

О НЕРАВНОВЕСНОМ ИЗЛУЧЕНИИ СИЛЬНОЙ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

А. Д. Надежин, Е. А. Ромишевский

(г. Жуковский)

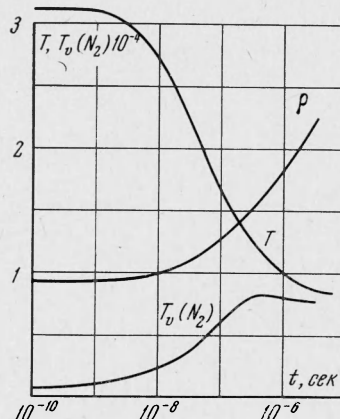
В работе рассматривается неравновесное излучение от первой отрицательной полосы молекулярного иона азота N_2^+ . Обсуждаются различные механизмы возбуждения иона N_2^+ . Показано, что при скорости ударной волны в воздухе 8 км/сек основным механизмом возбуждения является электронный удар.

Экспериментально установлено, что за фронтом сильной ударной волны в воздухе при определенных условиях имеет место пик неравновесного излучения, которое в основном определяется молекулярными полосами азота и кислорода [1]. При этом одним из важнейших излучателей будет ион азота N_2^+ . Ниже рассматривается неравновесное излучение от первой отрицательной полосы N_2^+ .

Верхнюю оценку неравновесного излучения в молекулярных полосах можно получить, предполагая, что возбужденный электронный уровень молекулы находится в равновесии с основным. Однако проведенные ранее оценки, основанные на таких предположениях, дают результаты, сильно завышенные по сравнению с экспериментом. Следовательно, для правильного вычисления интенсивности неравновесного излучения необходимо знать не только распределение температур, плотностей и концентраций компонент за фронтом ударной волны, но и элементарные механизмы возбуждения электронных состояний молекул.

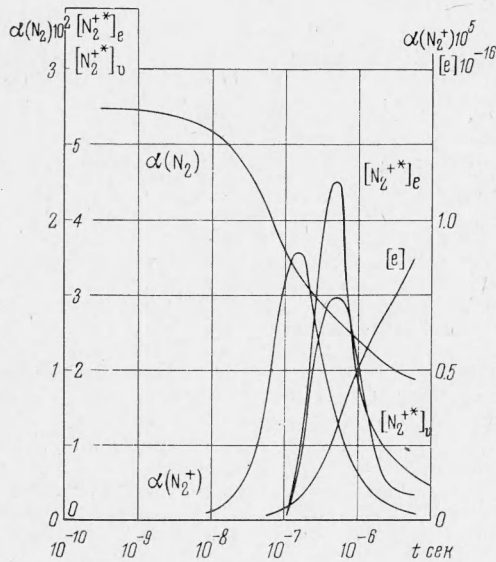
Для определения плотностей, концентраций и температур использовался расчет структуры прямого скачка уплотнения в воздухе, аналогичный расчету, проведенному в работе [2]. Схема химических реакций — общепринятая и не изменена по сравнению со схемой работы [2]. Применялись значения констант химических реакций, взятые из работ [2-4]. Релаксация колебаний учитывалась согласно механизму, предложенному в работах [5,6]. Расчеты структуры прямого скачка уплотнения были проведены В. К. Вертушкиным и А. А. Гладковым. Типичные результаты расчетов для скорости ударной волны 8 км/сек представлены на фиг. 1, 2. На этих же фигурах представлены результаты расчета концентраций возбужденного молекулярного иона азота N_2^{+*} , выполненные в данной работе.

Фиг. 1. $T_0 = 288^\circ \text{K}$, $p_0 = 1 \text{ мм рт.ст.}$ — температура и давление перед фронтом ударной волны; T и T_p — поступательная и колебательная температура ($^\circ\text{K}$); ρ — плотность (10^{-5} г/см^3); $t = x/v(x)$ — физическое время (x — расстояние от вязкого фронта волны, $v(x)$ — скорость газа за волной)



О механизмах возбуждения. Из элементарных механизмов возбуждения электронных состояний молекул необходимо выделить возбуждение электронным ударом, поскольку неупругие столкновения молекул с атомами и с молекулами имеют значительно меньшую величину сечения и очень большой порог возбуждения.

Следует, однако, упомянуть об одном элементарном механизме, предложенном в работе [6], где предполагается, что возбуждение электронных состояний молекулярного иона азота N_2^+ происходит при столкновении с колебательно возбужденной молекулой азота N_2^v . Считается, что сечение такого процесса имеет большую величину ($\sigma \sim 5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$). Некоторые обоснования для такого рода предположения существуют,



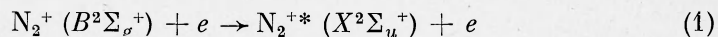
поскольку имеются экспериментальные и теоретические данные по тушению излучения натрия [7,8], где переход колебательной энергии в электронную осуществляется сравнительно легко. Однако нет ни экспериментальных, ни теоретических результатов, указывающих на полную аналогию между этими двумя процессами.

Возбуждение за счет электронного удара в работе [6] не принимали во внимание, так как рассматривалась ударная волна со скоростью $\sim 6 \text{ км/сек}$, а концентрация электронов за фронтом ударной волны в этом случае мала.

Фиг. 2. $[i]$ — концентрация i -й компоненты воздуха ($1/\text{см}^3$), $\alpha_i = N_0 \rho [i]$, N_0 — число Авогадро, $[N_2^{+*}]_e$ ($10^{14}/\text{см}^3$) — возбуждение электронным ударом, $[N_2^{+*}]_v$ ($10^{14}/\text{см}^3$) — возбуждение N_2^v

В большой расчетной работе [9] в качестве одного из механизмов возбуждения молекулярного иона азота N_2^+ рассматривается электронный удар. Сечение возбуждения N_2^+ было взято из экспериментальной работы [10]. Однако в [10] рассмотрено не возбуждение молекулярного иона N_2^+ электронным ударом, а образование возбужденного молекулярного иона N_2^{+*} при столкновении нейтральной молекулы азота с налетающим электроном. Пороговая энергия такого процесса $\sim 20 \text{ эв}$, значительно больше порога возбуждения иона N_2^+ (3.16 эв), а величина сечения $\sim 10^{-18} \text{ см}^2$.

Сечение возбуждения молекулярного иона азота электронным ударом. В дальнейшем рассматриваются сечения, осредненные по скоростям налетающих электронов; поэтому очень важно знать правильную величину и поведение сечения вблизи порога. Формула для сечения возбуждения молекулярного иона азота N_2^+ электронным ударом выводится в дипольном приближении, которое дает хорошие результаты при пороговых скоростях для возбуждения атомарных ионов [11]. Рассмотрим процесс



Полный гамильтониан такой системы в атомных единицах запишется в виде

$$H = H_{N_2^+} - \frac{z}{|\mathbf{r} - 1/2 \mathbf{R}|} - \frac{z}{|\mathbf{r} + 1/2 \mathbf{R}|} + \sum_{j=1}^{2z-1} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{2} \Delta_r \quad (2)$$

Здесь $H_{N_2^+}$ — гамильтониан молекулярного иона, \mathbf{r} — координата налетающего электрона относительно центра тяжести молекулы, \mathbf{R} — расстояние между ядрами, \mathbf{r}_j — координаты связанных электронов. Чтобы воспользоваться теорией возмущений, запишем гамильтониан (2) в виде

$$H = H_0 + W \quad (3)$$

$$H_0 = H_{N_2^+} - \frac{1}{r} - \frac{1}{2} \Delta_r, \quad W = \frac{1}{r} - \frac{z}{|\mathbf{r} - 1/2 \mathbf{R}|} - \frac{z}{|\mathbf{r} + 1/2 \mathbf{R}|} + \sum_{j=1}^{2z-1} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|}$$

Решение невозмущенного волнового уравнения

$$H_0 \Psi = E \Psi \quad (4)$$

разделяется на произведение кулоновской волновой функции Ψ_c налетающего электрона и молекулярную волновую функцию. Следовательно, волновую функцию начального состояния всей системы Ψ_i и конечного состояния Ψ_f можно записать в виде

$$\Psi_i = \Psi(N_2^+) \Psi_c(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}), \quad \Psi_f = \Psi(N_2^{+*}) \Psi_c(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) \quad (5)$$

Здесь $\Psi(N_2^+)$ и $\Psi(N_2^{+*})$ — соответственно волновые функции основного и возбужденного состояний молекулярного иона, а $\Psi_c(\mathbf{k}_i, \mathbf{r})$ и $\Psi_c(\mathbf{k}_f, \mathbf{r})$ — обычные кулоновские волновые функции электрона в поле единичного положительного заряда; \mathbf{k}_i и \mathbf{k}_f — волновые векторы налетающего и рассеянного электронов. Применяя обычную теорию возмущений, получаем следующую формулу для полного сечения возбуждения:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{4\pi^2} \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2J+1} \sum_{f'} \int |A_{fi}|^2 d\Omega \quad (6)$$

$$A_{fi} = \langle \Psi_f | W | \Psi_i \rangle$$

Здесь сумма по f' означает суммирование по числу конечных колебательных и вращательных состояний, J — полный момент молекулы. Вычислим A_{fi} . Для этого разложим в ряд при $r \gg r_j$ последний член в возмущении W и ограничимся вторым членом разложения

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} \approx \frac{1}{r} + \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}_j}{r^3} + \dots \quad (7)$$

Тогда возмущение W примет вид

$$W = \frac{2}{r} + \frac{z}{|\mathbf{r} - 1/2 \mathbf{R}|} - \frac{z}{|\mathbf{r} + 1/2 \mathbf{R}|} + \sum_{j=1}^{2z-1} \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}_j}{r^3} \quad (8)$$

Ненулевой вклад в A_{fi} даст только последний член (8), так как все другие члены не содержат координат связанных электронов r_j и уничтожаются в силу ортогональности волновых функций молекулярного иона. Имеем

$$\begin{aligned} A_{fi} &= \left\langle \Psi_f \left| \sum \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}_j}{r^3} \right| \Psi_i \right\rangle = \\ &= \left\langle \Psi(N_2^{+*}) \left| \sum_{j=1}^{2z-1} \mathbf{r}_j \right| \Psi(N_2^+) \right\rangle \left\langle \Psi_c(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) \left| \frac{\mathbf{r}}{r^3} \right| \Psi_c(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) \right\rangle \end{aligned} \quad (9)$$

Согласно теореме Эренфеста, матричный элемент от силы $-\mathbf{r}/r^3 = \ddot{\mathbf{r}}$ можно выразить через матричный элемент дипольного момента

$$\left\langle \Psi_c(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) \left| \frac{\mathbf{r}}{r^3} \right| \Psi_c(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) \right\rangle = \omega_{fi}^2 \langle \Psi_c(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) | \mathbf{r} | \Psi_c(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) \rangle \quad (10)$$

$$\omega_{fi} = 1/2(k_f^2 - k_i^2) = \Delta E$$

Здесь ω_{fi} — энергия перехода в молекулярном ионе N_2^+ . Интеграл $\mathbf{M} = \langle \Psi_c(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) | \mathbf{r} | \Psi_c(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) \rangle$ известен из теории тормозного излучения и вычислен в работе [12]. Преобразуем теперь интеграл

$$\left| \left\langle \Psi(N_2^{+*}) \left| \sum_j \mathbf{r}_j \right| \Psi(N_2^+) \right\rangle \right|^2$$

Так как рассматривается переход между Σ -состояниями, то молекулярная волновая функция разделяется на произведение электронной, колебательной и вращательной

$$\Psi(N_2^+) = \Psi(\mathbf{r}_j) \Psi_v \Psi_J$$

Тогда

$$\begin{aligned} & \left| \langle \Psi(N_2^{+*}) \left| \sum_j \mathbf{r}_j \right| \Psi(N_2^+) \rangle \right|^2 = \\ & = \left| \langle \Psi^*(\mathbf{r}_j) \left| \sum_j \mathbf{r}_j \right| \Psi(\mathbf{r}_j) \rangle \right|^2 |\langle \Psi_{v'} | \Psi_v \rangle|^2 |\langle \Psi_{J'} | \Psi_J \rangle|^2 = R^2 q_{vv'} S_{JJ'} \quad (11) \end{aligned}$$

Здесь R^2 — квадрат матричного элемента электронного дипольного перехода; $q_{vv'}$ — фактор Франка — Кондона, $S_{JJ'}$ — множитель Хенля — Лондона. Заметим, что сила осциллятора электронного перехода

$$f_{if} = \frac{2}{3} \omega_{fi} \left| \langle \Psi^*(\mathbf{r}_j) \left| \sum_j \mathbf{r}_j \right| \Psi(\mathbf{r}_j) \rangle \right|^2 \quad (12)$$

а при суммировании по конечным колебательным и вращательным состояниям получаем

$$\sum_{v'} q_{vv'} = 1, \quad \sum_{J'} S_{JJ'} = 2J + 1 \quad (13)$$

Подставляя в A_{fi} матричный элемент M из [12] и пользуясь формулами (11) — (13), получаем формулу для полного сечения возбуждения

$$\sigma_{if} = (2\pi)^2 \frac{1}{k_i^2} \frac{f_{if}}{\Delta E} \frac{\exp(2\pi\eta_i)}{[\exp(2\pi\eta_i) - 1][\exp(2\pi\eta_f) - 1]} x_0 \frac{d}{dx_0} |F(i\eta_i, i\eta_f, 1, x_0)|^2 \quad (14)$$

Здесь $F(i\eta_i, i\eta_f, 1, x_0)$ — гипергеометрическая функция

$$x_0 = -\frac{4\eta_i\eta_f}{(\eta_i - \eta_f)^2}, \quad \eta_i = -\frac{1}{k_i}, \quad \eta_f = -\frac{1}{k_f}, \quad k_i^2 = 2E$$

После дифференцирования получаем

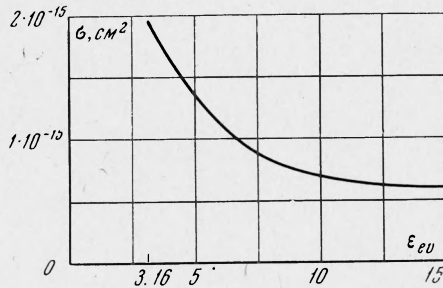
$$\begin{aligned} \sigma_{if} = (2\pi)^2 \frac{1}{k_i^2} \frac{f_{if}}{\Delta E} \frac{\exp(2\pi\eta_i)}{[\exp(2\pi\eta_i) - 1][\exp(2\pi\eta_f) - 1]} & \left\{ [F(-i\eta_i + 1, -i\eta_f, 1, -x_0)]^2 - \right. \\ & \left. - [F(-i\eta_i, -i\eta_f + 1, 1, x_0)]^2 \right\} \quad (15) \end{aligned}$$

По формуле (15) был произведен расчет полного сечения электронного возбуждения σ_{if} молекулярного иона азота N_2^+ электронным ударом. На фиг. 3 представлена зависимость сечения σ_{if} от энергии налетающего электрона. Величина силы осциллятора электронного перехода f_{if} была взята из книги [13]. Из фиг. 3 видно, что сечение σ_{if} имеет конечную величину при пороговой энергии; это согласуется с правилом Вигнера.

Вычисление интенсивности неравновесного излучения. Интенсивность излучения в электронных полосах молекул вычисляется по формуле

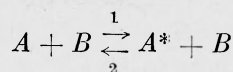
$$I_{ij} = \omega_{ij} A_{ij} N_i^* \quad (16)$$

Здесь A_{ij} — коэффициент Эйнштейна перехода, N_i^* — число возбужденных молекул.



Фиг. 3. Зависимость сечения возбуждения N_2^+ от энергии налетающего электрона

Число возбужденных молекул для системы, включающей возбуждение и дезактивацию при помощи столкновений



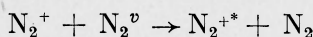
и дезактивацию излучением $A^* \rightarrow A + \omega$, получено из уравнения

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[B][A] - k_2[B][A^*] - \frac{[A^*]}{\tau_{ij}}, \quad \left(\tau_{ij} = \frac{1}{A_{ij}}\right) \quad (17)$$

$$k_1 = \langle v\sigma(v) \rangle = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_{v_0}^{\infty} \exp\left(-\frac{Mv^2}{2kT}\right) \sigma(v) v^3 dv \quad (18)$$

Здесь $[A^*]$, $[A]$, $[B]$ — концентрации соответствующих частиц; k_1 — константа скорости возбуждения, представляющая собой сечение возбуждения, усредненное по максвелловскому распределению скоростей; v_0 — скорость налетающей частицы, соответствующая порогу возбуждения; k_2 — константы скорости дезактивации, которую можно определить из соотношения детального баланса (см., например, [13]), τ_{ij} — время жизни возбужденного состояния. Были рассмотрены два элементарных механизма возбуждения молекулярного иона азота:

1) возбуждение колебательно возбужденной молекулой азота



2) возбуждение электронным ударом (1).

Первый механизм рассчитывался в предположениях работы [6]

$$k_1 = k_2 = 5 \cdot 10^{-15} \langle v \rangle \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$$

$$f = 0.1, \quad [N_2^v] = [N_2] \exp\left(-\frac{3.66 \cdot 10^4}{T_v}\right)$$

Здесь $\langle v \rangle$ — средняя скорость молекул, T_v — колебательная температура.

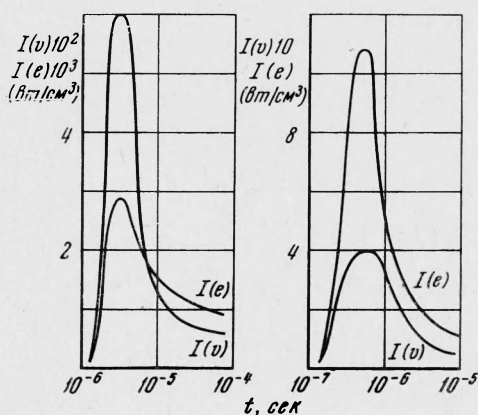
Возбуждение электронным ударом рассчитывалось в дипольном приближении (15). Выполнен расчет концентрации возбужденных молекулярных ионов для обоих механизмов возбуждения и для двух скоростей ударной волны ($v = 6 \text{ км/сек}$ и $v = 8 \text{ км/сек}$). По формуле (16) был вычислен пик неравновесного излучения от первой отрицательной полосы N_2^+ (фиг. 4).

Для оптически тонких слоев газа радиационный поток можно оценить по формуле

$$q = \int_0^s 2\pi I ds \quad (19)$$

где s — толщина релаксационной зоны.

Для скорости ударной волны $v = 6 \text{ км/сек}$ радиационный поток от первой полосы N_2^+ при возбуждении молекулой $q(v) = 1.24 \text{ вт/см}^2$, радиационный поток при возбуждении электронным ударом $q(e) = 9.87 \cdot 10^{-2} \text{ вт/см}^2$. Для $v = 8 \text{ км/сек}$, $q(v) = 1.95 \text{ вт/см}^2$, $q(e) = 8.02 \text{ вт/см}^2$, что согласуется с экспериментальными данными [14].



Фиг. 4. Интенсивность излучения от первой отрицательной полосы N_2^+ : $I(v)$ — при возбуждении молекулой N_2^v , $I(e)$ — при возбуждении электронным ударом

