

02; 03; 07

© 1992 г.

О МЕХАНИЗМЕ УШИРЕНИЯ РИДБЕРГОВСКИХ ЛИНИЙ В ИНЕРТНЫХ ГАЗАХ ПЕРЕД УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ

Т. В. Жихарева, Г. К. Тумакаев

Установлено, что из-за близкого расположения возмущающих уровней контуры ридберговских линий поглощения в аргоне подвержены в большей степени ван-дер-ваальсовскому уширению, а не резонансному, как считалось ранее. Это позволило объяснить наблюдаемую в эксперименте более высокую степень ионизации перед фронтом ударной волны в аргоне по сравнению с ксеноном. Рассчитаны постоянные Ван-дер-Ваальса C_6 ридберговских линий с верхним уровнем, лежащим выше порога процесса ассоциативной ионизации Молнера–Хорнбека в аргоне и ксеноне и ширины линий поглощения.

Известно, что для резонансных линий уширение определяется резонансной передачей энергии возбуждения [1]. Тогда как для ридберговских линий, соответствующих переходам из основного в высоковозбужденное, не очевидно, что этот механизм является доминирующим. Здесь в ряде случаев оказывается, что столкновительные уширения могут быть соизмеримы с резонансным и это может оказать влияние на скорости кинетических процессов в газах, в частности в ударных волнах.

Настоящая работа проведена в рамках изучения кинетики элементарных процессов в одноатомных газах в ударных волнах, а именно исследования кинетики возбуждения, ионизации атомов и кинетики нагрева электронного газа перед ударными волнами.

Как было показано в работе [2], в кинетике ионизации инертных газов перед ударными волнами доминирующим процессом является процесс ассоциативной ионизации Молнера–Хорнбека



где A и A^{**} — атом в основном и высоковозбужденном состоянии.

Атом в высоковозбужденном состоянии образуется за счет поглощения линейчатого излучения, идущего из равновесной зоны потока с учетом его реабсорбции. Однако учет этого процесса в рамках старых представлений о механизме уширения ридберговских линий поглощения не обеспечивает согласия между экспериментом и теорией в аргоне.

Экспериментально было установлено различие в скоростях ионизации аргона и ксенона перед фронтом ударной волны [3]. Установлено, что при одних и тех же значениях чисел Маха, начальных давлений и одинаковых расстояниях от фронта ударной волны концентрация электронов в аргоне выше, чем в ксеноне. Это различие находит свое объяснение в том, что из-за близкого расположения возмущающих уровней контуры ридберговских линий поглощения подвержены в большей степени ван-дер-ваальсовскому уширению, а не резонансному, как

считалось ранее. В ксеноне относительный вклад рассматриваемых механизмов в уширение ридберговских линий соизмерим друг с другом.

В настоящей работе рассчитаны постоянные Ван-дер-Ваальса C_6 ридберговских переходов с верхним уровнем, лежащим выше порога процесса ассоциативной ионизации Молнера—Хорнбека в аргоне и ксеноне и ширины линий поглощения.

В табл. 1 приведены ридберговские состояния атомов ксенона и аргона, для которых разрешены оптические переходы из основного состояния, энергии возбуждения в эВ и значения сил осцилляторов этих переходов [4, 5]. Первый уровень соответствует порогу процесса ассоциативной ионизации Молнера—Хорнбека. Из таблицы видно, что в ксеноне самое большое значение силы осциллятора имеет переход на уровень $5d' [1^1/2]_1^0$. Это приводит к тому, что этот уровень вносит и самый большой вклад в ассоциативную ионизацию [6]. Что касается аргона, то здесь силы осцилляторов примерно одинаковы и нужно учитывать несколько уровней.

Таблица 1

Ридберговские уровни

Атом	Уровень	E_R^*	f
Xe	$6d [1^1/2]_1^0$	11.16	0.082
	$8s [1^1/2]_1^0$	11.27	0.021
	$7d [1^1/2]_1^0$	11.42	0.021
	$7d [1^1/2]_1^0$	11.49	0.0003
	$9s [1^1/2]_1^0$	11.58	0.001
	$5d' [1^1/2]_1^0$	11.61	0.185
Ar	$4d [1^1/2]_1^0$	14.71	0.020
	$5s [1^1/2]_1^0$	14.85	0.020
	$4d [1^1/2]_1^0$	14.85	0.020
	$4d' [1^1/2]_1^0$	15.00	0.0133
	$5s' [1^1/2]_1^0$	15.02	0.0133
	$5d [1^1/2]_1^0$	15.12	0.0133
	$7s [1^1/2]_1^0$	15.185	0.015
	$5d [1^1/2]_1^0$	15.189	0.015

На рис. 1 представлено расположение возмущающих уровней состояния $4d [1^1/2]_1^0$ в аргоне. Сверху приведено значение зазора по энергии [7], снизу — значение силы осциллятора соответствующего перехода [8]. Из рисунка видно, что расстояние между уровнем $4d [1^1/2]_1^0$ и ближайшим возмущающим $4f [2^1/2]_2$ равно 0.05 эВ.

Ar

$$4d \left[\begin{matrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{matrix} \right]_1^0 \quad 0.05 \quad 4f \left[\begin{matrix} 2 & 1 \\ 2 & 2 \end{matrix} \right]_2^1$$

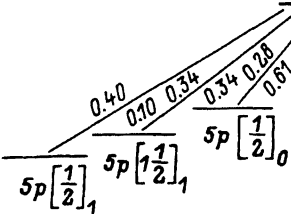


Рис. 1. Схема расположения возмущающих уровней состояния $4d \left[\begin{matrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{matrix} \right]_1^0$ в аргоне.

Ar

$$4p \left[\begin{matrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{matrix} \right]_2^1 \quad 4f \left[\begin{matrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{matrix} \right]_1^1$$

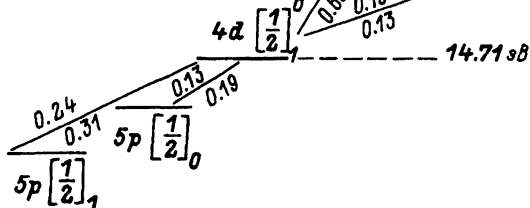


Рис. 2. Схема расположения возмущающих уровней состояния $4d \left[\begin{matrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{matrix} \right]_1^0$ в аргоне.

Аналогичная ситуация для уровня $4d \left[\begin{matrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{matrix} \right]_1^0$ в аргоне. Расположение уровней представлено на рис. 2. Обозначения те же, что и на рис. 1. Для уровня $4d \left[\begin{matrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{matrix} \right]_1^0$ расстояние до ближайшего возмущающего $5p \left[\begin{matrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{matrix} \right]_0$ равно 0.13 эВ.

Ar

$$4p \left[\begin{matrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{matrix} \right]_2^1 \quad 4f \left[\begin{matrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{matrix} \right]_1^1$$

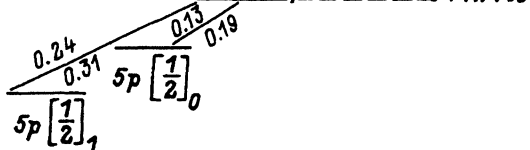


Рис. 3. Схема расположения возмущающих уровней состояния $5d' \left[\begin{matrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{matrix} \right]_1^0$ в ксеноне.

Совсем другое положение в ксеноне. На рис. 3 представлено расположение возмущающих уровней состояния $5d' \left[\begin{matrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{matrix} \right]_1^0$. Обозначения те же, что и на рис. 1. Здесь минимальный зазор между уровнем $5d' \left[\begin{matrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{matrix} \right]_1^0$ и ближайшим возмущающим $6p' \left[\begin{matrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{matrix} \right]_0$ равен 0.47 эВ. Для уровня $6d \left[\begin{matrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{matrix} \right]_1^0$ в ксеноне имеем расстояние до ближайшего возмущающего $6f \left[\begin{matrix} 2 & 1 \\ 2 & 2 \end{matrix} \right]_2$ 0.59 эВ.

Таким образом, расстояние до ближайших возмущающих уровней в аргоне значительно меньше соответствующего расстояния в ксеноне.

Уже из этих данных можно ожидать, что поляризуемость рассматриваемых возбужденных состояний аргона, рассчитанная на основании спектра и сил осцилляторов атома, будет больше, чем поляризуемость возбужденных состояний ксенона, так как выражение для поляризуемости i -го состояния через силы осцилляторов переходов имеет вид [9]

$$\beta_i = \frac{1}{m_e} \left(\frac{eh}{2\pi} \right)^2 \sum_k \frac{f_{ik}}{(E_k - E_i)^2}, \quad (2)$$

где f_{ik} — сила осциллятора перехода; E_k и E_i — уровни энергии соответствующих состояний атома; e , m_e — заряд и масса электрона, h — постоянная Планка.

Размерность поляризуемости β — см^3 .

Соответственно постоянная ван-дер-ваальсовского взаимодействия C_6 линии аргона, соответствующей переходу из основного состояния в состояние $4d [1^1/2]_1^0$ будет больше постоянной ван-дер-ваальсовского взаимодействия C_6 линии ксенона, соответствующей переходу из основного в $5d' [1^1/2]_1^0$ состояние, так как постоянная C_6 линии пропорциональна поляризуемости возбужденного состояния.

Далее из-за разности в массах скорость атомов аргона примерно в два раза больше скорости атомов ксенона

$$v(\text{Ar}) > v(\text{Xe}),$$

так как скорость атомов равна

$$v = \left(\frac{8kT}{\pi M_0 A} \right)^{1/2} = 1.45 \cdot 10^4 \sqrt{\frac{T(^{\circ}\text{K})}{A}}, \quad (3)$$

где k — постоянная Больцмана; T — температура атомов; M_0 — масса, соответствующая единице атомного веса; A — атомный вес. Размерность скорости v — $\text{см}/\text{с}$. $A(\text{Ar}) = 40$, $A(\text{Xe}) = 131.3$.

И следует ожидать, что ван-дер-ваальсовское уширение в аргоне будет больше ван-дер-ваальсовского уширения в ксеноне.

$$\Delta\nu_b(\text{Ar}) > \Delta\nu_b(\text{Xe}).$$

Ван-дер-ваальсовское уширение рассчитывалось по ударной теории [1]

$$\Delta\nu_b = \frac{8.16}{2\pi} C_6^{2/5} v^{3/5} N_0, \quad (4)$$

где N_0 — концентрация возмущающих частиц, в данном случае концентрация атомов в основном состоянии в см^{-3} .

Расчеты проведены для начального давления перед фронтом ударной волны $p_1 = 4$ Тор и температуры газа $T = 300$ К. Размерность ширины $\Delta\nu$ — с^{-1} .

Полученные результаты представлены в табл. 2. Здесь приведены значения постоянных C_6 ридберговских переходов с верхним уровнем $4d [1^1/2]_1^0$ в аргоне и $5d' [1^1/2]_1^0$ в ксеноне, а также значение ширины соответствующих линий, обусловленные ван-дер-ваальсовским взаимодействием и резонансной передачей возбуждения.

Резонансное уширение рассчитывалось по формуле [1]

$$\Delta\nu_p = \frac{e^2}{2\pi m_e \omega_0} f_{J_0 J} \sqrt{\frac{2J+1}{2J_0+1}} N_0, \quad (5)$$

где $f_{J_0 J}$ — сила осциллятора перехода; ω_0 — частота линии; J_0, J — полный момент количества движения основного и возбужденного состояний соответственно.

Таблица 2

Сравнение уширений

Атом	Уровень	C_6 , см ⁶ /с	$\Delta\nu_b$, 1/с	$\Delta\nu_{рез}$, 1/с
Хе	5d' $[1^1/2]_1^0$	$0.70 \cdot 10^{-30}$	$0.53 \cdot 10^8$	$0.10 \cdot 10^9$
Аг	4d $[1^1/2]_1^0$	$0.79 \cdot 10^{-29}$	$0.24 \cdot 10^9$	$0.87 \cdot 10^7$

В таблице приведены значения C_6 , вычисленные в приближении Лондона [9],

$$C_6 = \frac{3\beta_1\beta_a\Delta E_1\Delta E_2}{2\hbar(\Delta E_1 + \Delta E_2)}, \quad (6)$$

где β_1 и β_2 — поляризуемость основного и возбужденного состояний; ΔE_1 , ΔE_2 — энергия резонансного перехода для рассматриваемого состояния атома. Размерность постоянной Ван-дер-Ваальса C_6 — см⁶/с.

Мы считали C_6 также в приближении Бакингема [10]

$$C_6 = \frac{3e\beta_1\beta_2}{2\sqrt{m_e}[(\beta_1/n_1)^{1/2} + (\beta_2/n_2)^{1/2}]}, \quad (7)$$

где n_1 и n_2 соответствуют числу электронов в данном атоме, переходы которых определяют спектр атома до его ионизации.

Так, для ксенона и аргона следует положить $n = 6$ (по числу p -электронов). Размерность C_6 — см⁶/с. Значения близки. Важно, что во всех случаях постоянная Ван-дер-Ваальса для аргона больше постоянной C_6 для ксенона.

Полученное значение постоянной Ван-дер-Ваальса C_6 для аргона в пределах 50% совпадает со значением, следующим из экспериментальных данных Заровняева и Хахаева, которые определяли коэффициенты ван-дер-ваальсовского уширения высоковозбужденных линий $4p-pd$ [11].

Итак, в аргоне ван-дер-ваальсовское уширение значительно больше резонансного

$$\Delta\nu_b(\text{Ar}) \gg \Delta\nu_p(\text{Ar}).$$

В ксеноне уширения одного порядка, причем

$$\Delta\nu_p(\text{Xe}) > \Delta\nu_b(\text{Xe}).$$

Относительно большое ван-дер-ваальсовское уширение ридберговских линий поглощения в аргоне приводит к увеличению скорости заселения высоковозбужденных состояний за счет поглощения излучения от ударно нагретого газа и, как следствие, к более высокой степени ионизации в предвестниках аргона.

Расчетные и экспериментальные данные приведены на рис. 4. Здесь представлена зависимость $\lg(n_e/(p_1r^2))$ от числа Маха для аргона для расстояния от фронта ударной волны $x = 20$ см: n_e — концентрация электронов перед фронтом ударной волны, r — радиус ударной трубы. Сплошная кривая 1 представляет собой теоретическую кривую с учетом одного возбужденного уровня для резонансного уширения [3]. Кривая 2 рассчитана для суммы ридберговских уровней, расположенных выше порога процесса ассоциативной ионизации Молнера—Хорнбека (восемь уровней, приведенных в табл. 1), для резонансного уширения. Кривая 2' рассчитана для суммы трех ридберговских уровней $4d [1^1/2]_1^0$, $4d [1^1/2]_1^0$, $4d' [1^1/2]_1^0$ с ван-дер-ваальсовским уширением. На рисунке различными точками представлены экспериментальные данные разных авторов [3, 12–15].

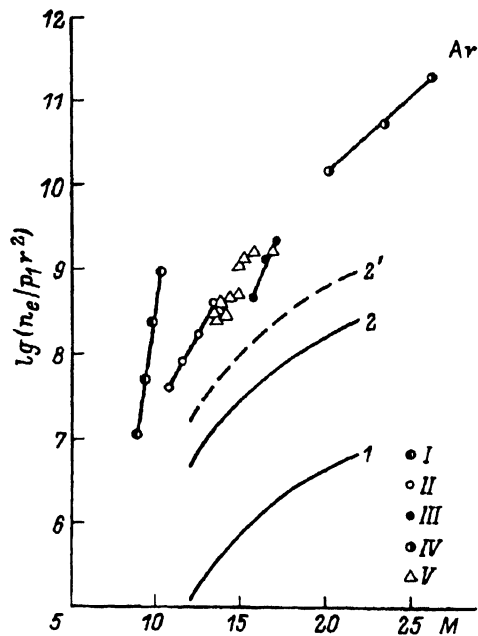


Рис. 4. Зависимость $\lg(n_e/(p_1 r^2))$ от числа Маха для аргона для расстояния от фронта ударной волны $x = 20$ см.

Экспериментальные данные: I - [12], II - [13], III - [14], IV - [15], V - [3].

Учет ван-дер-ваальсовского уширения ридберговских линий поглощения существенно сокращает различие между теоретическими и экспериментальными значениями концентрации электронов по сравнению с результатами для резонансного уширения.

На рис. 5 представлена зависимость $\lg(n_e/(p_1 r^2))$ от числа Маха для ксенона для расстояния от фронта ударной волны $x = 20$ см. Кривая 1 соответствует расчету для одного уровня для резонансного уширения, кривая 1' соответствует одному уровню для ван-дер-ваальсовского уширения, кривая 2 — для суммы шести уровней, приведенных в табл. 1, для резонансного уширения, 3 — экспериментальные значения [3].

В ксеноне имеет место прекрасное согласие теории с экспериментом. Таким образом, согласно полученным результатам, при решении задачи диффузии излучения для ридберговских переходов в ксеноне и особенно в аргоне наряду с учетом механизма резонансного уширения спектральных линий необходимо учитывать также механизм уширения спектральных линий, обусловленный ван-дер-ваальсовским взаимодействием в собственном газе.

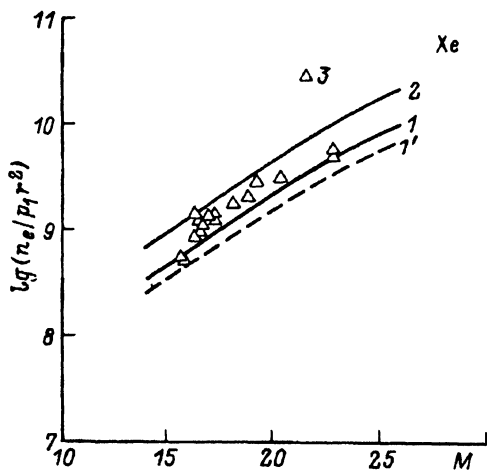


Рис. 5. Зависимость $\lg(n_e/(p_1 r^2))$ от числа Маха для ксенона для расстояния от фронта ударной волны $x = 20$ см.

Список литературы

- [1] Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. М., 1963.
- [2] Бульшеев А.Е., Преображенский Н.Г., Суворов А.Е. // О механизме ионизации перед фронтом ударной волны в аргоне. М., 1976. Вып. 6. С. 19-21.
- [3] Жихарева Т.В., Заварин Д.Г., Тумакаев Г.К. // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 3. С. 477-485.
- [4] Lu K.T. // Phys. Rev. 1971. Vol. A4. N 2. P. 579-591.
- [5] Eggarter E. // Chem. Phys. 1975. Vol. 62. N 3. P. 833-847.

- [6] *Васильев М.Г., Жихарева Т.В., Тумакаев Г.К.* // ЖТФ. 1979. Т. 49. Вып. 3. С. 541–553.
- [7] *Стриганов А.Р., Свентицкий Н.С.* Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов. М.: Атомиздат, 1966.
- [8] *Katsonis K., Drawin H.W.* // JQSRT. 1980. Vol. 23. N 1. P. 1–55.
- [9] *Смирнов Б.М.* Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М., 1968.
- [10] *Чен Ш., Такео М.* // УФН. 1968. Т. 66. № 3. С. 391–474.
- [11] *Заровняев Г.В., Хахаев А.Д.* // Опт. и спектр. 1983. Т. 54. Вып. 4. С. 582–584.
- [12] *Holmes L.B., Weymann H.D.* // Phys. Fluids. 1969. Vol. 12. P. 1200–1210.
- [13] *Lederman S., Wilson D.S.* // AIAA J. 1967. Vol. 5. P. 70–77.
- [14] *Kamimoto G., Teshima K.* // Trans. Jap. Soc. Aero. Sci. 1972. Vol. 15. N 29. P. 124–140.
- [15] *Pinegre M.* Tube a Choc a Comustion Pour L etude du Milieu Precurseur D une Onde de Choc Dand L argon. These, Univ. Rouen, 1976.

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе

Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию

9 апреля 1991 г.