

## ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ПОСТУПАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В $SF_6$ ОТ ИНТЕНСИВНОСТИ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

*С.А.Ахманов, В.М.Гордиенко, А.В.Михеенко,  
В.Я.Панченко*

Экспериментально исследованы нелинейные эффекты колебательно-поступательной ( $V - T$ )-релаксации в молекуле  $SF_6$ , возбуждаемой интенсивным излучением  $CO_2$ -лазера. Показано, что при высоких уровнях возбуждения время ( $V - T$ )-релаксации существенно сокращается.

1. Предметом настоящей статьи является изложение результатов экспериментального исследования скорости колебательно-поступательной ( $V - T$ )-релаксации в газообразном  $SF_6$  в условиях интенсивного селективного возбуждения колебаний молекул излучением импульсного  $CO_2$ -лазера. При интенсивностях превышающих  $10^3$   $вт/см^2$  отчетливо проявляется зависимость времени ( $V - T$ )-релаксации  $\tau$  от интенсивности; для давления  $SF_6 \sim 1$  тор увеличение интенсивности селективного возбуждения от  $10^3$  до  $10^6$   $вт/см^2$  сопровождается уменьшением време-

ни ( $V - T$ )-релаксации в шесть – семь раз. Эксперименты с чистой  $SF_6$  и смесью  $SF_6 + Ar$  (возбужденные молекулы в термостате инертного газа) позволили разделить эффекты ускорения ( $V - T$ )-релаксации, обусловленные разогревом згаза (механизм Ландау – Теллера) и ангармоничностью, существенно сказывающейся при больших колебательных температурах.

2. Работы по селективному импульсному возбуждению колебательно-вращательных переходов привели к открытию ряда новых нелинейных явлений в молекулах (см. недавний обзор [1]). Особый интерес здесь представляют радиационное возбуждение высших колебательных уровней многоатомных молекул, эффекты бесстолкновительного просветления в сильном световом поле и т.п. Естественно ожидать, что при интенсивностях, достигающих  $10^7 - 10^8 \text{ вт/см}^2$  нелинейные эффекты должны проявляться и в релаксационных процессах; эти нелинейности могут существенно влиять на протекание многих фотофизических и фотохимических явлений.

Нами нелинейные эффекты исследованы для процесса ( $V - T$ )-релаксации. Ранее, некоторые данные на этот счет для двухатомных молекул были получены в экспериментах на ударных трубах [2]. При селективном же лазерном возбуждении, открывающем наиболее широкие возможности для изучения обсуждаемых явлений, до сих пор исследовалась ( $V - T$ )-релаксация при малых уровнях возбуждения.

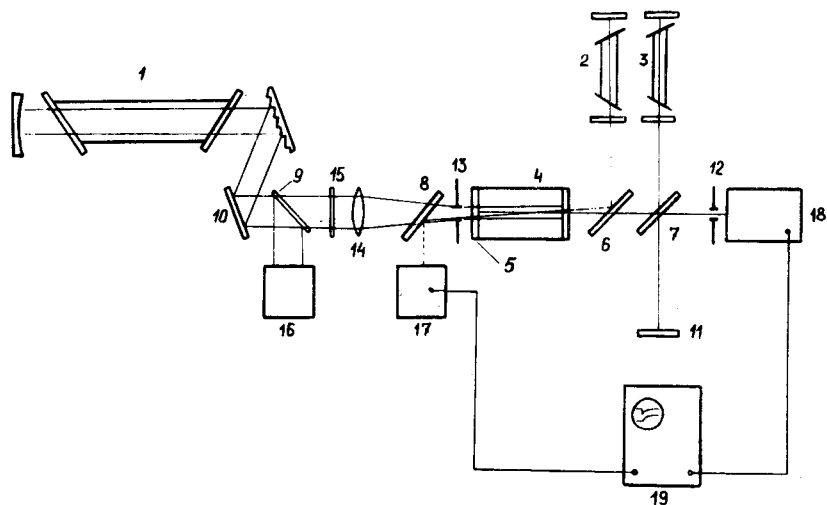


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки: 1 – импульсный  $CO_2$ -лазер; 2 – непрерывный  $CO_2$ -лазер; 3 – He – Ne-лазер ( $\lambda = 0,63 \text{ мкм}$ ); 4 – кювета с газом; 5 – германиевое зеркало; 7 – полупрозрачное зеркало на  $\lambda = 0,63 \text{ мкм}$ ; 6, 8, 9 – пластинки из NaCl; 10, 11 – глухие зеркала; 12, 13 – диафрагмы; 14 – линза из NaCl; 15 – ослабляющие фильтры; 16 – калориметр; 17 – приемник ИК излучения Ge – Au; 18 – ФЭУ; 19 – двухлучевой запоминающий осциллограф С8-11

3. Блок-схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Шестифтористая сера при давлениях  $\sim 1 \text{ тор}$  и комнатной температуре воз-

буждалась излучением импульсного  $\text{CO}_2$ -лазера работавшего на линии  $P(20)$  ( $\tau_u \approx 500$  нсек), плотность мощности излучения изменялась от  $10^3$  до  $10^6$   $\text{вт/см}^2$ . Процесс  $(V - T)$ -релаксации контролировался либо по изменению во времени показателя преломления, определяемого поступательной температурой (интерферометрический метод), либо по поглощению на одной из избранных частот колебательно-вращательного спектра ("метод пробного пучка"). Измеряемые времена релаксации существенно превышают времена колебательно-колебательной и вращательной релаксации.

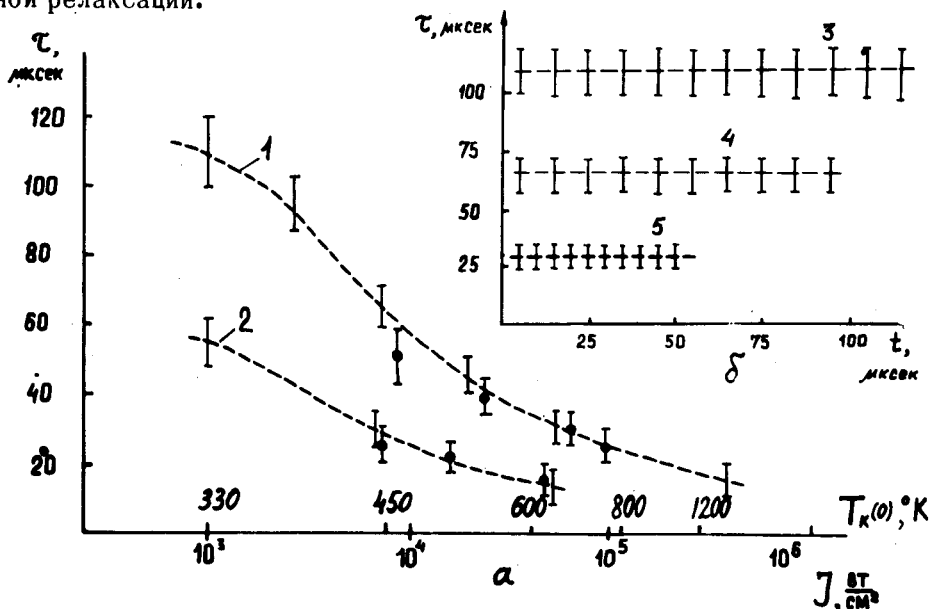


Рис. 2. Результаты измерения времени  $(V - T)$ -релаксации как функции интенсивности  $I$  возбуждающего излучения в чистой  $\text{SF}_6$   $\tau = \tau(0, T_K) = \tau(0, I)$  для давления 1 тор (кривая 1) и 2 тор (кривая 2) (а). Здесь же приведены соответствующие значения максимальной колебательной температуры  $T_K(0)$ . (б) Для трех значений  $I$  построены графики зависимости  $\tau = \tau(t, I = \text{const})$   $I = 10^3, 10^4, 10^5$   $\text{вт/см}^2$  (соответственно кривые 3, 4, 5). Значения  $\tau$  отмеченные  $\bullet$  получены интерферометрическим методом,  $I$  — методом пробного пучка

4. Экспериментальные результаты приведены на рис. 2 и рис. 3. Измерения времен релаксации  $\tau$  были выполнены в чистой  $\text{SF}_6$  при давлении 1 — 2 тор (в этих условиях, при использованной геометрии эксперимента, нестационарные процессы связанные с установлением плотности не существенны [4]) и в смеси  $\text{SF}_6$  с  $\text{Ar}$ . Данные полученные интерферометрическим методом и методом пробного пучка хорошо согласуются.

Видно, что при интенсивностях  $I > 10^3 - 10^4$   $\text{вт/см}^2$  процесс  $(V - T)$ -релаксации не описывается постоянным характерным временем; величина  $\tau$  оказывается функцией времени, прошедшего с момента возбуждения  $t$  (во всех наших экспериментах  $\tau \gg \tau_u$ ), и интенсивности  $I$ .

Поэтому на рис. 2 и рис. 3 приведены зависимости  $\tau = \tau(t)$  при фиксированной  $I$  (или соответствующих максимальных колебательных температурах  $T_K$ ) и зависимости  $\tau = \tau(0, I)$ , значение  $\tau(0, 0)$  соответству-

ют времени релаксации, измеренному при малых отклонениях от состояния равновесия.

5. Переходя к обсуждению экспериментальных данных отметим прежде всего, что значения  $\tau$  полученные при  $I \lesssim 10^3$  *вт/см<sup>2</sup>* ( $T_K \approx 300$  K) хорошо согласуются с данными ранее опубликованных работ (согласно [3] для чистой  $SF_6$   $\tau(0,0) = 122 \pm 8$  *мксек · тор*).

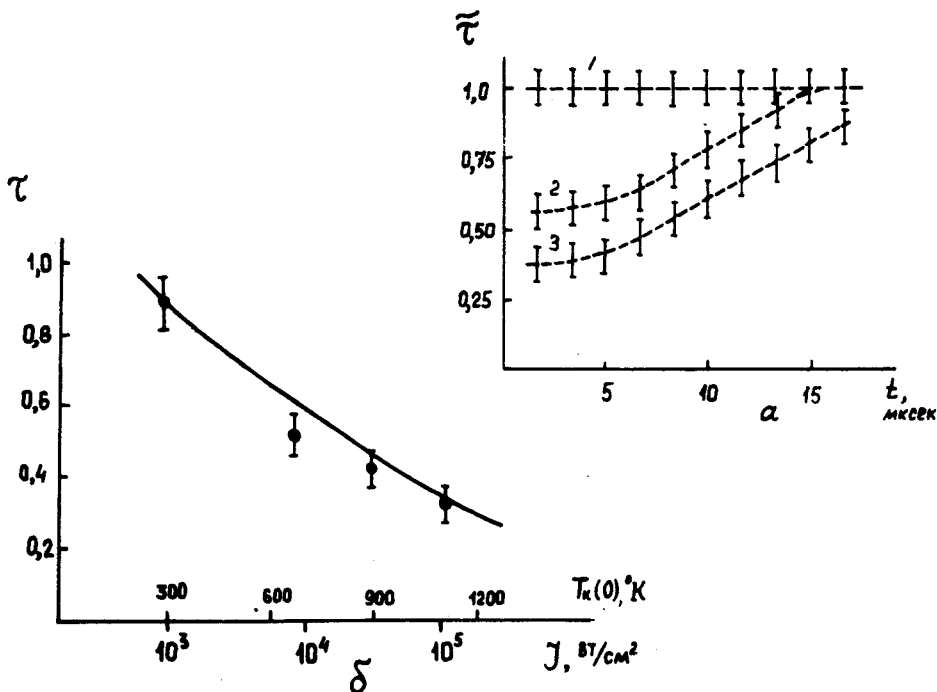


Рис. 3. Результаты измерения времени  $(V - T)$ -релаксации  $\tau$  в функции интенсивности  $I$  в смеси  $SF_6$  (1 *тор*) и  $Ar$  (40 *тор*). (а) Для трех значений интенсивности  $I = 10^3, 10^4, 10^5$  *вт/см<sup>2</sup>* (соответственно кривые 1, 2, 3) приведены зависимости  $\tau = \tau(I)$ . (б) Точками показаны экспериментальные значения отношения  $\tau = \tau(0, I)/\tau(0, 0)$ . Сплошная кривая построена по формуле (1) и изображает теоретическую зависимость  $\tau = \tau_{анг} \sqrt{\tau_{гар}}$  от колебательной температуры

Явление сокращения времени  $(V - T)$ -релаксации объясняется по нашему мнению совместным влиянием ангармоничности колебаний и нагрева газа (механизм Ландау - Теллера), проявляющимися при высоких уровнях возбуждения. В однокомпонентной системе ангармонических осцилляторов время  $(V - T)$ -релаксации уменьшается с ростом колебательной температуры  $T_K$  (являющейся функцией интенсивности) по закону (см. [2, 5])

$$\tau_{анг} = \tau_{гар} \left[ \frac{1 - \exp\left(-\frac{E_1}{T_K} + \delta\right)}{1 - \exp\left(-\frac{E_1}{T_K}\right)} \right]^2, \quad (1)$$

где  $\tau_{\text{гар}}$  — время  $(V - T)$ -релаксации для гармонических осцилляторов,  $E_1$  — энергия нижнего колебательного уровня,  $\delta$  — фактор, учитывающий влияние ангармоничности на вероятности одноквантовых переходов;

$$\delta \approx 4 \left[ \left( \frac{0,32}{\alpha} \right)^{2/3} \left( \frac{\mu}{T} \right)^{1/3} E_1^{2/3} \left( \frac{\Delta E}{E_1} \right) \right] - \left( \frac{\Delta E}{T} \right),$$

где  $\mu$  — приведенная масса сталкивающихся частиц,  $\alpha$  — постоянная в экспоненциальном потенциале  $\sim e^{-\alpha r}$  межмолекулярного взаимодействия (в  $\text{\AA}^{-1}$ ),  $T$  — температура газа (в  $^\circ\text{K}$ ),  $\Delta E$  — ангармоничность колебаний (в  $^\circ\text{K}$ ),

В наиболее чистом виде, эффект ангармоничности должен проявляться для молекул  $\text{SF}_6$  в термостате. Поэтому на рис. 3, б наряду с экспериментальными точками, построена и теоретическая кривая, рассчитанная по (1). Для определения параметра  $\delta$  в соответствии с моделью  $(V - T)$ -релаксации в  $\text{SF}_6$  необходимые данные для моды  $\nu_6$  мы взяли:

$$E_1 \approx 522\text{K}, \quad \frac{\Delta E}{E_1} \approx 7,5 \cdot 10^{-3}, \quad \mu = 28,6 \text{ ат.ед. массы}, \quad \alpha^{-1} = 0,4\text{\AA},$$

$$T = 300\text{K}.$$

Разумеется, для окончательных выводов о количественном согласии расчетов, основанных на (1), с экспериментом для многоатомных молекул требуется более обширный экспериментальный материал; соотношение (1) получено для одномодовой модели. Вместе с тем из рис. 3 можно сделать определенные гипотезы о доминирующем канале релаксации. Поведение  $\tau$  в чистом  $\text{SF}_6$  объясняется одновременным действием ангармоничности (она играет главную роль при малых  $t$ , когда отрыв  $T_K$  от  $T$  значителен) и разогрева газа, существенного к концу процесса релаксации. Действие этих двух эффектов является причиной слабой зависимости  $\tau = \tau(t)$ ; аналогичная ситуация имеет место в экспериментах с ударными трубами [2].

**6. Нелинейные эффекты в процессе  $(V - T)$ -релаксации описанные выше необходимо учитывать во многих задачах лазерной фотохимии.**

Детальное количественное сопоставление данных по  $(V - T)$ -релаксации помещенных в термостат сильно возмущенных молекул с теорией можно использовать для выявления каналов релаксации; при высоких уровнях возбуждения значительный вклад могут давать многоквантовые процессы и взаимодействие мод; существенными становятся процессы диссоциации.

Наконец, нелинейные явления могут проявиться и в релаксационных процессах других типов; селективное лазерное возбуждение открывает широкие возможности их изучения.

Московский  
государственный университет  
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию  
27 сентября 1977 г.

## Литература

- [1] R.V.Ambartzumyan, V.S.Letokhov. Chemical and Biochemical Applications of Lasers, 2, 200, 1977. Ed. by C.V.Moore (Academic Press 1977).
- [2] С.А.Лосев, О.П.Шаталов, М.С.Ялович. ДАН СССР, 195, 585, 1970.
- [3] J.I.Steinfeld, J.Burak, D.E.Sutton, A.W.Nawak. J.Chem. Phys., 52, 5421, 1970.
- [4] В.М.Гордиенко, А.В.Михеенко, В.Я.Панченко. "Колебательно-поступательная релаксация в SF<sub>6</sub> при больших уровнях селективного возбуждения". Доклад на V-Вавиловской конференции по нелинейной оптике. Новосибирск, 15 – 19 июня 1977.
- [5] Б.Ф.Гордиец, А.И.Осипов, Е.В.Ступоченко, Л.А.Шелепин. УФН, 108, 655, 1972.
-