

## ЛИТЕРАТУРА

1. Менахин Л. П., Ероценков Е. К., Ульянов К. Н. Неустойчивость тока в молекулярных газах.— ЖТФ, 1975, т. 45, вып. 6.
2. Ероценков Е. К., Сибиряк И. О., Ульянов К. Н. Исследование неустойчивости несамостоятельного тлеющего разряда.— Письма в ЖТФ, 1976, т. 2, № 10.
3. Костылев А. А., Лондер Я. И. и др. Экспериментальное исследование электрических и энергетических характеристик импульсного несамостоятельного тлеющего разряда.— ЖТФ, 1977, т. 47, вып. 11.
4. Напартович А. П., Наумов В. Г., Шашков В. М. О нагреве газа в комбинированном разряде в потоке азота.— ДАН СССР, 1977, т. 232, № 3.
5. Баранов В. Ю., Высокыйло Ф. И. и др. Контракция распадающейся плазмы разряда в азоте.— Физика плазмы, 1978, т. 4, вып. 2.
6. Лондер Я. И., Менахин Л. П. и др. Эффективность возбуждения вращательных состояний молекулы азота.— ЖТФ, 1979, т. 49, вып. 11.
7. Высокыйло Ф. И., Напартович А. П., Сон Э. Е. Об устойчивости несамостоятельного тлеющего разряда в чистом азоте.— Физика плазмы, 1978, т. 4, вып. 6.
8. Бападзе К. В., Вецко В. М. и др. Влияние колебательно-возбужденных частиц на устойчивость несамостоятельного разряда в молекулярных газах.— ДАН СССР, 1979, т. 249, № 4.
9. Полак Л. С., Сергеев П. А., Словецкий Д. И. Механизм ионизации азота в тлеющем разряде.— ТВТ, 1977, т. 15, № 1.
10. Куркин С. М., Шашков В. М. О роли ассоциативной ионизации в механизме неустойчивости тлеющего разряда в азоте.— ЖТФ, 1983, т. 53, вып. 5.
11. Kovacs M. A., Mack M. E. Vibrational relaxation measurements using «transient» stimulated raman scattering.— Appl. Phys. Lett., 1972, v. 20, N 12.
12. Акишев Ю. С., Демьянов А. В. и др. Определение констант колебательного обмена в  $N_2$  по нагреву газа.— ТВТ, 1982, т. 20, № 5.
13. Перепанцев И. Г. Квазистационарный газовый разряд при атмосферном давлении с ионизацией электронным пучком. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук. М.: НИИЯФ МГУ, 1974.
14. Huber P. W., Kantrowitz A. Heat-capacity lag measurements in various gases.— J. Chem. Phys., 1947, v. 15, N 5.
15. Taylor R. L., Bitterman S. Survey of vibrational relaxation data for processes important in the  $CO_2-N_2$  laser system.— Rev. Mod. Phys., 1969, v. 41, N 1.
16. Райзер Ю. П. Основы современной физики газоразрядных процессов. М.: Наука, 1979.
17. Баранов В. Ю., Бевов Р. К. и др. О влиянии паров воды на несамостоятельный газовый разряд.— ТВТ, 1982, т. 20, № 6.
18. Грановский В. Л. Электрический ток в газе. М.: Наука, 1971.
19. Королева И. П., Напартович А. П., Старостин А. П. Особенности пространственно-временной эволюции перегревно-ионизационной неустойчивости.— Физика плазмы, 1982, т. 8, № 3.
20. Масленников П. М. Исследование несамостоятельного разряда в потоке азота.— ЖТФ, 1978, т. 48, вып. 4.

*Поступила 28/II 1984 г.*

УДК 533.6.011.8

### НЕРАВНОВЕСНАЯ ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ МОЛЕКУЛ $D_2O$ В РАЗРЕЖЕННОЙ СВЕРХЗВУКОВОЙ СТРУЕ

*С. С. Бакастов, В. К. Колюхов, В. И. Тихонов*

*(Москва)*

В последнее время наблюдается все возрастающий интерес к изучению вращательной релаксации полярных молекул в газовой среде. Например, химические лазеры вызвали серию теоретических и экспериментальных работ по вращательной релаксации молекул HF [1, 2]. Для многоатомных молекул также существуют интересные и важные задачи, при решении которых необходимо понимание закономерностей вращательной релаксации. К их числу относятся: поведение паров воды в верхних слоях атмосферы, создание ГДЛ на вращательных переходах молекул в субмиллиметровом диапазоне, объяснение механизма действия мазеров и др. Сложность вращательного спектра многоатомных молекул затрудняет теоретическое описание релаксационных процессов и интерпретацию экспериментальных результатов, поэтому работ по вращательной релаксации многоатомных молекул гораздо меньше, чем по двухатомным. В настоящее время имеются модели, которые позволяют удовлетворительно описывать процессы, связанные с вращательной релаксацией молекул, напри-

мер модель Поляни — Вудалла [3]. Для многоатомных молекул типа асимметричного волчка такие простые и удобные модели отсутствуют.

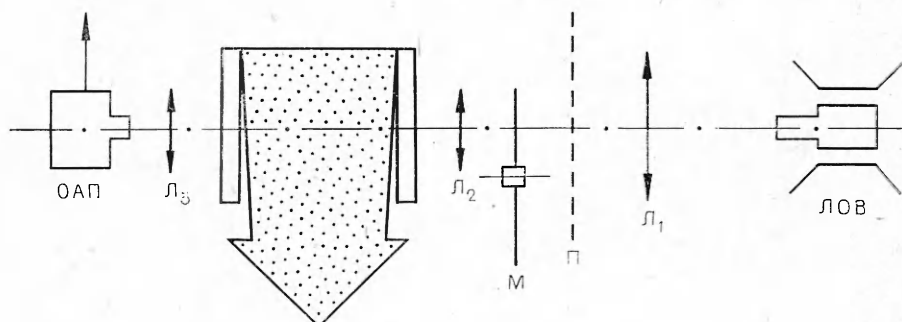
В данной работе исследовалась вращательная релаксация молекулы  $D_2O$  в разреженной сверхзвуковой струе аргона. Ранее подобное проводилось для двухатомных, многоатомных, линейных молекул и молекул типа симметричного волчка [4, 5], а для молекул типа асимметричного волчка проводится впервые. Цель работы — исследование спектроскопическим методом неравновесного распределения по вращательным уровням молекулы при быстром охлаждении в сверхзвуковой струе аргона и построение простой модели, позволяющей удовлетворительно описать населенность вращательных уровней.

В качестве объекта наблюдения использована плоская сверхзвуковая струя аргона с небольшой (меньше 1%) добавкой паров  $D_2O$  (фиг. 1). При такой концентрации можно полагать, что релаксация происходит главным образом из-за столкновений  $D_2O - Ar$ , и пренебречь столкновениями  $D_2O - D_2O$ . Измерение разности населенностей вращательных уровней, связанных радиационным переходом, проводилось методом субмиллиметровой спектроскопии. Источником излучения служила лампа обратной волны (ЛОВ). Зондирующий пучок формировался с помощью тефлоновых линз  $L_1$  и  $L_2$ , проходил через поляризатор  $\Pi$ , модулятор  $M$ , пересекал струю, ограниченную тефлоновыми стенками, и с помощью линзы  $L_3$  принимался приемником Галлея.

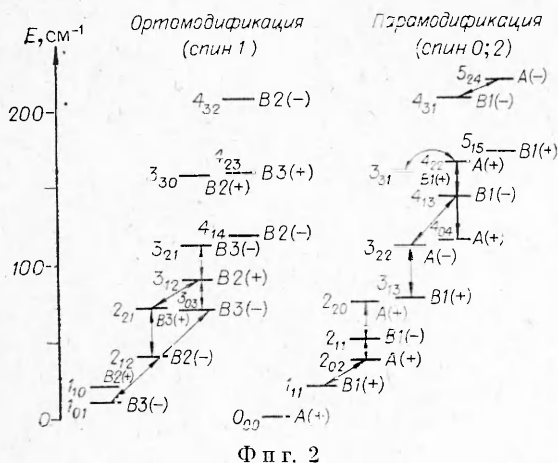
Начальное давление и температура газа составляли 266 Па и 293 К соответственно. Расчет параметров течения газа в сверхзвуковой области выполнен П. А. Сковородко по методу естественных координат, описанному в [6], для случая истечения одноатомного газа из плоской щели высотой 0,72 см. Расчетная газовая температура в области измерения составила  $65 \pm 5$  К. Соответствие между расчетными и реальными параметрами газового потока проверено с помощью измерения давления полного напора трубкой Пито. Отклонение измеренного давления от расчетного составило 4% для центральной линии тока.

Чтобы избежать расширения по координате, параллельной щели, были поставлены тефлоновые стенки. При течении газа на них возникал пограничный слой, поглощение в котором могло привести к ошибкам в измерениях. Однако температура в пограничном слое близка к температуре торможения и, следовательно, в 5 раз больше температуры основного потока, поэтому плотность в нем в 5 раз меньше. Измерения проводились для нижних вращательных переходов, поглощение на которых сильно падает с увеличением температуры. По этим причинам поглощение в пограничном слое не превышает 1–2% от поглощения в ядре сверхзвуковой струи.

Рассмотрим схему нижних вращательных уровней  $D_2O$  (фиг. 2). Молекулы  $D_2O$  могут иметь полный ядерный спин, равный 0, 1, 2. Молекулы, имеющие четный ядерный спин, составляют парамодификацию, нечетный — ортомодификацию. Столкновительные и радиационные переходы между различными модификациями запрещены с большой степенью точности. Поэтому для большинства экспериментальных ситуаций пара- и ортосистемы можно рассматривать как независимые. На фиг. 2 изобра-



Фиг. 1



жены вращательные уровни парасистемы  $D_2O$ , для которых проводились измерения. Волновые функции парамодификации  $D_2O$  преобразуются по неприводимым представлениям  $A$  и  $B_1$  группы  $D_2$ , если ось  $Oz'$  подвижной системы координат направлена по оси симметрии молекулы  $D_2O$ . При квантовании асимметричного волчка возникает деление на функции (+) и (-). Функции (+) при отражении в плоскости, проходящей через ось  $Oz'$  подвижной системы координат,

не изменяются, а функции (-) меняют знак [7].

Напомним, что в молекулярной спектроскопии существует деление уровней на положительные и отрицательные, смотря по тому, меняет ли волновая функция свой знак при инверсии координатной системы. Чтобы избежать путаницы, введем для функций (+) и (-) индексы  $\sigma_+$  и  $\sigma_-$  соответственно.

В опытах измерялось интегральное поглощение для переходов, указанных на фиг. 2 стрелками. Интегральное поглощение пропорционально разности населенностей  $\Delta n$ . Для условий, в которых проводилось наблюдение, можно вычислить равновесное интегральное поглощение, которое пропорционально равновесной разности населенностей  $\Delta n_e$ . Отношение измеренного поглощения к равновесному будет равно  $\Delta n / \Delta n_e$ . Эти отношения приведены в табл. 1. Попытки описать экспериментальные результаты по измерению интегрального поглощения с помощью бoльцмановского распределения с какой-либо температурой потерпели неудачу. Особенно это видно из сравнения результатов для переходов  $3_{13} - 3_{22}$  и  $3_{22} - 4_{13}$ , имеющих общий уровень  $3_{22}$ . Для первого имеем разность населенностей 0,35 от равновесной, а для второго 1,9, что невозможно ни при какой положительной температуре. Это можно объяснить скоплением частиц на уровне  $3_{22}$ , что связано с определенными правилами отбора для столкновительных переходов, а правила отбора — с симметрией формы молекулы и потенциала взаимодействия молекулы с атомом. Потенциал удобно записать в виде разложения по  $D$  — функциям Вигнера. Оказывается, что в потенциале взаимодействия  $D_2O$  с атомом чередуются члены типа  $A$  с четным индексом  $J'$  у функции  $D_{KM}^{J'}$  и типа  $B_1$  с нечетным индексом [8]. В [9] показано, что члены потенциала типа  $A$  вызывают переходы с четным  $\Delta J$ , а члены типа  $B_1$  — с нечетным  $\Delta J$  ( $\Delta J$  — изменение полного момента количества движения молекулы) и что теория групп дает следующие правила отбора: для потенциала типа  $A$  —  $A \leftrightarrow A$  и  $B_1 \leftrightarrow B_1$ , а для потенциала типа  $B_1$  —  $A \leftrightarrow B_1$ . Объединение этих правил с правилами отбора по четности приводит к тому, что переходы между  $\sigma_+$ - и  $\sigma_-$ -уровнями при столкновениях запрещены.

Т а б л и ц а 1

Переход	$1_{11} - 2_{02}$	$2_{02} - 2_{11}$	$2_{11} - 2_{20}$	$3_{13} - 3_{22}$	$4_{04} - 4_{13}$	$4_{13} - 4_{22}$	$3_{22} - 4_{13}$	$3_{31} - 4_{22}$	$4_{31} - 5_{24}$
Эксперимент	0,34	0,65	0,41	0,35	1,35	0,9	1,9	1,47	2,1
Расчет	0,54	0,60	0,39	0,34	1,35	0,91	1,41	1,87	3,95

Для интерпретации неравновесного распределения была построена кинетическая модель поуровневой вращательной релаксации, которая основана на следующих предположениях.

1. Вращательная релаксация в  $\sigma_+$ - и  $\sigma_-$ -системах происходит независимо.

2. Внутри каждой системы вероятность столкновительных переходов дается формулой Поляни — Вудалла [3]

$$P_{ij} = C(2J + 1) \exp [-(D/kT)\Delta E_{ij}],$$

где  $C$  и  $D$  — константы;  $\Delta E_{ij}$  — энергетический зазор между уровнями;  $J$  — полный момент количества движения верхнего уровня. Величины  $C$  и  $D$  полагались различными для потенциалов типа  $A$  и  $B$  и обозначались индексами  $A$  и  $B$ , соответственно. Вероятность обратных переходов находилась из принципа детального равновесия.

3. Медленная столкновительная релаксация между  $\sigma_+$ - и  $\sigma_-$ -системами описывалась релаксационным уравнением

$$dN^+/dt = -(N^+ - N_e^+)/\tau,$$

где  $N^\pm$  — полное число частиц в  $\sigma_+$ - и  $\sigma_-$ -системах (индекс  $e$  относится к равновесным условиям);  $\tau$  — время релаксации между  $\sigma_+$ -и  $\sigma_-$ -системами.

4. Вращательная релаксация молекулы воды, которая находится в струе в виде малой примеси, происходит в газе, равновесном по поступательным степеням свободы с определенной температурой  $T$  в каждой точке течения. Температура  $T$  определяется расчетным образом для свободной двумерной струи одноатомного газа [6]. Предполагается, что вращательная энергия молекулы  $D_2O$  не оказывает влияния на газодинамические параметры.

Учитывая то, что вероятность переходов без изменения  $J$ , обусловленных сферически-симметричным членом потенциала взаимодействия атомарной частицы с молекулой  $D_2O$ , должна преобладать над вероятностями прочих переходов, в программу вводили коэффициент  $\alpha$ . Коэффициент  $\alpha$  показывал, во сколько раз вероятность перехода с  $\Delta J = 0$  больше вероятности перехода с  $\Delta J \neq 0$  при одинаковом энергетическом зазоре.

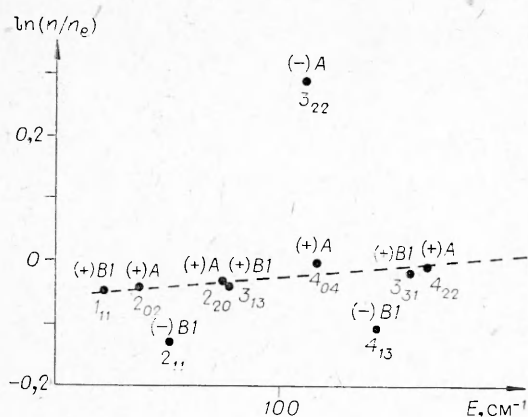
Система кинетических уравнений решалась численно на участке течения газа от критического сечения до точки наблюдения для 27 нижних уровней парасистемы  $D_2O$ . Параметры  $C$ ,  $D$ ,  $\tau$  и  $\alpha$  подбирались по наилучшему совпадению с величинами  $\Delta n/\Delta n_e$ .

Для поиска параметров использовались только первые семь величин  $\Delta n/\Delta n_e$ . Данные для переходов  $3_{31} - 4_{22}$  и  $4_{31} - 5_{24}$  были исключены как недостаточно точные.

В табл. 1 приведены экспериментальные и расчетные данные  $\Delta n/\Delta n_e$  оптимальных параметров:  $C_A = 1,5 \cdot 10^5 \text{ Па}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ,  $C_B = 1,4 \cdot 10^5 \text{ Па}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ,  $D_A = 5,8$ ,  $D_B = 6,6$ ,  $\tau^{-1} = 6,7 \cdot 10^3 \text{ Па}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ,  $\alpha = 5$ .

Если сравнить величины  $C$  и  $D$  с аналогичными величинами для двухатомной молекулы, то получим, что они имеют близкие значения. Например, если записать скорости релаксации для HF из [1] в виде формулы Поляни — Вудалла, то получим  $C = 0,75 \cdot 10^5 \text{ Па}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ,  $D = 5,8$ .

С помощью измеренных разностей населенностей можно восстановить функцию распределения для нижних вращательных уровней. На фиг. 3 изображена зависимость  $\ln(n/n_e)$  как функция энергии вращательных уровней. Здесь  $n$  — экспериментально определенная населенность вращательного уровня;  $n_e$  — равновесная населенность для температуры 95 К; точки на графике соответствуют определенным вращательным уровням, спектроскопические обозначения которых приводятся рядом с точками, также указан тип волновой функции уровня и его принадлежность к  $\sigma_+$ - и  $\sigma_-$ -подсистемам. Очевидно, что полученному распределению никак нельзя приписать определенную вращательную температуру, что выражается в отсутствии линейной зависимости  $\ln(n/n_e)$  от энергии. Интересным оказывается тот факт, что для всех уровней  $\sigma_+$ -системы экспериментальные точки



Фиг. 3

ложатся на прямую, соответствующую температуре  $T \approx 95\text{K}$ . Это значит, что нижние точки  $\sigma_+$ -системы можно описать бoльцмановским распределением с температурой, несколько большей, чем газовая. Населенности уровней  $\sigma_-$ -системы никакой регулярности не обнаруживают. Различие в поведении  $\sigma_+$ - и  $\sigma_-$ -систем можно объяснить тем, что в  $\sigma_+$ -системе плотность уровней почти в 2 раза выше, чем в  $\sigma_-$ -системе. Энергетический зазор между уровнями  $2_{11} - 3_{22}$  в 2 раза больше, чем между

уровнями  $3_{22} - 4_{13}$ , что при сильной экспоненциальной зависимости вероятности перехода от разности энергии приведет к тому, что при низких температурах относительные населенности уровней  $3_{22} - 4_{13}$  будут гораздо ближе к равновесию, чем для уровней  $2_{11} - 3_{22}$ . Относительные населенности уровней  $3_{22}$  и  $4_{13}$  будут также ближе к равновесию, чем для системы  $\sigma_+$ , так как они практически изолированы, в то время как в системе  $\sigma_+$  имеется семь близко расположенных уровней.

При понижении газовой температуры в  $\sigma_+$ -системе молекулы должны накапливаться на уровне  $0_{00}$ , а в  $\sigma_-$ -системе — на уровне  $2_{11}$ , но из-за малой вероятности столкновительного перехода  $2_{11} - 3_{22}$  при низкой температуре они накапливаются на уровне  $3_{22}$ .

Кроме низкой газовой температуры, может существовать еще одна причина, вызывающая скопление частиц на уровне  $3_{22}$ . Если преобладающими силами взаимодействия молекулы с атомом являются дисперсионные силы, то столкновительные переходы с четным  $\Delta J$  преобладают над переходами с нечетным  $\Delta J$ . Внутри систем  $\sigma_+$  и  $\sigma_-$  можно выделить группу уровней с четным и нечетным  $J$ , которые приближенно можно считать независимыми. Уровень  $3_{22}$  является самым нижним в одной из таких групп, и на нем должны накапливаться частицы при быстром понижении газовой температуры.

Модель, на основе которой велись расчеты, является приближенной, так как формула Поляни — Вудалла написана для системы вращательных уровней двухатомной молекулы. Кроме того, в последнее время обнаружено отклонение от экспоненциальной зависимости [2], которая заложена в формуле Поляни — Вудалла. Однако модель достаточно проста, позволяет получить удовлетворительное совпадение с экспериментом и качественно предсказывать новые результаты. Например, для переходов  $3_{31} - 4_{22}$  и  $4_{31} - 5_{24}$ , которые не были заложены в программу поиска констант, модель дает качественно правильную величину интегрального поглощения.

Измерения поглощения, аналогичные описанным выше, были проделаны также и для более высоких концентраций  $\text{D}_2\text{O}$  в смеси  $\text{D}_2\text{O} - \text{Ag}$ . При этом исследовалось влияние давления  $\text{Ag}$  на характер неравновесности вплоть до таких давлений, при которых распределение полностью равносильно. Давление торможения  $\text{Ag}$  менялось от 267 до 1066 Па, а давление торможения  $\text{D}_2\text{O}$  равнялось 20 Па. Оказалось, что такая добавка паров  $\text{D}_2\text{O}$  достаточна для того, чтобы изменить вид распределения.

Для столкновений  $\text{D}_2\text{O} - \text{D}_2\text{O}$  основную роль играет потенциал диполь-дипольного взаимодействия. Этот потенциал имеет симметрию, отличную от симметрии потенциала  $\text{D}_2\text{O} - \text{Ag}$ , и, как показано в [10], для него справедливы следующие правила отбора:  $\Delta J = 0, 1$ ,  $A \leftrightarrow B_1$ , запрет на переходы между состояниями  $\sigma_+$  и  $\sigma_-$  для него отсутствует.

Таблица 2

Переход	$1_{11}-2_{02}$	$2_{02}-2_{11}$	$2_{11}-2_{20}$	$3_{13}-3_{22}$	$4_{04}-4_{13}$	$4_{13}-4_{22}$	$3_{22}-4_{13}$
Эксперимент	0,54	0,51	0,48	0,51	1,2	1,2	1,3
Расчет	0,54	0,52	0,53	0,32	1,18	1,33	1,28

Влияние на релаксацию потенциала диполь-дипольного взаимодействия можно учесть, если ввести в полученную ранее модель добавку с учетом соответствующих правил отбора. Добавка так же, как и раньше, имела вид зависимости [1] с параметрами  $\bar{C} = 1,9 \cdot 10^5 \text{ Па}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ,  $\bar{B} = 6$ . Сравнение экспериментальных результатов с расчетами приведено в табл. 2.

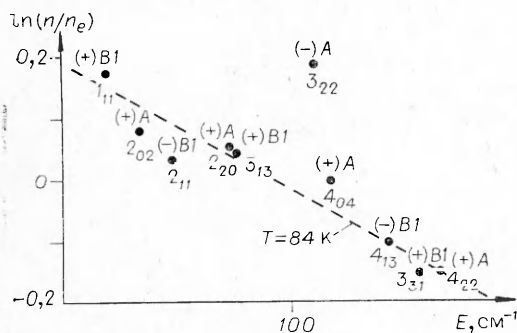
Таким же образом, как и выше, можно построить зависимость  $\ln(n/n_e)$  от энергии уровней (фиг. 4). Равновесная населенность для сравнения с зависимостью при малых концентрациях также соответствует 95 К.

Пары  $\text{D}_2\text{O}$  при концентрации 7,5% несущественно изменяют газодинамические свойства сверхзвуковой струи, постоянная адиабаты при этом меняется от 1,67 до 1,64, равновесная газовая температура в точке измерения увеличится от 65 до 68 К.

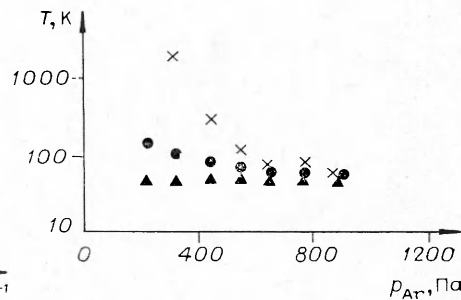
Однако из фиг. 4 видно, что температура  $\sigma_+$ -системы стала 84 К, т. е. существенно ближе к равновесию. При этом точки  $\sigma_-$ -системы приблизились к точкам  $\sigma_+$ -системы. Следовательно, сравнительно небольшая добавка  $\text{D}_2\text{O}$  значительно ускоряет релаксацию. Однако единая вращательная температура по-прежнему отсутствует, и это можно проверить следующим образом: определяя вращательную температуру из отношения интегральных поглощений для различных переходов (как в [11]), получим, что они оказываются различными для разных пар уровней. На фиг. 5 показана зависимость вращательных температур от давления аргона: точки 1 —  $3_{13} - 3_{22}$  и  $3_{22} - 4_{13}$ ; 2 —  $2_{11} - 2_{20}$  и  $4_{04} - 4_{13}$ ; 3 —  $2_{02} - 2_{11}$  и  $2_{11} - 2_{20}$ . Как видно из фиг. 5, для переходов  $3_{13} - 3_{22}$  и  $3_{22} - 4_{13}$  вращательная температура стремится к бесконечности для малых давлений и для 267 Па становится отрицательной. При давлениях около 1066 Па для всех переходов температура близка к равновесной газовой.

При этом вращательные температуры для пар уровней, лежащих в пределах одного  $J$ , оказываются близкими к равновесным для любых давлений (см. фиг. 5). Это, по-видимому, указывает на большую вероятность переходов за счет диполь-дипольного взаимодействия для  $\Delta J = 0$ .

Представляет интерес продемонстрировать возможность применения кинетической модели вращательной релаксации, полученной в этой работе, в других экспериментальных условиях.



Фиг. 4



Фиг. 5

Т а б л и ц а 3

Переход	$2_{02}-2_{11}$	$1_{11}-2_{02}$
Эксперимент	0,2	0,13
Расчет	0,35	0,1

Как уже отмечалось выше, сверхзвуковые газовые потоки дают уникальную возможность получать и исследовать газовые среды при низких температурах. Состояния газовой среды, которые возникают в сверхзвуковых струях, как правило, неравновесны по тем или иным параметрам. В частности, струя аргона с примесью молекул  $D_2O$  неравновесна по вращательным уровням молекул.

В [12] был поставлен опыт по измерению времени релаксации разности населенностей для переходов  $1_{11} - 2_{02}$  и  $2_{02} - 2_{11}$  именно в условиях существенной вращательной неравновесности молекулярного компонента газовой смеси. Измерения проводились методом насыщения в условиях сверхзвукового газового потока. Начальное давление компонентов смеси составляло от 267 до 1066 Па для аргона и 20 Па для  $D_2O$ , газовая температура смеси в месте измерения 57 К. В этих опытах существенно то, что скорость изменения газодинамических параметров и, следовательно, скорость изменения неравновесной функции распределения значительно меньше скорости релаксации при локальном отклонении от неравновесной функции распределения, обусловленном действием насыщающего излучения. Неравновесная функция распределения играет роль того предела, к которому стремится населенность уровней после окончания действия насыщающего излучения.

Время релаксации населенностей  $T_1$  в условиях, соответствующих экспериментальным условиям [12], можно рассчитать с помощью кинетической модели. Для этого решалась система кинетических уравнений на участке течения от критического сечения до точки наблюдения, в результате чего была получена неравновесная функция распределения по вращательным уровням. Затем в точке наблюдения моделировалось 100%-ное насыщение, т. е. населенности пары уровней соответствующего перехода приравнявались. Последующее решение системы кинетических уравнений от точки наблюдения вниз по потоку показало, что разность населенностей этих переходов релаксирует от нуля к тому значению, которое было бы при отсутствии насыщающего излучения. Временная зависимость релаксации была близка к экспоненциальной с характерным временем релаксации, равным  $T_1$ . Вычисленные таким образом времена релаксации сравнивались с экспериментально определенными в [12] (табл. 3).

Данная кинетическая модель использовалась также для численного моделирования опытов по стационарному насыщению вращательных переходов  $2_{11} - 2_{20}$ ,  $2_{02} - 2_{11}$ ,  $1_{11} - 2_{02}$  молекулы  $D_2O$  при комнатной температуре для неподвижного газа. В [13] приведены экспериментальные значения величины  $T_1^{-1}$  в зависимости от концентрации аргона в смеси  $D_2O - Ar$ . Там же приводятся теоретические кривые, полученные с помощью этой модели. Хорошее совпадение экспериментальных и теоретических величин говорит о возможности применения кинетической модели для расчета вращательной релаксации также при комнатных температурах.

Параметры  $C$ ,  $D$ ,  $\tau$ ,  $\alpha$  в кинетической модели вращательной релаксации определялись по экспериментальным результатам, полученным для

Т а б л и ц а 4

Переход	$1_{01}-2_{12}$	$2_{12}-3_{03}$	$2_{12}-2_{21}$	$2_{21}-3_{12}$	$3_{03}-3_{12}$	$3_{12}-3_{21}$
Эксперимент	0,46	0,69	0,58	0,97	0,59	0,42
Расчет	0,46	0,55	0,50	0,88	0,68	0,50

Таблица 5

Переход	$1_{01}-2_{12}$	$2_{12}-3_{03}$	$2_{12}-2_{21}$	$2_{21}-3_{12}$	$3_{03}-3_{12}$	$3_{12}-3_{21}$
Эксперимент	0,44	0,56	0,35	1,0	0,52	0,54
Расчет	0,46	0,53	0,49	0,89	0,71	0,52

парасистемы молекулы  $D_2O$ . В ортосистеме вращательный спектр несколько иной:  $\sigma_+$ - и  $\sigma_-$ -подсистемы имеют примерно одинаковую структуру, нижние уровни  $\sigma_+$ - и  $\sigma_-$ -подсистем расположены близко друг от друга (см. фиг. 2). Поэтому заранее неочевидно, что кинетическая модель с параметрами, взятыми для парасистемы, будет применима и для ортосистемы.

С помощью кинетической модели были рассчитаны значения  $\Delta n/\Delta n_e$  в сверхзвуковом газовом потоке для шести пар нижних вращательных уровней ортосистемы молекулы  $D_2O$  (см. фиг. 2, где стрелками указаны исследованные переходы). Для экспериментальной проверки результатов расчета проведены измерения величин  $\Delta n/\Delta n_e$  по методике, изложенной выше, для этих же спектральных переходов. Экспериментальные и расчетные значения  $\Delta n/\Delta n_e$  представлены в табл. 4 (случай малых концентраций  $D_2O$ ) и в табл. 5 (случай больших концентраций). Совпадение с хорошей точностью результатов расчета и опытных данных позволяет сделать вывод о хорошей степени достоверности предсказаний, которые дает кинетическая модель, и для ортосистемы молекулы  $D_2O$ .

В данной работе выбрана для исследований молекула  $D_2O$  для облегчения экспериментальных измерений с помощью ЛОВ. Вращательный спектр молекулы  $D_2O$  практически полностью подобен спектру молекулы  $H_2O$ , но сжат по сравнению с ним по частоте, в результате чего большее количество спектральных переходов попадает в область, освоенную ЛОВ-спектроскопией. Аналогичное расположение спектральных уровней во вращательных спектрах молекул  $D_2O$  и  $H_2O$ , совпадение с большой точностью их мультипольных моментов позволяют предположить, что данная кинетическая модель применима также для расчета процессов вращательной релаксации молекулы воды.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Belbruno J. J., Gelfand J., Rabitz H. Rotational relaxation rates in HF and Ar — HF from the direct inversion of pressure broadened linewidths.— J. Chem. Phys., 1981, v. 75, N 10.
2. Burnes J. A., Keil M. et al. Energy transfer as a function of collision energy.— J. Chem. Phys., 1982, v. 76, N 2.
3. Polanyi J. C., Woodal K. B. Mechanism of rotational relaxation.— J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 1563.
4. Борзенко Б. Н., Карелов Н. В. и др. Экспериментальное исследование заселенности вращательных уровней молекул в свободной струе азота.— ПМТФ, 1976, № 5.
5. Kukolich S. G., Gates D. E., Wang J. H. S. Rotational energy distribution in a nozzle beam.— J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 4686.
6. Сковородко П. А. Вращательная релаксация при расширении газа в вакуум.— В кн.: Динамика разреженных газов. Новосибирск: ИТФ СО АН СССР, 1976.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М.: Физматгиз, 1963.
8. Борман В. Д., Бруев А. С. и др. О симметрии взаимодействия молекул с вращательными степенями свободы.— ТМФ, 1972, т. 13, № 2.
9. Селяков В. И. Вероятности вращательных переходов молекулы воды при столкновении с атомом.— ПМТФ, 1980, № 3.
10. Ока Т. Collision-induced transitions between rotational levels.— Advan. At. Mol. Phys., 1983, v. 9, p. 127.
11. Булатов Е. Д., Виноградов Е. А. и др. Вращательная неравновесность молекул  $H_2^{18}O$  в сверхзвуковой струе разреженного водяного пара.— ЖЭТФ, 1979, т. 76, с. 543.



12. Булатов Е. Д., Виноградов Е. А. и др. Определение времени вращательной релаксации молекул  $D_2O$  при столкновениях  $D_2O - D_2O$ ,  $D_2O - Ar$ ,  $D_2O - He$  в условиях сверхзвукового газового потока. Препринт ФИАН, 1981, № 24.
13. Бакастов С. С., Конохов В. К., Тихонов В. И. Кинетически изолированные подсистемы вращательных уровней молекулы тяжелой воды при атом-молекулярных столкновениях. — Письма в ЖЭТФ, 1983, т. 37, с. 427.

Поступила 15/III 1984 г.

УДК 533.6.011.8

## НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ ТЕЧЕНИЕ РАЗРЕЖЕННОГО МНОГОАТОМНОГО ГАЗА В КАНАЛЕ

В. М. Жданов, В. А. Зазноба  
(Москва)

Проводимые до сих пор исследования неизоотермического течения разреженных газов в каналах были посвящены в основном рассмотрению одноатомных газов. Известно лишь несколько работ, в которых методы, основанные на использовании кинетических уравнений, применяются для описания течения многоатомного газа [1, 2]. Интерес к неизоотермическим течениям в каналах и возникающему при этом эффекту термомолекулярной разности давлений обусловлен в случае многоатомного газа возможностью определения поступательной части коэффициента теплопроводности (поступательного фактора Эйкена), что при наличии экспериментальных данных о полной теплопроводности газа может служить независимым источником информации о временах релаксации внутренней энергии, определяемых обычно из экспериментов по поглощению ультразвука либо другими методами.

В [1] задача о неизоотермическом течении многоатомного газа в плоском канале решалась на основе линеаризованного кинетического уравнения Ван-Чанга и Уленбека с модельным оператором столкновений третьего порядка в форме Хансона — Морзе. При этом для расчета безразмерных величин пуазейлевского потока, потока термомокрипа и потока тепла в функции обратного числа Кнудсена использовалась численная процедура решения интегральных уравнений, получаемых на основе исходного кинетического уравнения. Результаты численных расчетов для некоторых частных случаев указывают на достаточно выраженную зависимость эффекта термомолекулярной разности давлений от поступательного фактора Эйкена  $f^H$  и слабую зависимость от полного фактора Эйкена  $f$ .

В данной работе для анализа течения многоатомного газа в плоском канале используется метод, предложенный в [3], примененный ранее в [3—5] для исследования течения одноатомных газов и газовых смесей. Хотя его применение ограничено областью чисел Кнудсена, не превышающих 0,25, к достоинствам метода относится возможность использования точного (а не модельного) оператора столкновений в кинетическом уравнении. В работе получены аналитические выражения для пуазейлевского потока, потока термомокрипа и потока тепла многоатомного газа в плоском канале, справедливые в указанном диапазоне чисел Кнудсена, и проводится сравнение с результатами численных расчетов [1].

Рассмотрим медленное течение многоатомного газа в плоском канале, ограниченном при  $x = \pm d/2$  двумя бесконечными параллельными плоскостями. Пусть в направлении  $z$  существуют малые относительные градиенты давления ( $k = p_0^{-1} dp/dz$ ) и температуры ( $\tau = T_0^{-1} dT/dz$ ). Решение для функции распределения молекул можно при этом искать в виде

$$(1) \quad f_i(\mathbf{v}, x, z, \varepsilon_i) = f_{i0} \left[ 1 + kz + \tau z \left( \beta v^2 - \frac{5}{2} + \varepsilon_i - \bar{\varepsilon} \right) + \Phi_i(\mathbf{v}, x, \varepsilon_i) \right],$$

$$f_{i0} = n_0 \left( \frac{m}{2\pi k_B T_0} \right)^{3/2} Q_0^{-1} \exp(-\beta v^2 - \varepsilon_i), \quad \beta = m/2k_B T_0.$$

Здесь индекс 0 соответствует параметрам абсолютного максвелл-больцмановского распределения;  $\varepsilon_i = E_i/k_B T_0$ ;  $E_i$  — внутренняя энергия молекулы, находящейся в  $i$ -м квантовом состоянии;  $\bar{\varepsilon} = Q_0^{-1} \sum_i \varepsilon_i \exp(-\varepsilon_i)$ ;

$Q_0 = \sum_i \exp(-\varepsilon_i)$ . Неравновесная добавка к функции распределения