

Нестационарное когерентное антистоксово рассеяние света как метод измерения коэффициента диффузии и размера молекул в газообразной среде

С.Ю.Никитин

Получены формулы, позволяющие оценивать коэффициент диффузии и размер молекул газа по экспериментальным данным нестационарного когерентного антистоксова рассеяния света. Сделаны численные оценки для водорода.

Ключевые слова: когерентное антистоксово рассеяние света, коэффициент диффузии, диаметр молекулы.

1. Введение

В 1981 г. С.А.Ахманов поставил задачу теоретически исследовать нестационарное когерентное антистоксово рассеяние света (КАРС) в газообразной среде. К этому времени были созданы перестраиваемые по частоте пикосекундные лазеры и проведены первые эксперименты по нестационарному КАРС в водороде [1]. Для интерпретации полученных данных было предложено использовать модель случайной частотной модуляции, хорошо известную в статистической радиофизике [2]. Эта идея была реализована в работе [3], благодаря чему удалось определить время столкновительной дефазировки и время корреляции тепловых скоростей в молекулярном водороде. В последующие годы были проведены эксперименты по нестационарному КАРС в ряде молекулярных и атомарных газов [4–11] и выполнены соответствующие теоретические расчеты [12–17]. Появление фемтосекундных лазеров привело к развитию метода импульсного вынужденного рассеяния [18], позволяющего регистрировать не только амплитуду, но и фазу когерентных молекулярных колебаний.

В настоящей работе получены формулы, позволяющие оценивать такие параметры, как коэффициент диффузии и размер молекул газа, на основе экспериментальных данных нестационарного КАРС.

2. Нестационарное когерентное антистоксово рассеяние света в газообразной среде

При нестационарном КАРС происходит импульсное лазерное возбуждение комбинационно-активных колебаний молекул и антистоксово рассеяние зондирующего лазерного импульса, посылаемого в среду с некоторой задержкой τ . Энергия рассеянного антистоксова импульса W_a измеряется как функция задержки τ . Эта зависимость несет в себе информацию о процессах дефазировки молекулярных колебаний в среде [19, 20]. Такие процессы

могут быть вызваны тепловым движением молекул (доплеровская дефазировка), столкновениями молекул (столкновительная дефазировка), вращательным расщеплением колебательных уровней молекул (вращательная дефазировка) и другими факторами. Функция $f(\tau) = W_a(\tau) \times W_a(0)^{-1}$ называется функцией импульсного отклика. Ниже выполнен расчет этой функции в предположении, что дефазировка молекулярных колебаний обусловлена только тепловым движением молекул газообразной среды.

2.1. Возбуждение когерентных молекулярных колебаний

В основе эффекта комбинационного рассеяния света лежит зависимость электронной поляризуемости молекулы α от расстояния между ядрами атомов в молекуле. Представим эту зависимость в виде $\alpha(q) = \alpha_0 + \alpha'q$, где q – ядерная координата, отсчитываемая относительно положения равновесия ядер; $\alpha_0 = \alpha(q=0)$ и α' – производная электронной поляризуемости молекулы по ядерной координате, взятая в положении равновесия ядер. Упрощенный способ ее оценки изложен в [21]. Дипольный момент молекулы во внешнем электрическом поле с напряженностью E есть $p = \alpha E$. Потенциальная энергия молекулы во внешнем электрическом поле представляет собой сумму потенциальных энергий отдельных заряженных частиц, составляющих молекулу: $\Pi = \sum_i \Pi_i$. Элементарная потенциальная энергия заряженной частицы во внешнем поле $d\Pi_i = -Eq_i dr_i$, где q_i – заряд частицы; r_i – ее радиус-вектор. Отсюда $d\Pi = -Edp$, где $p = \sum_i q_i r_i$. Следовательно, в линейном приближении $d\Pi = -\alpha E dE$, и $\Pi = -\alpha E^2/2$. При этом сила $F = -\partial\Pi/\partial q$, действующая на молекулярный осциллятор со стороны поля, такова: $F = \alpha' E^2/2$. Пренебрегая затуханием, запишем уравнение молекулярных колебаний в виде $\ddot{q} + \omega_0^2 q = F/m$, где ω_0 – собственная частота молекулярных колебаний; m – приведенная масса осциллятора; точка над символом означает дифференцирование по времени. Представленные формулы указывают на возможность резонансного возбуждения молекулярных колебаний среды с помощью двухчастотной лазерной накачки. Для этого необходимо выполнить условие комбинационного резонанса $\omega_1 - \omega_2 = \omega_0$, где ω_1 и ω_2 – частоты компонент накачки. В методе нестационарного КАРС такое возбуж-

С.Ю.Никитин, Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Россия, 119991 Москва, Воробьевы горы; e-mail: avp2@mail.ru

Поступила в редакцию 19 марта 2009 г.

дение осуществляется с помощью пикосекундных лазерных импульсов, которые фокусируются в кювету с газообразной средой.

Импульс бигармонической накачки вызывает ударное возбуждение молекулярных колебаний $q(t) = q_0 \times \cos[\omega_0(t - z_0/c)]$, где q_0 – амплитуда колебаний; t – время; z_0 – координата молекулы в момент воздействия на нее возбуждающего лазерного импульса, отсчитываемая в направлении распространения лазерных пучков; c – скорость света. Возбужденная таким образом среда приобретает способность эффективно рассеивать лазерное излучение, что и используется для генерации импульса рассеянного антистоксова излучения.

2.2. Зондирование движущейся колебательно-возбужденной молекулы

Зондирование молекулярных колебаний осуществляется с помощью пробного лазерного импульса, посылаемого в среду спустя некоторое время τ после импульса возбуждения. В результате теплового движения колебательно-возбужденная молекула успевает сместиться за это время на некоторое расстояние z вдоль оси лазерных пучков. При этом на молекулу воздействует поле пробной волны, определяемое формулой $E_p(t) = E_{p0}(t) \cos\{\omega_p[t - (z_0 + z)/c]\}$, где ω_p – частота пробной волны. В переменном поле пробной волны дипольный момент колеблющейся молекулы имеет составляющую, осциллирующую на антистоксовой частоте $\omega_a = \omega_p + \omega_0$, а именно, $p_a(t) = p_{a0} \cos[\omega_a(t - z_0/c) + \omega_0\tau - \omega_p z/c]$, где $p_{a0} = \alpha' q_0 E_{p0}/2$ – амплитуда колебаний дипольного момента. Диполь с переменным дипольным моментом порождает световую волну на антистоксовой частоте, поле которой в дальней зоне описывается формулой [20]

$$E_a(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{c^2 r} \left[\mathbf{n}, \left[\mathbf{n}, \ddot{p}_a \left(t - \frac{r}{c} \right) \right] \right],$$

где \mathbf{r} – радиус-вектор, проведенный от диполя в точку наблюдения поля; $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$ – единичный вектор, направленный вдоль \mathbf{r} ; r – расстояние от диполя до точки наблюдения поля. В данном случае дипольный момент осциллирует на антистоксовой частоте, поэтому $\ddot{p}_a(t) = -\omega_a^2 \times p_a(t)$. Будем считать, что приемник антистоксова излучения расположен на оси z . Тогда $[\mathbf{n}, [\mathbf{n}, p_a(t - r/c)]] = -p_a(t - r/c)$, поскольку вектор поляризации пробной волны $\mathbf{e}_p = E_p/E_{p0}$ перпендикулярен направлению распространения волны (ось z) и, следовательно, векторы \mathbf{n} и \mathbf{p} взаимно перпендикулярны. Приведенные соотношения позволяют записать формулу для поля антистоксовой волны в виде

$$E_a(\mathbf{r}, t) = \frac{\omega_a^2}{c^2 r} p_a \left(t - \frac{r}{c} \right)$$

или

$$E_a(\mathbf{r}, t) = E_{a0} \cos \left[\omega_a \left(t - \frac{r}{c} - \frac{z_0}{c} \right) + \omega_0\tau - \omega_p \frac{z}{c} \right],$$

где

$$E_{a0} = \frac{\omega_a^2}{c^2 r} p_{a0}$$

– амплитуда антистоксовой волны. Пусть z_a – координата приемника антистоксова излучения на оси z . Тогда

расстояние от зондируемой молекулы до приемника $r = z_a - (z_0 + z)$, и поле принимаемой им антистоксовой волны

$$E_a(z_a, t) = E_{a0} \cos \left[\omega_a \left(t - \frac{z_a}{c} \right) + \omega_0\tau + \omega_0 \frac{z}{c} \right].$$

Как видно из этой формулы, поле антистоксовой волны не зависит от координаты z_0 молекулы в момент действия на нее импульса бигармонической накачки. Вместе с тем оно зависит от смещения z , возникающего вследствие теплового движения молекулы за время задержки между импульсами возбуждения и зондирования. Величину z естественно рассматривать как случайную функцию времени. Далее необходимо усреднить полученное выражение с учетом статистики тепловых скоростей молекул.

2.3. Импульсный отклик газообразной среды

Используя формулу Эйлера и усреднив выражение для поля антистоксовой волны по ансамблю молекул газа, получим

$$E_a(z_a, t) = \frac{1}{2} E_{a0} \exp \left\{ i \left[\omega_a \left(t - \frac{z_a}{c} \right) + \omega_0\tau \right] \right\} h(\tau) + \text{компл. сопр.},$$

где $h(\tau) = \langle \exp[ik_0 z(\tau)] \rangle$, а $k_0 = \omega_0/c$ – волновое число молекулярных колебаний. Величина z может быть представлена как интеграл по времени от декартовой компоненты тепловой скорости молекулы газа: $z(\tau) = \int_0^\tau v_z(\theta) d\theta$. Распределение молекул по скоростям описывается формулой Максвелла $w(v_z) = (\sigma_v \sqrt{2\pi})^{-1} \exp(-v_z^2/2\sigma_v^2)$, где $\sigma_v^2 = kT/m$ – дисперсия тепловой скорости; m – масса молекулы; T – абсолютная температура газа; k – постоянная Больцмана. При неизменной температуре среды скорость молекулы газа $v_z(t)$ можно рассматривать как гауссову стационарную случайную функцию времени с нулевым средним значением и дисперсией σ_v^2 . Из теории случайных процессов [22] известно, что гауссова статистика процесса сохраняется при любых линейных преобразованиях, в частности при интегрировании по времени. Поэтому распределение плотности вероятности для координаты молекулы $z(t)$ имеет вид $w(z, t) = [\sigma^2(t)\sqrt{2\pi}]^{-1} \times \exp(-z^2/2\sigma^2(t))$, где $\sigma^2(t) = \langle z^2(t) \rangle$ – дисперсия смещения молекулы за время t . Интересующее нас среднее значение

$$h(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[ik_0 z(\tau)] w(z, \tau) dz = \exp \left[-\frac{1}{2} k_0^2 \langle z^2(\tau) \rangle \right]$$

является действительной величиной. Следовательно, поле антистоксовой волны принимает вид $E_a(z_a, t) = E_{a0} h(\tau) \times \cos[(\omega_a(t - z_a/c) + \omega_0\tau)]$. Поскольку энергия антистоксова импульса пропорциональна квадрату амплитуды поля, для функции импульсного отклика получаем

$$f(\tau) = h^2(\tau) = \exp[-k_0^2 \langle z^2(\tau) \rangle]. \quad (1)$$

Таким образом, для расчета импульсного отклика газообразной среды по формуле (1) остается вычислить дисперсию смещения молекулы газа как функцию вре-

мени. Эта же функция $\langle z^2(t) \rangle$ определяет и коэффициент диффузии молекул в газе.

3. Коэффициент диффузии

Функция $w(z, t)$ удовлетворяет одномерному уравнению диффузии

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \frac{\partial^2 w}{\partial z^2},$$

где

$$D = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \sigma^2(t) = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle z^2(t) \rangle$$

– коэффициент диффузии молекул в газе. Таким образом, коэффициент диффузии может быть определен как производная по времени от дисперсии смещения молекулы. Используя формулу $z(\tau) = \int_0^\tau v_z(\theta) d\theta$, дисперсию смещения молекулы можно представить в виде

$$\langle z^2(t) \rangle = \int_0^t \int_0^t \langle v_z(\theta_1) v_z(\theta_2) \rangle d\theta_1 d\theta_2$$

или

$$\langle z^2(t) \rangle = \int_0^t \int_0^t B(\theta_1 - \theta_2) d\theta_1 d\theta_2,$$

где $B(\tau) = \langle v_z(t) v_z(t + \tau) \rangle$ – корреляционная функция тепловой скорости молекулы. Как известно [22], корреляционная функция является четной функцией своего аргумента. Поэтому выражение для $\langle z^2(t) \rangle$ можно преобразовать к виду (см., напр., [23]) $\langle z^2(t) \rangle = 2 \int_0^t (t - \tau) B(\tau) d\tau$. Подставив это выражение в формулу для коэффициента диффузии и выполнив дифференцирование по времени, получим

$$D = \int_0^t B(\tau) d\tau. \quad (2)$$

Таким образом, коэффициент диффузии выражен через корреляционную функцию тепловой скорости молекулы газа. В работе [17] показано, что корреляционная функция тепловой скорости молекулы газообразной среды является экспоненциальной: $B(\tau) = B(0) \exp(-|\tau|/\tau_v)$, где $B(0) = \sigma_v^2$, а время корреляции тепловой скорости равно утроенному среднему времени свободного пробега молекулы: $\tau_v = 3\tau_c$. Отсюда получим выражение для дисперсии смещения молекулы газа

$$\langle z^2(t) \rangle = 2\sigma_v^2 \tau_v^2 \left[\frac{t}{\tau_v} - 1 + \exp\left(-\frac{t}{\tau_v}\right) \right]$$

и выражение для коэффициента диффузии

$$D = B(0) \tau_v \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_v}\right) \right]$$

или

$$D = D_\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_v}\right) \right],$$

где $D_\infty = \sigma_v^2 \tau_v$ – асимптотическое значение коэффициента диффузии. Физический смысл зависимости от времени

коэффициента диффузии на временах, много меньших времени свободного пробега молекулы, состоит в том, что на этих временах молекула движется равномерно и прямолинейно. При этом координата молекулы растет с течением времени линейно, а дисперсия смещения – пропорционально квадрату времени.

4. Численные оценки

Исследования нестационарного КАРС в молекулярном водороде, выполненные в работе [3], позволили оценить время корреляции тепловых скоростей молекул. Согласно данным [3] $\tau_v = b/\rho$, где $b = 0.13 \times 10^{-9}$ с, $\rho = N/N_0$ – плотность газа в амага; N – концентрация молекул; N_0 – концентрация молекул при нормальных условиях (число Лошмидта). Из молекулярной физики известна формула, связывающая между собой среднее время свободного пробега молекулы газа τ_c и диаметр молекулы d . Эта формула имеет следующий вид [24]: $\tau_c^{-1} = N\sqrt{2}\langle v \rangle \pi d^2$. Здесь $\sqrt{2}\langle v \rangle$ – средняя скорость относительного движения двух молекул газа; $\langle v \rangle = (8kT/\pi m)^{1/2}$ – среднее значение модуля скорости молекулы. Из приведенных формул следует, что

$$d = (4\sqrt{\pi} N_0 \sigma_v b / 3)^{-1/2}. \quad (3)$$

Формулу (3) можно использовать для определения размера молекулы. Сделаем оценку для молекулы водорода, для которой при комнатной температуре $\sigma_v = 1.1 \times 10^5$ см/с. Вычисление по формуле (3) дает $d = 3.3 \times 10^{-8}$ см. Для сравнения укажем величину диаметра молекулы водорода, полученную на основе измерений теплопроводности газа [24]: $d = 2.74 \times 10^{-8}$ см. Для коэффициента диффузии (самодиффузии) молекул водорода при нормальных условиях получаем $D_\infty = \sigma_v^2 \tau_v = 1.6$ см²/с. Для сравнения: по данным [25] коэффициент самодиффузии водорода $D = 1.28$ см²/с.

5. Заключение

Сверхкороткие лазерные импульсы позволяют изучать быстротекающие процессы, в частности процесс диффузии в газе, когда неравновесная концентрация частиц создана в очень маленькой области пространства. Одним из способов создания локальной неравновесной концентрации частиц является колебательное возбуждение молекул с помощью сфокусированных лазерных импульсов. Применительно к комбинационно-активным переходам молекул такая возможность реализуется при нестационарном КАРС. Метод нестационарного КАРС позволяет измерять такие параметры газообразной среды, как дисперсия и время корреляции тепловых скоростей молекул. В настоящей работе установлена связь этих параметров с коэффициентом диффузии в газе и размером молекулы среды. Сделаны численные оценки для молекулярного водорода.

1. Магницкий С.А., Тункин В.Г. *Квантовая электроника*, **8**, 2008 (1981).
2. Дьяков Ю.Е. *Письма в ЖЭТФ*, **37**, 14 (1983).
3. Дьяков Ю.Е., Крикунов С.А., Магницкий С.А., Никитин С.Ю., Тункин В.Г. *ЖЭТФ*, **84**, 2013 (1983).
4. Akhmanov S.A., Koroteev N.I., Magnitskii S.A., et al. *J. Opt. Soc. Am. B*, **2**, 640 (1985).
5. Vedenin V.D., Ganikhanov F.Sh., Dinev S., et al. *Opt. Lett.*, **14**, 113 (1989).

6. Ганиханов Ф.Ш., Кулясов В.Н., Коновалов И.Г., Морозов В.Б., Тункин В.Г. *Письма в ЖЭТФ*, **54**, 433 (1991).
7. Ганиханов Ф.Ш., Коломойцев Д.В., Коновалов И.Г., Кулясов В.Н., Морозов В.Б., Никитин С.Ю., Тункин В.Г. *Изв. РАН. Сер. физич.*, **57**, 154 (1993).
8. Kononov I.G., Morozov V.B., Tunkin V.G., et al. *J. Molec. Structure*, **348**, 41 (1995).
9. Kuznetsov D.S., Morozov V.B., Olenin A.N., et al. *Chem. Phys.*, **257**, 117 (2000).
10. Arakcheev V., Jakovlev D., Mochalov S., et al. *J. Raman Spectrosc.*, **33**, 884 (2002).
11. Arakcheev V.G., Bagratashvili V.N., Valeev A.A., et al. *J. Raman Spectrosc.*, **34**, 952 (2003).
12. Коломойцев Д.В., Никитин С.Ю. *Оптика и спектроскопия*, **61**, 1201 (1986).
13. Коломойцев Д.В., Никитин С.Ю. *Оптика и спектроскопия*, **66**, 286 (1989).
14. Burshtein A.I., Kolomoitsev D.V., Nikitin S.Yu., Storozhev A.V. *Chem. Phys.*, **150**, 231 (1991).
15. Коломойцев Д.В., Лободенко Е.И., Магницкий С.А., Никитин С.Ю., Тункин В.Г. *Оптика и спектроскопия*, **70**, 321 (1991).
16. Коломойцев Д.В., Никитин С.Ю. *Оптика и спектроскопия*, **73**, 862 (1992).
17. Nikitin S.Yu. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6259**, 62590X.1 (2006).
18. Ruhman S., Joly A.G., Kohler B., et al. *Rev. Phys. Appl.*, **22**, 1717 (1987).
19. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. *Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света* (М.: Наука, 1981).
20. Ахманов С.А., Никитин С.Ю. *Физическая оптика*. (М.: изд-во МГУ, 2004).
21. Никитин С.Ю. *Вестник Моск. ун-та. Сер. 3. Физика, астрономия*, № 3, 50 (2002).
22. Ахманов С.А., Дьяков Ю.Е., Чиркин А.С. *Введение в статистическую радиофизику и оптику* (М.: Наука, 1981).
23. Дьяков Ю.Е., Никитин С.Ю. *Задачи по статистической радиофизику и оптике* (М.: изд-во МГУ, 1985).
24. Кикоин И.К., Кикоин А.К. *Молекулярная физика* (М.: Наука, 1963).
25. *Физические величины. Справочник*. Под ред. И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова (М.: Энергоатомиздат, 1991).