

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ЙОДЕ

В. Д. Косынкин, Н. А. Генералов
(Москва)

В настоящее время проводятся интенсивные исследования физико-химических процессов в газах, нагретых ударными волнами до температур, значительно превышающих характеристические Θ_0 . Особенно широко такие исследования ведутся в кислороде и его смесях с инертными газами [1—6]. Тем не менее диссоциацию кислорода удалось исследовать лишь до 18000°K [6], что только в 8 раз превышает его характеристическую температуру ($\Theta_0=2240^\circ\text{K}$), а колебательная релаксация O_2 изучена до 10000°K [5]. Изучение процессов диссоциации и возбуждения колебаний при температурах $\sim 10\Theta_0 - 15\Theta_0$ удобно проводить в тяжелом газе с небольшим значением Θ_0 . Примером такого газа могут служить пары йода ($\Theta_0=306^\circ\text{K}$), которые нетрудно нагреть в обычных ударных трубах до температур, в 10 и более раз превышающих характеристическую. Наличие интенсивного спектра поглощения в видимой области (переход $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Pi_{O+U}$) значительно упрощает проведение исследований физико-химических процессов в йоде. Кроме того, при исследованиях в йоде появляется возможность сравнить спектральные характеристики, полученные при стационарном нагреве (в печи) [7] и в ударной трубе, что помогает анализировать экспериментальные данные при температурах вплоть до 1300°K .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Изучение колебательной релаксации в йоде проводилось на ударной трубе, изготовленной из высококачественной нержавеющей стали. Подробное описание этой установки дано в работе [8]. Обогрев ударной трубы осуществлялся, как и прежде, с помощью обмоток из никромового провода, по которому пропускался ток. Так как теплопроводность нержавеющей стали мала, для более равномерного нагрева ударной трубы ее внешняя поверхность покрывалась слоем медной фольги, а питание обмоток осуществлялось с помощью десяти трансформаторов, которые давали возможность изменять температуру различных участков трубы. В ходе экспериментов температура стенок ударной трубы варьировалась от 80 до 200°C .

В данной серии экспериментов использовались алюминиевые диафрагмы, толщина которых изменялась от $0,08$ до $0,2$ мм. Форвакуумный насос обеспечивал в камере низкого давления разрежение

$1,5-2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Скорость натекания вследствие недостаточной герметизации не превышала $0,3 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. в минуту. Время проведения эксперимента составляло 3—5 мин.

Начальное давление паров йода определялось по поглощению света в видимой области спектра ($\lambda \sim 5020 \text{ \AA}$). В качестве источника света использовалась шаровая ксеноновая лампа ДКСШ-1000. Приблизительно параллельный пучок света (рис. 1) пересекал ударную трубу

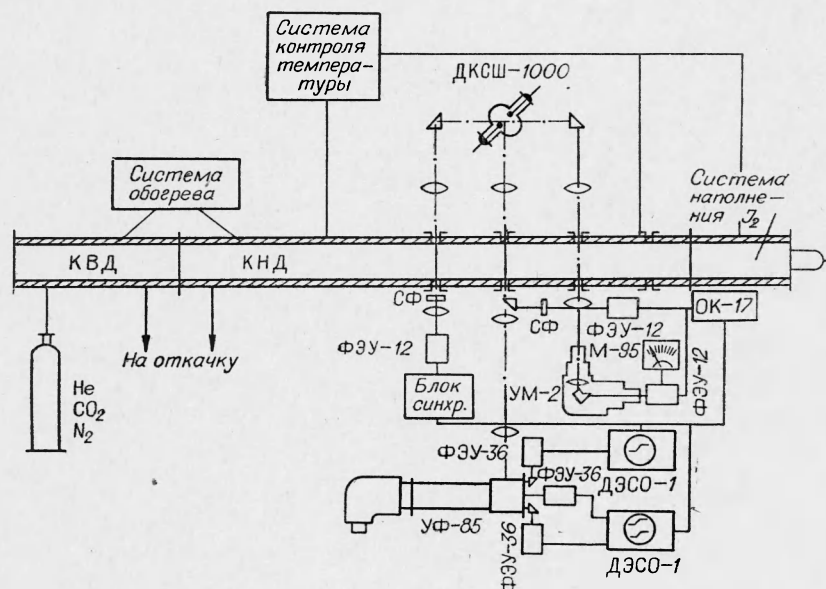


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

перпендикулярно ее оси и фокусировался на щель монохроматора УМ-2, который выделял требуемый участок спектра. Приемником служил фотоумножитель, выходной сигнал которого подавался на зеркальный микроамперметр. Поскольку в условиях эксперимента поглощательная способность молекул йода и их концентрация связаны законом Бэра, начальное давление определяется выражением:

$$P_1 = - \frac{\ln(1-A) N k T_1}{\epsilon_T(\nu) d \cdot 10^3}, \quad (1)$$

где A — поглощательная способность; N — число Авогадро; k — постоянная Больцмана; T_1 — начальная температура газа; $\epsilon_T(\nu)$ — коэффициент поглощения, $l \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; d — длина оптического пути, см.

Запуск электронной аппаратуры осуществлялся блоком синхронизации, на который в момент прохождения ударной волны мимо первой пары смотровых окон подавался сигнал с ФЭУ-36.

Для измерения скорости ударной волны использовались два ФЭУ-12, расположенных перед смотровыми окнами, расстояние между которыми составляло 150 мм. В момент прохождения ударной волны мимо окон интенсивность светового пучка, падающего на фотокатод ФЭУ-12, резко уменьшалась, что вызывало появление импульса положительной полярности. Импульсы напряжения от обоих ФЭУ-12 регистрировались на одном и том же канале осциллографа. Интервал вре-

мени между этими сигналами определялся с помощью генератора синусоидальных напряжений.

В условиях эксперимента интенсивность света лампы ДКСШ-1000 при работе в нормальном режиме (постоянный ток через лампу 30 а) оказалась недостаточной. Поэтому использовалась дополнительная подпитка лампы: в момент прохождения ударной волны мимо смотровых окон с искусственной длиной линии на лампу (см. рис. 1) подавался прямоугольный импульс тока большой амплитуды (500 а). (Подробное описание схемы приведено в работе [9].) С помощью линзы L_1 изображение источника S формировалось в центре ударной трубы; линзы L_1 и L_2 использовались для фокусировки центра ударной трубы на входную щель спектрографа ИСП-51 с приставкой большой дисперсии УФ-85. На смотровых окнах ударной трубы помещались диафрагмирующие щели, ширина которых не превышала 0,1 мм. Кассета спектрографа была переоборудована с таким расчетом, чтобы использовать фотоэлектрическую регистрацию вместо фотографической. С этой целью были изготовлены три щели, которые можно было перемещать в плоскости спектра и в случае необходимости изменять их ширину. С помощью этих щелей выделялись три участка спектра. Регистрация поглощательной способности I_2 осуществлялась фотоумножителями ФЭУ-36, расположенными непосредственно за выходными щелями спектрографа. С нагрузки ФЭУ-36 импульсы напряжения подавались на два двухлучевых осциллографа ДЭСО-1, полоса пропускания которых составляет 60 Мгц, а линейность амплитудной характеристики — 30 мм по экрану.

Перед проведением экспериментов были проверены временные характеристики регистрирующей аппаратуры. Для этого с СФР на фотоумножитель ФЭУ-36 подавались импульсы света, длительность которых не превышала 0,2 мксек. Было установлено, что крутизна фронтов не изменялась за счет возможных паразитных интегрирующих цепей.

ОПИСАНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ И МЕТОД ИХ ОБРАБОТКИ

На описанной выше установке была проведена большая серия экспериментов по изучению процесса возбуждения колебаний за фронтом ударной волны в йоде. Типичные осциллограммы представлены на рис. 2. Все три осциллограммы получены в одном и том же эксперименте. По внешнему виду они идентичны, однако абсолютная величина поглощательной способности различна. В момент времени t к смотровым окнам подходит ударная волна, которая вызывает сжатие газа и его нагрев. В описываемых условиях это приводит, как видно из рис. 2, к увеличению поглощательной способности газа. В результате на осциллограмме наблюдается резкое изменение амплитуды сигнала подсветки. Возбуждение колебаний молекул йода приводит к понижению температуры и дальнейшему увеличению плотности, что вызывает плавное увеличение поглощательной способности. После установления равновесия по колебательным степеням свободы поглощательная способность, как показано в работе [8], хорошо совпадает со значениями, полученными по формуле Бэра в предположении, что коэффициент поглощения имеет вид [7]:

$$\varepsilon_T(\nu) = \varepsilon_0^m \left[\operatorname{th} \left(\frac{\theta_0}{T} \right) \right]^{1/2} \exp \left\{ - \left[\operatorname{th} \left(\frac{\theta_0}{2T} \right) \right] \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta \nu_0^*} \right)^2 \right\}. \quad (2)$$

Для скорости изменения поглотительной способности нетрудно получить выражение:

$$\frac{dA}{dt} = cde^{-\varepsilon_T cd} \left\{ \frac{d\varepsilon_T}{dT} - \frac{\varepsilon_T}{T} \right\} \frac{dT}{dt}, \quad (3)$$

где T — поступательная температура. Поскольку в условиях эксперимента $\left\{ \frac{d\varepsilon_T}{dT} - \frac{\varepsilon_T}{T} \right\} < 0$, следовательно, $\frac{dA}{dt} > 0$. Это означает, что в процессе релаксации колебательной энергии поглотительная способность должна постоянно возрастать. Полученный факт подтверждается видом осциллограмм.

Для определения времен релаксации колебательной энергии из осциллограмм был использован следующий метод. В каждом эксперименте из осциллограмм, соответствующих $\lambda_1 = 5206$ и $\lambda_2 = 5875 \text{ \AA}$, находилось распределение поглотительной способности для этих длин волн. Затем, используя соотношение

$$\frac{\ln(1 - A_1)}{\ln(1 - A_2)} = \frac{\varepsilon_T(\nu_1)}{\varepsilon_T(\nu_2)} = \exp \left\{ - \left[\text{th} \left(\frac{\theta_0}{2T} \right) \right] \times \frac{(\nu_1 - \nu_2)(\nu_1 + \nu_2 - 2\nu_0)}{\Delta \nu_0^2} \right\}, \quad (4)$$

где A_1 , $\varepsilon_T(\nu_1)$ и A_2 , $\varepsilon_T(\nu_2)$ — поглотительная способность и коэффициент поглощения для длин волн λ_1 и λ_2 , определялось распределение колебательной температуры за фронтом ударной волны. С помощью найденных значений колебательной температуры определялась зависимость колебательной энергии от времени в лабораторной системе координат. Далее, используя распределение поглотительной способности и распределение колебательной температуры во времени, находился профиль плотности. Из данных по плотности рассчитывалось распределение поступательной температуры за фронтом ударной волны. Следующий шаг заключался

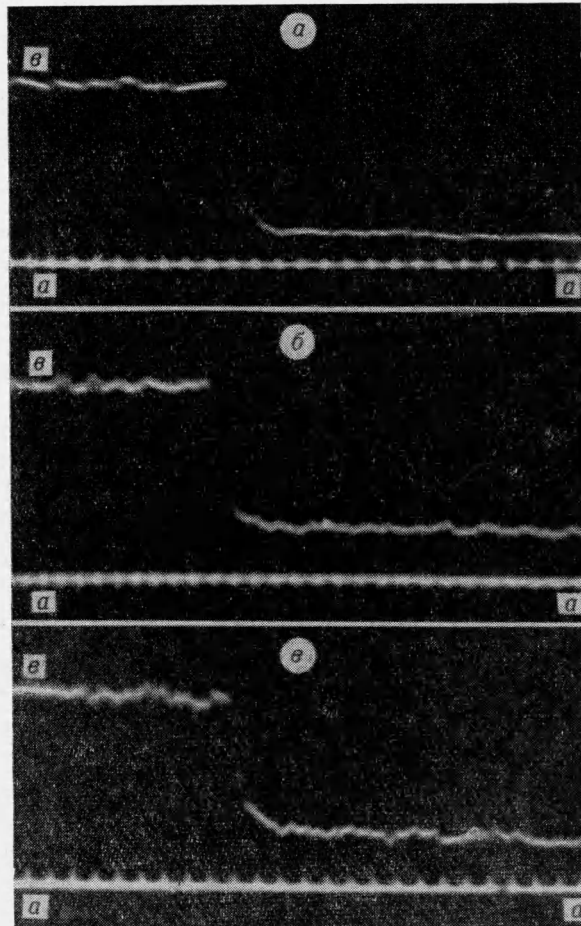


Рис. 2. Осциллограммы распределения поглотительной способности йода за фронтом ударной волны: $v = 893 \text{ м/сек}$, метки времени $\Delta t = 1 \text{ мксек}$. aa — нулевая линия сигнала подсветки, ab — амплитуда сигнала подсветки. a — $\lambda = 5206 \text{ \AA}$; b — $\lambda = 5462 \text{ \AA}$; v — $\lambda = 5875 \text{ \AA}$.

в нахождении релаксации колебательной энергии в лабораторной системе координат. Для этой цели использовалась формула:

$$\tau_{\text{лаб}} = \frac{E_k(T) - E_k(T_k)}{dE_k/dt_{\text{лаб}}} \quad (5)$$

Значение $dE_k/dt_{\text{лаб}}$ определялось как тангенс угла наклона между касательной, проведенной в заданной точке профиля колебательной энергии, и осью времени.

Для того же самого момента времени рассчитывались величины $E_k(T)$ и $E_k(T_k)$. Время колебательной релаксации, полученное в лабораторной системе координат, затем пересчитывалось для системы координат, в которой частицы, находящиеся за фронтом ударной волны, покоятся, и приводилось к атмосферному давлению.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ ЙОДА

Изучение процесса колебательной релаксации в йоде проведено в области температур от 1000 до 3800° К. Скорость ударной волны в этих экспериментах изменялась от 444 до 960 м/сек; начальное давление паров йода от 1,7 до 4 мм рт. ст.

Полученные описанным выше способом времена колебательной релаксации представлены на рис. 3 в зависимости от температуры. При

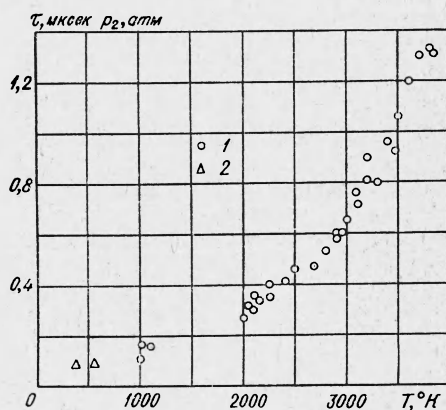


Рис. 3. Зависимость времени колебательной релаксации τ от температуры при давлении 1 атм.

1 — результат настоящей работы; 2 — взят из работы [10].

низких температурах результаты наших измерений находятся в хорошем соответствии с данными ультразвуковых исследований [10]. Из графика видно, что с повышением температуры время релаксации колебательной энергии увеличивается. Если воспользоваться выражением для τ , полученным в работе [11],

$$\tau = \frac{h \omega \exp(-h \omega / k T)}{Z \Delta E [1 - \exp(-h \omega / k T)]} \quad (6)$$

где ΔE — величина энергии, получаемой молекулой при одном столкновении, то нетрудно видеть, что время колебательной релаксации $\tau \sim \frac{T^{3/2}}{\Delta E}$

С помощью формулы (6) из экспериментальных значений τ можно рас-

считать величину ΔE . На рис. 4 представлена зависимость колебательной энергии ΔE , получаемой молекулой за одно столкновение, от температуры. С повышением температуры величина энергии ΔE сначала увеличивается, а затем на некотором участке остается постоянной; далее, когда температура газа T становится более чем на порядок выше характеристической, наблюдается падение величины ΔE . Этот факт говорит о том, что в условиях высоких температур вероятность возбуждения колебаний молекул I_2 не растет, а, наоборот, начинает падать. В работе [5] была изучена колебательная релаксация кислорода вплоть до 10500° К, полученные результаты находятся в согласии с данными

