

ПРЯМОЕ ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ ТЕРМАЛИЗАЦИИ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ K_2

М.П. Аузинъш, И.Я. Пирагс, Р.С. Фербер, О.А. Шмит

Предложен метод прямого измерения скорости термализации заселенности γ колебательно-вращательного уровня основного электронного состояния двухатомных молекул по кинетике лазерно-возбужденной флуоресценции. Экспериментально определены значения γ для молекул K_2 в парах калия и эффективное сечение термализующих соударений $K_2 - K$.

В основном электронном состоянии гомоядерных двухатомных молекул в связи с отсутствием излучательных переходов весьма трудно изучать процессы столкновительной релаксации по внутренним степеням свободы [1 – 3]. В [4, 5] сообщалось о применении метода оптической накачки (выстраивания), а в [6] – эффекта Ханле v'' , J'' – уровня основного электронного состояния к молекулам Na_2 и K_2 в щелочных парах, требующих, однако, дополнительных данных (вероятность поглощения, факторы Ланде и др.) для перехода к скоростям релаксации.

Предлагаемый здесь метод прямого измерения заключается в следующем. Пусть лазерное излучение индуцирует оптические переходы с уровня v'' , J'' основного на уровень v' , J' возбужденного электронного состояния. Из-за большого числа разрешенных спонтанных переходов в основное состояние вероятность заселения ими исходного уровня мала, и он оказывается опустошенным, когда скорость поглощения V_p сравнима с суммарной скоростью процессов безызлучательной релаксации γ . Если достаточно быстро (за время $\Delta t \ll \gamma^{-1}$) ослабить возбуждающее излучение, рис.1, а, оно из опустошающего станет пробным, следовательно, по кинетике вызванной им флуоресценции можно следить за восстановлением заселенности v'' , J'' – уровня, рис.1, б.

Метод применен к молекулам K_2 (см. также [4, 6]), находящимся в термодинамическом равновесии в калиевых парах, причем $[K_2] / [K] \sim 0,002$.

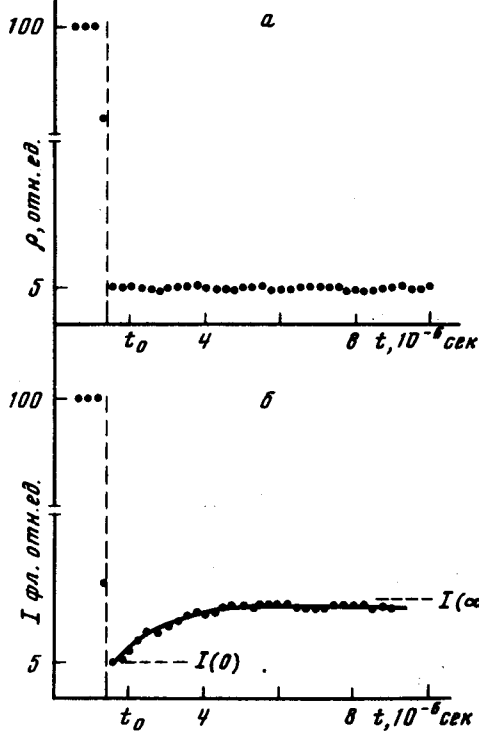


Рис.1. Форма заднего фронта импульса: *a* – возбуждения, *б* – флуоресценции K_2 ; $T = 488\text{ K}$; сплошная кривая рассчитана по (1), $\gamma = 0,96 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$

Излучение $632,8\text{ нм}$ He – Ne-лазера эффективно возбуждает Q -переход $(v'' = 1, J'' = 72) X^1 \Sigma_g^+ \rightarrow (v' = 8, J' = 72) B^1 \Pi_u$ в K_2 . По данным [6] скорость спонтанного распада $(8,72) B^1 \Pi_u$ составляет $0,93 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$, а скорость поглощения в условиях эксперимента $V\rho \sim 10^6 \text{ сек}^{-1}$, что позволяет пренебречь вынужденными переходами в излучении и решать упрощенное кинетическое уравнение [5]. Тогда ожидаемая временная зависимость интенсивности I_{fl} для любой линии прогрессии флуоресценции, возбужденной ослабленным в момент времени $t = t_0$ лазерным лучом, имеет вид

$$I_{fl}(t - t_0) = I(\infty) - [I(\infty) - I(0)]e^{-\gamma(t - t_0)}, \quad (1)$$

где $I(0)$ и $I(\infty)$ – значения $I_{fl}(t - t_0)$ при $t = t_0$ и $t = \infty$, рис.1, б. Следовательно, в принятой модели восстановление термически равновесной концентрации v'', J'' – уровня и связанное с этим возрастание интенсивности флуоресценции происходит экспоненциально с характерным временем $\tau = \gamma^{-1}$.

Экспериментальные измерения производились следующим образом. Излучение He – Ne-лазера ЛГ-36 А плотности мощности $\rho \sim \text{Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ модулировалось с помощью электрооптического модулятора МЛ-3. Временная зависимость ρ имела вид прямоугольных импульсов длительности $T = 30\text{ мксек}$ (необходимо $T \gg 1/(\gamma + V\rho)$) частотой повторения 9 кГц , фронтами нарастания и спада порядка $0,05\text{ мксек}$; глубина модуляции около $0,95$, рис.1, а. Излучаемая под прямым углом флуоресценция фокусировалась на вход монохроматора ДФС-12 ($0,5\text{ нм/мм}$), выделявшего линию Q_{16} , и регистрировалась охлажденным ФЭУ-79 с использованием

однофотонного статистического анализа кинетики [7] с последующим преобразованием время-амплитуда и накоплением анализатором импульсов АИ-256 - 6. Выбор времени накопления (до 6 часов для экстремально слабых световых потоков) позволял достичь заданной точности измерения.

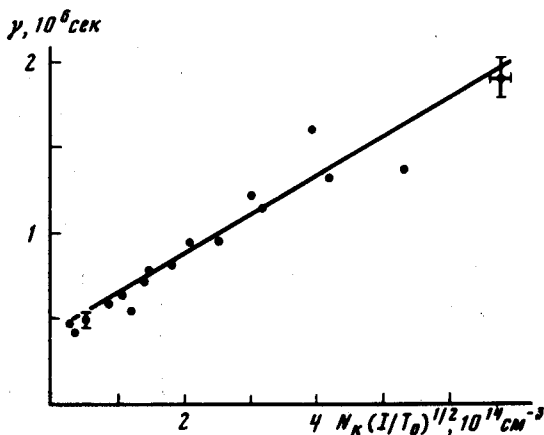


Рис.2. Зависимость скорости термализации от концентрации атомов К

Характерная измеренная зависимость I_{fl} от времени приведена на рис.1,б. Использование (1) позволяет непосредственно определить γ .

Глубина "провала" $\frac{I(\infty) - I(0)}{I(\infty)}$ связана с параметром $V\rho/\gamma$, харак-

теризующим эффективность опустошения. Определенные таким образом значения скорости релаксации γ представлены на рис.2 в зависимости от концентрации N_K атомов калия, играющих роль термостата для молекул K_2 . Диапазон температур от $T_0 = 443$ К до $T = 514$ К, соответствующая концентрация атомов К от $0,3 \cdot 10^{14}$ до $5,5 \cdot 10^{14}$ $см^{-3}$; общая концентрация молекул K_2 от $0,13 \cdot 10^{11}$ до $11 \cdot 10^{11}$ $см^{-3}$. Наклон прямой на графике рис.2 позволяет определить усредненное суммарное эффективное сечение термализирующих соударений $\langle \sigma(K_2 - K) \rangle$ молекул $K_2(1,72)X^1\Sigma_g^+$ с атомами К, предполагая

$$\gamma = \gamma_0 + \langle \sigma(K_2 - K) \rangle \bar{u} N_K. \quad (2)$$

Множитель $(T/T_0)^{1/2}$ на графике рис.2 введен из-за того, что усредненная по максвелловскому распределению относительная скорость сталкивающихся партнеров $\bar{u} \sim T^{1/2}$. Значение сечения, усредненное по серии экспериментов, составило $\langle \sigma(K_2 - K) \rangle = (3,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-14}$ $см^2$ с доверительной вероятностью 0,9. Величина γ_0 предполагается не зависящей от N_K и имеет смысл обратного времени свободного пролета молекул через лазерный луч.

Детализация элементарных процессов, вносящих вклад в измеренное суммарное сечение релаксации заселенности к термически равновесной

(термализации), на данном этапе исследований затруднительна. Наиболее вероятными представляются индуцированные столкновения $K_2 - K$ неупругие переходы с вращательных (и, в меньшей мере, колебательных) уровней, расположенных в пределах энергии $\Delta E \sim kT$ от опустошаемого; это $T - R$ и $T - V$ обмен. Одним из механизмов может быть релаксация в процессе химической реакции обмена атома K с одним из атомов в K_2 , сечение которой по данным [8] составляет $1,6 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$.

Примечательно, что полученное в настоящей работе сечение совпало по величине с сечением релаксации выстраивания $v'' = 1, J'' = 72) X^1 \Sigma_g^+$ в парах $K_2 - K$, измеренным ранее двумя методами: методом оптической накачки [5] как $(2 \pm 1) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ и методом эффекта Ханле основного состояния [6] как $(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$. Этот факт экспериментально подтверждает предположение [5, 6] о том, что релаксация выстраивания v'', J'' - уровня $X^1 \Sigma_g^+$ - состояния щелочных димеров в парах происходит главным образом в результате обмена заселенностями между различными колебательно-вращательными уровнями.

Государственный университет
им. П.Стучки

Поступила в редакцию
2 апреля 1980 г.

Литература

- [1] R.E.Drullinger, T.N.Zare. J. Chem. Phys., **51**, 5532, 1969; **59**, 4225, 1973.
- [2] R.Feinberg, R.E.Teets, J.Rubbmark, A.L.Schawlow. J. Chem. Phys., **66**, 4330, 1977.
- [3] K.Bergmann, R.Engelhardt, U.Neuffer, P.Hering, J.Witt. Phys. Rev. Lett., **40**, 1446, 1978.
- [4] В.Б.Грушевский, М.Я.Таманис, Р.С.Фербер, О.А.Шмит. Оптика и спектроскопия, **42**, 993, 1977.
- [5] Р.С.Фербер. Изв. АН СССР, сер. физ., **43**, 419, 1979.
- [6] R.S.Ferber, O.A.Shmit, M.Ya.Tamanis. Chem. Phys. Lett., **61**, 441, 1979.
- [7] Л.М.Болинджер, Г.Е.Томас. Приборы для научных исследований, **9**, 39, 1961.
- [8] W.Kamke. Phys. Lett., **55A**, 15, 1975.