

**ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПРИ ИОНИЗАЦИИ АЗОТА
В СОСТОЯНИЕ $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v' = 0)$ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ**

*А. Е. Беликов, А. И. Седелников, Г. И. Сухинин,
Р. Г. Шарафутдинов*

(Новосибирск)

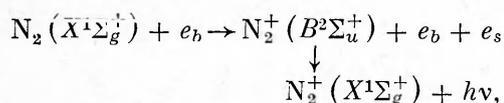
Процесс возбуждения электронно-колебательных состояний молекул и молекулярных ионов электронным ударом сопровождается изменением их вращательных состояний. Вероятности этих переходов необходимы для расчета процессов в активных средах электроионизационных и газоразрядных лазеров, для анализа распределений частиц по электронно-колебательно-вращательным состояниям в молекулярной плазме, в разрядах, ионосфере и т. д. Вероятностями вращательных переходов определяются структура и уширение колебательных полос излучения, температура газа и плазмы, заселенности уровней молекул спектроскопическими методами и с применением электронно-пучковой диагностики.

Во многих работах, начиная с [1], предполагалось, что при возбуждении молекул электронным ударом выполняются оптические правила отбора. Использовалась также гипотеза о копировании вращательных распределений при переходе из основного в возбужденное состояние [2, 3]. Она основывается на том, что «при возбуждении молекул путем электронных столкновений не может быть большого изменения момента количества движения системы (из-за малости массы электрона), и поэтому распределение молекул по различным вращательным уровням верхнего электронного состояния практически такое же, как в основном состоянии» [2]. Однако в последние годы экспериментально показано, что при возбуждении молекул N_2 и N_2 электронным ударом имеет место передача значительного момента импульса [4—6], который возрастает с уменьшением энергии возбуждающего электрона [7—9]. Возникла задача количественного определения сечений вращательных переходов при возбуждении молекул электронным ударом — задача, сложная как в теоретическом, так и в экспериментальном плане. Теория в настоящее время не позволяет определять в замкнутом виде сечения или вероятности вращательных переходов при электронно-колебательном возбуждении молекул электронами высоких энергий. Однако в рамках адиабатического приближения или приближения внезапных столкновений [10—12] получены полезные соотношения между сечениями вращательных переходов: вся матрица сечений может быть выражена через вектор сечений переходов с нулевого вращательного уровня и $(3 - j)$ -символы Вигнера.

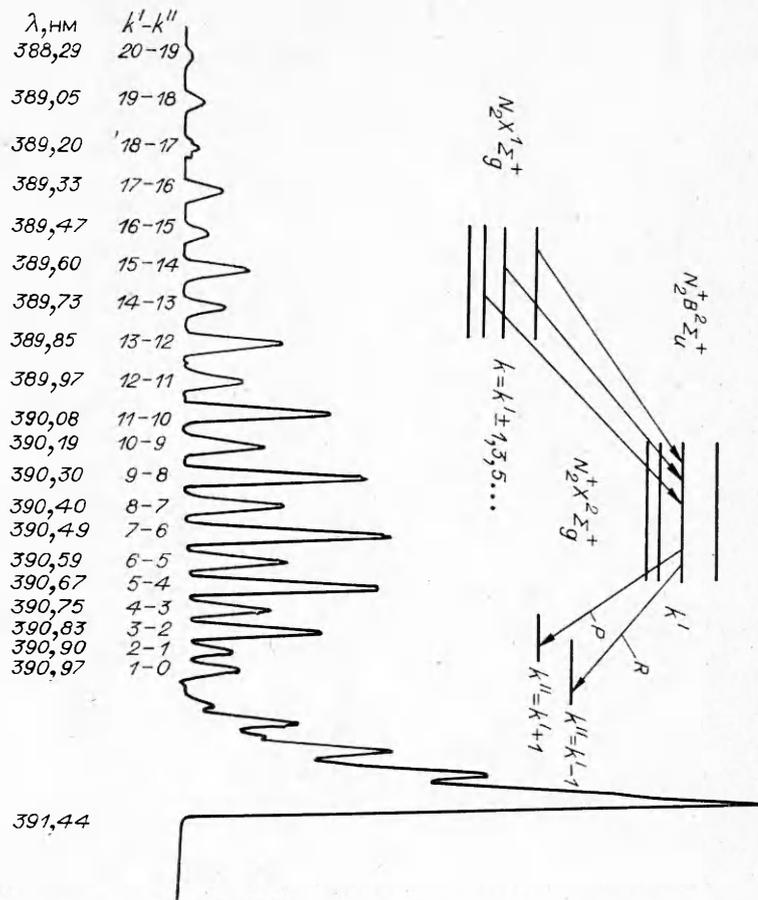
При экспериментальном определении вероятностей вращательных переходов необходимо создать газовую мишень, имеющую известное распределение заселенностей вращательных уровней в основном (исходном) состоянии и измерить распределение заселенностей в возбужденном состоянии. Последняя задача может быть решена спектроскопическими методами, если возбужденное состояние имеет малое время жизни и связано оптическими переходами с нижележащими состояниями.

В качестве объекта исследования взяты молекулы азота, так как азот — важнейший атмосферный компонент и изучение его возбуждения электронным ударом важно для многих процессов, происходящих в ионосфере и верхней атмосфере, а также компонент во многих газоразрядных и электроионизационных лазерах.

1. В данной работе изучался процесс



где e_b — электроны с энергией 10 кэВ; $h\nu$ — излучение первой отрицательной системы полос (10С). В качестве газовой мишени использован поток азота на осевой трубке тока стационарной свободной струи низкой плотности, образованной при расширении газа в вакуумную камеру. Пучок электронов пересекал под прямым углом свободную струю. Излучение, возбужденное пучком, отбиралось из небольшой области пересе-



Р и с. 1

чения пучка с потоком газа и регистрировалось спектрометром. Эксперименты выполнялись на газодинамической установке низкой плотности Института теплофизики СО АН СССР [13], методика их дана в [5]. Пример разрешенного спектра полосы (0—0) первой отрицательной системы полос (переходы $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v' = 0, k') \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v'' = 0, k'')$), возбужденной пучком электронов, приведен на рис. 1. В спектре в соответствии с правилом отбора $\Delta k = k' - k'' = +1$ наблюдаются две ветви: R — ветвь ($\Delta k = -1$) и P -ветвь ($\Delta k = 1$). В P -ветви образуется кант, и линии этой ветви плохо разрешены, поэтому в дальнейшем анализе используются линии R -ветви и первая линия P -ветви с $k' = 0, k'' = 1$. В спектре происходит чередование интенсивностей, связанное с ядерным спином [2].

Как показано в [5], возбуждение состояния $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ иона азота происходит прямым электронным ударом нейтральных молекул в состоянии $N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0)$. Схема вращательных переходов в процессах возбуждения — излучения показана на рис. 1. Заселение уровней k' происходит с уровней k согласно правилам отбора $\Delta k = k' - k = +1, 3, 5, \dots$ Это связано с тем, что азот — гомаядерная молекула и переходы между уровнями одинаковой четности строго запрещены [2]. При достаточно низких плотностях опустошение уровней осуществляется только при спонтанном излучении; вклад в возбуждение состояния $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ вторичными электронами мал, и несущественно влияние гашения флуоресценции. В этих условиях выражения для интенсивностей вращательных линий имеют вид [14]

$$(1.1) \quad I_{k'}^R = C \frac{k'}{2k'+1} N_{k'}^B, \quad I_{k'}^P = C \frac{k'+1}{2k'+1} N_{k'}^B.$$

В стационарных условиях

$$(1.2) \quad N_{k'}^B = \sum_k P_{k'k}^{BX}(E_b) N_k^X.$$

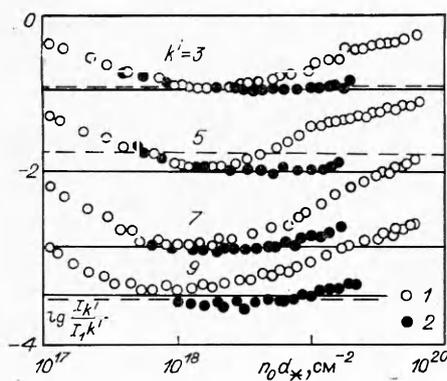
В константу C входят все величины, не зависящие от k и k' , в том числе ток пучка электронов и плотность газа; индексами R и P обозначены линии R - и P -ветвей; $N_{k'}^B$ — заселенности вращательных уровней в состоянии $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v' = 0)$; N_k^X — эти же величины в состоянии $N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0)$; $P_{k'k}^{BX}$ — искомые вероятности вращательных переходов при возбуждении молекул из состояния $N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0, k)$ электронным ударом в состояние $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v' = 0, k')$.

2. Как видно из выражений [1, 2], для определения вероятностей переходов $P_{k'k}^{BX}$ необходимо измерить интенсивности линий $I_{k'}$ и создать в газе известное распределение заселенностей молекул в основном состоянии N_k^X . В принципе заселенности вращательных уровней N_k^X могут быть определены в произвольных условиях путем дополнительных измерений, например, методом лазерно-индуцированной флюоресценции [15] спонтанного или вынужденного комбинационного рассеяния [16, 17]. К сожалению, в настоящее время эти методы слишком сложны в реализации. В данной работе известные распределения заселенностей вращательных уровней молекул азота получены путем создания равновесных условий на оси свободной струи низкой плотности. Значения N_k^X находились по больцмановскому распределению с температурой, полученной расчетом равновесного изоэнтропического расширения газа в вакуум [18]. Задача приготовления газовой мишени распадается на две части: 1) нахождение условий в струе, при которых распределение заселенностей N_k^X уже равновесно, но плотности газа достаточно малы, так что можно пренебречь вторичными процессами и гашением флюоресценции; 2) обоснование использования теоретического расчета равновесного изоэнтропического расширения для определения газовой температуры на оси струи.

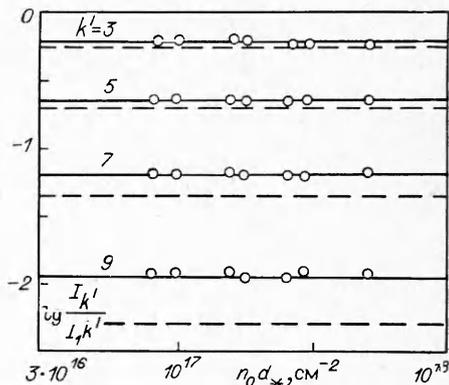
В свободных струях достаточно легко получить условия с низкими поступательными температурами в интервале от нескольких градусов до нескольких десятков градусов Кельвина. Однако в этих условиях газ находится в состоянии ниже кривой насыщения, т. е. переохлажден. На состояние газа оказывает влияние процесс неравновесной конденсации, приводящей к выделению в поток газа энергии. Конденсация же влияет на кинетику заселенностей вращательных уровней молекул (см. [19]). Поэтому создание равновесного низкотемпературного распределения молекул в свободной струе осложняется требованием отсутствия в газе процесса конденсации. В данной работе такие условия выбирались экспериментальным путем.

Идея метода создания равновесного распределения, описываемого изоэнтропическим расчетом, состоит в следующем. Хорошо известно, что в отсутствие конденсации процесс вращательной релаксации зависит от бинарных столкновений молекул. При увеличении частоты столкновений вращательное распределение стремится к равновесному значению. Это, в свою очередь, достигается ростом параметра $n_0 d_*$, где n_0 — плотность газа в форкамере (плотность торможения), d_* — диаметр критического сечения сопла. Выход заселенностей вращательных уровней молекул N_k^X в заданной точке струи при повышении $n_0 d_*$ и постоянной температуре торможения T_0 на свои равновесные значения можно проконтролировать экспериментально, наблюдая эволюцию вращательной структуры спектров ИОС. Согласно формулам (1.1), (1.2), относительные интенсивности вращательных линий должны выходить на постоянные значения, определяемые постоянными заселенностями N_k^X . Однако это происходит лишь при отсутствии влияния вторичных процессов и конденсации в струе.

На рис. 2 приведены результаты измерений интенсивностей вращательных линий $I_{k'}$ в зависимости от $n_0 d_*$ для сопла с $d_* = 0,54$ мм на оси



Р и с. 2



Р и с. 3

струи при $x/d_* = 38$ и комнатной температуре торможения $T_0 = 295$ К (точки 1). Видно, что с ростом $n_0 d_*$ относительные интенсивности линий сначала уменьшаются, стремясь к некоторому пределу, который определяется равновесными заселенностями N_k^X , соответствующими расчетной изоэнтропической температуре для данного x/d_* . Этот предел на рис. 2 представлен сплошными линиями и определен с использованием вероятностей $P_{k'k}^{EX}$, найденных ниже. Такое поведение объясняется вращательной релаксацией молекул N_2 . Однако при дальнейшем повышении $n_0 d_*$ возрастают интенсивности линий в спектре из-за выделения энергии конденсации. Для данного сопла в струе чистого азота, как видно из рис. 2, не удается получить достаточно протяженный участок по $n_0 d_*$, где распределение интенсивностей в спектре не зависит от $n_0 d_*$ и, следовательно, заселенности N_k^X принимают равновесные значения. В то же время при тех же $n_0 d_*$, но $d_* = 5,11$ мм (точки 2), когда плотность газа ниже, т. е. конденсация в струе менее развита и меньше роль вторичных процессов, был получен небольшой участок с постоянными относительными интенсивностями. Можно предположить, что в этой области заселенности N_k^X достигли равновесных значений.

Более определенные данные найдены при измерениях в струях аргона с небольшой добавкой азота (менее 5%). На рис. 3 приведен пример измерения интенсивностей линий на оси сопла при $x/d_* = 1,67$ с изоэнтропической температурой $T = 44$ К. Измерения проводились с использованием сопла при $d_* = 15$ мм и $T_0 = 290$ К. В этих экспериментах наблюдался широкий участок по $n_0 d_*$, где распределение интенсивностей линий не зависит от $n_0 d_*$ и поэтому больше оснований считать распределения заселенностей N_k^X равновесными (штриховые линии на рис. 2 и 3 — значения $I_{k'}$, вычисленные по модели [1]).

Всюду в данной работе при нахождении равновесных заселенностей N_k^X вращательных уровней молекул азота предполагалась справедливость изоэнтропического расчета течения на оси струи. Не вдаваясь в обсуждения сложного вопроса о формировании свободной струи и возможности ее гидродинамического описания (см., например, [20, 21]), отметим лишь, что в области параметров $n_0 d_*$, где интенсивности $I_{k'}/I_1^R$, а значит, и заселенности N_k^X перестают меняться, такое предположение справедливо. Это подтверждает и сравнение между собой результатов изоэнтропического расчета заселенностей N_k^X в струе чистого азота [20] с результатами измерений N_k^X методом спектроскопии комбинационного рассеяния [16] при $n_0 d_* = 3,3 \cdot 10^{18}$ см $^{-2}$, $T_0 = 290$ К. В указанных условиях, согласно [20], ожидается равновесное распределение заселенностей уровней, приведенное на рис. 4, где представлены и заселенности N_k^X , вычисленные по спектрам 10С (полученным в таких же условиях) с применением электронно-

пучковой диагностики по вероятностям $P_{k'h'}^{EX}$. Хорошее совпадение этих данных подтверждает возможность использования изохроического расчета [18, 20] для определения равновесных заселенностей N_k^X .

3. Измерения интенсивностей вращательных линий $I_{b'}^{\tilde{\nu}}$ в спектре полосы (0—0) 10С при известных заселенностях N_h^X вращательных уровней молекул N_2 в основном состоянии позволяют на основе выражений (1.1), (1.2) найти вероятности переходов $P_{k'h'}^{BX}(E)$. Эта задача принадлежит к классу некорректных обратных задач, и ее решение сопряжено с трудностями [22]. Определение матрицы $P_{k'h'}^{BX}$ невозможно из измерений одного вращательного спектра, так как число неизвестных элементов матрицы $P_{k'h'}^{BX}$ больше числа измеряемых интенсивностей $I_{b'}$. Необходим достаточный набор спектров, полученных в независимых условиях, сильно различающихся по равновесным распределениям заселенностей N_h^X , т. е. необходимо проводить измерения при различных температурах газа.

С увеличением размерности матрицы $P_{k'h'}^{BX}$ существенно возрастают требования как к точности измерения интенсивностей $I_{b'}$, так и к правильности задания исходного распределения N_h^X . Значительного упрощения решения некорректной задачи можно добиться при наличии дополнительной априорной информации о вероятностях переходов, например о зависимости матрицы $P_{k'h'}^{BX}$ от квантовых чисел k' и k . Как отмечалось выше, эффективным теоретическим методом при изучении электронно-колебательно-вращательных переходов при возбуждении молекул быстрыми электронами является адиабатическое приближение [10—12], в рамках которого для переходов ${}^2\Sigma - {}^1\Sigma$ вероятности $P_{k'h'}^{BX}$ связаны между собой соотношением

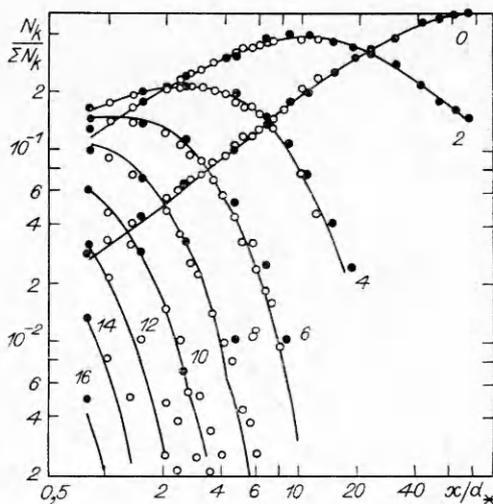
С увеличением размерности матрицы $P_{k'h'}^{BX}$ существенно возрастают требования как к точности измерения интенсивностей $I_{b'}$, так и к правильности задания исходного распределения N_h^X . Значительного упрощения решения некорректной задачи можно добиться при наличии дополнительной априорной информации о вероятностях переходов, например о зависимости матрицы $P_{k'h'}^{BX}$ от квантовых чисел k' и k . Как отмечалось выше, эффективным теоретическим методом при изучении электронно-колебательно-вращательных переходов при возбуждении молекул быстрыми электронами является адиабатическое приближение [10—12], в рамках которого для переходов ${}^2\Sigma - {}^1\Sigma$ вероятности $P_{k'h'}^{BX}$ связаны между собой соотношением

$$(3.1) \quad P_{k'h'}^{BX}(E) = (2k' + 1) \sum_{l=|k'-k|}^{k'+k} P_{l0}(E) \begin{pmatrix} k' & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2,$$

где $P_{l0}(E)$ — вектор, задающий вероятности переходов с нулевого вращательного уровня исходного состояния на l -й вращательный уровень возбужденного состояния; $\begin{pmatrix} \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ — символ Вигнера [23]. Выражение для $(3-j)$ -символов для $m_1 = m_2 = m_3 = 0$ имеет вид [24]

$$(3.2) \quad \begin{pmatrix} \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 = \frac{(\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_3)! (\gamma_1 - \gamma_2 + \gamma_3)! (-\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3)!}{(\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + 1)!} \times \\ \times \left[\frac{p!}{(p - \gamma_1)! (p - \gamma_2)! (p - \gamma_3)!} \right]^2, \quad 2p = \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3.$$

В настоящей работе изучается переход ${}^1\Sigma - {}^2\Sigma$, т. е. возбужденное состояние представляет собой дуплет. Однако, поскольку расщепление этого дуплета очень мало, неразрешенное возбужденное состояние можно трактовать как состояние ${}^1\Sigma$. Поэтому для вероятностей переходов $P_{k'h'}^{BX}$ будет использоваться выражение (3.1) с учетом того, что молекулы азота, находящиеся на четных и нечетных вращательных уровнях, представляют собой различные независимые модификации. Значения P_{l0} для орто-



Р и с. 4

и параазота могут в общем случае быть различными, обозначим их $P_{l_0}^{(+)}$ и $P_{l_0}^{(-)}$ соответственно. Кроме того, возможны переходы лишь с изменением четности вращательных состояний, т. е. $k' + k$ — нечетное число. Поскольку $(3 - j)$ -символы Вигнера отличны от нуля только для четных значений суммы $(k' + k + l)$, сразу же следует, что l в выражении (3.1) может принимать лишь нечетные значения.

Таким образом, матрица переходов $P_{k'k}^{BX}$ выражается через единственный вектор $P_{l_0}^{(+)}$ для молекул азота на четных вращательных уровнях k и через вектор $P_{l_0}^{(-)}$ на нечетных уровнях.

Из условия нормировки $(3 - j)$ -символов $\sum_{k'=|k-l|}^{k+l} (2k' + 1) \begin{pmatrix} k' & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 = 1$ автоматически вытекает условие нормировки для вероятностей переходов $P_{k'k}^{BX}$, если нормированы векторы $P_{l_0}^{(\pm)}$:

$$\sum_{k'} P_{k'k}^{BX} = \sum_l P_{l_0}^{(\pm)} \sum_{k'=|k-l|}^{k+l} (2k' + 1) \begin{pmatrix} k' & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 = \sum_l P_{l_0}^{(\pm)} = 1$$

(l принимает нечетные значения ($l = 1, 3, 5, \dots$)). Отметим, что лишь вектор $P_{l_0}^{(+)}$ имеет смысл вероятностей переходов с нулевого вращательного уровня. Это следует из выражения (3.1) при $k = 0$ с учетом соотношения

$$(2k' + 1) \begin{pmatrix} 0 & k' & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 = \delta_{k'l}, \text{ т. е. } P_{l_0}^{BX} = P_{l_0}^{(+)}$$

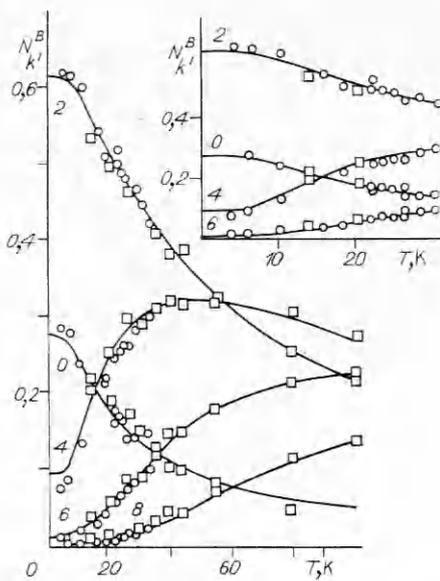
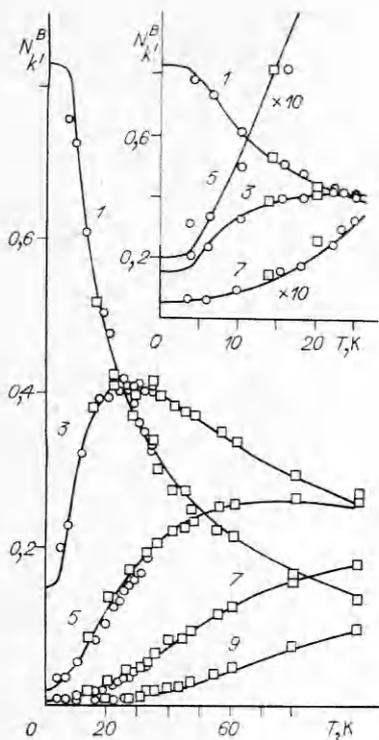
Вектор $P_{l_0}^{(-)}$ такого смысла не имеет, однако может быть связан с вероятностями перехода с уровня l основного состояния на нулевой вращательный уровень возбужденного состояния $k' = 0$: $P_{0l}^{BX} = P_{l_0}^{(-)} \begin{pmatrix} 0 & l & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 = P_{l_0}^{(-)} / (2l + 1)$. Если предположить, что $P_{l_0}^{(\pm)} = 1$ и $P_{l_0}^{(\pm)} = 0$ для $l > 1$, то вероятности $P_{k'k}$ будут равны дипольным вероятностям с правилами отбора $\Delta k = k' - k = \pm 1$:

$$(3.3) \quad P_{k'k}^{(1)} = \frac{k+1}{2k+1}, \quad k' = k + 1, \quad P_{k'k}^{(1)} = \frac{k}{2k+1}, \quad k' = k - 1.$$

Такие вероятности вращательных переходов возникают при учете дипольного взаимодействия в первом борновском приближении и, в частности, описывают вероятности разрешенных оптических дипольных переходов.

Именно по аналогии с оптическими процессами излучения — поглощения молекулами фотонов в [1] предположено, что дипольные правила отбора (3.3) справедливы и при возбуждении азота из основного состояния в состояние $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ электронным ударом. Модель [1] широко и достаточно успешно применялась при изучении течений азота электронно-пучковым методом. Однако расширение этого метода в область низких температур при исследованиях в свободных струях азота показало, что дипольные правила отбора (3.3) для рассматриваемого процесса несправедливы [24—26].

В настоящей работе вероятности многоквантовых вращательных переходов задавались в адиабатическом приближении (3.1). Исходной информацией для определения параметров $P_{l_0}^{(\pm)}$ для орто- и парамодификаций азота служил набор экспериментальных данных по интенсивностям вращательных линий $I_{k'}^{\bar{n}}(T_i)$ R -ветви полосы $(0-0)$, полученных при равновесных распределениях молекул. К рассмотрению привлечено 25 различных спектрограмм, снятых при изоэнтропических температурах в интервале от 3,9 до 45 К. Вероятности переходов $P_{l_0}^{(\pm)}$ определялись двумя способами, в первом для каждой спектрограммы при фиксированном значении T_i применен набор интенсивностей линий R -ветви $I_{k'}^{\bar{n}}(T_i)$ отдельно для четных и нечетных значений k' .



Р и с. 6

Р и с. 5

Для решения системы (1.1), (1.2) относительно P_{i_0} использован метод регуляризации [22]. При этом с целью повышения точности восстановления искомого решения применен вариант метода, использующий в качестве начального приближения пробное решение. В качестве пробного решения для вектора $\vec{P}_{i_0}^{(\pm)}$ взято однопараметрическое решение \hat{P}_{i_0} , полученное в [25]: $\hat{P}_{10} = 0,8277$, $\hat{P}_{30} = 0,1514$, $\hat{P}_{50} = 0,0187$, $\hat{P}_{70} = 0,0020$. Для каждого значения T_i найдены решения $P_{i_0}^{(\pm)}$ отдельно для четных и нечетных вращательных уровней, последнее усреднение которых дало средние значения векторов $\vec{P}_{i_0}^{(+)}$ и $\vec{P}_{i_0}^{(-)}$: $P_{10}^{(+)} = 0,824 \pm 0,015$, $P_{10}^{(-)} = 0,819 \pm 0,025$, $P_{30}^{(+)} = 0,147 \pm 0,009$, $P_{30}^{(-)} = 0,150 \pm 0,025$, $P_{50}^{(+)} = 0,019 \pm 0,009$, $P_{50}^{(-)} = 0,022 \pm 0,010$. Видно, что с хорошей точностью значения $P_{10}^{(\pm)}$, $P_{30}^{(\pm)}$ и $P_{50}^{(\pm)}$ для четных и нечетных уровней совпадают. Поэтому ниже будем предполагать, что $P_{i_0}^{(+)} = P_{i_0}^{(-)} = P_{i_0}$. Недостатком описанного метода определения вероятностей P_{i_0} по отдельной спектрограмме при заданной температуре является относительно небольшое число исходных данных и возникающее при этом жесткое требование на точность измерения $I_{k'}$.

Во втором методе вся совокупность измеренных интенсивностей при различных температурах представлялась в виде температурных зависимостей $N_{k'}^B(T_i)$ для каждого значения k' . Полученные заселенности $N_{k'}^B$ представлены на рис. 5 и 6 для нечетных и четных значений k' соответственно ($\sum_k N_{k'}^B = 1$ для четных и нечетных k).

Система (1.2) для каждого значения нечетных k' и всего набора T_i решалась относительно P_{i_0} методом регуляризации [22] с применением, как и в первом методе, пробного решения из [25]. При построении регуляризованного решения для поиска параметра регуляризации взят статистический критерий по методу максимума правдоподобия [22]. Статистический разброс вводимых значений заселенностей $N_{k'}^B$ для каждого k' определялся непосредственно из зависимости, приведенной на рис. 5. Значения P_{i_0} , вычисленные для нечетных $k' = 1, \dots, 11$, даны в табл. 1. Там же представлены использованные значения пробных решений \hat{P}_{i_0}

Таблица 1

k'	P_{l0}					$\sum_{l=1}^9 P_{l0}$
	l					
	1	3	5	7	9	
1	0,8251	0,1495	0,01825	0,00192	-0,00015	0,9946
3	0,8259	0,1494	0,01778	0,00180	-0,00003	0,9949
5	0,8278	0,1516	0,01959	0,00217	0,00004	1,0012
7	0,8276	0,1512	0,01876	0,00453	0,00016	1,0023
9	0,8278	0,1516	0,01972	0,00433	0,0013	1,0048
11	0,8279	0,1521	0,02193	0,01229	0,00175	1,0160
\bar{P}_{l0}	0,8277	0,1514	0,01865	0,00199	0,00020	0,9999
σ_l	0,0045	0,0024	0,00093	0,00053	0,00032	—

и суммы $\sum_l P_{l0}$ для каждого набора P_{l0} . Отличие этой суммы от единицы — один из показателей точности вычисления P_{l0} . Обращает на себя внимание близость пробного решения при $l = 1, 3, 5$ к найденному методом регуляризации. Анализ выражений (1.1), (1.2) показывает, что для нечетных значений k' при достаточно низких T_i доминирующим в (1.2) будет член с $l = k'$. Особенно хорошо это видно при $T_i \rightarrow 0$, когда в основном состоянии азота заселен только один уровень с $k = 0$ и $N_{k=0}^X \rightarrow 1$. При этом заселенности возбужденного состояния стремятся к своим предельным значениям:

$$N_{k'}^R(T_i) \rightarrow \sum P_{l0} (2k' + 1) \begin{pmatrix} k' & 0 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 = P_{k'0}.$$

Значения P_{l0} при заданном l наиболее разумно определять из измерений интенсивностей линий с номером $k' = l$. В табл. 1 они находятся на диагонали, а дисперсия их определения σ_l вынесена отдельной строкой. Сумма диагональных значений P_{l0} равна 0,99992, что является дополнительным аргументом для выбора их при расчете всей матрицы заселенности $P_{k'h}$.

На рис. 5 и 6 линиями приведен расчет заселенностей $N_{k'}^R(T_i)$ в зависимости от температуры для нечетных и четных значений k' , выполненный с помощью выбранных вероятностей P_{l0} по выражениям (1.2), (3.1). Видно, что согласие расчета и эксперимента очень хорошее во всей температурной области. Такое совпадение, с одной стороны, свидетельствует о применимости адиабатического приближения (3.1), а с другой — подтверждает наличие в струях азота и аргона с примесью азота изоэнтропических равновесных условий для принятых к рассмотрению экспериментальных режимов (для N_2 изоэнтропический расчет соответствует течению в двухатомном газе, для смеси N_2 -Ar — одноатомному). Матричные элементы $P_{k'h}$ для четных k' (нечетные k) можно получить, используя соотношение $(2k + 1)P_{k'h} = (2k' + 1)P_{hk'}$, которое следует из (3.1) и условий симметрии для $(3 - j)$ -символов.

4. В табл. 2 приведено сравнение ряда элементов матрицы $P_{k'h}$, полученных в данной работе (строка 1), с результатами [26], однопараметрической модели [25] и дипольной модели [1] (строки 2—4). Видно, что для различных k многоквантовые переходы с $|\Delta k| = |k' - k| > 1$ составляют от 10 до 18%. Казалось бы, что это небольшое отличие от дипольной модели, однако роль многоквантовых переходов, как это видно из рис. 2, значительна, если рассматривать низкие температуры газа. Обращает на себя внимание также то, что элементы матрицы $P_{k'h}$ для многоквантовых моделей близки при $\Delta k = \pm 1, \pm 3$. Заметные различия наступают лишь при $|\Delta k| \geq 5$.

Таблица 2

k'	$P_{k'k}$					
	k					
	0	2	4	6	8	10
1	0,82506 0,8346 0,8277 1	0,36844 0,3706 0,3700 0,4000	0,03143 0,0310 0,0317 0	0,00295 0,0037 0,0027 0	0,00055 0,0006 — 0	0,00011 0,0001 — 0
3	0,14940 0,1350 0,1514 0	0,54081 0,5384 0,5427 0,6000	0,39746 0,3975 0,3984 0,4444	0,03770 0,0365 0,0377 0	0,00365 0,0045 — 0	0,00066 0,0008 — 0
5	0,01959 0,0233 0,0187 0	0,07763 0,0747 0,0775 0	0,49516 0,4948 0,4963 0,5555	0,41058 0,4105 0,4117 0,4615	0,04064 0,0494 — 0	0,00402 0,0050 — 0
7	0,00453 0,0051 0,0020 0	0,01025 0,0124 0,0088 0	0,06558 0,0635 0,0657 0	0,47855 0,4783 0,4799 0,5385	0,41798 0,4179 — 0,4706	0,04247 0,0412 — 0
9	0,00142 0,0012 — 0	0,00228 0,0026 — 0	0,00813 0,0101 — 0	0,06088 0,0590 — 0	0,47005 0,4698 — 0,5294	0,42268 0,4225 — 0,4783

Модель [25], как и в данной работе, основана на адиабатическом приближении (3.1). В ней для простоты предполагалось, что значения P_{l0} связаны однопараметрической зависимостью

$$(4.1) \quad P_{l0} = \frac{(2l+1)\alpha^l}{\sum_l (2l+1)\alpha^l} = (2l+1)\alpha^{l-1} \frac{(1-\alpha^2)^2}{(3+\alpha^2)}, \quad l = 1, 3, 5, \dots$$

Параметр α подбирался из наилучшего совпадения рассчитанных и измеренных на оси струи интенсивностей вращательных линий 10С. Было определено значение $\alpha = 0,28 \pm 0,01$, которое хорошо описывало спектры. Основной недостаток изложенной модели — необоснованность предположения (4.1), которое снимается в настоящей работе непосредственным вычислением вероятностей P_{l0} .

Сравнение $\ln [P_{l0}/(2l+1)]$ в зависимости от l для вероятностей P_{l0} , соответствующих диагональным значениям табл. 1, показало, что для $l = 1, 3$ и 5 вероятности хорошо описываются зависимостью (4.1). Наклон прямой позволяет определить $\alpha = 0,278$. Обращает на себя внимание, что прямая с хорошей точностью проходит через начало координат, т. е. нормировочный множитель в (4.1) равен единице:

$$(4.2) \quad \sum_l (2l+1)\alpha^l = \alpha(3+\alpha^2)/(1-\alpha^2)^2 = 1.$$

Это соотношение также позволяет определить параметр α : $\alpha_0 = 0,27704127$. Таким образом, с учетом (4.2) вероятности представляются в виде $P_{l0} \simeq (2l+1)\exp(-\delta l)$ ($\delta = -\ln \alpha_0 = 1,283588$).

Основная часть экспериментальных данных, использованных в работе, получена при возбуждении азота электронами с энергией $E = 10$ — 20 кэВ. При этом измеренные относительные распределения вращательных линий 10С при неизменных условиях в газе не зависели от энергии электронов. В то же время измерения в контуре электронного пучка [6], где возбуждение молекул N_2 производится в основном вторичными элек-

тронами, имеющими энергию вблизи порога возбуждения состояния $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ ($E \approx 18,7$ эВ), показывают, что вероятности вращательных переходов $\langle P_{k'h'}^{BX} \rangle$ для таких электронов существенно отличаются от вероятностей $P_{k'h}^{BX}$ для быстрых первичных электронов. Так, значения P_{l_0} для электронов с $E = 10-20$ кэВ определялись $\alpha = 0,28$, а для вторичных электронов — $\alpha = 0,56$ [6]. Это означает, что медленные электроны передают значительно больший, чем быстрые, момент импульса молекуле.

Информацию о зависимости вероятностей переходов $P_{k'h}^{BX}(E)$ от энергии электронов можно получить из измерений вращательной энергии возбуждаемых ионов $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ при неизменной вращательной энергии молекул $N_2(X^1\Sigma_g^+)$. Вращательная энергия молекул в основном состоянии равна (в градусах) $E_R^X = \Theta^X \sum_k N_k^X k(k+1)$. В возбужденном электронном ударе состоянии вращательная энергия E_R^B с помощью вероятностей переходов $P_{k'h}$ может быть представлена в виде

$$(4.3) \quad E_R^B = \Theta^B \sum_{k'} N_{k'}^B k'(k'+1) = \Theta^B \sum_{k'} k'(k'+1) \sum_k P_{k'h} N_k^X = \\ = \Theta^B \sum_{k'} k'(k'+1)(2k'+1) \sum_k N_k^X \sum_l P_{l_0} \begin{pmatrix} k & k' & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2.$$

Используя соотношение для $(3-j)$ -символов $\sum_{k'} k'(k'+1)(2k'+1) \times \times \begin{pmatrix} k & k' & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 = k(k+1) + l(l+1)$, полученное в [24], и подставляя его в (4.3), имеем $E_R^B = \Theta^B \sum_k N_k^X \sum_l P_{l_0} [k(k+1) + l(l+1)]$. Откуда с учетом нормировки N_k^X и P_{l_0} вытекает

$$E_R^B = \frac{\Theta^B}{\Theta^X} E_R^X + \Theta^B \sum_l P_{l_0} l(l+1).$$

Величина

$$(4.4) \quad \Delta \varepsilon^{XB} = \Theta^B \sum_l P_{l_0}(E) l(l+1)$$

определяет дополнительную передачу вращательной энергии молекуле при электронном ударе. В рамках адиабатического приближения $\Delta \varepsilon^{XB}$ не зависит от вращательного распределения молекул в исходном состоянии, но может зависеть от энергии электронов.

Отметим, что в высокотемпературных условиях, близких к равновесию, $E_R^X \approx T_R^X$, $E_R^B \approx T_R^B$, и если $T_R^X \gg \Delta \varepsilon^{XB}$, то выражение (4.4) принимает вид $T_R^B \approx (\Theta^B/\Theta^X) T_R^X$. Это соотношение широко применяется в низкотемпературной плазме для нахождения температуры газа по измерению температуры возбужденных молекул [9, 27, 28].

В молекулярном азоте, возбуждаемом быстрыми электронами с $E = 10-20$ кэВ, вычисленный по значениям P_{l_0} из табл. 2 нагрев $\Delta \varepsilon^{XB} = (4,4 \pm 0,8)\Theta^X = (12,7 \pm 0,9)\text{К}$, а для дипольной модели ($P_{l_0} = 1$) независимо от энергии электронов $\Delta \varepsilon^{XB} = 2\Theta^X \approx 5,8$ К. Этот результат получен в [6, 29].

Отметим, что независимость $\Delta \varepsilon^{XB}$ от вида распределения заселенности дает возможность вычисления вращательной энергии в состоянии $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ без восстановления заселенностей уровней этого состояния из спектрограмм.

В [7] находилась вращательная температура ионов $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ в струе азота и аргона с примесью молекул N_2 при возбуждении электронами с энергиями от 20 до 600 эВ. Схема эксперимента [7] в общих чертах совпадает с экспериментальным методом, принятым в данной работе. Из резуль-

татов измерений следует, что T_R^B не зависит от энергии электронов, начиная с $E \geq 100-150$ эВ и выше. При уменьшении энергии электронов от 150 эВ до значений, близких к пороговым, вращательная температура T_R^E (и E_R^B) возрастала приблизительно на 10 К. Это означает, что Δe^{XB} вблизи порога возбуждения состояния $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ порядка $(8 \pm 1)\Theta^X$, т. е. порядка 20–25 К.

В заключение отметим, что выработанный подход к определению вероятностей переходов и апробированный на примере возбуждения молекул азота электронным ударом может быть применен и для изучения других молекул. Основное его достоинство состоит в использовании свободной струи в качестве низкотемпературной газовой мишени с известным распределением заселенностей вращательных уровней молекул.

Авторы выражают благодарность Н. В. Карелову, принимавшему участие в проведении экспериментов на начальной стадии работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Muntz E. P. Static temperature measurements in a flowing gas // *Phys. Fluids*.— 1962.— V. 5, N 1.
2. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул.— М.: ИЛ, 1949. Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. 1. Spectra of diatomic molecules.— N. Y.: Van Nostrand, 1950.
3. Сахаров А. Д. Температура возбуждения в плазме газового разряда // *Изв. АН СССР. Сер. физ.*— 1948.— Т. 12, № 4.
4. Оторбаев Д. К., Очкин В. Н. и др. О передаче значительных моментов импульса при электронном возбуждении молекул // *Письма в ЖЭТФ*.— 1978.— Т. 28, № 6.
5. Беликов А. Е., Карелов Н. В., Ребров А. К., Шарафутдинов Р. Г. Измерение с помощью пучка электронов. Роль вторичных процессов при возбуждении $B^2\Sigma_u^+$ состояния ионов азота // *Диагностика потоков разреженного газа*.— Новосибирск, 1979.
6. Сухинин Г. И., Шарафутдинов Р. Г. Определение эффективных вероятностей вращательных переходов при возбуждении электронным ударом состояния $N_2^+B^2\Sigma_u^+$, v', k' из основного состояния азота $N_2X^1\Sigma_g^+$, $v = 0, k$ // *ЖТФ*.— 1982.— Т. 53, вып. 2.
7. De Koven B. M., Harris H. H. et al. Rotational excitation in the electron impact ionization of supercooled N_2 // *J. Chem. Phys.*— 1981.— V. 74, N 10.
8. Hernandez S. P., Dagdigan P. J., Doering J. P. Experimental verification of the breakdown of the electric dipole rotational selection rule in electron impact ionization-excitation of N_2 // *J. Chem. Phys.*— 1982.— V. 77, N 12.
9. Лавров Б. П. Электронно-вращательные спектры двухатомных молекул и диагностика неравновесной плазмы // *Химия плазмы*.— М.: Атомэнергоиздат, 1984.— Вып. 11.
10. Chu S. J., Dalgarno A. The rotational excitation of carbon monoxide by hydrogen atom impact // *Proc. Roy. Soc.*— 1975.— V. A342, N 1629.
11. Goldflam R., Green S., Kouri D. J. Infinite order sudden approximation for rotational energy transfer in gaseous mixture // *J. Chem. Phys.*— 1977.— V. 67, N 9.
12. Рубин П. Л. Вероятности заселения вращательных уровней при электронном возбуждении двухатомных молекул // *ЖЭТФ*.— 1973.— Т. 65.
13. Борзенко Б. Н., Карелов Н. В. и др. Экспериментальное исследование заселенности вращательных уровней молекул в свободной струе азота // *ПМТФ*.— 1976.— № 5.
14. Ребров А. К., Сухинин Г. И. и др. Электронно-пучковая диагностика в азоте. Вторичные процессы // *ЖТФ*.— 1981.— Т. 51, вып. 9.
15. Helvajian H., De Koven B. M., Baronavski A. P. Laser-induced fluorescence of $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ and electron-impact excited $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ in a pulsed supersonic beam: rotational distributions // *Chem. Phys.*— 1984.— V. 90, N 1.
16. Luijks G., Stolte S., Reuss J. Molecular beam diagnostics Raman scattering // *Chem. Phys.*— 1981.— V. 62, N 2.
17. Huber-Wächli P., Cuthals P. M., Nibler J. W. CARS spectra of supersonic molecular beams // *Chem. Phys. Lett.*— 1979.— V. 67, N 2, 3.
18. Сковородко П. А. Вращательная релаксация при расширении газа в вакуум // *Динамика разреженных газов*.— Новосибирск, 1976.
19. Карелов Н. В., Ребров А. К., Шарафутдинов Р. Г. Заселенность вращательных уровней молекул при неравновесной конденсации в свободно расширяющемся газе // *ПМТФ*.— 1978.— № 3.
20. Сковородко П. А., Шарафутдинов Р. Г. Кинетика заселенностей вращательных уровней в свободной струе азота // *ПМТФ*.— 1981.— № 5.
21. Murphy H. R., Miller D. R. Effects of nozzle geometry on kinetics in free-jet expansion // *J. Chem. Phys.*— 1984.— V. 88, N 20.

22. Воскобойников Ю. Е., Преображенский Н. Г., Седельников А. И. Математическая обработка эксперимента в молекулярной газодинамике.— Новосибирск: Наука, 1984.
23. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория.— М.: Физматгиз, 1963.
24. Smith N., Pritchard D. E. Simple analytical approximations based on the energy corrected sudden scaling laws // J. Chem. Phys.— 1981.— V. 74, N 7.
25. Беликов А. Е., Зарвин А. Е. и др. Электронно-пучковая диагностика азота. Многоквантовые вращательные переходы при возбуждении // ПМТФ.— 1984.— № 3.
26. Coe D., Robben F. et al. Rotational temperatures in nonequilibrium free jet expansion of nitrogen // Phys. Fluids.— 1980.— V. 23, N 4.
27. Брюховецкий А. П., Котликов Е. Н. и др. Возбуждение электронно-колебательно-вращательных уровней молекул водорода электронным ударом в неравновесной плазме дугового разряда // ЖЭТФ.— 1980.— Т. 79, № 5.
28. Лавров В. П., Островский В. Н., Устимов В. И. О механизме формирования неравновесной заселенности вращательных уровней в плазме // ЖТФ.— 1980.— Т. 50, вып. 10.
29. Schelby P., Hill R. A. Noniterative method for computing rotational temperatures from electron beam excited nitrogen fluorescence // J. Phys. Fluids.— 1971.— V. 14, N 11.

Поступила 10/II 1987 г.

УДК 533.539

СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА ДИССОЦИИРОВАННЫХ И ИОНИЗОВАННЫХ СМЕСЕЙ ГАЗОВ

И. А. Соколова, Г. А. Турский
(Москва)

Вопросам изучения свойств молекулярного переноса неплотных многокомпонентных частично диссоциированных и ионизованных смесей газов, в частности воздуха, уделяется немало внимания, что связано с решением многих практических задач, возникающих при исследовании высокотемпературных газодинамических процессов, протекающих в многокомпонентных смесях. Для их решения требуется обширная информация как по термодинамическим, так и переносным свойствам смесей в широких диапазонах температур и давлений. Причем, поскольку в настоящее время алгоритмы решения задач динамики газов имеют высокую точность, исходные данные по физическим свойствам (коэффициентам уравнений) не должны уступать общим требованиям точности решений самих гидродинамических уравнений.

По исходным молекулярным данным для расчета теплофизических и переносных свойств воздуха и его основных компонентов накоплен обширный материал, полученный в результате экспериментов и численных расчетов, что позволяет провести анализ возможных ошибок, допускаемых при численных расчетах свойств переноса. В отличие от экспериментальных данных по переносным свойствам, представляющих информацию в отдельных точках температур и, как правило, при одном давлении, численные расчеты самих коэффициентов переноса могут проводиться в широких диапазонах температур и давлений с точностью не хуже $\sim 1\%$. Точность численных расчетов, проводимых на основе молекулярно-кинетической теории по методу Чапмена—Энскога с использованием разложения в ряды по полиномам Сонина [1, 2], определяется числом удерживаемых членов [3—6].

Основной источник погрешностей при вычислении свойств переноса — неполнота информации по взаимодействию частиц компонентов смеси. Не существует универсальных средств получения потенциалов взаимодействия частиц во всей области межмолекулярных расстояний. Известные методы получения потенциалов как из обработки экспериментальных данных (например, по рассеянию пучков, измерениям вязкости, вириальных коэффициентов, состояний твердых тел и т. д.), так и с помощью квантово-механических расчетов дают описание только части потенциальной кривой в ограниченном диапазоне межмолекулярных расстояний R . Для получения полного потенциала необходима стыковка потенциальных функций, которая проводится с помощью сплайнов. Кроме того, остается проблема восполнения недостающих данных для ряда компонентов. Таким образом, интегралы столкновений — тройные интегралы, через которые в конечном итоге выражаются коэффициенты переноса, содержат неопределенности, связанные с методами получения потенциалов. Рассмотрение наиболее распространенных методик, используемых для расчетов интегралов столкновений атомов, ионов, молекул, позволяет провести для воздуха и азота анализ влияния существующего разброса в интегралах столкновений отдельных пар компонентов на коэффициенты вязкости и теплопроводности в различных диапазонах температур, провести сопоставление с экспериментами, установить границы возможных отклонений численных расчетов от наиболее достоверных результатов. Этот анализ и представлен в настоящей работе.