

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ПОСТУПАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ГАЗАХ ПО ЗАВИСИМОСТИ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СПЕКТРОФОНА ОТ ДАВЛЕНИЯ

А. Б. Антипов, В. А. Капитанов и Ю. Н. Пономарев

Предложен и описан метод измерения времени колебательно-поступательной релаксации (τ_{VT}), основанный на зависимости чувствительности оптико-акустического детектора (ОАД) от давления газа в его ячейке. По описанному методу с использованием одномодового 3.39 мкм He—Ne лазера получены времена колебательно-поступательной релаксации колебания ν_3 молекулы метана в смесях $\text{CH}_4 + \text{H}_2$, $\text{CH}_4 + \text{воздух}$, $\text{CH}_4 + \text{аргон}$.

τ_{VT} является важной характеристикой преобразования энергии излучения молекулами, учет которого необходим при выборе активных сред лазеров, оценке нелинейных явлений распространения мощного излучения и в других задачах. Одним из известных методов определения τ_{VT} является оптико-акустический. В работе [1] τ_{VT} измерялось по фазовому сдвигу между оптической и акустической волнами, а в [2] — по зависимости амплитуды звуковой волны от частоты модуляции излучения. Экспериментальные трудности и сложность обработки [3, 4] являются причиной того, что методы [1, 2] не получили широкого распространения.

В настоящей статье предлагается оптико-акустический метод определения τ_{VT} , основанный на зависимости чувствительности ОАД от давления исследуемого газа или смеси газов в измерительной ячейке. Как показано в [5], чувствительность ОАД при низких ($P < 20 \div 50$ мм рт. ст.) давлениях в основном¹ определяется соотношением между временами колебательно-поступательной (VT), излучательной релаксации, а также релаксации за счет столкновений со стенками и окнами ячейки. Изменение числа возбужденных излучением молекул в единице объема описывается выражением [1, 5]

$$N_{\text{возб.}} = N_{\text{возб.}}^0 \exp(-t/\tau), \quad (1)$$

где

$$1/\tau = 1/\tau_{VT} + 1/\tau_d + 1/\tau_{\text{изл.}} \quad (2)$$

Здесь τ_d — время диффузии молекул из освещаемого объема к стенкам ячейки, $\tau_{\text{изл.}}$ — время релаксации за счет спонтанного излучения. $\tau_{\text{изл.}}$ для колебательно-вращательных переходов в основном электронном состоянии у большинства молекул на несколько порядков превышает времена τ_{VT} и τ_d при $P=1$ мм рт. ст. [6], поэтому членом $1/\tau_{\text{изл.}}$ в (2) можно пренебречь. Чувствительность ОАД α при постоянном уровне мощности излучения, возбуждающего исследуемый переход, пропорциональна отноше-

¹ Необходимо также учитывать зависимость чувствительности ϵ конденсаторного микрофона от давления и типа исследуемого газа.

нию β числа возбужденных частиц, энергия которых перешла в поступательную, к полному числу дезактивировавшихся молекул

$$\alpha = A\epsilon\beta = A\epsilon\tau_{VT}^0(\tau_{VT}^{-1} + \tau_d^{-1})^{-1}, \quad (3)$$

A — константа, не зависящая от давления. Учитывая, что τ_{VT} и τ_d являются функциями давления [7],

$$\tau_{VT} = \tau_{VT}^0 P^{-1}, \quad \tau_d = \tau_d^0 P,$$

где τ_{VT}^0, τ_d^0 — значения времен τ_{VT} и τ_d при давлении 1 мм рт. ст., для $\beta(P)$ получим

$$\beta(P) = [1 + P^{-2}(\tau_{VT}^0/\tau_d^0)]^{-1}. \quad (4)$$

Из (4) видно, что полученная экспериментально зависимость $\beta(P)$ в области давлений, где существует конкуренция столкновительной релаксации и дезактивации на стенках, может быть использована для определения времени τ_{VT} . При известной геометрии ячейки ОАД и известных значениях коэффициентов диффузии можно рассчитать значения τ_d^0 . По зависимости $\beta(P)$ легко определить значение давления $P_{кр.}$, при котором β уменьшается вдвое. При этом давлении

$$\tau_{VT}^0 = \tau_d^0 P_{кр.}^2. \quad (5)$$

и (5) позволяет определить величину τ_{VT}^0 для возбуждаемого излучением перехода.

Предлагаемый способ использован для определения времени VT релаксации колебания ν_3 молекулы метана в смесях с водородом, аргоном и воздухом. Экспериментальная установка включала в себя перестраиваемый магнитным полем одномодовый 3.39 мкм He—Ne лазер, ОАД с длиной ячейки 15 см и радиусом 0.5 см, фотосопротивление для контроля мощности лазера, а также систему усиления и регистрации сигналов [13]. Чувствительность ОАД как функция давления определялась отношением амплитуды сигнала ОАД к величине коэффициента поглощения смеси в ячейке, определяемого по ослаблению излучения аналогично [5]. Величина ϵ определялась методом электростатической активации [5]. Зависимость ϵ от давления и типа газа для микрофона, использованного в настоящем эксперименте, приведена на рис. 1.

Полученная в эксперименте зависимость $\beta(P)$ хорошо согласуется с расчетной по (4) (рис. 2). По оси абсцисс отложено давление в единицах $P(\tau_{VT}^0 P_{кр.}^0)^{-1/2}$. Рис. 2, а также аналогичные графики для смесей $\text{CH}_4 + \text{аргон}$ и $\text{CH}_4 + \text{воздух}$ использованы для получения $P_{кр.}$ в мм рт. ст. Кроме величины $P_{кр.}$, для определения τ_{VT} необходимо знать τ_d^0 . Как показано в [8], время диффузии τ_d^0 при осевом прохождении узкого светового пучка через цилиндрическую ячейку, у которой длина значительно превышает диаметр, определяется формулой

$$\tau_d^0 = \frac{1}{(2.4)^2} \frac{d^2}{D} P, \quad (6)$$

где D — коэффициент диффузии при $P=760$ мм рт. ст., d — характерный размер от освещенного объема до стенок ячейки (в наших условиях $d \approx 0.4$ см). Значения коэффициентов диффузии для исследованных смесей взяты из [9, 10].

Результаты измерения значений $P_{кр.}$ и рассчитанные по ним с использованием (5) и (6) величины τ_{VT} приведены в таблице.

Смесь газов	$P_{кр.}$, мм рт. ст.	τ_{VT}^0 , мкс · атм
$\text{CH}_4 + \text{воздух}$	2.8 ± 0.2	1.9 ± 0.27
$\text{CH}_4 + \text{аргон}$	3.0 ± 0.2	2.1 ± 0.28
$\text{CH}_4 + \text{H}_2$	16.0 ± 0.5	16.4 ± 1.02

Сопоставление полученных экспериментально значений с данными [11], где определено τ_{VT}^0 колебания ν_3 в чистом CH_4 ($\tau_{VT}^0 = 1.6 \pm 0.4$ мкс·атм), демонстрирует неплохое согласие результатов. Меньшее значение τ_{VT}^0 для чистого CH_4 объясняется тем, что релаксация колебания ν_3 идет через промежуточные состояния ν_2 и ν_4 [12] и распад колебания ν_3 наиболее быстро должен осуществляться в чистом метане из-за наличия резонансного колебательного обмена.

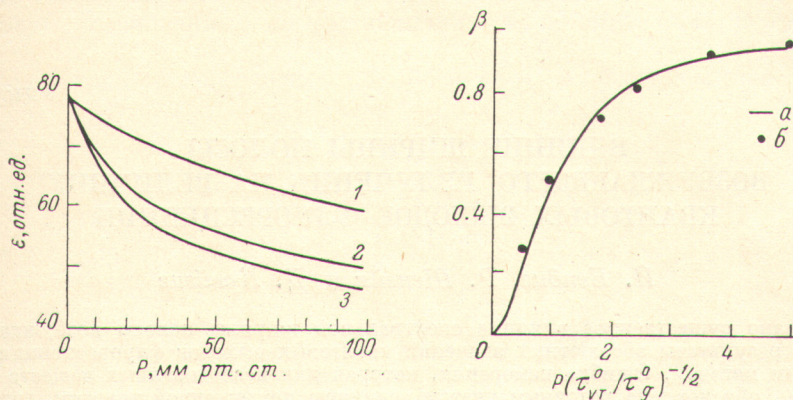


Рис. 1. Зависимость чувствительности конденсаторного микрофона ОАД от давления и типа газа, заполняющего ячейку.

1 — N_2 , 2 — воздух, 3 — аргон.

Рис. 2. Эффективность преобразования поглощенной энергии излучения в акустический сигнал в зависимости от давления.

a — расчет по (4), б — эксперимент. Образец — смесь CH_4 : $\text{N}_2 = 1 : 1000$.

Необходимым условием применимости предложенного метода является знание зависимости коэффициента поглощения исследуемого газа (смеси) от давления в требуемом для измерений интервале. Преимущество метода перед методами [1, 2] состоит также и в том, что он позволяет измерять значительно более короткие времена релаксации (до 10^{-7} с).

Авторы благодарят В. А. Сапожникову за большую помощь в создании экспериментальной установки.

Литература

- [1] Б. И. Степанов, О. П. Гирин. ЖЭТФ, 20, 947, 1950.
- [2] П. В. Слободская. Изв. АН СССР, сер. физ., 12, 656, 1948.
- [3] А. Каллир, Дж. Ламберт. В кн.: Возбужденные частицы в химической кинетике, 221—224. «Мир», М., 1973.
- [4] Т. М. Гуляева, Ц. И. Домнин. Опт. и спектр., 39, 198, 1975.
- [5] А. Б. Антипов, В. А. Капитанов, Ю. Н. Пономарев, В. А. Сапожникова. В сб.: Лазерная спектроскопия атмосферных газов, 113. Изд. ИОА СО АН СССР, Томск, 1978.
- [6] В. С. Летохов. Усп. физ. наук, 118, 199, 1976.
- [7] В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций. «Наука», М., 1974.
- [8] M. Margottin-Maclou, L. Douennete, L. Henry. J. Appl. Optics, 10, 1768, 1971.
- [9] Таблицы физических величин под ред. И. К. Кикоина, 287—288. Атомиздат, М., 1976.
- [10] Ю. И. Жаврин, Н. Д. Косов, З. И. Новосад. В сб.: Прикладная и теоретическая физика, вып. 5, 149. Алма-Ата, 1973.
- [11] T. L. Cottrell, I. M. Macfarlane, A. W. Read, A. N. Young. Trans. Farad. Soc., 62, 2665, 1966.
- [12] P. Hess, C. V. Moore, J. Chem. Phys., 65, 2339, 1976.
- [13] А. Б. Антипов, В. А. Сапожникова. Ж. прикл. спектр., 28, 636, 1978.

Поступило в Редакцию 29 мая 1979 г.