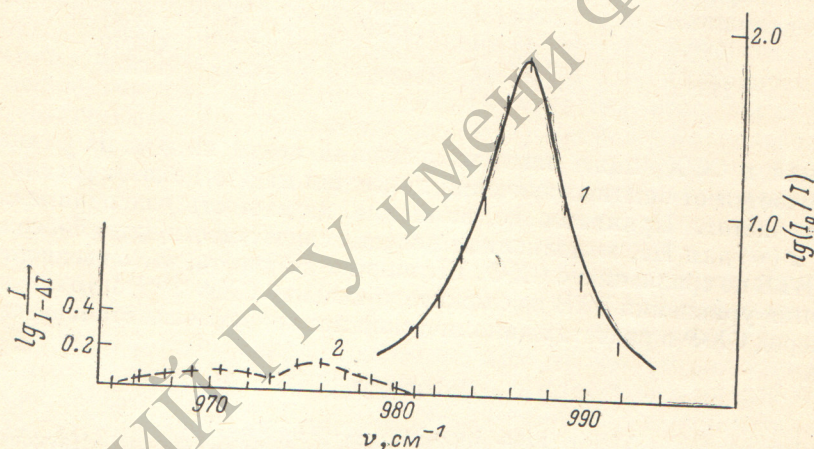


РЕЛАКСАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ И НЕСТАЦИОНАРНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ CD_4 И CD_3F В КРИОГЕННЫХ РАСТВОРАХ

К. С. Рутковский и К. Г. Тогадзе

Ранее нами были исследованы процессы колебательной релаксации многоатомных молекул в газовой фазе при низких температурах [1, 2]. Отсутствие такой информации не позволяло до сих пор провести сравнительное изучение колебательной дезактивации в криогенных растворах и газовых смесях в сходных температурных условиях [3, 4], необходимое для выяснения особенностей механизма процессов в жидкости.

В настоящей работе изучена колебательная релаксация в CD_4 ($\sim 6 \cdot 10^{17}$ молек/см³) и CD_3F ($\sim 3 \cdot 10^{17}$ молек/см³), растворенных в Кг и Аг, Кг, Хе соответственно. Результаты измерений сопоставлены с данными низкотемпературных экспериментов для тех же систем в газовой фазе. Измерения проводились в оптическом криостате с кюветой длиной 70 мм методом двойного ИК резонанса по схеме, аналогичной описанной в [1]. Длительность импульса излучения ТЕА CO_2



Спектр нестационарного поглощения CD_3F в Аг.

$T=90$ К, $n_{CD_3F}=3.8 \cdot 10^{17}$ молек/см³, ΔI — максимальное изменение амплитуды зондирующего излучения, 1 — полоса поглощения $0-\nu_3$, 2 — нестационарное поглощение.

лазера, работавшего на безазотной смеси, не превышала 200 нс, а его энергия при диаметре пучка ~ 8 мм составляла 10—15 мДж.

После колебательного возбуждения молекул (например, линии $P(24) \div P(28)$ перехода $001-020$ $C^{13}O_2$ для CD_4 в Кг и $R(36) \div R(38)$ перехода $001-100$ $C^{12}O_2$ для CD_3F в Аг) с помощью маломощного (< 50 мВт) перестраиваемого CO_2 лазера регистрировался нестационарный спектр поглощения (см. рисунок) и измерялось время колебательной релаксации τ . Следует отметить, что в случае CD_3F величина τ заметно уменьшалась при зондировании низкочастотных участков спектра нестационарного поглощения. Например, для CD_3F в Аг на линиях $R(26) \div R(20)$ перехода $001-100$ $\tau=4.4$ мкс, а на линиях $R(12) \div R(6)$ $\tau=2.2$ мкс. Естественно предположить, что в нестационарный спектр поглощения дают вклад переходы $1-2$ и $2-3$ нормального колебания ν_3 , а соответствующие величины τ^{-1} отвечают скорости дезактивации заселенностей уровней ν_3 и $2\nu_3$ с вероятностями P_{10} и $P_{21}=2P_{10}$ соответственно.

Результаты измерений и их сравнение с низкотемпературными данными, полученными в газовой фазе, приведены в таблице. Константа скорости дезактивации колебательной энергии $h\nu$ в жидкости k_l оценивалась по модели [5], согласно которой для молекул с большой величиной колебательного кванта $h\nu \gg kT$ процесс релаксации определяется двухчастичными взаимодействиями,

M	X	T, K	(exp ϵ/T)	τ , мкс	k_g , см ³ /с	k_l , см ³ /с	k_g/k_l
CD ₄	Kr	130	3.4	1.5 ± 0.3	1.7 · 10 ⁻¹⁷	7 · 10 ⁻¹⁸	2.4
CD ₃ F	Ar	90	12	4.3 ± 0.6	4.3 · 10 ⁻¹⁷	1.2 · 10 ⁻¹⁸	36
CD ₃ F	Kr	130	6.3	2.2 ± 0.3	4.7 · 10 ⁻¹⁷	5.2 · 10 ⁻¹⁸	9
CD ₃ F	Xe	175	6.5	2.6 ± 0.4	4.0 · 10 ⁻¹⁷	7 · 10 ⁻¹⁸	6

а многочастичные взаимодействия лишь изменяют частоту бинарных столкновений

$$k_l = \frac{1}{\tau n g_l}, \quad (1)$$

где n — число частиц X в 1 см³, $g_l = f(n, \sigma)$ — радиальная парная функция распределения для жидкости, состоящей из твердых частиц радиусом σ . В случае разреженного газа для k_g получается аналогичное выражение с $g_g = \exp(\epsilon/T)$, где ϵ — глубина минимума потенциала Леннард—Джонса в К. Отметим, что расчеты для жидкости по модели [5] в количественном отношении близки к результатам, следующим из теории изолированных бинарных столкновений в ячейке с движущимися стенками [6].

Из таблицы видно, что если для CD₄ скорость колебательно-поступательного обмена в газовой фазе k_g лишь несколько больше величины k_l , то для CD₃F $k_g \gg k_l$. Такое изменение эффективности процесса можно связать с изменением характера межмолекулярного протенциала и его роли в дезактивации колебательной энергии молекул с достаточно сильными и анизотропными взаимодействиями.

В заключение укажем на результаты первых экспериментов в многокомпонентных криогенных растворах. Так, в системе CD₃F + Ar с добавкой HCl (0.3 ÷ 1.5 · 10¹⁷ молек/см³), в которой возможно образование слабой водородной связи CD₃F . . . HCl [7], обнаружено, что такого рода локальные взаимодействия приводят к значительному ускорению колебательной релаксации. Скорость этого процесса достигает величины 5 · 10⁻¹² с⁻¹ · см³ и находится в соответствии с низкотемпературными измерениями в газовой фазе. Наконец, в криосистеме CD₄ (~ 2.5 · 10¹⁷ молек/см³) + CD₃F (~ 4 · 10¹⁷ молек/см³) в Kr при колебательном возбуждении CD₄ наблюдалась эффективная передача колебательной энергии от CD₄ к CD₃F. Время релаксации заселенности уровня ν_3 CD₃F при этом составило 1.9 ± 0.3 мкс. Этот факт является еще одним убедительным подтверждением высказанного в [8] предположения о реальности стимулирования лазерным ИК излучением молекулярных процессов в криосистемах.

Литература

- [1] К. С. Рутковский, К. Г. Тоходзе. ЖЭТФ, 75, 408, 1978.
- [2] К. С. Рутковский, К. Г. Тоходзе. Тез. Всес. совещ. люмин., посвящ. 90-летию со дня рождения академика С. И. Вавилова, 82. Л., 1981.
- [3] S. R. J. Brueck, T. F. Deutsch, R. M. Osgood. Chem. Phys. Lett., 51, 339, 1977.
- [4] S. R. J. Brueck, T. F. Deutsch, R. M. Osgood. Chem. Phys. Lett., 60, 242, 1979.
- [5] C. Delalande, G. M. Gale. J. Chem. Phys., 73, 1918, 1980.
- [6] W. M. Madigosky, T. A. Litovitz. J. Chem. Phys., 34, 489, 1961.
- [7] Т. Д. Коломийцова, З. Мильке, К. Г. Тоходзе, Д. Н. Щепкин. Опт. и спектр., 46, 701, 1979.
- [8] В. В. Берцев, М. О. Буланин, А. П. Бурцев. Опт. и спектр., 49, 1203, 1980.

Поступило в Редакцию 19 мая 1981 г.