

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
В ВОЗБУЖДЕННОМ АЗОТЕ МЕТОДОМ КРС

В.Н.Денисов, В.Б.Подобедов, А.М.Пындык, Х.Е.Стерин

В диапазоне времени $0,5 \div 500$ мксек после импульсного электрического разряда впервые экспериментально исследована эволюция функции распределения молекул N_2 по колебательным уровням $v = 0 \div 16$. Во временном ходе функции отмечено ее отклонение от распределения Больцмана. Скорость разогрева газа значительно превосходит известную скорость $V - T$ процесса.

Формирование функции распределения населенностей по колебательным уровням ангармонического осциллятора обладает рядом особенностей, связанных с уменьшением энергии $\Delta E = E_{v+1} - E_v$ между двумя соседними уровнями с ростом их номеров v , соотношением скоростей процессов колебательно-поступательной ($V - T$) релаксации и колебательно-колебательного ($V - V$) обмена между молекулами [1, 2]. Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные о $V - V$ процессах относятся к молекулам, обладающим постоянным дипольным моментом, а в работах, касающихся $V - T$ процессов, изучалась в основном релаксации с первого возбужденного колебательного уровня. Исследование первой положительной полосы N_2 [3] в стационарном микроволновом разряде дало лишь качественное представление о функции распределения и ее динамике.

В нашей работе экспериментально изучалась кинетика состояния колебательно-возбужденного азота при давлении $\sim 0,2$ атм. Для этого использовался метод скоростной спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния света (КРС) [4]. Заселение колебательных уровней азота достигалось с помощью импульсного электрического разряда.

Экспериментальная установка скоростного КР спектрометра описана в [5]. Спектры КРС возбуждались 10-наносекундными импульсами АИГ: Nd^{3+} лазера (вторая гармоника, частота повторения 12,5 Гц) в центральной части разрядной области. Скорость прокачки газа через исследуемый объем была выбрана из условия его обновления в разрядном промежутке за время между двумя лазерными импульсами. Требуемая временная задержка τ_3 между разрядом и моментом регистрации спектра КРС устанавливалась генератором сдвинутых импульсов с точностью не хуже $0,01 \tau_3 \pm 20$ нсек.

На рис. 1 приведен стоксов спектр КРС колебательно возбужденного азота ($\tau_3 = 50$ мксек) полученный за $2,5 \cdot 10^3$ лазерных импульсов. Появление в спектре КРС двухатомной молекулы помимо линии основного $0 \rightarrow 1$ перехода (S - и O -ветви относительно слабы и в приводимом спектре не разрешаются) других многочисленных линий связано с заселением более высоких (до $v \sim 18$) колебательных уровней. Благодаря ангармоничности молекулы N_2 линии спектра КРС, соответствующие переходам $v \rightarrow v + 1$,

не перекрываются и отстоят друг от друга на $\sim 28,3 \text{ см}^{-1}$. Это дает возможность измерять интенсивности линий, соответствующих отдельным переходам. Населенность колебательных уровней n_v связана с интенсивностью линий I_v стоксова спектра КРС следующим образом [5]:

$$n_v \approx n_0 \frac{I_v}{I_0(v+1)} \left(\frac{\omega_0}{\omega_v} \right)^4, \quad (1)$$

где ω_v — абсолютная частота рассеяния. Приближенность равенства в выражении (1) связана с использованием при его выводе функций гармонического осциллятора. Соответствующие поправки к n_v , учитывающие ангармонизм, были найдены путем вычисления матричных элементов переходов $v \rightarrow v+1$ методом теории возмущений и учтены при нахождении n_v [6].

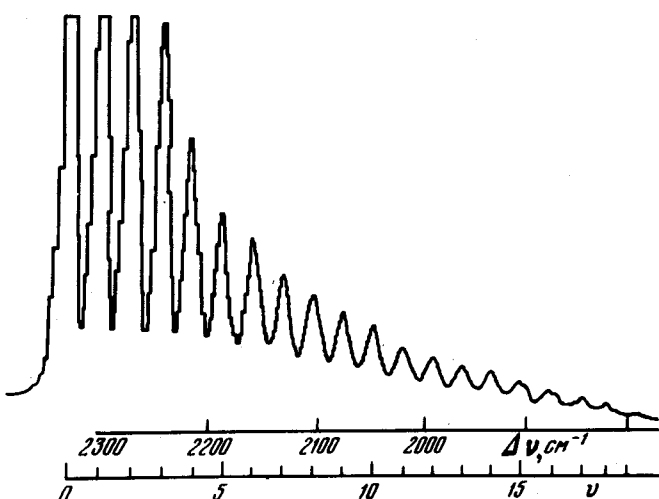


Рис. 1. Спектр КРС колебательно возбужденного азота (без коррекции интенсивностей на неравномерность чувствительности по полю приемного устройства)

Семейство функций распределения молекул азота по колебательным уровням в зависимости от времени задержки τ_3 приведено на рис. 2. Соответствующие кривые построены по серии спектров КРС, подобных приведенному на рис. 1 и полученных в одинаковых условиях возбуждения. Все кривые нормированы по отношению к населенности первого колебательного уровня, принятой за 10^2 . В области задержек $\tau_3 = 0,5 \pm 1,5 \text{ мксек}$ (рис. 2, а, б) наблюдается приблизительно экспоненциальная зависимость функции распределения от v (в принятых масштабах по осям — приблизительно линейный ход кривых), характеризуемая колебательной температурой $T_K \approx 5800 \text{ К}$. Эта величина намного превышает начальную поступательную температуру ($\sim 300 \text{ К}$). Таким образом, начальные послеразрядные условия можно характеризовать большим отклонением от равновесного состояния. Как следует из теоретических предпосылок [1], процесс релаксации колебательной энергии из таких состояний должен сопровождаться перенаселением промежуточных колебательных уровней. Действительно, начиная с $\tau_3 = 5 \text{ мксек}$ и далее

в ходе функций распределения отчетливо проявляется тенденция к увеличению населенности верхних уровней, тогда как на уровнях с малыми значениями v населенность падает. Такое поведение функции распределения может быть объяснено процессом $V - V$ обмена, преобладающим над процессом $V - T$ релаксации в области $v \sim 9 + 20$.

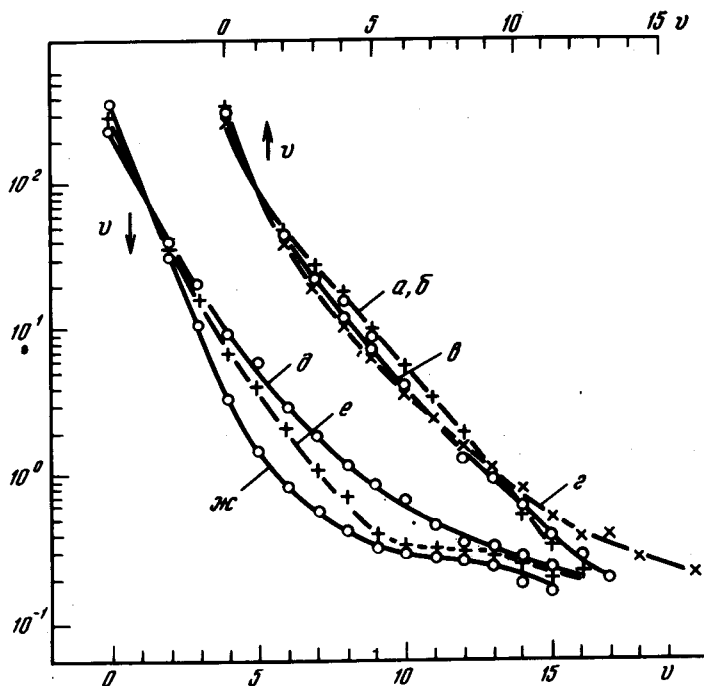


Рис. 2. Функции распределения молекул азота по колебательным уровням при τ_3 : а — 0,5 мксек, б — 1,5 мксек, в — 5 мксек, г — 15 мксек, д — 50 мксек, е — 170 мксек, ж — 500 мксек

Отсутствие в полученных спектрах КРС линий, соответствующих уровням с $v > 20$ указывает на относительно низкую их заселенность. Росту заселенности указанных уровней за счет $V - V$ обмена препятствует $V - T$ процесс, эффективность которого резко возрастает с повышением поступательной температуры T_{II} . Существенно, что повышение T_{II} происходит значительно раньше, чем можно было бы ожидать с учетом известной скорости $V - T$ релаксации [7]. Так, уже при $\tau_3 = 170$ мксек величина T_{II} , оцененная нами по изменению плотности газа вследствие его разогрева (по суммарной интенсивности линий спектров КРС) оказалась равной ~ 1300 К. Аналогичное явление наблюдалось в N_2 при оценке плотности газа в после разрядных условиях [8]. Заметный разогрев газа уже в начальных стадиях после разряда может быть объяснен выделением в тепло дефекта энергии $\Delta E_{v,v}$ в относи-

тельно быстром процессе $V - V$ обмена. На более поздней стадии весо-
мый вклад в разогрев газа вносится $V - T$ процессом. Как следует из
кривых рис. 2, начавшееся повышение заселенностей верхних колеба-
тельных уровней (при относительно низкой $T_{\text{П}}$), уже при $\tau_3 \sim 50$ *мксек*
(рис. 2, *д*) сменяется понижением. Такой ход функций распределения мы
связываем с изменением соотношения скоростей $V - T$ и $V - V$ процес-
сов вследствие разогрева газа.

Особенность кривых 2, *а*, *б* (соответствующих малым τ_3) состоит в
наличии выброса в точке $\nu = 0$. Мы связываем эту особенность с неод-
нородностью электрического разряда по его сечению и по длине лазер-
ной "перетяжки" из области которой идет сбор излучения КРС. При
увеличении τ_3 указанная аномалия плавно исчезает вследствие расши-
рения первоначально возбужденного объема газа и сглаживания неод-
нородности его возбуждения.

Авторы благодарят А.П.Напартовича и М.Р.Алиева за интерес к ра-
боте и полезные обсуждения.

Институт спектроскопии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
15 мая 1978 г.

Литература

- [1] K.N.C.Bray. J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., 1, 705, 1968.
- [2] C.V.Moore. Adv. Chem. Phys., 23, 41, 1973.
- [3] J.Anketell, B.Brocklehurst. J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., 7, 1937, 1974.
- [4] В.Б.Подобедов, А.М.Пындык, Х.Е.Стерин. Оптика и спектроскопия, 34, 825, 1973.
- [5] В.Б.Подобедов, А.М.Пындык, Х.Е.Стерин. Оптика и спектроскопия, 43, 853, 1977.
- [6] М.Р.Алиев, В.Т.Алексамян. Оптика и спектроскопия, 24, 520, 1968.
- [7] M.A.Kovacs, M.E.Mack. Appl. Phys. Lett., 20, 487, 1972.
- [8] В.Ю.Баранов, В.Г.Низьев, С.В.Пигульский. Физика плазмы, 3, 1381, 1977.