

Ю.Н. Пономарев, О.Ю. Никифорова

Столкновительная релаксация селективно-возбужденного составного колебания (103) молекулы H_2O

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 25.12.2002 г.

Проанализированы имеющиеся в литературе экспериментальные данные по релаксации состояний (103) и (100–001) молекулы H_2O в чистом водяном паре и его смеси с азотом и воздухом. С использованием модели процесса внутримолекулярного обмена энергией получены оценки констант скоростей релаксации уровней полосы (0 V_2 0), а также средней энергии, передаваемой молекулой H_2O , возбужденной до состояния (103), при столкновениях с H_2O . Средняя передаваемая за одно столкновение энергия составила от 15–35 см^{-1} (при энергии возбуждения до 3000–4000 см^{-1}) до 100 см^{-1} (при энергии возбуждения 14400 см^{-1}).

Введение

Вопрос о скорости и путях столкновительной деактивации высокого колебательного состояния H_2O при столкновениях с основными компонентами воздуха N_2 или O_2 или их природной смеси важен для описания многих процессов с участием молекул, находящихся в возбужденных колебательных состояниях (например, процессов нарушения локального термодинамического равновесия в атмосфере, кинетики нагрева среды при распространении лазерного излучения) и понимания особенностей энергообмена молекул при столкновениях. Теоретическое описание процесса передачи энергии многоатомными молекулами при бинарных столкновениях, особенно при сильном ангармонизме колебаний, затруднительно даже для случая столкновений с инертными атомами [1].

Теоретическая модель, описывающая релаксацию высоковозбужденного колебательного состояния в сильно ангармоничной и легкой молекуле, такой как H_2O , чрезвычайно сложна [2]. В связи с этим большое значение имеют экспериментальные данные по релаксации различных селективно возбужденных высоких колебательных уровней молекулы и оценка основных каналов релаксации.

Для трехатомных молекул типа асимметричного волчка (O_3 , H_2O , SO_2) показано, что релаксация уровней энергии, принадлежащих валентным колебательным модам типа (V_100), (00 V_3), где V_1 и V_3 – соответствующие колебательные квантовые числа, осуществляется в два этапа [3–9]. Вначале проходит внутримолекулярный обмен энергией между модой валентного и ближайшей по энергии модой изгибного колебания, типа (V_100) \rightarrow (0 V_2 0). Для высоких колебательных уровней H_2O , например, этому способствует то, что колебательные состояния из-за большого количества случайных резонансов очень сильно

перемешиваются [10]. Далее релаксация идет по колебательным уровням (0 V_2 0) деформационной моды (переходы $V_2 \rightarrow (V_2 - 1)$). Скорости последних увеличиваются с увеличением V_2 , и продолжительность колебательно-поступательной релаксации определяется, в основном, временем колебательно-поступательной (VT) релаксации наименьшего состояния $V_2 = 1$.

В настоящей статье мы проанализировали результаты проведенных ранее экспериментальных исследований [3–5, 11–13] колебательной релаксации при лазерном возбуждении состояний (103) и (100–001) молекулы H_2O в чистом водяном паре и его смеси с азотом и воздухом. В результате анализа получены оценки констант скоростей релаксации уровней полосы (0 V_2 0), соответствующие модели гармонического осциллятора, а также значения средней энергии, передаваемой молекулой H_2O за одно столкновение при возбуждении ее до состояния (103) с полной колебательной энергией 19000 см^{-1} .

1. Экспериментальные данные

Экспериментальные исследования колебательной релаксации в H_2O , результаты которых мы анализируем в этой работе, проводились двумя методами: флуоресцентным [3–5] и оптико-акустическим [11–13]. Метод лазерной флуоресценции основан на измерении кинетики излучения, испускаемого молекулой при ее переходе из возбужденного колебательного состояния в одно из нижележащих. Крутизна нарастания и спада интенсивности испускаемого излучения характеризует скорости заселения и релаксации исследуемого (флуоресцирующего) уровня. Наблюдение за флуоресценцией на разных длинах волн позволяет судить о скоростях заселения и деактивации различных колебательных уровней молекулы и определить константы скоростей отдельных колебательных

переходов. Оптико-акустический (ОА) метод позволяет определить полное время безызлучательной релаксации возбужденного колебательного состояния [14, 15], т.е. время преобразования поглощенной молекулами энергии возбуждающего излучения в тепло при столкновениях.

Существуют несколько вариантов применения ОА-метода для определения времени VT-релаксации в газах при возбуждении определенного колебательного состояния коротким лазерным импульсом с длительностью $\tau_{\text{имп}} \ll \tau_{\text{VT}}$ и анализом кинетики сигнала, генерируемого в ОА-ячейке, конструкция которой обеспечивает пространственно-временное разрешение детектируемых сигналов [9, 11–15]. При использовании периодического возбуждающего излучения из данных ОА-измерений можно получить представление о преобладающем канале релаксации и определить константы скоростей составляющих его переходов [6, 9], однако при импульсном возбуждении анализ каналов релаксации имеет особенности и в [11–13] такой анализ не проводился.

В табл. 1 приведены результаты экспериментальных исследований [3–5, 11–13] релаксации при возбуждении колебательных состояний (100–001) и (103) как для чистого водяного пара, так и для

смеси H_2O с воздухом, азотом и кислородом. Поскольку в [11–13] скорости отдельных релаксационных процессов получены не были, прямое сравнение результатов работ [3–5] и [11–13] затруднительно. Поэтому для удобства сравнения в строках таблицы, содержащих скорости релаксации из [3–5], приведены значения времен релаксации, соответствующих отдельным переходам, и полное время колебательной релаксации в многоуровневой системе, рассчитанные нами (для давления H_2O , равного 1 торр) из соответствующих значений скоростей по формулам:

$$\tau(V_1V_2V_3 \rightarrow V_1V_2V_3) = 1/k(V_1V_2V_3 \rightarrow V_1V_2V_3),$$

$$\tau_{\Sigma} = \sum_i \frac{1}{k_i}.$$

Значения времени релаксации колебания (103) получены в [11, 12] из зависимости фазы собственных колебаний мембраны микрофона от давления исследуемого газа в ОА-ячейке. Хотя измерения проводились в области давлений, где инерционные свойства мембраны не играли определяющей роли, однако влияние инерции мембраны могло все же привести к увеличению измеренных значений времени по сравнению с истинными, поэтому хотя данные из [11, 12]

Таблица 1

Константы скоростей и времена колебательной релаксации молекулы H_2O по данным экспериментальных исследований [3–5, 11–13]

Возбуждаемое состояние	Партнер по столкновениям	Экспериментальные данные			Расчет		
		Скорость (вид) элементарного релаксационного процесса, k , $\text{мкс}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$	Время релаксации возбужденного состояния, $\tau_{\text{рел}}$, при $p = 1$ торр, мкс	Литература	$\tau = 1/k^*$, мкс	τ_{Σ}^{**} , мкс	
100, 001	H_2O	0,75 (100,001 \rightarrow 020)		[3] (H_2^{18}O)	1,33	2,21	
		3,0 (020 \rightarrow 010)			0,33		
		1,8 (010 \rightarrow 000)			0,56		
	O_2	0,011 (100,001 \rightarrow 020)					
	N_2	0,015 (100,001 \rightarrow 020)					
	H_2O	0,86 (100,001 \rightarrow 020)		[4]	1,16	1,98	
		3,96 (020 \rightarrow 010)			0,25		
		1,77 (010 \rightarrow 000)			0,56		
	H_2O	1,13 (100,001 \rightarrow 020)		[5]	0,88	1,63	
		4,5 (020 \rightarrow 010)			0,22		
		1,9 (010 \rightarrow 000)			0,53		
110, 011	H_2O	5,6		[5]			
103	H_2O		1,5	[11]			
			3,8				
	воздух		18				
			22				
	H_2O		3,8	[12]			
	воздух		70				
	H_2O		1,3	[13]			
		воздух			7,4		
		N_2			9,4		

* Рассчитано для элементарного релаксационного процесса, скорость которого содержится в этой строке.

** Рассчитано как полное время последовательного релаксационного процесса τ_{Σ} (т.е. соответствует сумме значений τ в предыдущей графе таблицы).

помещены в табл. 1, в дальнейшем анализе были использованы результаты работы [13], в которой время релаксации определялось по зависимости длительности импульса сжатия ОА-сигнала от давления газа.

В работах [3–5] исследована релаксация водяного пара при возбуждении колебательных состояний (100–001) и получены значения констант скоростей переходов (100–001)→(020), (020)→(010) и (010)→(000). Полученные в разных работах значения скоростей, естественно, несколько отличаются по величине. В табл. 2 приведены данные о константах скорости релаксации [3–5] (и соответствующие им времена релаксации при давлении 1 торр) низшего возбужденного колебательного состояния 010, поскольку скорость именно этого перехода лежит в основе проведенных ниже модельных расчетов. Заметим, что в работе [3] исследовалась релаксация молекулы H_2^{18}O и для состояния (010) указан достаточно широкий разброс полученных значений константы скорости релаксации, поэтому в дальнейших оценках мы использовали среднее значение этой константы по данным [4, 5], равное $1,8 \text{ мкс}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$.

Таблица 2

Значения скорости релаксации низшего изгибного колебания $k(010 \rightarrow 000)$, полученные в [3–5], и соответствующие им значения времени релаксации (при $p = 1 \text{ торр}$)

$k(010 \rightarrow 000), \text{ мкс}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$	$\tau(010), \text{ мкс}$	Литература
1,8 – 3,0	0,33 – 0,56	[3]
$1,77 \pm 0,27$	0,49 – 0,67	[4]
$1,9 \pm 0,2$	0,48 – 0,59	[5]

2. Кинетика населенностей колебательных состояний в H_2O при селективном импульсном возбуждении высокого колебательного состояния валентной моды

В случае линейного поглощения лазерного излучения молекулами H_2O изменение населенностей колебательных состояний многоуровневой системы описывается системой уравнений

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_j k_{j,i} N_j + \kappa_i I(t) - \sum_j k_{i,j} N_i, \quad (1)$$

где $I(t)$ – интенсивность возбуждающего излучения; κ – коэффициент поглощения; $k_{j,i}$ – скорость перехода с j -го уровня на i -й уровень при столкновениях.

Формальное решение системы кинетических уравнений (1) для населенностей колебательных уровней молекул газа с учетом всех возможных столкновительных переходов сложно и содержит большое число параметров (скорости и разности энергий уровней для всех возможных переходов),

поэтому при расчете скорости тепловыделения для многоуровневого газа предполагалось, что при столкновениях возможны переходы только на нижние колебательные уровни с $\Delta V = 1$ и разница энергий уровней приводит к увеличению кинетической энергии сталкивающихся молекул. Такое приближение приводит к тому, что в уравнениях системы (1) в суммах остаются только члены, отвечающие за переходы с соседних (и на соседние) уровней, при этом населенность i -го уровня описывается суммой, слагаемые которой экспоненциально уменьшаются со временем и скорость спада определяется скоростью релаксации уровней, имеющих энергию больше i -го уровня. Например, если m -уровень возбуждается при поглощении излучения импульса вида $I(t) = \exp(-k_b t) - \exp(-k_f t)$, где k_f и k_b – скорости нарастания и спада его переднего и заднего фронта, соответственно, то населенности нижележащих уровней описываются выражением

$$N_i(t) = A_f e^{-k_f t} + A_b e^{-k_b t} + \sum_{j=i}^m A_j e^{-k_{j,i} t}. \quad (2)$$

Значения коэффициентов A_f , A_b , A_j определяются соотношением скоростей возбуждения и релаксации.

При возбуждении высоких колебательных состояний в релаксационном процессе могут участвовать несколько уровней. Релаксация населенности i -го уровня обуславливает скорость тепловыделения $h(v_i - v_{i-1}) k_{i,i-1} N_i$. Соответственно полное время релаксации колебательной энергии в многоуровневой системе $\tau_\Sigma = \sum_i \frac{1}{k_{i,i-1}}$ и полная скорость тепловыделения равна $\sum_i h(v_i - v_{i-1}) k_{i,i-1} N_i$.

При построении модели колебательной релаксации в молекуле H_2O необходимо учитывать наличие трех колебательных мод. Мы использовали следующие предположения:

1) согласно данным работ [3–5] релаксация валентных колебательных состояний осуществляется через ближайший уровень деформационной моды;

2) релаксация в деформационной моде оценивалась в приближении гармонического осциллятора согласно [16];

3) значение скорости колебательной релаксации для перехода (010)→(000) взято равным $1,8 \text{ мкс}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$, а диапазон изменений этой величины задан от $1,5$ до $2,1 \text{ мкс}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$ в соответствии с погрешностями ее измерений в [4, 5].

Для иллюстрации соотношений между значениями энергии E_n различных колебательных состояний на рис. 1 представлена схема колебательных уровней молекулы H_2O с энергией до 14800 см^{-1} , построенная по данным [17]. Длины отрезков на рисунке выбраны произвольно. Различные длины характеризуют принадлежность уровней различным типам колебательных состояний.

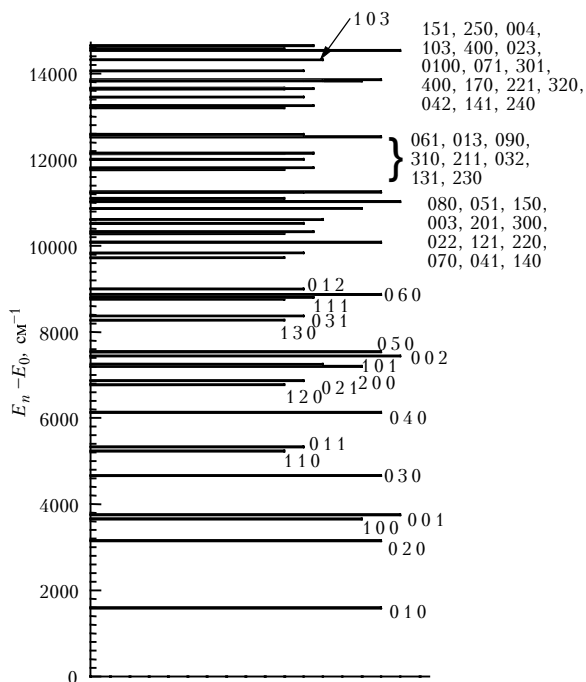


Рис. 1. Схема нижних колебательных уровней молекулы H_2O . Цена деления по вертикальной оси 200 см^{-1} примерно соответствует kT при 300 K

3. Результаты и обсуждение

В рамках модели гармонического осциллятора для вероятностей переходов между соседними колебательными уровнями справедливо соотношение [16]:

$$P(V + 1, V) \sim (V + 1).$$

Это позволяет связать скорости релаксации высоких колебательных состояний со скоростью релаксации нижнего возбужденного состояния соотношением

$$k(0 n 0 \rightarrow 0 n - 1 0) = n k(010 \rightarrow 000). \quad (3)$$

При учете ангармонизма в соотношении (3) появляется дополнительный множитель, который, например, для 5–6-го колебательного уровня молекулы азота увеличивает вероятность одноквантового перехода (и, соответственно, константу скорости) на порядок [18]. Однако при оценке скоростей переходов между уровнями деформационной моды молекулы H_2O мы ограничились моделью гармонического осциллятора из-за отсутствия данных о влиянии ангармонизма на вероятность переходов в H_2O .

Константы скоростей переходов для 10 нижних уровней деформационной моды молекулы H_2O , рассчитанные с использованием экспериментального значения скорости релаксации нижнего уровня (010), представлены во второй колонке табл. 3. Жирным шрифтом выделены значения скоростей, полученные для $k(010 \rightarrow 000) = 1,8 \text{ мкс}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$, в скобках приведен интервал возможных значений скорости, соответствующий изменению $k(010 \rightarrow 000)$ в диапазоне от 1,5 до $2,1 \text{ мкс}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$. Третья колонка содержит времена соответствующих переходов $\tau = 1/k$ при

$p = 1 \text{ торр}$, а в четвертой колонке приведены рассчитанные значения полного времени релаксации при возбуждении соответствующего уровня, полученные как суммарная продолжительность последовательного релаксационного процесса при переходах $(0 n 0) \rightarrow (0 n - 1 0) \rightarrow \dots \rightarrow (0 1 0) \rightarrow (000)$.

Таблица 3

Константы скоростей и соответствующее им время релаксации (при $p = 1 \text{ торр}$) для 10 нижних уровней изгибной моды

V_2	$k(V_2 \rightarrow V_2 - 1)$, $\text{мкс}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$	$\tau(V_2 \rightarrow V_2 - 1)$, мкс	τ_{Σ} , мкс
1	1,8 (1,5 – 2,1)	0,56 (0,48 – 0,67)	0,56 (0,48 – 0,67)
2	3,6 (3,0 – 4,2)	0,28 (0,24 – 0,33)	0,83 (0,71 – 1,00)
3	5,4 (4,5 – 6,3)	0,19 (0,16 – 0,22)	1,02 (0,87 – 1,22)
4	7,2 (6,0 – 8,4)	0,14 (0,12 – 0,17)	1,16 (0,99 – 1,39)
5	9,0 (7,5 – 10,5)	0,11 (0,10 – 0,13)	1,27 (1,09 – 1,52)
6	10,8 (9,0 – 12,6)	0,092 (0,079 – 0,111)	1,36 (1,17 – 1,63)
7	12,6 (10,5 – 14,7)	0,079 (0,068 – 0,095)	1,44 (1,23 – 1,73)
8	14,4 (12,0 – 16,8)	0,069 (0,060 – 0,083)	1,51 (1,29 – 1,81)
9	16,2 (13,5 – 18,9)	0,062 (0,053 – 0,074)	1,57 (1,35 – 1,89)
10	18,0 (15,0 – 21,0)	0,056 (0,048 – 0,067)	1,63 (1,39 – 1,95)

На рис. 2 представлены значения времен релаксации, приведенные к давлению 1 торр, в зависимости от энергии возбуждения. Сплошной линией представлена расчетная зависимость времени релаксации, соответствующая модели гармонического осциллятора. Символами изображены экспериментальные значения. При расчете предполагалось, что $E_n - E_0 = n h \nu_2$.

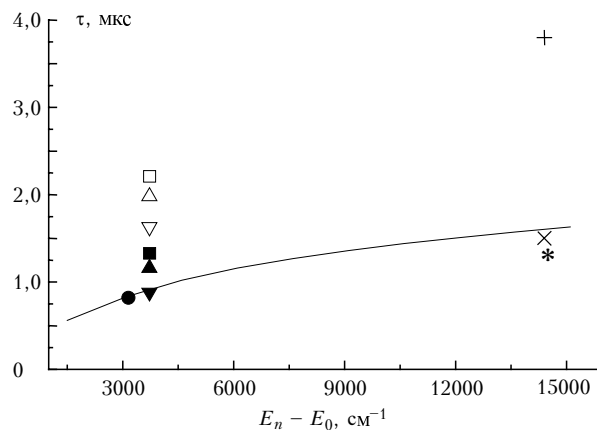


Рис. 2. Времена релаксации различных колебательных уровней H_2O при давлении $p = 1 \text{ торр}$. Сплошная линия – расчет по модели гармонического осциллятора; ∇ 7 – экспериментальные данные для $\tau(100,001 \rightarrow 020)$; \square 8 \times – $\tau_{\Sigma}(v_1, v_3)$ (∇ и \square – из [3], 7 и 8 – [4], в и \times – [5]); \circ – $\tau_{\Sigma}(2v_2)$, \times + * – $\tau_{\Sigma}(103)$ (\times – из [11], + – [11, 12], * – [13])

Поскольку в [3–5] не приводятся значения времен релаксации, на рис. 2 темные символы соответствуют значениям $\tau(v_1, v_3)$, а светлые – τ_{Σ} , рассчитанным описанным способом. Отметим, что значения разности $\tau_{\Sigma} - \tau(v_1, v_3)$ соответствуют времени релаксации уровня $2v_2$. Значения времени релаксации уровня $2v_2$, рассчитанные на основе полученных в [3–5] констант, оказались близки и им соответствует

**Средняя передаваемая за одно столкновение
колебательная энергия для молекул CS₂, SO₂ и H₂O (см⁻¹)
при различном уровне возбуждения**

$E_n - E_0, \text{см}^{-1}$	CS ₂	SO ₂	H ₂ O
500	–	2,2 [6]	
1500	–	–	24 [3] 24 [4] 26 [5]
2500	–	2,0 [22]	–
3100	24 [20]	–	32 [3] 34 [4] 37 [5]
3700	–	–	15 [3] 17 [4] 20 [5]
4600	37 [20]	–	–
5000	37 [21]	16 [22]	–
9000	101 [20]	–	–
10000	140 [21]	120 [22]	–
14400	–	–	34 [11, 12] 86 [11] 100 [13]
20000	360 [21]	600 [22]	–
32600	650 [20]	–	–
36000	490 [21]	–	–
45600	–	840 [22]	–

один символ (•) в начальной части рисунка. Этот символ лежит на модельной кривой. Такое совпадение можно рассматривать как подтверждение применимости модели гармонического осциллятора при расчетах скоростей переходов между уровнями деформационной моды, по крайней мере при не слишком больших колебательных числах. Из рис. 2 видно также, что для переходов между различными модами молекулы H₂O модель гармонического осциллятора неприменима.

Для того чтобы оценить величину средней энергии, передаваемой в тепловую за одно столкновение при высокой энергии возбуждения молекулы, мы определили среднее время между двумя соударениями, используя средние значения столкновительных полуширин линий $\gamma_{ст}$ на основе коэффициентов уширения, приведенных в базе данных HITRAN [19] с учетом самоуширения и уширения воздухом. Полученные значения времени между столкновениями (и использованные при их расчете значения полуширин) представлены в табл. 4.

Таблица 4

Средняя энергия, передаваемая молекулой H₂O за одно столкновение при возбуждении состояния (103)

Партнер по столкновениям	Коэффициент уширения, см ⁻¹ /атм [19]	$\gamma_{ст}$, МГц (при $p = 1$ торр)	$t_{ст} = (2\pi\gamma_{ст})^{-1}$, мкс	ΔE , см ⁻¹
H ₂ O	0,44	17	0,009	100
Воздух	0,087	3,4	0,046	90

Средняя передаваемая энергия была рассчитана по формуле

$$\Delta E = (E_n - E_0) \frac{t_{ст}}{\tau_{рел}},$$

где $t_{ст}$ – время между столкновениями; использованные в расчетах значения $\tau_{рел}$ при энергии возбуждения 14400 см⁻¹ были получены в [13].

Используя представленные в табл. 1 значения времен релаксации, мы рассчитали среднюю передаваемую за одно столкновение энергию ΔE при различных уровнях возбуждения. Результаты расчетов представлены в табл. 5. Следует отметить, что значения ΔE обычно используют как характеристику релаксационного процесса при высоких энергиях возбуждения, когда говорить о конкретных каналах релаксации затруднительно [1, 20–22]. Значения ΔE , рассчитанные из приведенных в [3–5] данных о релаксации, явно не соответствуют этому случаю, однако мы поместили их в табл. 5 наряду со значениями ΔE для релаксации колебания (103) [11–13] для сравнения. (Как и раньше, в соответствии с результатами работ [3–5], предполагалось, что релаксация колебательных состояний (100, 001) идет путем передачи энергии в состояние (020), а затем ступенчато: (020) → (010) и (010) → (000), при этом полное время релаксации состояний (100) и (001) соответствует τ_2 из табл. 1).

Для сравнения в табл. 5 приведены также значения средней передаваемой за одно столкновение энергии для столкновений CS₂–CS₂ и SO₂–SO₂ [20–22]. Значение ΔE для SO₂ при энергии возбуждения ≈ 500 см⁻¹ рассчитано из столкновительной полуширины линии и значения времени релаксации низшего колебательного уровня [6]. Близость этого значения ΔE и полученных в [22] подтверждает применимость использованной методики расчета. Из табл. 5 видно, что при невысоких энергиях возбуждения, ~ 3500 см⁻¹, средняя передаваемая энергия для столкновений H₂O–H₂O лежит в диапазоне от 15 до 37 см⁻¹, а при увеличении энергии возбуждения до 14400 см⁻¹ она возрастает до 100 см⁻¹, что качественно согласуется со значениями ΔE для других молекул при том же уровне возбуждения.

Значение времени VT-релаксации при возбуждении составного колебания (103), полученное в [13], само по себе не дает возможности судить о каналах релаксации колебательной энергии, однако это экспериментально полученное значение можно сравнить с временами релаксации, рассчитанными для разных моделей передачи энергии между уровнями при использовании констант скоростей из табл. 1 и 3. Для анализа возможных каналов релаксации колебания (103) рассмотрим несколько возможных моделей релаксационного процесса.

1. Предположим, что релаксация колебания (103) происходит по той же схеме, что и (100–001): сначала колебательное возбуждение передается в деформационную моду, а затем идет ступенчатая релаксация по ее уровням. Из рис. 1 видно, что уровни молекулы воды в зависимости от их энергии можно объединить в несколько групп. В каждой группе

разница энергий соседних уровней меньше kT ($\sim 200 \text{ см}^{-1}$ при $T = 300 \text{ K}$), поэтому между этими состояниями возможен быстрый обмен энергией без заметного выделения тепла. Группы разделены энергией, значительно превышающей kT , поэтому переходы между уровнями соседних групп происходят с меньшей вероятностью и сопровождаются выделением тепла. Уровень (103) и состояние (0 10 0) деформационной моды входят в одну энергетическую группу, поэтому можно ожидать, что первый этап релаксации происходит быстро и определяющим является время передачи энергии между уровнями деформационной моды τ_{Σ} . Согласно табл. 3 для уровня (0 10 0) оно равно 1,63 мкс при $p = 1$ торр, что несколько больше, чем экспериментально полученное значение $(1,3 \pm 0,1)$ мкс [13], однако с учетом погрешности данных [4, 5] интервал возможных значений τ_{Σ} для (0 10 0) составляет $1,39 \pm 1,95$ мкс, что свидетельствует о приемлемом согласии расчетных и экспериментальных значений. Кроме того, из рис. 1 видно, что состояния (080) и (070) входят в одну группу состояний и можно предположить, что характерное время обмена энергией между ними меньше, чем $\tau(080 \rightarrow 070)$ из табл. 3, равное 0,07 мкс, что несколько уменьшает рассчитанное по данной модели время.

2. Можно предположить также, что при столкновениях типа $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ осуществляется близкий к резонансному межмолекулярный обмен энергией $\text{H}_2\text{O}(V) + \text{H}_2\text{O}(0) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(V-1) + \text{H}_2\text{O}(1)$, вероятность которого больше вероятности VT-релаксации $\text{H}_2\text{O}(V) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(V-1) + \text{H}_2\text{O} + \Delta E'$ [16]. Если вероятность межмолекулярного резонансного колебательно-колебательного (VV) обмена близка к 1, то, например, передача энергии из состояния (0 10 0) в (010) требует 9 столкновений, т.е. $\sim 0,08$ мкс. Добавив экспериментально полученное в [3–5] время релаксации состояния (010), получим, что полное время релаксации колебания (103) требует около 0,6 мкс. Отметим, что полученное расчетное значение можно рассматривать только как нижний предел для времени релаксации уровня (103), так как точных данных о вероятности межмолекулярной передачи энергии нет.

3. VT-релаксация по уровням валентных колебаний менее вероятна из-за примерно вдвое большей разницы энергий $\Delta E'$, однако резонансный межмолекулярный обмен возможен и в этих модах, тогда для передачи энергии из (103) в (100–001) требуется всего три столкновения, т.е. около 0,03 мкс. Затем согласно [3–5] происходит передача энергии в $2\nu_2$, из $2\nu_2$ в ν_2 и из ν_2 в основное колебательное состояние. Согласно [4, 5] на эти переходы требуется около 1,0; 0,24 и 0,54 мкс соответственно, поэтому на весь процесс передачи энергии потребуется около 1,8 мкс. Полученное значение попадает в интервал для модели 1 (VT-релаксация через ближайшее деформационное колебание), но явно больше полученного в эксперименте значения $(1,3 \pm 0,1)$ мкс. Следует отметить, что в отличие от двух предыдущих моделей, где начальные этапы вообще не сопровождались выделением

тепла, а затем передаваемая в тепло энергия $\Delta E'$ соответствовала разности энергий между соседними уровнями деформационной моды (т.е. оставалась примерно одинаковой), в последней модели передаваемая в тепло энергия при переходе (100–001) \rightarrow (020) примерно вдвое меньше, чем на последующих этапах. При этом в формировании ОА-сигнала может быть некоторая специфика, которая, возможно, влияет на измеряемое значение времени релаксации.

Кроме того, релаксация состояния (103) может осуществляться не по одному из рассмотренных каналов, а по нескольким одновременно, поэтому в эксперименте наблюдается некоторое промежуточное значение времени.

На рис. 3 приведены результаты расчетов скорости тепловыделения в замкнутом объеме ОА-ячейки при давлении газа 1 торр. Это фактически тепловой источник, возникающий в объеме ячейки благодаря релаксации. Именно он отвечает за возникновение ОА-сигнала. Расчет соответствует трем моделям релаксации колебания (103), упомянутым выше.

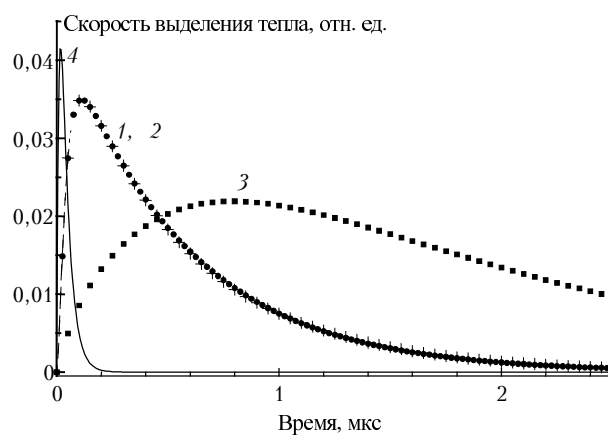


Рис. 3. Форма импульса тепловыделения в ОА-ячейке: + – модель 1; • – модель 2; ■ – модель 3; сплошная линия – импульс излучения

1. Первоначально передача колебательной энергии (103) \rightarrow (0 10 0) за небольшое время и без выделения тепла, затем ступенчатая релаксация из состояния (0 10 0) в невозбужденное с преобразованием разности энергий $\Delta E' = 1500 \text{ см}^{-1}$ в кинетическую при каждом переходе.

2. Первоначально передача колебательной энергии (103) \rightarrow (0 10 0) за небольшое время и без выделения тепла, затем межмолекулярный обмен колебательной энергией при столкновениях $\text{H}_2\text{O}(0V_20) + \text{H}_2\text{O}(000) = \text{H}_2\text{O}(0V_2-10) + \text{H}_2\text{O}(010)$ без выделения тепла, потом VT-релаксация состояния (010).

3. Резонансная передача колебательной энергии по уровням валентных мод до состояний (100) и (001), затем передача энергии в деформационную моду (100–001) \rightarrow (020) с $\Delta E' = 500 \text{ см}^{-1}$ и релаксация в деформационной моде с $\Delta E' = 1500 \text{ см}^{-1}$ при каждом переходе.

Начальное время возникновения сигнала в каждой модели условно, поскольку оценить продолжительность не сопровождающихся тепловыделением резонансных колебательных переходов затруднительно. Из рис. 3 видно, что первые 2 модели практически неотличимы по скорости тепловыделения, поэтому вряд ли можно их отличить в ОА-измерениях, хотя они, возможно, и отличаются моментом начала выделения тепла. Процесс тепловыделения, соответствующий третьей модели, значительно отличается от двух предыдущих по продолжительности – длительность импульса тепловыделения (по полувысоте) для третьей модели почти вдвое больше, чем для двух других.

В работе [13] наряду со временем релаксации при возбуждении колебательного состояния (103) в чистом водяном паре были получены значения времен релаксации при столкновениях молекулы H_2O в воздухе и в азоте (значения представлены в табл. 1). Это позволяет оценить значение времени релаксации при столкновениях с кислородом. В предположении, что воздух является смесью 80% азота с 20% кислорода, оно составляет 4,0 мкс-торр.

Хотя ни одна из рассмотренных моделей релаксации не позволила получить расчетное значение для времени релаксации при возбуждении состояния (103), совпадающее с полученным экспериментально (1,3 мкс-торр для столкновений H_2O-H_2O), различия между расчетом и экспериментом для первой и третьей моделей составляют ~ 23 и 40% соответственно, и минимальное время релаксации, оцененное по второй модели, действительно не превосходит экспериментального. Наиболее близкое совпадение расчета по первой модели с результатом эксперимента служит подтверждением того, что наиболее вероятным каналом является релаксация через ближайший уровень деформационной моды, как уже наблюдалось в [3–5] при возбуждении состояний (100–001).

При измерении времени релаксации в смесях водяного пара с азотом и с воздухом соотношение давлений H_2O и буферного газа составляло 1:15. Поскольку в таких условиях вероятность резонансного межмолекулярного VV-обмена при столкновениях невелика, при анализе экспериментальных значений времен релаксации при столкновениях молекул H_2O с молекулами азота или кислорода мы применяли модель 1. Полученные при этом константы скоростей переходов $k(010 \rightarrow 000)$ составили 0,73 мкс⁻¹·торр⁻¹ и 0,31 мкс⁻¹·торр⁻¹ при столкновениях H_2O с O_2 и N_2 соответственно, т.е. в 2,5 и 6 раз меньше, чем при столкновениях H_2O-H_2O .

Заключение

На основе проведенного анализа мы получили оценки для констант скоростей релаксации уровней деформационной моды и средней энергии, передаваемой за одно столкновение для молекулы воды. Поведение полученных нами значений средней передавае-

мой за столкновение энергии для молекулы воды в зависимости от энергии возбуждающего излучения качественно соответствует данным, полученным другими исследователями [1, 20–22] для трехатомных молекул CS_2 и SO_2 , отличающихся строением, массой, значением дипольного момента и т.п.

Значение константы скорости релаксации уровня $2\nu_2$, приведенное в табл. 3 с учетом погрешности, соответствует данным из [4, 5]. К сожалению, экспериментальные данные о релаксации более высоких уровней деформационной моды отсутствуют, поэтому других прямых подтверждений соответствия скоростей переходов между уровнями деформационной моды молекулы воды нет. Полученное согласие между измеренным экспериментально и рассчитанным с привлечением модели гармонического осциллятора значениями времен релаксации при возбуждении колебания (103) молекулы H_2O косвенно подтверждает применимость модели гармонического осциллятора для описания скоростей переходов между уровнями деформационной моды и правомерность приведенных в табл. 3 значений констант скоростей.

Однако следует подчеркнуть, что для выяснения доминирующего канала релаксации при возбуждении составного колебания (103) имеющихся сведений недостаточно. Кроме того, полученное в [5] значение константы скорости релаксации колебания (110–011), равное 5,6 мкс⁻¹·торр⁻¹, свидетельствует о быстром обмене энергией группы уровней (110–011) с другими, хотя оно и сопровождается значительным тепловыделением ($\Delta E' \approx 600$ см⁻¹), поэтому, возможно, существует канал передачи энергии, оставшийся за рамками данной статьи.

Авторы признательны к.ф.-м.н. Б.А. Тихомирову за любезно предоставленные экспериментальные данные по релаксации колебания (103) молекулы H_2O , полезные замечания и обсуждение результатов.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект № 00–05–65082).

1. *Hynes R.G. and Sceats M.G.* Collisional energy transfer from highly vibrationally excited triatomic molecules // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 91. № 11. P. 6804–6812.
2. *Неравновесная колебательная кинетика* / Под ред. М. Капителли. М.: Мир, 1989. 392 с.
3. *Finzi J., Hovis F.E., Panfilov V.N., Hess P., and Moore C.B.* Vibrational relaxation of water vapor // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 67. № 9. P. 4053–4061.
4. *Zittel P.F. and Masturzo D.E.* Vibrational relaxation of H_2O from 295 to 1020 K // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. № 2. P. 977–989.
5. *Zittel P.F. and Masturzo D.E.* Vibrational relaxation of H_2O by H_2 , HCl , and H_2O at 295 K // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95. № 11. P. 8005–8012.
6. *Слободская П.В., Ритынь Е.Н.* Исследование процесса колебательной релаксации в молекуле SO_2 методом фазового спектрофона // *Оптика и спектроскопия.* 1979. Т. 47. № 6. С. 1066–1072.
7. *Menard-Bourcin F., Doyennette L. and Menard J.* Vibrational energy transfers in ozone from infrared double-resonance measurements // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 92. № 7. P. 4212–4221.

8. *Menard-Bourcin F., Menard J., and Doyennette L.* Vibrational relaxation of ozone in O₃-O₂ and O₃-N₂ gas mixtures from infrared double-resonance measurements // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94. № 3. P. 1875-1881.
9. *Zeninari V., Tikhomirov B.A., Ponomarev Yu. N. and Courtois D.* Photoacoustic measurements of the vibrational relaxation of the selectively excited ozone (v₃) molecule in pure ozone and its binary mixtures with O₂, N₂, and noble gases // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. № 4. P. 1835-1843.
10. *Быков А.Д., Силица Л.Н., Стариков В.И.* Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекул водяного пара. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 376 с.
11. *Капитанов В.А., Никифорова О.Ю., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А.* Оптико-акустический метод измерения быстрой колебательной релаксации в газах // *Оптика атмосф. и океана.* 1994. Т. 7. № 11-12. С. 1463-1467.
12. *Kapitanov V.A. and Tikhomirov B.A.* Pulse photoacoustic technique for the study of vibrational relaxation in gases // *Appl. Opt.* 1995. V. 34. № 6. P. 969-972.
13. *Tikhomirov B.A., Tikhomirov A.B.* Measurements of the fast vibrational-translational relaxation time of H₂O molecules using the pulse spectrophone // *Abstracts of 12th CPPP, Toronto-2002.* № 266.
14. *Антипов А.Б., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н., Сапожникова В.А.* Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии молекулярных газов. Новосибирск: Наука, 1984. 128 с.
15. *Пономарев Ю.Н., Агеев Б.Г., Зигрист М.В., Капитанов В.А., Куртуа Д., Никифорова О.Ю.* Лазерная оптико-акустическая спектроскопия межмолекулярных взаимодействий в газах / Под ред. д.ф.-м.н. Л.Н. Силицы. Томск: МГП «РАСКО», 2000. 200 с.
16. *Кондратев В.Н., Никитин Е.Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. 560 с.
17. *Partridge H. and Schwenke D.W.* The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive *ab initio* calculations and experimental data // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. № 11. P. 4618-4639.
18. *Никитин Е.Е.* Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970. 456 с.
19. *Rothman L.S., Rinsland C.P., Goldman A., Massie S.T., Edwards D.P., Flaud J.-M., Perrin A., Camy-Peyret C., Dana V., Mandin J.-Y., Schroeder J., McCann A., Gamache R.R., Wattson R.B., Yoshino K., Chance K.V., Jucks K.W., Brown L.R., Nemtchinov V., Varanasi P.* The HITRAN molecular spectroscopic database and hawks (hitran atmospheric workstation) // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1998. V. 60. № 6. P. 665-710.
20. *Dove J.E., Hippler H., and Troe J.* Direct study of energy transfer of vibrationally highly excited CS₂ molecules // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. № 4. P. 1907-1919.
21. *Heymann M., Hippler H., Plach H.J., and Troe J.* Collisional energy transfer of vibrationally highly excited CS₂. II. Temperature dependence of $\langle \Delta E \rangle$ from experiments in shock waves and laser-heated reactors // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. № 7. P. 3867-3874.
22. *Heymann M., Hippler H., Nahr D., Plach H.J., and Troe J.* UV absorption study of collisional energy transfer in vibrationally highly excited SO₂ molecules // *J. Phys. Chem.* 1988. V. 92. № 19. P. 5507-5514.

Yu.N. Ponomarev, O.Yu. Nikiforova. **Collisional relaxation of selectively excited combination vibration state (103) of the H₂O molecule.**

The literature experimental data on relaxation of (103) and (100-001) states of the H₂O molecule in the pure water vapor and in its mixture with nitrogen and air are analyzed. Based on the model of the process of intramolecular energy exchange, we obtained the estimates of relaxation rate constants for (0V₂0) band levels, as well as of mean energy transferred by the H₂O molecule collisionally excited to the (103) state. The mean collisional transferred energy is from 15-35 cm⁻¹ (at excitation energy up to 3000-4000 cm⁻¹) to 100 cm⁻¹ (at excitation energy of 14400 cm⁻¹).