

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. Х. Мнацаканян, Г. В. Найдис, Колебательное распределение молекул азота, обусловленное диффузией и столкновениями с электронами, *ТВТ*, 1973, том 11, выпуск 5, 932–938

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 3.238.202.29

10 ноября 2024 г., 19:05:40



УДК 533.933

**КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ АЗОТА,
ОБУСЛОВЛЕННОЕ ДИФФУЗИЕЙ И СТОЛКНОВЕНИЯМИ
С ЭЛЕКТРОНАМИ***А. Х. Мнацаканян, Г. В. Найдис*

Исследуется распределение молекул азота в дуговом и тлеющем разрядах по колебательным уровням в электронных состояниях $X^1\Sigma_g^+$ и $S^3\Pi_u$. Учитываются диффузия колебательно-возбужденных молекул к стенкам разрядной трубки и переходы между колебательными уровнями при электронном ударе. Показано, что колебательное распределение в X зависит от характера процессов на стенке, хотя распределения в S при этом оказываются близкими. Поэтому по экспериментальному распределению в S можно оценивать лишь среднюю колебательную энергию X .

В недавних работах в положительном столбе дугового [1] и тлеющего * разрядов в азоте (давление порядка 1 мм рт. ст.) были измерены заселенности колебательных уровней возбужденного состояния $S^3\Pi_u$. При некоторых предположениях [2, 3] (см. также [4]) по этому распределению можно определить колебательную температуру основного состояния $X^1\Sigma_g^+$ молекулы N_2 . Распределение по колебательным уровням основного состояния, которое не всегда является больцмановским, может существенным образом влиять на характеристики разряда, например, на функцию распределения электронов по энергиям, энергетический баланс и т. д. Это связано с тем, что сечения возбуждения колебательных уровней электронным ударом велики.

В предлагаемой работе исследуется колебательное распределение молекул азота в разряде, учитываются переходы между колебательными уровнями при столкновениях с электронами и диффузия к стенкам разрядной трубки.

1. Заселенности колебательных уровней основного электронного состояния определяются следующими процессами: переходами между колебательными уровнями при электронном ударе VE ; обменом квантами VV ; переходом энергии колебаний в поступательную VT при соударении молекул, а также диффузией к стенкам разрядной трубки. Переходы на возбужденные электронные состояния при столкновениях с электронами не влияют существенным образом при рассматриваемых значениях электронной температуры $T_e \lesssim 2,5$ эв на колебательное распределение в основном состоянии, но вследствие большой величины передаваемой энергии могут играть существенную роль в энергетическом балансе разряда.

В условиях положительного столба эффективность VT -процесса на несколько порядков ниже, чем VV , поэтому в чисто молекулярном газе его можно не учитывать. Будем рассматривать два предельных случая: 1) эффективность VE существенно выше, чем VV , что имеет место при степенях ионизации $\geq 10^{-4}$ (в дуговом разряде); 2) наиболее эффективный процесс — VV (тлеющий разряд).

* См. Ю. А. Иванов. Канд. дис., ИНХС АН СССР, М., 1971.

В первом случае система уравнений для заселенностей колебательных уровней N_k имеет вид

$$dN_k/dt = -N_k N_e \sum_n P_{kn} + N_e \sum_n N_n P_{nk} + D \nabla^2 N_k = 0, \quad (1)$$

где N_e — концентрация электронов; D — коэффициент диффузии. Температуры и концентрации молекул и электронов считаем постоянными по сечению трубки. Величины P_{kn} суть усредненные по распределению электронов по энергиям константы скорости переходов из k -го колебательного состояния в n -е при электронном ударе. Сечения для переходов с $k=0$ в $n=1 \div 8$ измерены в [5]. Сечения для переходов $0 \leq k \leq 4$; $1 \leq n \leq 9$, хорошо согласующиеся с экспериментом [5] при $k=0$, вычислены в [6]. В [7] указано, что усредненные по максвелловскому распределению константы скорости тушения $k > n$ практически (с точностью до множителя 2) не зависят от k и $(n-k)$. Соответствующие константы скорости возбуждения могут быть найдены с помощью принципа детального баланса. При больших степенях ионизации можно ожидать, что распределение электронов по энергиям близко к максвелловскому. Поэтому мы примем следующие значения для величин P_{kn} : $P_{kn} = \kappa$ при $k > n$, $P_{kn} = \kappa p^{n-k}$ при $k < n$, где $p = \exp(-\omega/T_e)$, ω — колебательный квант. Аппроксимационное выражение для зависимости κ от T_e приведено в [7]. Будем считать, что колебательно возбуждены уровни вплоть до $m=8$ (для которых справедливо выражение $\kappa(T_e)$ из [7]). Такой подход справедлив при не слишком больших значениях колебательной энергии, когда несущественны также эф-

фекты ангармоничности. Поэтому концентрация молекул $N = \sum_{k=0}^m N_k$.

Систему (1) следует дополнить граничными условиями

$$N_k|_{r=0} < \infty, \\ -D \nabla N_k(R) = \frac{\bar{v}}{4} \left\{ N_k(R) - \sum_j \gamma_{jk} N_j(R) \right\}, \quad (2)$$

где R — радиус трубки; \bar{v} — средняя скорость молекул; γ_{jk} — вероятность перехода из j -го колебательного состояния в k -е при столкновении молекулы со стенкой. Последнее граничное условие является обобщением приведенного в [8] и справедливо, когда $\gamma_{jk} \ll 1$ при $j \neq k$. Система (1) решается последовательно, начиная с $k=0$. Решение, удовлетворяющее первому граничному условию, имеет вид

$$N_k(r) = N(1-p) \left\{ \frac{p^k}{1-p^{m+1}} - \sum_{n=0}^{k-1} \frac{p^{k-n-1}}{1-p^{m-n}} A_n I_0(r\nu_n) + \frac{1}{1-p} A_k I_0(r\nu_k) \right\}, \\ \nu_k^2 = \frac{\kappa N_e}{D} \left(k + \frac{1-p^{m-k+1}}{1-p} \right); \quad A_m = 0, \quad (3)$$

где I — модифицированные функции Бесселя.

Подстановка (3) во второе граничное условие приводит к линейной алгебраической системе из m уравнений относительно неизвестных коэффициентов A_0, A_1, \dots, A_{m-1} . Поскольку в настоящее время отсутствуют как экспериментальные данные, так и убедительные теоретические соображения о виде матрицы γ_{jk} , рассмотрим две модели процессов на стенке. Первая соответствует переходу молекул на стенке в основное состояние с вероятностью γ , не зависящей от номера уровня налетающей молекулы

$$\gamma_{ij} = \gamma \delta_{j0} + (1-\gamma) \delta_{ij}, \quad (4)$$

где δ_{ij} — символ Кронекера.

Решение, соответствующее (4), имеет вид

$$N_0(r) = N \frac{1-p}{1-p^{m+1}} \left\{ 1 + \frac{p(1-p^m)}{1-p} \theta(r) \right\},$$

$$N_k(r) = N \frac{1-p}{1-p^{m+1}} p^k \{1 - \theta(r)\}, \quad 1 \leq k \leq m, \quad (5)$$

где

$$\theta(r) = \frac{\chi I_0(rv_0)}{v_0 I_1(Rv_0) + \chi I_0(Rv_0)}, \quad \chi = \frac{\bar{v}\gamma}{4D}.$$

Характерная особенность этого решения — наличие бoльцмановского распределения с электронной температурой, начиная с первого уровня. Однако отношение заселенностей основного и первого возбужденного колебательных уровней может существенно отличаться от соответствующего бoльцмановского (см. рис. 1, а).

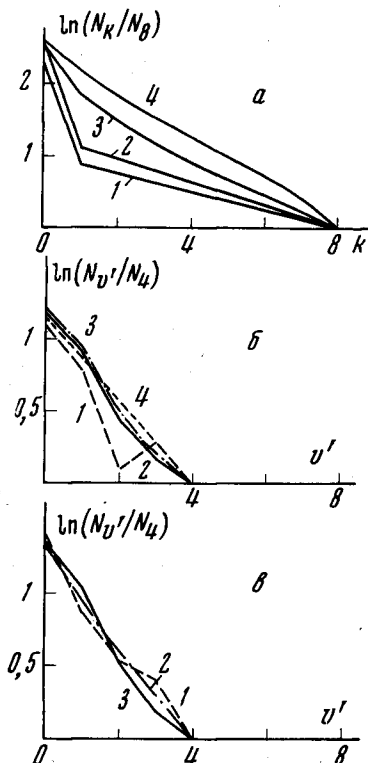


Рис. 1. Распределение молекул по колебательным уровням при зависимостях (4), (4а) процессов на стенке:

а — распределение в основном состоянии $\chi \Sigma_0^+$ для давления: 1 — 0,2 мм рт. ст., (4); 2 — 1,9 мм рт. ст., (4); 3 — 1,9 мм рт. ст., (4а); 4 — 0,2 мм рт. ст., (4а); б — распределение в состоянии $\Sigma^3\Pi_u$ (давление 0,2 мм рт. ст.): 1 — эксперимент [1]; 2 — $T_e = T_e' = 2,3$ эв, (4); 3 — $T_e = 5$ эв (4); 4 — $T_e = T_e'$ (4а); в — распределение в состоянии $\Sigma^3\Pi_u$ (давление 1,9 мм рт. ст.): 1 — эксперимент [1]; 2 — $T_e = T_e' = 1,8$ эв (4а); 3 — $T_e = T_e'$ (4)

Другая модель процессов на стенке соответствует потере одного кванта с вероятностью, пропорциональной номеру уровня

$$\gamma_{ij} = i\beta\delta_{j, i-1} + (1-i\beta)\delta_{ij}. \quad (4а)$$

Получающаяся при этом алгебраическую систему приходится решать численно. Соответствующее распределение оказывается близким к бoльцмановскому (см. рис. 1, а), причем если положить β в (4а) равным γ в (4), то средние энергии полученных распределений различаются мало.

2. Рассмотрим теперь случай, когда существенную роль играют VV-процессы. Тогда распределение на нижних колебательных уровнях оказывается близким к бoльцмановскому [9]. Уравнение баланса колебатель-

ной энергии (считаем распределение бoльцмановским с температурой T_v):

$$-\frac{qp(q)}{(1-q)^2} + \frac{pp(p)}{(1-p)^2} + \frac{m(m+1)}{2} q^{m+1} - \frac{pq^{m+2}}{(p-q)^2} \rho\left(\frac{p}{q}\right) + \frac{D}{\chi N_e} \nabla^2 \left(\frac{q}{1-q}\right) = 0, \quad (6)$$

где $q = \exp(-\omega/T_v)$; $\rho(x) = 1 - (m+1)x^m + mx^{m+1}$ получается из (1) умножением на k и последующим суммированием. При этом в (1) должны входить также члены, соответствующие обмену квантами, но при суммировании и пренебрежении ангармоничностью они выпадают. В (6) можно включить также члены, описывающие VT-процесс, и существенные для случая малой примеси молекул в одноатомном газе. Аналогичным суммированием из (2) получаются граничные условия

$$\left. \frac{q}{1-q} \right|_{r=0} < \infty, \quad (7)$$

$$\left. \frac{d}{dr} \left(\frac{q}{1-q} \right) \right|_{r=z} + \chi \left(\frac{q}{1-q} \right) \Big|_{r=r} = 0,$$

где $\chi = (\bar{v}\gamma/4D)$ или $(\bar{v}\beta/4D)$ для зависимостей (4), (4а) процессов на стенке соответственно.

Нелинейную краевую задачу (6), (7) необходимо решать численно, однако для оценки q на оси можно воспользоваться следующим обычным приемом. Введем вместо члена с лапласианом в (6) выражение $[-q(1-q)^{-1}]/\lambda^2$, взятое на оси, а безразмерную диффузионную длину λ

$$\lambda^2 = \frac{(1-\theta(0))(1-p)}{\theta(0)(1-p^{m+1})}$$

получим из точного решения (5) задачи (1), (4). После этого (6) превращается в нелинейное алгебраическое уравнение относительно q , из которого при заданном q можно определить $\gamma(\beta)$. Очевидно, полученные таким образом значения $\gamma(\beta)$ являются оценкой сверху, поскольку в (6) не учтена диссипация энергии при обмене квантами.

3. С помощью полученного распределения в X может быть вычислено распределение по колебательным уровням в СП_v. В области энергий 10÷15 эв, существенной для заселения С, функция распределения электронов имеет вид $\exp[-\varepsilon/T_e']$, причем T_e' может быть отлична от T_e , характеризующей функцию распределения при энергиях 1÷4 эв (см. дис. Ю. А. Иванова). Для заселенностей $N_{v'}$ состояния С согласно [4] получим

$$N_{v'} \sim \sum_{v''} N_{v''} q_{v'v''} \exp\left(-\frac{\omega'v'}{T_e'} + \frac{\omega''v''}{T_e'}\right), \quad (8)$$

где $N_{v''}$ — заселенность уровня v'' состояния X, $q_{v'v''}$ — соответствующий фактор Франка — Кондона перехода X — С; ω' и ω'' — колебательные кванты С и X.

Используя производную функцию для $q_{v'v''}$, соответствующую осцилляторам с равными частотами [4], получим при подстановке (5) в (8) (учитывая, что $q_{v'v''}$ исчезающе малы при $v'' > m$)

$$N_{v'} \sim \exp\left(-\frac{\omega'v'}{T_e'}\right) \left\{ (1-\theta) \exp(-\Lambda(1-t)) L_v \left(-\Lambda \frac{(1-t)^2}{t} \right) t^{v'} + \theta \frac{1-p^{m+1}}{1-p} q_{0v'} \right\}, \quad (9)$$

где $q_{0v} = \exp(-\Lambda) \Lambda^{v'}/v'!$; $t = p \exp(\omega''/T_e')$; Λ — безразмерный сдвиг равновесных межъядерных расстояний, равный 0,7 для перехода X — С; L — полином Лагерра.

4. Сравним полученные распределения в С с результатами [1] и работой Ю. А. Иванова. В [1] исследовался дуговой разряд в азоте при постоянном токе 1 а и давлениях (0,2÷1,9) мм рт. ст. Были измерены заселенности колебательных уровней $v'=(0\div4)$ состояния $C^3\Pi_u$, а также

Условия экспериментов [1] и Ю. А. Иванова и значения γ

Данные	P_{N_2} , мм рт. ст.	$N_e \cdot 10^{-10}$, см ⁻³	T , °К	T_e , эВ	$\gamma \cdot 10^2$
[1]	0,2	60	760	2,3	5,0
[1]	0,7	60	1080	2,0	5,2
[1]	1,5	60	1320	2,0	8,0
[1]	1,9	60	1400	1,8	10,6
*	0,64	1,6	700	2,1	0,36
*	2,0	2,3	1000	1,6	0,44
*	3,9	3,0	1200	1,5	0,64

* Канд. дис. Ю. А. Иванова.

концентрация и температура электронов (см. таблицу) *. Экспериментальные распределения по колебательным уровням С приведены на рис. 1, б, в. На этом же рисунке приведены рассчитанные нами по формулам (8), (9) относительные заселенности колебательных уровней С (при расчете использовалось среднее значение N_e по сечению трубки, равное 0,43 N_e ($r=0$)). Для зависимости (4) распределение в С вычислялось по (9), а для (4а) — численно по (8) с найденным выше распределением в X. Видно, что неопределенность в характере процессов на стенке не сказывается на совпадении с экспериментом (выпадение уровня $v'=2$ в эксперименте [1] связано с процессами типа преддиссоциации и здесь не обсуждается). Отметим, что распределения в С оказываются почти совпадающими, если выбрать β в (4а) равным γ в (4). Поэтому если принята зависимость (4а) и известна β , то для оценки колебательной температуры в X можно поступить следующим образом: положить $\gamma=\beta$, определить температуру в С по наклону распределения (9) и по графику работы [4] восстановить температуру X.

Радиальная зависимость колебательной температуры в С оказалась слабой, что хорошо согласуется с результатами эксперимента [1]. Оценки показали также слабую чувствительность температуры в С к радиальному распределению концентрации электронов.

Наиболее радикален вопрос о выборе величины $\gamma(\beta)$, определяющей в силу граничных условий колебательное распределение в X и С. Значения $\gamma(\beta)$ выбирались таким образом, чтобы обеспечить наилучшее совпадение рассчитанных и измеренных температур в С (см. рис. 2). Полученные таким образом величины оказались равными 0,05—0,11 (см. таблицу).

В работе Ю. А. Иванова в тлеющем разряде в азоте проведены измерения, аналогичные выполненным в [1]. Условия этого эксперимента соответствуют нашему второму случаю. Оценки по уравнению баланса энергии с диффузионной длиной дали для $\gamma(\beta)$ значения 0,003÷0,006 (оценки сверху). Отметим, что проведенные в [8] измерения $\gamma(\beta)$ для послесвечения азота в холодном газе дали величину $\approx 5 \cdot 10^{-4}$. Такое расхождение

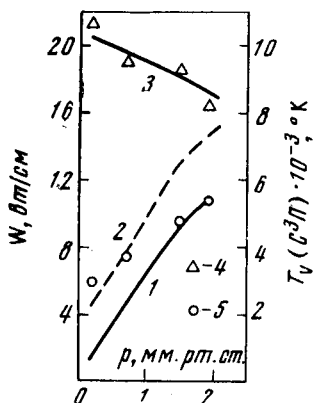
* Авторы выражают благодарность Ю. З. Растегаевой за любезно предоставленные значения температуры газа T в условиях [1].

может быть связано с разными температурами газа и стенки в условиях этих экспериментов.

Аналогично тому, как было рассчитано распределение в С, можно получить и колебательное распределение в В³Π_g. При этом следует учитывать тушение В тяжелыми частицами и высвечивание. В [1] измерены заселенности колебательных уровней В. Оценки в условиях [1] завышают температуру в В (несколько лучшее согласие дает зависимость (4а)).

Рис. 2. Баланс энергий в дуговом разряде и колебательная температура состояния С³Π_u.

Баланс энергий: 1 — мощность, передаваемая стенке колебательно-возбужденными молекулами; 2 — суммарная мощность (1+возбуждение метастабильного состояния А³Σ_u⁺). Колебательная температура С³Π_u; 3 — расчетные значения; 4 — экспериментальные значения [1]; 5 — экспериментальные значения вкладываемой мощности [1]; расчет



По-видимому, это связано с тем обстоятельством, что в условиях дугового разряда нельзя пренебрегать ступенчатым возбуждением В через метастабильное электронное состояние А³Σ_u⁺.

5. Рассмотрим энергетический баланс разряда в условиях [1]. Энергия, передаваемая от электронов колебательным уровням X в единицу времени на единицу длины разрядной трубки и переносимая на стенку, записывается в виде

$$W = -2\pi R\omega D \sum_k k \nabla N_k |_{r=R}. \quad (10)$$

Подставляя в (10) распределение (5), получим

$$W = 2\pi R D \omega N \theta(0) v_0 I_1(R v_0) p \rho(p) / (1-p) (1-p^{m+1}). \quad (11)$$

Соответствующие значения W приведены на рис. 2. На этом же рисунке приведены экспериментальные величины вкладываемой в разряд мощности на единицу длины трубки. Видно, что при малых давлениях лишь небольшая часть энергии передается от электронов колебательно-возбужденным молекулам и от последних — стенкам трубки. Необходимо учитывать и возбуждение электронами метастабильного состояния А³Σ_u⁺, которое затем тушится при соударении с тяжелыми частицами. Соответствующие оценки суммарной вкладываемой мощности с константой возбуждения А³Σ_u⁺ из [10] также приведены на рис. 2. Рассогласование с экспериментом в области больших давлений может быть связано с отклонением распределения электронов от максвелловского (с ростом давления уменьшается степень ионизации). Отметим, что расчеты вкладываемой мощности при зависимости (4а) дают близкие результаты.

В заключение авторы выражают благодарность И. А. Васильевой и В. А. Синельщикову за предоставление результатов экспериментов до опубликования и за полезное обсуждение работы.

Примечание при корректуре. В появившейся недавно работе Егорова и др. (V. I. Egorov, Y. M. Gershenzon, V. B. Rozenstein, S. Y. Umanski. Chem. Phys. Lett., 20, 77, 1973) исследованы процессы передачи колебательной энергии молекул азота стенке в изотермических условиях до значений $T \approx 600^\circ \text{K}$. Полученные результаты, согласующиеся с [8] при комнатной температуре, свидетельствуют о наличии сильной зависимости $\gamma(\beta)$ от температуры и давления. Экстраполяция этих данных в рассмотренную нами область температур газа не противоречит значениям, приведенным в таблице.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Васильева, В. А. Синельщиков. Теплофизика высоких температур, 11, 475, 1973.
 2. М. Э. Новгородов, В. Н. Очкин, Н. Н. Соболев. Ж. техн. физ., 40, 1268, 1970; препринт ФИАН № 172, 1969.
 3. С. Г. Гагарин, Л. С. Полак, Д. И. Словецкий. Тр. IV Всес. конф. по физике и генераторам низкотемпературной плазмы, Алма-Ата, стр. 10, 1970.
 4. А. Х. Мнацаканян, Л. И. Подлубный. Ж. техн. физ., 41, 2421, 1971.
 5. G. J. Schulz. Phys. Rev., 135, A988, 1964.
 6. J. C. Y. Chen. J. Chem. Phys., 40, 3507, 1964.
 7. Л. М. Биберман, А. Х. Мнацаканян. Доклад № SM74/215 на Междунар. симп. по МГД-преобразованию энергии, Зальцбург, 1966.
 8. J. E. Morgan, H. J. Schiff. Can. J. Chem., 41, 903, 1963.
 9. Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов, Л. А. Шелепин. Ж. эксперим. и теор. физ., 59, 615, 1970.
 10. А. Х. Мнацаканян. Теплофизика высоких температур, 8, 1149, 1970.
-