

ФИЗИКА

Н. А. ГЕНЕРАЛОВ

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В КИСЛОРОДЕ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Рассчитано распределение температуры, колебательной энергии, плотности, а также изменение времени релаксации за фронтом ударной волны в кислороде для случая $V=3,45$ км/сек. Проведено сравнение экспериментальных результатов, полученных в первой части работы*, с расчетом. Отмечено удовлетворительное согласие теории с экспериментом. Проведен анализ ошибок эксперимента.

В первой части работы из экспериментального измерения распределения поглощательной способности в кислороде за фронтом ударной волны были получены распределения таких параметров газа, как температура, отношение плотности газа, находящегося за скачком к начальной плотности, и колебательная энергия кислорода. Кроме того, было вычислено время возбуждения колебаний молекул O_2 при высоких температурах ($T=3000-10\,000^\circ K$). В данной статье проводится сравнение полученных характеристик газа, находящегося за фронтом ударной волны, с расчетными значениями, определенными на основе теории Герцфельда [1], а также делается оценка ошибок экспериментальных результатов.

В последние годы много работ посвящено теоретическому изучению проблемы возбуждения колебаний системы гармонических осцилляторов, находящихся в термостате [2, 3, 4, 5]. Процесс релаксации этой системы, происходящий при постоянной температуре и плотности газа, описывается системой дифференциальных уравнений следующего типа:

$$\frac{dx_n}{dt} = ZP_{10} \{ (n+1)x_{n+1} - [(n+1)e^{-Q} + n] \times \\ \times x_n + ne^{-Q}x_n \}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (1)$$

где x_n — концентрация осциллятора на n -м колебательном уровне; Z — число столкновений осциллятора в единицу времени, $Q = \frac{h\nu}{kT}$, P_{10} — вероятность перехода осциллятора из первого возбужденного состояния в основное. Эта система уравнений описывает переход поступа-

* «Вестник Московского университета», сер. физики, астрономии, № 2, 51, 1962.

тельного движения атомов в колебательную энергию двухатомных молекул. Она линейна и имеет аналитическое решение.

При рассмотрении чистого двухатомного газа следует принимать во внимание не только обмен энергии между поступательными и колебательными степенями свободы, но и обмен квантами между молекулами [2, 6], если вероятности этих двух процессов оказываются сравнимы по порядку величины. Однако, как показано в работе [6], последний процесс вплоть до самых высоких температур в кислороде завершается гораздо быстрее первого, и поэтому можно считать, что в процессе возбуждения колебаний молекул распределение Больцмана по колебательным степеням свободы не нарушается, хотя температура газа падает, приближаясь к равновесной. Вместе с уменьшением температуры изменяется также и само время релаксации. Уравнение (1) в этом случае приходится решать численными методами. Герман и Рубин [7] провели такое решение релаксационного уравнения с дополнительным условием, выражающим закон сохранения энергии в расчете на одну частицу в виде

$$\frac{5}{2} kT(0) + hvf(0) = \frac{5}{2} kT(t) + hvf_1(t), \quad (2)$$

где $T(t)$ — температура газа, зависящая от времени, $\frac{5}{2} kT(t)$ — поступательная и вращательная энергии на одну молекулу, $hvf_1(t)$ — колебательная энергия в расчете на молекулу. Помимо этого авторы полагают, что в течение всего процесса возбуждения колебаний распределения Больцмана не нарушаются.

Уравнение сохранения энергии (2) не учитывает изменения плотности газа, происходящего в процессе возбуждения колебаний молекул, между тем это изменение может достигать заметной величины (около 30%) и оказывать влияние на скорость процессов, имеющих место за фронтом ударной волны. Поэтому при решении уравнения (1) в качестве дополнительного условия будем использовать уравнения сохранения массы, импульса и энергии, записанные в обычной форме.

Если воспользоваться этими соотношениями и выражением для P_{10} , полученным в работе [8], то для β -величины, непосредственно связанной с колебательной энергией E_k , справедливо следующее уравнение:

$$\frac{d\beta}{dt} = -23,71 \frac{\rho/\rho_1 T^{1/3} S^{7/6}}{Q \exp\left[\frac{3}{2} \left(\frac{S}{T}\right)^{1/3}\right]} \left[\beta \operatorname{sh} \frac{Q}{2T} - \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{Q}{2T}\right) \right] \quad (3)$$

с начальным условием $\beta = 0$ при $t = 0$, где $\beta = \frac{E_k}{\rho Q \tilde{R}}$; $\tilde{R} = \frac{R}{\mu}$, R — газовая постоянная, μ — молекулярный вес кислорода, ρ/ρ_1 — отношение плотности газа за фронтом ударной волны в начальной плотности, T — температура газа, $S = \frac{16\pi^4 m Q^2 k}{h^2 \alpha^2}$, α^{-1} — радиус действия межмолекулярных сил для потенциала $V = V_0 l^{-ar}$, K — константа Больцмана, h — постоянная Планка, m — приведенная масса, $Q = \frac{hv}{k}$ — характеристическая колебательная температура газа, t — величина, связанная с временем, выраженным в микросекундах таким соотношением:

$$t = r_c^2 (\text{Å}) \frac{P_0 (\text{бар})}{10^4 Z_0 Z_+} (t \mu \text{ сек}), \quad (4)$$

где r_c — расстояние между центрами масс сталкивающихся молекул при наибольшем их сближении, p_0 — давление газа перед фронтом ударной волны, Z_0 — фактор, учитывающий взаимную ориентацию сталкивающихся молекул, Z_+ — фактор, учитывающий силы притяжения между молекулами. Значения ρ/ρ_1 и T определяются следующими уравнениями:

$$\rho/\rho_1 = \frac{14,2M}{7C_0 - \sqrt{37C_0^2 + 367\beta - 48d_0}},$$

$$T = 97,67d_0 - 746,7\beta - 4,07C_0^2 + 4,07C_0 \sqrt{37C_0^2 + 367\beta - 48d_0}, \quad (5)$$

где $C_0 = \frac{1,4M^2 + 1}{1,183M}$; $d_0 = 0,35M^2 + 3$, M — число Маха.

В теории релаксации колебаний молекул [8, 1, 9] величины Z_0 и Z_+ известны наименее достоверно, так как знание их предполагает знание структуры молекул, а также более полное знание межмолекулярных сил взаимодействия. Обычно приходится задавать те или иные значения для Z_0 , поэтому очень удобно при расчете указанных ранее параметров газа пользоваться соотношением (4). В работе [1] показано, что вполне разумно при расчетах неупругих столкновений положить $Z_0 = 3$. Дальнейшее развитие теории дало новую величину Z_0 , равную $Z_0 = (\alpha L)^2 \exp\left(-\frac{3L^2\alpha}{8r_c}\right)$, где L — равновесное расстояние между атомами молекулы. Величина α зависит от выбранного потенциала взаимодействия. В случае потенциала Леннарда—Джонса [6, 11] она составляет величину порядка $5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ для кислорода, в то время как в работе [10] для кислорода получено другое значение α , равное $3,355 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$.

Расчет уравнения (3) проведен методом Рунге—Кутта для случая, когда скорость ударной волны в кислороде равнялась $V = 3,45 \cdot 10^5 \text{ см/сек}$, $\alpha = 3,355 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$. Воспользовавшись этим расчетом, можно рассмотреть два конкретных случая (для начального давления $p_0 = 0,0013 \text{ атм}$, $Z_+ = e^{\epsilon/kT}$, $\epsilon/k = 128^\circ \text{ К}$, где ϵ — глубина вандерваальсовского минимума) — $Z_0 = 3$ и $Z_0 = (\alpha L)^2 \exp\left(-\frac{3L^2\alpha}{8r_c}\right)$, где $r_c = 2,655 \text{ \AA}$. В результате численного решения уравнения (3) было получено распределение величин E_k , T , ρ/ρ_1 за фронтом ударной волны в O_2 в зависимости от времени. Значения вычисленных параметров приводятся на рисунках 1, 2, 3. На рис. 1 колебательная энергия молекулы, полученная из уравнения (3) для $Z_0 = 3$ и $Z_0 = (\alpha L)^2 \exp\left(-\frac{3L^2\alpha}{8r_c}\right)$, сравнивается с экспериментом, проведенным в тех же самых условиях. На рис. 2 и 3 одновременно представлены теоретические и экспериментальные значения поступательной температуры и отношение плотностей соответственно. Момент времени $t = 0$ соответствует такому состоянию газа, когда установилось равновесие по вращательным степеням свободы молекул, а возбуждение колебательных степеней еще не начиналось. Далее идет процесс заселения колебательных уровней молекул. При этом температура газа уменьшается, отношение плотностей возрастает, возрастает также и колебательная энергия газа. Из графиков видно, что экспериментальные и теоретические значения параметров приближаются к равновесным значениям практически с одним и тем же характерным

временем или по крайней мере временем одного порядка. Экспериментальное и расчетное время релаксации нетрудно получить для каждого момента времени пребывания частицы за фронтом ударной волны, поскольку величины $E_k(t)$ и $E(T)$ известны. На рис. 4 представлены результаты такого расчета для указанного ранее случая

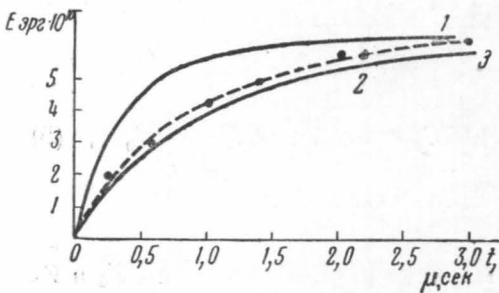


Рис. 1. Распределение колебательной энергии, приходящейся на одну молекулу в зависимости от времени пребывания частицы за фронтом ударной волны: 1 — расчетные значения E_k для $Z_0=3$; 2 — расчетные значения E_k для $Z_0=(\alpha L)^2 \exp\left(-\frac{3L^2\alpha}{8r_c}\right)$; 3 — колебательная энергия, рассчитанная из эксперимента

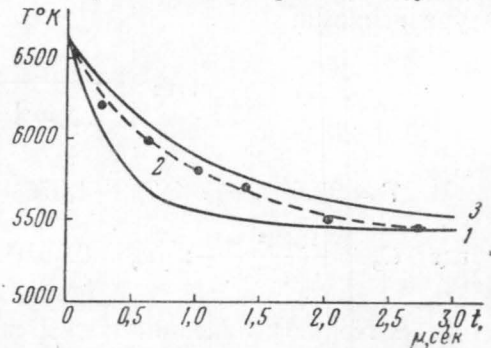


Рис. 2. Распределение поступательной температуры в зависимости от времени пребывания частицы за фронтом ударной волны: 1 — расчетные значения T для $Z_0=3$; 2 — поступательная температура газа, рассчитанная из эксперимента; 3 — расчетные значения T для $Z_0=(\alpha L)^2 \exp\left(-\frac{3L^2\alpha}{8r_c}\right)$

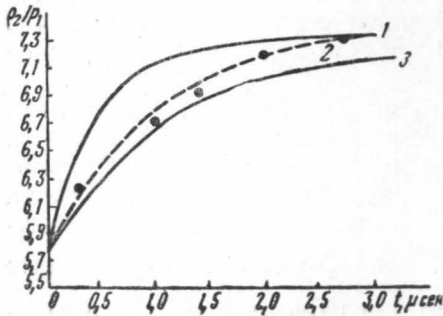


Рис. 3. Распределение отношения плотностей в зависимости от времени пребывания частицы за фронтом ударной волны: 1 — расчетные значения ρ/ρ_1 для $Z_0=3$; 2 — отношение плотности, рассчитанное из эксперимента; 3 — расчетные значения T для $Z_0=(\alpha L)^2 \exp\left(-\frac{3L^2\alpha}{8r_c}\right)$

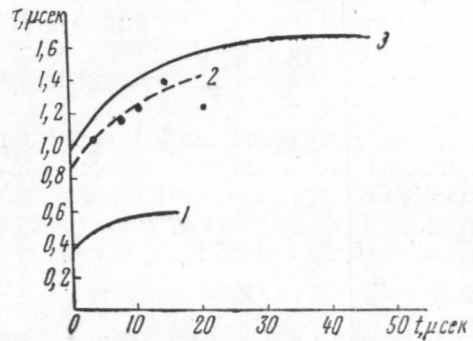


Рис. 4. Время релаксации колебаний молекул O_2 в зависимости от времени пребывания частицы за фронтом ударной волны: 1 — расчетные значения τ для $Z_0=3$, верхняя сплошная кривая; 2 — экспериментальное время релаксации; 3 — расчетные значения τ для $Z_0=(\alpha L)^2 \exp\left(-\frac{3L^2\alpha}{8r_c}\right)$

$V = 3,45 \cdot 10^{-5}$ см/сек. На этом рисунке, так же как и на всех прежних, положение фронта ударной волны соответствует точке $t = 0$. По мере удаления от начала координат время релаксации τ увеличивается. Этот факт связан с тем, что в процессе возбуждения колебаний молекул температура газа понижается, а давление остается практически постоянным. Действительно, изменение τ по зоне релаксации полностью соответствует температурной зависимости времени релаксации, приве-

денной на рис. 8 первой части работы для соответствующего интервала температур при атмосферном давлении.

Расчетные величины параметров газа существенно зависят от выбора фактора ориентации молекул Z_0 . Так, результаты расчета при $Z_0 = (\alpha L)^2 \exp\left(-\frac{3L^2\alpha}{8rc}\right)$ лучше согласуются с экспериментом, чем для $Z_0 = 3$. Возможно, что это случайное совпадение, так как нет никакой гарантии в достоверности α . Сравнительно небольшая неточность в определении α может дать существенные погрешности в значении P_{10} , так как P_{10} сильно зависит от величины радиуса действия межмолекулярных сил.

Из такого сравнения теории и эксперимента можно заключить, что, несмотря на некоторый произвол в выборе ряда параметров, теория Герцфельда удовлетворительно описывает процессы релаксации колебаний молекул O_2 , имеющие место за фронтом ударной волны.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Поскольку все основные выводы в данной работе делаются на основании изучения распределения поглощательной способности за фронтом ударной волны, то важно выяснить влияние ряда факторов на форму наблюдаемой осциллограммы. К числу наиболее важных факторов относятся возможные частотные искажения, вносимые регистрирующей электронной аппаратурой. Для учета влияния таких искажений на величину времени релаксации колебаний молекул была снята частотная характеристика всего канала регистрации (катодный повторитель, подводящий коаксиальный кабель, усилитель осциллографа ОК17М) и установлено, что полоса пропускания частот составляет около 14 мГц. Известно [11], что в случае прямоугольного импульса напряжения, подаваемого на RC-усилитель, реакция последнего характеризуется так называемой длительностью нарастания фронта импульса $t_{нар}$; величина $t_{нар}$ определяется соотношением

$$t_{нар} = \frac{2,2}{2\pi f} = \frac{0,35}{f}, \quad (6)$$

где f — полоса пропускания частот используемой схемы. Следовательно, в нашем случае $t_{нар} = 0,025$ мсек. Полагая, что форма изучаемого сигнала приближается к экспоненциальной, можно определить систематическую ошибку, вносимую регистрирующей аппаратурой. В наших опытах наименьшее значение составляло $\sim 0,1$ мсек; пользуясь результатами работы [11], нетрудно показать, что эта ошибка не превосходит 6%. Естественно, что при больших значениях τ она будет еще меньше.

Учтем также интегрирующее действие щели, расположенной на рабочей секции. Конечная ширина щели приводит к тому, что в каждый момент времени световой сигнал, проходящий через смотровые окна, усредняется по всей ширине щели. Если ширина щели l , а скорость ударной волны V , то приемник регистрирует сигнал

$$J = \frac{V}{l} \int_{t - \frac{l}{2V}}^{t + \frac{l}{2V}} I dt, \quad (7)$$

где I — неискаженный сигнал. Полагая, что I можно записать в виде $I = I_0 e^{-t/\tau}$, получим

$$J = \frac{2\tau I_0 V}{l} e^{-t/\tau} \operatorname{sh} \frac{l}{2V\tau}, \quad (8)$$

где τ — характерное время исследуемого процесса.

Разлагая (9) в ряд, имеем

$$J = I_0 e^{-t/\tau} \left(1 + \frac{l^2}{24V^2\tau^2} + \dots \right). \quad (9)$$

Отсюда видно, что если $l/24 \frac{l^2}{V^2\tau^2} \ll 1$, то искажающее влияние щели на регистрируе-

мый сигнал будет несущественно. Проведем некоторые оценки для условий нашего опыта. Действующая ширина щели в большинстве опытов составляла 0,1 мм. В неблагоприятных условиях (когда возможны наибольшие искажения $\tau=0,1$ мсек, $V=4,3$ км/сек) получаем

$$1/24 \left(\frac{l}{V\tau} \right)^2 \approx 2 \cdot 10^{-3} \ll 1. \quad (10)$$

Итак, искажающее влияние щели можно считать практически незаметным в условиях нашего эксперимента.

Помимо указанных уже факторов точность измерения времени релаксации колебаний молекул кислорода и других параметров за фронтом ударной волны ограничивалась шумами фотоумножителя, конечной толщиной осциллографического луча, ошибками в измерении скорости ударной волны, а также начального давления.

Так, например, расчет показывает, что суммарная случайная ошибка в измерении τ для $V=2,5$ км/сек и $p_0=0,002$ атм составляет 30%. С дальнейшим увеличением скорости и уменьшением начального давления ошибка возрастает и достигает 50% для самой высокой температурной точки.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Schwartz R. N., Herzfeld K. F. J. chem. Phys., **22**, 767, 1954.
2. Montroll B. W., Shuler K. E. J. chem. Phys., **26**, 454, 1957.
3. Bazley N. W., Montroll E. W., Rubin R. J., Shuler K. E. J. chem. Phys., **29**, 1185, 1958.
4. Rubin R. J., Schuler K. E. J. chem. Phys., **25**, 59, 1956.
5. Herman R., Shuler K. E. J. chem. Phys., **29**, 366, 1958.
6. Осипов А. И. ДАН СССР, **130**, 523, 1960.
7. Herman R., Rubin R. J. The Phys. of Fluids., **2**, 549, 1959.
8. Herzfeld V. F., Litovitz T. Absorption and Dispersion of ultrasonic waves., Academie Peress., N. Y. 1959.
9. Herzfeld K. F. Z. Phys., **156**, 265, 1959.
10. Vandersleice J. T., Mason E. A., Maisch. J. chem. Phys., **32**, 515, 1960.
11. Миллман Теруб. Импульсные и цифровые устройства. Госэнергониздат, 1960.

Поступила в редакцию
8. 7 1962 г.

Кафедра
молекулярной физики