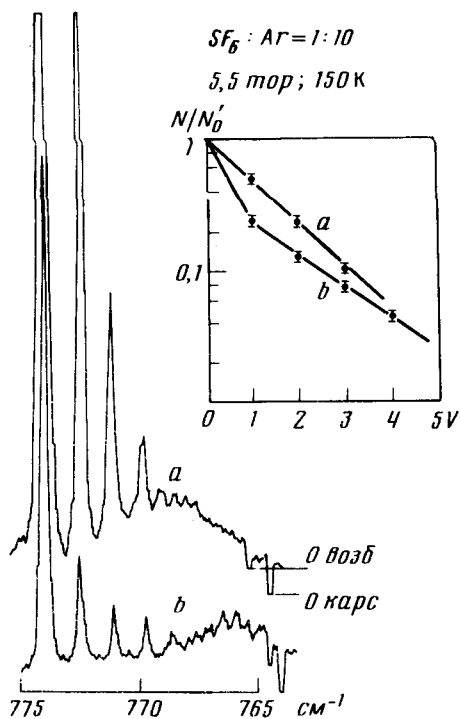


Рис.1.

Рис.1. КАРС спектр возбужденного в ИК поле газа SF_6 при $\Phi = 0,05 \text{ Дж/см}^2$ и $\Phi = 0,28 \text{ Дж/см}^2$, $\tau_3 = 100 \text{ нс}$ и распределение молекул по уровням моды ν_3 .

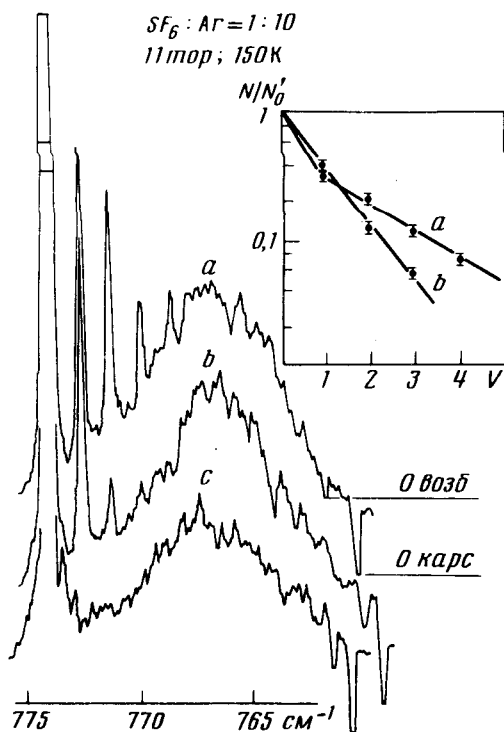


Рис.2.

Рис.2. КАРС спектры возбужденного в ИК поле газа SF_6 при изменении времени задержки: $a - \tau_3 = 100 \text{ нс}$, $b - \tau_3 = 200 \text{ нс}$, $c - \tau_3 = 2 \text{ мкс}$; $\Phi = 0,2 \text{ Дж/см}^2$

3. На рис. 1 приведены КАРС спектры SF₆, полученные при двух различных плотностях энергии Ф СО₂-лазера и времени задержки $\tau_3 = 100$ нс. В спектрах отчетливо проявляются линии, соответствующие рассеянию на переходах $\nu \nu_3 \rightarrow \nu \nu_3 \rightarrow \nu_1$ ($\nu = 1, 2, 3, 4$) и сдвинутые на величину $\nu x_{13} + \nu^2 x_{133}$ относительно частоты основного пика $0 - \nu_1$ ($774,5 \text{ см}^{-1}$). Определенное из спектров значение константы ангармонизма x_{13} составляет $x_{13} = -2,99 \pm 0,03 \text{ см}^{-1}$ и хорошо согласуется с измеренным в работе³ значением $x_{13} = -2,93 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, из спектров можно оценить значение константы x_{133} более высокого порядка $x_{133} \approx +0,02 \text{ см}^{-1}$.

Увеличение интенсивности возбуждающего поля приводит к существенному перераспределению интенсивностей пиков. В верхней части рис. 1 на основе полученных спектров построены распределения населенностей уровней $\nu \nu_3$, рассчитанные в предположении, что амплитуды пиков A_ν пропорциональны $N^2 g_\nu$, где $g_\nu = (\nu + 1)(\nu + 2) / 2$ — кратность вырождения стартовых уровней моды ν_3 . Строго говоря этот расчет должен быть скорректирован ввиду возможного частичного перекрытия вращательных компонент зондируемых переходов, учет которого затруднен из-за сложного характера ангармонического и кориолисова расщепления колебательных уровней. Линейный характер зависимости $\ln[N(\nu) / N(0)]$ от ν свидетельствует о больцмановском характере распределения населенностей уровней моды ν_3 , что по-видимому является следствием чрезвычайно быстрой столкновительной $\nu - \nu$ релаксации молекул SF₆ по моде ν_3 ⁴. Определенные из наклонов прямых колебательные температуры моды ν_3 равны 1900 К (а) и 2700 К (б), что соответствует средним энергиям, запасенным в моде $\nu_3 - \bar{\nu} = \frac{3}{e^{(h\nu/kT)} - 1}$ соответственно 3 и 4,6 квантов/мол.

Помимо узких пиков, в спектрах наблюдается широкий плавный максимум со слаборазрешенной структурой, по-видимому связанный с перераспределением энергии и заселением уровней других мод SF₆. С увеличением интенсивности возбуждения положение максимума смещается в длинноволновую сторону. При этом происходит уменьшение интегрального по спектру сигнала КАРС. Уменьшение интегрального по спектру сигнала рассеяния в SF₆ наблюдалось в работе⁵ и объяснялось увеличением однородной ширины переходов в области квазиконтинуума. На наш взгляд основной причиной этого эффекта является быстрый рост кратности вырождения g_ν уровней, заселяемых лазерным полем или в результате передачи энергии при столкновениях.

На определяющий вклад столкновительной передачи колебательной энергии ($\nu - \nu'$ релаксации) в процессе формирования распределения молекул SF₆ по колебательным уровням указывает существенное изменение спектра КАРС с увеличением времени задержки момента зондирования относительно импульса возбуждающего поля (рис. 2). Так увеличение τ_3 до 200 нс приводит к существенному уменьшению температуры моды ν_3 , а при $\tau_3 = 2$ мкс к практически полному исчезновению пиков моды ν_3 и появлению в спектре пиков моды ν_6 . Тот факт, что процесс $\nu - \nu'$ релаксации уверенно наблюдается в диапазоне времен ~ 100 нс при давлении SF₆ 1 тор свидетельствует о значительном ускорении $\nu - \nu'$ релаксации с ростом колебательного возбуждения.

На рис. 3 приведены зависимости доли молекул q , оставшихся в основном состоянии $\nu = 0$ от плотности энергии возбуждающего импульса при добавлении буферного газа и изменении τ_3 . Величина q определялась по изменению амплитуды A_0 основного пика сигнала рассеяния при возбуждении ($q = N'_0 / N_0$). Анализ кривых показывает, что доля невозбужденных молекул падает с увеличением интенсивности возбуждения и при добавлении буферного газа, что связано с влиянием вращательной релаксации в течение импульса возбуждения⁶. Значительное уменьшение q с увеличением τ_3 с очевидностью связано с установлением равновесного распределения по колебательным степеням свободы под действием столкновительной $\nu - \nu'$ релаксации.

Измерение доли возбужденных молекул $(1 - q)$ и сравнение ее с суммарной населенностью уровней моды $\nu_3 \sum_\nu N(\nu) g_\nu$, определенной из спектров (рис. 1, 2) позволяет по ве-

личине отношения $\Sigma / (1 - q)$ оценить часть энергии возбуждения сосредоточенной в моде ν_3 . Проведенные оценки показывают, что для спектров рис.1 это отношение близко к единице, а для спектра (рис.2), снятого с задержкой $\tau_3 = 200$ нс, оно $\sim 0,6$. Эти оценки показывают, что до уровня возбуждения $\bar{\nu} = 4,6$ поглощенная энергия сосредоточена в моде ν_3 , а основным каналом термализации колебательной энергии является $\nu - \nu'$ релаксация, скорость которой растет с уровнем возбуждения молекул ⁴ и значительно превосходит величину, измеренную в ⁷ при одноквантовом возбуждении $\Delta F_6 / \tau_{\nu \nu'} = 1,5$ мкс \cdot тор).

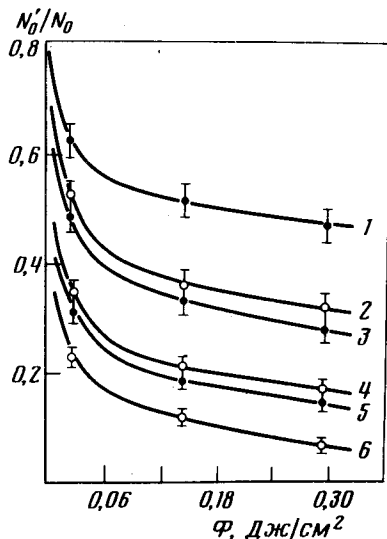


Рис.3. Зависимость доли молекул, оставшихся в основном состоянии от плотности энергии ИК излучения. 1, 3, 5 — давление SF₆ 1 тор; 2, 4, 6 — смесь SF₆ : Ar — 1 : 10; P_Σ = 11 тор; 1, 2 — τ₃ = 100 нс, 3, 4 — τ₃ = 200 нс, 5, 6 — τ₃ = 2 мкс

Поэтому определение уровня возбуждения, при котором происходит чисто радиационная или внутримолекулярная термализация колебательной энергии требует значительного понижения давления SF₆ с целью полного исключения влияния релаксационных процессов.

4. Авторы благодарны А.М.Прохорову, И.П.Пашнину, Н.В.Карлову за внимание и поддержку этой работы.

Литература

1. Смирнов В.В., Фабелинский В.И. Письма в ЖЭТФ, 1978, 28, 461.
2. Баграташвили В.М., Вайнер Я.Г., Должиков В.С., Кольяков С.Ф., Макаров А.А., Малявкин Л.П., Рябов Е.А., Силькис Э.Г., Титов В.Д. Письма в ЖЭТФ, 1979, 30, 502.
3. Aboitajd A., Berger H., Saint-Loup R. Journ. Mol. Spectr., 1979, 78, 486.
4. Алимбиев С.С., Зикрин Б.О., Сартаков Б.Г. в печати.
5. Амбарцумян Р.В., Ахманов С.А., Бродниковский А.М., Гладков С.М., Евсеев А.В., Задков В.Н., Каримов М.Г., Коротеев Н.И., Пурецкий А.А. Письма в ЖЭТФ, 1982, 35, 170.
6. Akhmanov A.S., Bagratashvili V.N., Baranov V.V. et al., Opt. Commun., 1977, 23, 357.
7. Bates R.D., Knudtsen J.T., Flynn G.W., Ronn A.M. Chem. Phys. Lett., 1973, 8, 103.