

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 2 — 1962

Н. А. ГЕНЕРАЛОВ

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В КИСЛОРОДЕ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ. I

Описана методика измерения времени колебательной релаксации молекул кислорода за фронтом ударной волны. Получены значения времени возбуждения колебаний молекул O_2 в интервале температур от 2500 до 10 000° К. Величина τ изменяется от 2,5

до 0,17 мксек соответственно. Зависимость $\log \tau$ от $T^{-\frac{1}{3}}$ согласуется с теорией Ландау—Теллера.

Конечная скорость процессов обмена энергии между различными степенями свободы, протекающих в газе, приводит к тому, что значения термодинамических параметров непосредственно за фронтом ударной волны в какой-то степени будут отличаться от равновесных значений. В частности, всякое изменение температуры газа сопровождается изменением заселенности колебательных уровней молекул. В том случае, когда изменение температуры происходит очень быстро, заселенность колебательных уровней может заметно отличаться от равновесной величины вследствие малой вероятности возбуждения колебаний молекул. Если следить за концентрацией на том или ином уровне, можно определить время достижения равновесной заселенности колебательных уровней молекул. Именно такой идеей воспользовались Роббин [1] при изучении процесса возбуждения первого колебательного уровня NO и Камак [2], который изучал релаксацию колебаний кислорода в смеси с аргоном.

Изучение процесса возбуждения колебаний молекул газа началось ультразвуковыми методами при низких температурах (не превышающих 1300° К), основанными на явлении поглощения и дисперсии ультразвука в газах. Одним из первых объектов исследования явился кислород. Кнезер [3] и Кнудсен [4] изучали процесс возбуждения колебаний молекул кислорода при комнатной температуре ультразвуковым методом, используя явления реверберации. Несколько позже Кнётцели [5], пользуясь трубкой Кундта, более точно измерили время релаксации молекул кислорода. Дальнейшее, более углубленное изучение процессов возбуждения колебаний молекул было проведено Блекманом [6]. Используя ударную трубу в качестве инструмента для получения высоких температур и интерферометрическую методику исследования процессов, происходящих за фронтом ударной волны, Блекман

определил время установления равновесия по колебательным степеням свободы в широком интервале температур ($T=800-3000^\circ\text{K}$), то есть до начала заметной диссоциации газа.

Экспериментальная установка

Экспериментальная работа по изучению процессов возбуждения колебаний молекул кислорода проводилась на ударной трубе, конструкция и работа которой подробно изложены [7]. Общий вид установки представлен на рис. 1. Ударная труба состояла из двух камер, разделенных диафрагмой — камеры высокого давления длиной в 1 м и камеры низкого давления длиной в 3,5 м. Труба с внутренним диаметром 50 мм составлена из стальных секций, внутренняя поверхность которых

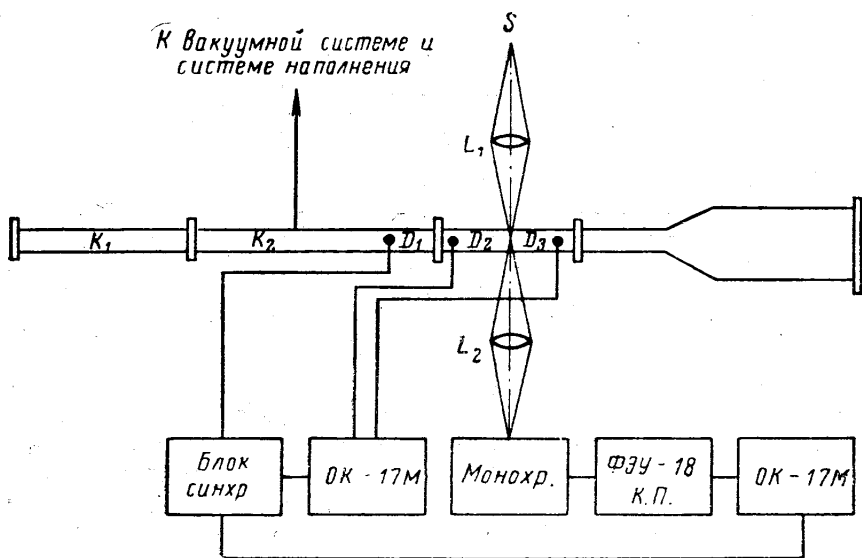


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки, K_1 — камера высокого давления, K_2 — камера низкого давления, D_1 — датчик синхронизации, D_2, D_3 — датчики скорости, S — источник подсветки, L_1 и L_2 — кварцевые линзы

хромирована. Рабочая секция находилась на расстоянии 2,5 м от диафрагмы. В этой секции имелись плоские кварцевые окна, приспособленные для проведения оптических наблюдений. Откачка камеры низкого давления производилась форвакуумным насосом до давления $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. В отдельных экспериментах использовался диффузионный насос.

Поскольку, как показали ультразвуческие исследования релаксации колебаний молекул, незначительное процентное содержание некоторых примесей заметно меняет ход процесса при низких температурах, то и при высоких температурах можно было ожидать их влияние на процесс возбуждения колебаний молекул. Поэтому были приняты специальные меры по очистке исследуемого газа от паров воды и других легко вымораживающихся примесей (кислород пропускался через колонку с CaCl_2 и силикагелем и ловушку с жидким азотом). После предварительной откачки камера низкого давления наполнялась исследуемым газом и затем снова откачивалась. Такая процедура

повторялась несколько раз для того, чтобы очистить установку от появляющихся после эксперимента примесей.

В наших опытах, где использовался кислород различной чистоты (содержащий от 2 до 4% N_2 , от 0,1 до 1% CO_2 и от 0,01 до 1% H_2O), не было обнаружено заметной разницы между результатами, полученными при работе с кислородом указанных выше составов. Аналогичный результат был получен Блекманом в экспериментах, проведенных с осушенным и содержащим пары воды воздухом. Тем не менее вопрос о роли примесей в процессе возбуждения колебаний двухатомных молекул при высоких температурах еще не ясен и требует более глубокого исследования.

Камера высокого давления откачивалась до давления в несколько *мм рт. ст.* Диафрагмы, разделяющие камеру высокого и низкого давления, изготовлялись из медной и латунной фольги толщиной 0,1—0,3 *мм.* В камеру высокого давления подавался водород под давлением 10—60 *атм.* На контактной поверхности, в области соприкосновения кислорода и водорода, можно было ожидать появление процесса горения. Для того чтобы оценить возможное влияние горения на процесс возбуждения колебаний молекул, было проведено несколько экспериментов, когда в качестве толкающего газа использовался гелий. Опыты показали, что данные, полученные с водородом и гелием, практически совпадают.

Скорость ударной волны измерялась с помощью ионизационных датчиков, смонтированных в рабочую секцию на расстоянии 112 *мм* друг от друга. Регистрация импульсов от датчиков осуществлялась с помощью одного из каналов двухлучевого осциллографа ОК-17М. Точность измерения скорости зависит от крутизны фронта импульса, полученного с ионизационного датчика, расстояния между датчиками, а также скорости развертки и толщины осциллографического луча. В нашем случае она составляла около 1—2%.

Для регистрации поглощения ультрафиолетового излучения была собрана следующая оптическая схема. В качестве источника ультрафиолетового излучения со сплошным спектром использовалась лампа ДКСШ-1000Б. Кварцевая линза ($f=75$ *мм*) располагалась относительно источника света таким образом, чтобы его изображение получалось на оси трубы. Входная и выходная щели на смотровых окнах рабочей секции использовались порядка 0,2—0,3 *мм* по ширине и 15 *мм* по высоте. С помощью кварцевой линзы ($f=66$ *мм*), расположенной за ударной трубой, выходная щель на рабочей секции трубы проектировалась на входную щель кварцевого монохроматора. Входная щель монохроматора шириной 0,06 *мм* ограничивала пучок света, проходящий через смотровые окна, то есть можно сказать, что эффективная рабочая щель не превосходила 0,06 *мм.*

За спектральным прибором помещался фотоумножитель ФЭУ-18, сигнал с которого через катодный повторитель, собранный на лампе 6ЖЗП, подавался на первый канал осциллографа ОК-17М.

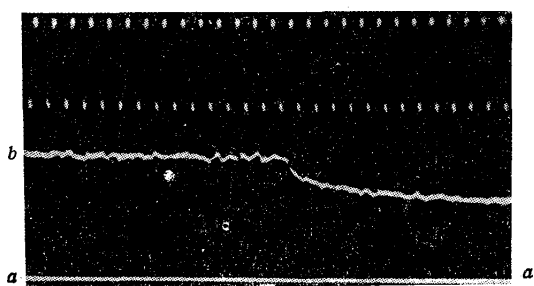
При исследовании быстротекающих процессов к электронной аппаратуре предъявляются высокие требования в отношении частотных искажений, так как часто приходится иметь дело с импульсами, длительность которых не превышает 0,1 *мксек.* Нами был специально отобран осциллограф ОК-17М с хорошей частотной характеристикой усилителя первого канала.

Собранные таким образом оптическая и электронная схемы обладают, как показано во второй части работы, хорошим разрешением во времени, составляющим примерно 0,025 *мксек.*

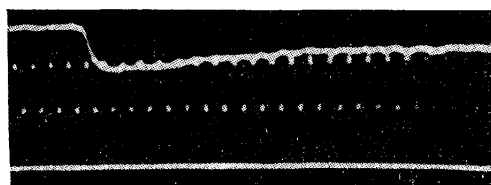
Описание результатов эксперимента

На описанной установке изучалась колебательная релаксация кислорода при разных давлениях за фронтом ударной волны ($P_2 = 0,1-2,5 \text{ атм}$) При этом скорость ударной волны менялась в зависимости от начального перепада давлений в трубе в интервале $2,0-4,4 \text{ км/сек}$.

В опытах непосредственно исследовалось изменение поглощательной способности кислорода за фронтом ударной волны в интервале $\Delta\lambda = 19 \text{ \AA}$ вблизи $\lambda = 2275 \text{ \AA}$. В этой области спектра поглощение ультра-



а)



б)

Рис. 2. Осциллограммы распределения поглощательной способности кислорода за фронтом ударной волны: *аа*—нулевая линия; *ав*—амплитуда сигнала подсветки, сигнал с ГС—100И метки времени, *а*—скорость фронта ударной волны $V=2,1 \text{ км/сек}$, $P_1 = 0,002 \text{ атм}$, б) $V = 3,13 \text{ км/сек}$, $P_1 = 0,002 \text{ атм}$

даваемое с генератора ГС-100И на вход после эксперимента.

Уже предварительные исследования показали, что вид получаемых осциллограмм сильно зависит от условий опыта. Для сравнительно слабых волн ($V \sim 2 \text{ км/сек}$) за фронтом ударной волны происходит медленный рост поглощения (уменьшение сигнала подсветки) (рис. 2, а), при скоростях $V \sim 3 \text{ км/сек}$ нарастание поглощения света идет гораздо быстрее (2, б) и по мере удаления от фронта ударной волной уровень поглощения уменьшается и далее не меняется. При увеличении скорости ударной волны время возрастания поглощательной способности сохраняется.

Поскольку в этой серии опытов изменяется только температура газа, то изменение в распределении поглощательной способности за фронтом ударной волны в этих условиях, по-видимому, связано с про-

фиолетового излучения молекулярным кислородом в указанных условиях связано с поглощением в полосах Шумана-Рунге, возникающих вследствие переходов с колебательно-возбужденных уровней основного состояния $X^3\Sigma_g^-$ в состояние $B^3\Sigma_u^-$. Таким образом, начальное состояние молекулы — состояние колебательно-возбужденное и поэтому невозбужденные молекулы в выделенном участке спектра свет не поглощают. Об этом свидетельствует отсутствие поглощения в этой области молекулами кислорода, находящегося при комнатной температуре. Между тем как исследование нагретого O_2 до 4500° К в работе [8] указали на сильное поглощение в этой области спектра. Подробнее этот вопрос рассматривается нами в [10].

Образцы получасмых осциллограмм представлены на рис. 2. Метки времени служило синусоидальное напряжение с частотой $1 \div 5 \text{ мггц}$, того же канала регистрации

цессами, происходящими в самом нагретом кислороде. Величина поглощательной способности газа связана с концентрацией поглощающих осцилляторов, то есть зависит от температуры T и давления P_2 за фронтом ударной волны. Поэтому она будет определяться заселенностью тех колебательных уровней, с которых происходят переходы молекул, дающие вклад в наблюдаемое нами поглощение света. При отсутствии реабсорбции и наложения линий поглощательная способность пропорциональна концентрации поглощающих осцилляторов, и, следовательно, измеряя ее, мы измеряем заселенность соответствующих колебательных уровней. Однако в том случае, когда имеет место реабсорбция, такое простое соотношение между поглощательной способностью и концентрацией отсутствует; тогда надо знать количественную зависимость ее от концентрации поглощающих осцилляторов. В условиях нашего эксперимента реабсорбция и перекрытие линий кислорода не имеет места, то есть существует линейная зависимость между поглощательной способностью и концентрацией молекул O_2 на данном колебательном уровне, а также приводится расчетная и экспериментальная зависимости поглощательной способности от температуры и отмечается хорошее их совпадение. Поглощение в области $\lambda = 2275 \text{ \AA}$ в основном обусловлено переходами с 4 и 5 колебательных уровней основного электронного состояния молекулы кислорода.

Если допустить, что за фронтом ударной волны идут какие-либо эндотермические процессы, то, применяя к потоку за фронтом ударной волны законы сохранения массы, импульса и энергии в интегральной форме, можно показать, что в этой области происходит падение температуры и возрастание плотности газа (при постоянном значении скорости ударной волны). Вместе с тем всякое изменение плотности газа и его температуры сказывается на величине поглощения света газом и, следовательно, на профиле распределения поглощательной способности за фронтом ударной волны.

Время релаксации колебаний молекул можно вычислить по этим кривым с достаточной степенью точности, если воспользоваться уравнениями сохранения массы, импульса и энергии.

Методика обработки результатов эксперимента

Как было отмечено, наш эксперимент дает распределение поглощательной способности за фронтом ударной волны. При сравнительно низких температурах ($T \sim 3000^\circ \text{K}$) время возбуждения колебаний O_2 велико, и поэтому возрастание поглощательной способности происходит медленно. С ростом температуры время возбуждения колебаний, естественно, уменьшается.

Наряду с процессом возбуждения колебательных степеней свободы молекул при высоких температурах происходит процесс диссоциации молекул O_2 , то есть уменьшение количества поглощающих центров в единице объема и, следовательно, уменьшение величины поглощательной способности. Характерные времена протекания этих процессов отличаются не меньше, чем на порядок вплоть до температур, близких к 8000°K [9]. При более высоких температурах их можно сравнить по порядку величины. Такое соотношение между временами установления равновесия по колебательным степеням свободы и характерным временем распада молекул O_2 позволяет разделить эти два процесса и провести исследование процесса возбуждения колебаний молекул при высоких температурах вплоть до $10\,000^\circ \text{K}$. Такое разделение трудно

провести при работе другими методами, в частности, методом измерения плотности за фронтом ударной волны, так как плотность возрастает как при возбуждении колебаний молекул, так и при их диссоциации. Поэтому в работе [6] получены времена колебательной релаксации молекул кислорода только до 3000°С.

Релаксация колебательной энергии для газа, состоящего из гармонических осцилляторов и находящегося за фронтом ударной волны, описывается дифференциальным уравнением [10]

$$\frac{dE_k}{dt} = \frac{E(T) - E_k}{\tau}, \quad (1)$$

где E_k — колебательная энергия частицы за фронтом ударной волны в некоторый момент времени t , $E(T)$ — колебательная энергия осциллятора, которая соответствует поступательной температуре газа в тот

же момент времени, $\tau = 1/P_{10}Z(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})$ — время релаксации, P_{10} — вероятность перехода осциллятора из первого возбужденного состояния в основное, Z — число столкновений осцилляторов в единицу времени, $\frac{h\nu}{k}$ — характеристическая колебательная температура газа, T — посту-

пательная температура газа.

Величина τ в уравнении (1) в процессе релаксации колебательной энергии за фронтом ударной волны не остается неизменной, так как при этом наблюдается падение температуры в зоне релаксации. Поэтому при рассмотрении такого рода процессов надо знать время τ в каждой точке зоны релаксации колебаний молекул.

Обработка результатов наших экспериментов производилась на основе уравнения (1). При этом предполагалось, что распределение Больцмана по колебательным степеням свободы молекул справедливо по всей области, где происходит

релаксация колебаний молекул. Это предположение можно считать оправданным всегда, если обмен квантами между осцилляторами происходит быстрее, чем обмен между поступательными и колебательными степенями свободы [11]. Тогда, пользуясь формулой Больцмана

$$N_n = N \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) e^{-\frac{nh\nu}{kT}}, \quad (2)$$

где N_n — число возбужденных молекул на n -м уровне, N — полное число молекул в единице объема, можно перейти от распределения поглощательной способности в зависимости от времени к распределению возбужденных молекул на некотором уровне в той же зависимости, если известно n (рис. 3). В нашем случае основной вклад в поглощение дают 4-й и 5-й колебательные уровни молекулы O_2 . При этом температурный ход поглощательной способности кислорода можно описать в формуле (2), если положить $n=4,4$. Далее из законов сохранения массы, импульса и энергии в интегральной форме и распределения Больцмана по колебательным степеням свободы путем несложных преобразований

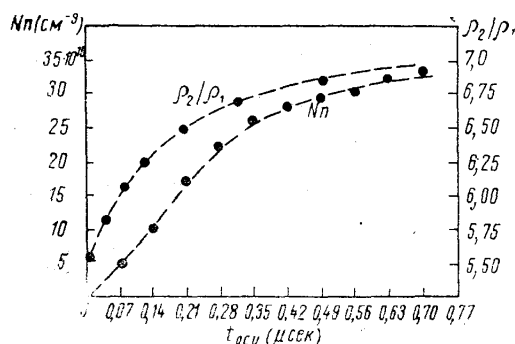


Рис. 3. Распределение возбужденных молекул O_2 за фронтом ударной волны, которые дают основной вклад в поглощательную способность в области $\lambda = 2275$ А и профиль отношения плотности за фронтом ударной волны к начальной плотности ρ_2/ρ_1 ($V = 2.5$ км/сек, $P_1 = 0,01$ атм)

получаем связь между колебательной температурой газа и отношением плотности предударной волны и за ней

$$\left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}\right) \left[\frac{mV^2}{2} + \frac{7}{2} kT_1 - 3mV^2 \frac{\rho_1}{\rho_2} \right] = f(T_k),$$

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{\rho_1}{N_n} \frac{(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT_k}}) e^{-\frac{nh\nu}{kT_k}}}{kT_1}, \quad (3)$$

где ρ_1 — плотность газа перед фронтом ударной волны, ρ_2 — плотность газа за скачком, m — масса молекулы кислорода, V — скорость фронта ударной волны, T_1 — температура газа перед фронтом ударной волны, T_k — колебательная температура газа, p_1 — начальное давление газа, N_n — концентрация возбужденных молекул на n -м уровне, $f_1(T_k)$ — колебательная и электронная энергии в расчете на одну молекулу.

Из решения системы двух уравнений (3) находим численные значения для отношения плотностей ρ_2/ρ_1 и колебательную температуру газа, если известно N_n (предполагается, что скорость ударной волны известна). На рис. 3 приведена также зависимость ρ_2/ρ_1 от времени для одного из экспериментов. Отметим, что время, отложенное по оси абсцисс на рис. 3 снималось с осциллограммы. Оно отражает момент

прохождения частицы (физически малого объема газа) с некоторым определенным содержанием N_n мимо смотровых щелей рабочей секции. Это время однозначно связано со временем пребывания этого же физически малого объема газа за фронтом ударной волны. Действительно, если в некоторый момент времени t_1 через физически малый объем газа с координатой x_1 прошла ударная волна, то в момент времени $t_1 + dt_1$ этот объем, скорость которого u , будет иметь координату $x_1 + u dt_1$. (Пусть она соответствует смотровой щели на рабочей секции.) Ударная волна к тому же моменту времени сместится на отрезок $dx = V dt_1$, и, следовательно, выделенный физически малый объем окажется на расстоянии $dx_3 = dx_1 - dx_2 = (V - u) dt_1$ от фронта ударной волны. Ударная волна этот отрезок пути пройдет за время

$$dt_2 = dx_3/V = (V - u)/V \cdot dt_1 = \frac{\rho_1}{\rho_2} dt_1.$$

Это время (вместо dt_1) мы и считываем с осциллограммы, то есть отмечаем, что выделенная частица находилась за фронтом ударной волны не в течение времени dt_1 , а в течение dt_2 .

Из приведенного выше соотношения получаем связь

$$t_1 = \int_0^{t_2} \frac{\rho_2}{\rho_1} dt_2,$$

и, таким образом, зная распределение плотности газа за фронтом ударной волны в зависимости от времени, полученного с осциллограммы, можно перейти к времени пребывания частицы за фронтом ударной волны. Таким образом, было найдено распределение колебательной энергии молекулы O_2 за фронтом ударной волны (рис. 4). Колебатель-

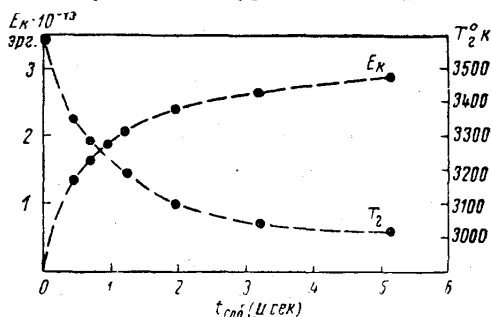


Рис. 4. Распределение колебательной энергии и температуры газа за фронтом ударной волны ($V = 2,5$ км/сек, $p_1 = 0,01$ атм)

ная энергия определялась по формуле Больцмана с использованием найденной ранее колебательной температуры газа. Из законов сохранения, примененных к объему газа за фронтом ударной волны, для поступательной температуры получаем следующее соотношение:

$$T_2 = \frac{\rho_1}{\rho_2} T_1 + \frac{mV^2}{k} \frac{\rho_1}{\rho_2} \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}\right), \quad (4)$$

где обозначения те же самые, что и в системе (3). Поскольку плотность газа в зоне релаксации колебаний известна, то из уравнения (4) получаем распределение поступательной температуры газа за фронтом ударной волны. Результаты расчета одного из опытов приведены на рис. 4, где по оси абсцисс отложено время пребывания частицы газа за фронтом ударной волны.

Для определения времени релаксации в какой-либо точке за скачком находим $E(T)$ в данной точке, а из рис. 4 определяем производную для колебательной энергии по времени. Полученное таким образом вре-

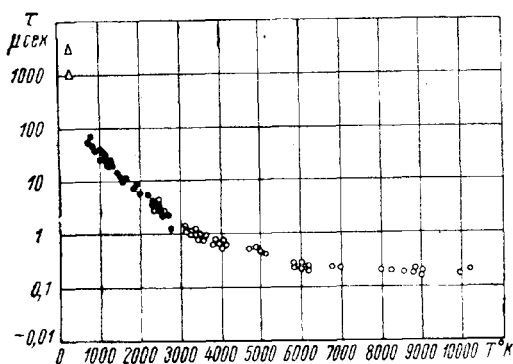


Рис. 5. График зависимости времени возбуждения колебаний молекул O_2 от температуры

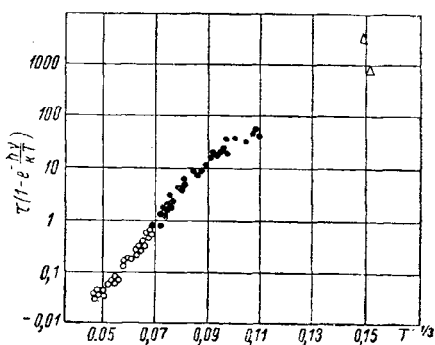


Рис. 6. График зависимости $\log \left\{ \tau \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) \right\}$ от $\frac{1}{T}$

мя релаксации колебаний относилось к вполне определенному давлению за фронтом ударной волны. Давление газа было таково, что основную роль играли только парные столкновения молекул. Поэтому время релаксации следовало ожидать обратно пропорциональным давлению, что было подтверждено экспериментально. Используя этот факт, все полученные результаты были отнесены к одной атмосфере.

На рис. 5 приведены измеренные времена возбуждения колебаний молекул кислорода τ , отнесенные к одной атмосфере, в зависимости от температуры газа. Результаты, полученные в данной работе, обозначены белыми кружками, а эксперименты, проведенные также на ударной трубе в работе [6], отмечены черными точками, две точки при комнатной температуре получены в [12, 5] ультразвуковыми методами. Из графика 6 видно, что время релаксации возбуждения колебаний молекул O_2 изменяется от $3 \cdot 10^3$ мксек при комнатной температуре до 0,19 мксек при $T = 10\ 200^\circ$ К. При температурах, превышающих 7000° К, τ довольно слабо зависит от температуры, что согласуется с теорией Ландау — Теллера. Из этой теории следует, что величина

$\log \left\{ \tau \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) \right\}$, где $\frac{h\nu}{k}$ — характеристическая температура, пропорциональна $T^{-1/2}$. Экспериментальные значения этой величины

даны на рис. 6 как функция $T^{-1/2}$. График близок к прямой, однако явно видно, что низкотемпературные точки выпадают из общего хода этой зависимости. По всей вероятности, в этом интервале температур на процесс релаксации колебаний молекул O_2 оказало влияние присутствие чрезвычайно эффективных примесей, которые заметно сократили τ . При высоких температурах, когда вероятность возбуждения исследуемого газа становится значительной, примеси ввиду их небольшого количества практически не влияют на процесс установления равновесия по колебательным степеням свободы молекул.

В заключение выражаю благодарность С. А. Лосеву, А. И. Осипову и В. Б. Леонасу за многочисленные указания и обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Robben F. J. Chem. Phys., **31**, No. 2, 1959.
2. Samas M. J. Chem. Phys., **34**, 448, 1961.
3. Kneser H. O. J. Acoust. Soc. Amer., **5**, 122, 1933; Kneser H. O., Knudsen V. O. Ann. Phys., **5**, 21, 682, 1934.
4. Knudsen V. O. J. Acoust. Soc. Amer., **5**, 112, 1933.
5. Knötzl H., Knötzl L. Ann. Phys., **6**, 2, 393, 1947.
6. Blackman V. H. J. Fluid. Mech., **1**, No. 1, 61, 1956.
7. Генералов Н. А., Лосев С. А. ПМТФ, № 2, 64, 1960.
8. Треаног С. Е., Wurster W. H., J. Chem. Phys., **32**, 758, 1960.
9. Лосев С. А., Генералов Н. А. ДАН СССР, **141**, № 5, 1072, 1961.
10. Montroll E. W., Ghuler K. E. J. Chem. Phys., **26**, 454, 1957.
11. Осипов А. И. ДАН СССР, **130**, № 3, 523, 1960.
12. Kneser H. O., Knudsen V. O. Ann. Phys., **21**, 682, 1935.

Поступила в редакцию
3. 7 1961 г.

Кафедра
молекулярной физики