

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ КИСЛОРОДА

А. А. Кюньков и А. В. Воронцов

Измерены коэффициенты поглощения кислорода в диапазоне температур 5000—6500° К, давлений 80—120 атм., длин волн 2—6 мкм. Показано, что поглощение, обусловленное свободно-свободными переходами электронов в полях атома и молекулы кислорода, может быть описано с помощью соотношения, полученного Фирсовым и Чибисовым, если принять для сечений упругого рассеяния $\sigma'_0 = 2.3 \cdot 10^{-15}$ см², $\sigma''_0 = 9.2 \cdot 10^{-15}$ см².

Данные об инфракрасном излучении, обусловленном торможением электронов в поле атома кислорода, противоречивы. Авторы [1] на основе анализа своих экспериментальных данных об инфракрасном излучении воздуха, а также используя результаты [2] по измерению электропроводности воздуха и [3] по измерению сечения фотопоглощения, предлагают излучение, обусловленное торможением электронов в полях нейтральных атомов кислорода, описывать формулой Крамерса с $Z^2_{эфф.} = 4 \cdot 10^{-2}$. Тейлор [4] пришел к выводу, что следует для атома кислорода принять на порядок меньше значение эффективного заряда, $Z^2_{эфф.} = 2 \cdot 10^{-3}$. Из более поздних измерений того же автора [5] следует $Z^2_{эфф.} = 4.2 \cdot 10^{-2} \lambda^{-0.7}$ (λ — длина волны в мкм), этому соответствует среднее значение $Z^2_{эфф.} = 1.7 \cdot 10^{-2}$, т. е. на порядок большая величина. Отметим, что в работе [4] для того, чтобы освободить воздух от примеси CO₂ и H₂O, проводилось предварительное охлаждение воздуха. Это могло привести к тому, что начальная температура воздуха в камере низкого давления была ниже комнатной примерно на 10° С, а это в свою очередь — к тому, что температура исследуемого газа была на 200—300° ниже расчетной. Интенсивность излучения воздуха в этом случае будет примерно в два раза ниже, а поскольку вклад, обусловленный торможением электронов в полях атомов кислорода, относительно невелик и $Z^2_{эфф.}$ рассчитывается после вычета вклада остальных процессов, то это обстоятельство приведет к серьезной ошибке при определении $Z^2_{эфф.}$ для атома O. Отсюда следует, что значение $Z^2_{эфф.}$, определенное в [4], является сомнительным. Следует учесть также, что в [5] исследовалось излучение смеси кислорода с неоном ($x_{Ne} : 0.9 \div 0.8$) и возможная ошибка при определении $Z^2_{эфф.}$ для неона внесет дополнительную ошибку при определении $Z^2_{эфф.}$ для кислорода. Поэтому представляется целесообразным проведение экспериментов по изучению инфракрасного излучения собственно кислорода. Это тем более необходимо, если учесть, что экспериментальные данные об инфракрасном излучении, обусловленном торможением электрона в поле атома кислорода, в литературе отсутствуют. Трудности теоретического вычисления инфракрасного излучения кислорода связаны прежде всего со сложностью вычисления волновой функции электрона малой энергии, испытывающего неупругое рассеяние на нейтральной частице. Кроме того, медленно движущийся электрон возмущает электронную оболочку нейтральной ча-

стицы; строгий учет этого явления весьма сложен, а решение задачи с помощью ряда предположений, справедливость которых а priori не является несомненной, представляется ненадежным. Так, например, результаты расчетных работ [6, 7] согласуются с данными [4], однако внимательное сравнение показывает, что расчет, согласно [6], дает значения, лежащие систематически ниже экспериментальных [4]. Выше отмечалось, что результаты работы [4] представляются ненадежными, следовательно, согласие расчетов [6, 7] с [4] заставляет сомневаться в их справедливости. Все изложенное выше и заставило предпринять настоящую работу.

Методика эксперимента

Кислород нагревался с помощью ударной трубы, в камере высокого давления которой использовалась смесь КВГС (кислород — 9%, водород — 18%, гелий — 73%). Камера низкого давления состоит из стального цилиндра (внутренний диаметр — 3 см, внешний — 6 см), переходной секции, «квадратной» секции и секции со смотровыми окнами. Переходная секция изготовлена из нержавеющей стали, внутренняя ее поверхность представляет собой плавный переход от круглого сечения (диаметр 3 см) к квадратному (3×3 см²). «Квадратная» секция и секция со смотровыми окнами изготовлены также из нержавеющей стали (внутреннее сечение — 3×3 см²). Смотровая секция оборудована двумя парами окон из сапфира. Общая длина камеры низкого давления составляет около 300 см. Для того чтобы уменьшить влияние примесей, внутренний канал установки перед каждым опытом тщательно протирается фланелью, смоченной в спирте. Смотровые стекла после опыта обрабатывались кислотой. Камера перед опытом откачивалась до давления $5 \cdot 10^{-2}$ тор, несколько раз промывалась кислородом и затем наполнялась им до давления 25 тор. Давление в камере низкого давления контролировалось образцовым U-образным масляным и термометрическим вакуумметрами.

Температура и давление кислорода, нагретого ударной волной, определялись по скорости волны с помощью законов сохранения. Для измерения скорости ударной волны «квадратная» секция ударной трубы снабжена системой ионизационных датчиков. Первый датчик установлен в полутора метра от торца ударной трубы, далее следует несколько датчиков на расстояниях 10—30 см друг от друга, последний датчик установлен на расстоянии 3 мм от торца ударной трубы. В настоящих экспериментах скорость измерялась с помощью двух последних ионизационных датчиков, расстояние между которыми составляло 134,5 мм. Точность определения скорости не хуже, чем $\pm 3\%$.

Исследовалось инфракрасное излучение кислорода, нагретого отраженной ударной волной, на расстоянии 3 мм от торца ударной трубы. Схема расположения приборов дана на рис. 1. Здесь 1 — источник излучения (черное тело), с помощью которого система градуировалась в абсолютных единицах; 2 — смотровая секция с окнами из сапфира; 3 — стробоскоп; 4, 5, 6 — система зеркал, имеющих внешнее алюминиевое покрытие, которая проецирует изображение центральной части смотрового окна на входную щель монохроматора 7 типа ИКМ-1 с призмой из хлористого натрия. Зеркало 5 — сферическое, вогнутое; зеркала 4, 6 — плоские. За выходной щелью установлено вогнутое сферическое зеркало, которое фокусирует инфракрасное излучение на вход приемника излучения 9 с чувствительным элементом из германия, легированного золотом; 10 — источник питания фотосопротивления (батарея с напряжением около 60 в). Световой сигнал, преобразованный фотосопротивлением в электрический, усиливается широкополосным усилителем 11 и поступает на вход осциллографов 12, 13 типа ИО-4, чувствительности приемных трактов которых отличаются в 3—5 раз. Применение двух осциллографов позволило расширить диапазон, в котором работала приемная система. Необходимость этого вызвана тем, что скорость ударной волны

могла изменяться от опыта к опыту на ± 0.3 км/сек., а изменение температуры газа на 500°K приводит к изменению интенсивности инфракрасного излучения почти на порядок, т. е. часть сигналов либо выходила за пределы линейности осциллографа, либо была очень мала по амплитуде. Применение двух осциллографов с различными чувствительностями входных трактов позволяет устранить этот недостаток.

Система градуировалась с помощью эталонного источника излучения — черного тела с температурой 1300°K , которое представляло собой полость, ограниченную кварцевой трубкой и диафрагмами из огнеупорного материала. Кварцевая трубка была армирована нихромовой проволокой, которая служила нагревателем. По внешней ее поверхности нанесен слой огнеупорного материала. Вся эта система была заключена в металлическую полость с внешним водяным охлаждением. Температура внутренней полости черного тела измерялась с помощью платина-платинородиевой термодпары с точностью $\pm 5^\circ$. Эталонный источник излучения устанавливается непосредственно за каналом ударной трубы, в котором происходило нагревание исследуемого газа. Система диафрагм подбиралась таким образом, чтобы телесные углы $d\Omega$, под которыми излучение поступает в регистрирующую систему от исследуемого газа и эталонного источника, были равны.

Приемник излучения представляет собой фотосопротивление, работающее при температуре жидкого азота. Сигнал, идущий от фотосопротивления, поступал на вход усилителя с коэффициентом усиления около 60. Постоянная времени всего регистрирующего устройства составляла около 1 мксек., с учетом апертуры оптической системы около 3 мксек.

Все эксперименты в настоящей работе проводились при начальном давлении в камере низкого давления равном 25 тор, которому соответствует диапазон температур $5000 \div 6500^\circ\text{K}$ и давлений 55—120 атм. Этот диапазон параметров был выбран исходя из того, что в этих условиях излучение, обусловленное торможением электронов в полях нейтральных частиц, играет решающую роль. Измерения инфракрасного излучения проводились в следующих участках спектра: 2.2; 3.2; 3.8; 6.0 мкм. Полуширина исследуемого участка спектра в спектральном диапазоне 2—6 мкм составляла $0.18 \div 0.20$ мкм. Анализ показал, что в этих участках спектра влияние линий атомов и полос молекул пренебрежимо мало. Из [5] следует, что излучение линий и полос имеет место в интервалах 2.6—2.9 мкм и 3.9—4.2 мкм, поэтому эти интервалы были исключены из рассмотрения. В кислороде возможно присутствие небольшого количества двуокиси углерода и паров воды (доли процента), однако влиянием излучения этих молекул в указанных интервалах можно пренебречь, поскольку эти молекулы в исследованном диапазоне температур практически полностью диссоциированы. Излучение радикала ОН невелико, поскольку его сечение поглощения на порядок меньше сечений CO_2 и H_2O . Существенным может быть вклад окиси углерода в области 4.4—5.6 мкм. Для выяснения роли полос молекул СО были проведены контрольные измерения интенсивности излучения в области 5 мкм, которые позволили оценить концентрацию молекул СО.

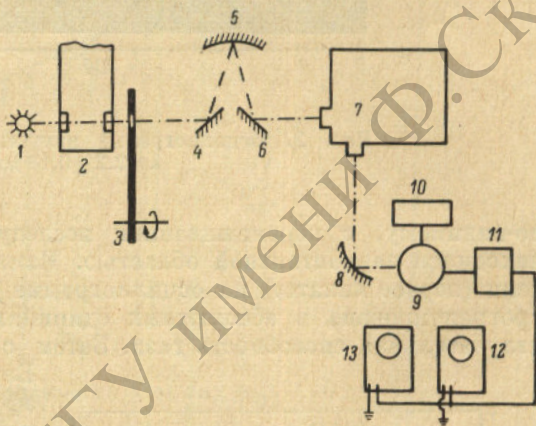


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 — черное тело, 2 — смотровая секция, 3 — стробоскоп; 4, 5, 6, 8 — зеркала, 7 — монохроматор, 9 — приемник инфракрасного излучения, 10 — источник питания приемника, 11 — усилитель, 12, 13 — осциллографы.

Осциллограмма инфракрасного излучения кислорода, нагретого отраженной ударной волной, для $\lambda = 2.2 \pm 0.18$ мкм дана на рис. 2. Из осциллограммы видно, что излучение нарастает в течение ~ 3 мсек., затем остается постоянным ($20 \div 100$ мсек. для различных опытов). После этого наступает нерегулярный подъем (или спад) интенсивности, связанный,

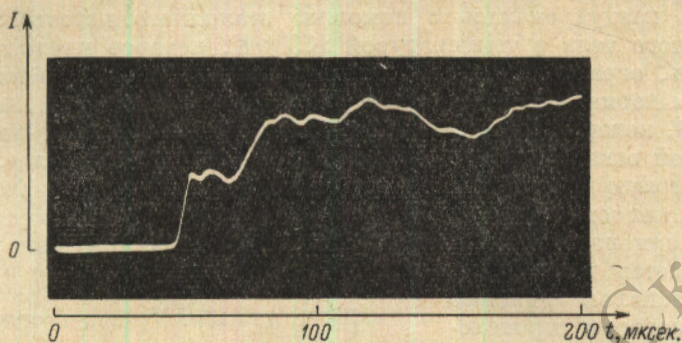


Рис. 2. Осциллограмма излучения кислорода для $\lambda = 2.2 \pm 0.18$ мкм.

по-видимому, с перемешиванием исследуемого газа с газом, который находился за контактной областью. Измерялась амплитуда первой ступени (первое «плато») на осциллограмме излучения. Поскольку система проградуирована в абсолютных единицах, то тем самым определялась излучательная способность газа. Затем с помощью законов Кирхгофа и Бера вычислялись значения коэффициентов поглощения для данной длины волны.

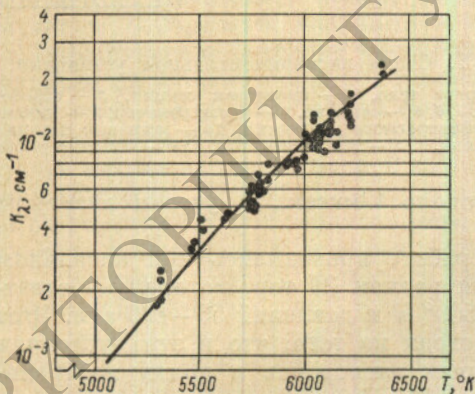


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения кислорода от температуры для $\lambda = 2.2$ мкм.

Точки — экспериментальные данные, кривая — расчет, согласно (1), (2). $\sigma_{O_2} = 2.3 \cdot 10^{-16}$ см², $\sigma_{O_2} = 9.2 \cdot 10^{-16}$ см².

Точность измерения коэффициентов поглощения складывается из точности измерения интенсивности излучения, точности, с которой известна температура эталонного источника и температура исследуемого газа, а также идентичности установки эталонного источника и исследуемого источника излучения. В настоящих экспериментах она составляла $\pm 25\%$.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Полученные изложенным способом значения коэффициентов поглощения кислорода для $\lambda = 2.2$ мкм даны на рис. 3 точками. По оси абсцисс отложена температура, однако поскольку эксперименты проводились при постоянном давлении в камере низкого давления, то одновременно с ростом температуры увеличивается и давление. Температуре 5000° К соответствует давление 56 атм., температуре 6500° К — давление 120 атм. Аналогичные данные были получены для длин волн: 3.2, 3.8, 6.0 мкм. Сравнение этих данных с результатами работ [1, 4, 5] затруднительно, так как в них отсутствуют сведения об инфракрасном излучении, обусловленном торможением электронов в поле молекулы кислорода. Ниже принята попытка интерпретировать полученные экспериментальные зна-

чения коэффициентов поглощения с помощью результатов работы [8]. Для этого экспериментальные данные были обработаны способом, к изложению которого переходим. Поскольку в настоящем случае всеми процессами, за исключением свободно-свободных переходов атомов в полях нейтральных частиц, можно пренебречь, то для коэффициента поглощения можно записать

$$k_{\lambda} = n^2 x_e (x_O \sigma_O + x_{O_2} \sigma_{O_2}) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda kT}\right) \right], \quad (1)$$

где k_{λ} — экспериментальное значение коэффициента поглощения; σ_O , σ_{O_2} — сечения поглощения при свободно-свободных переходах электронов

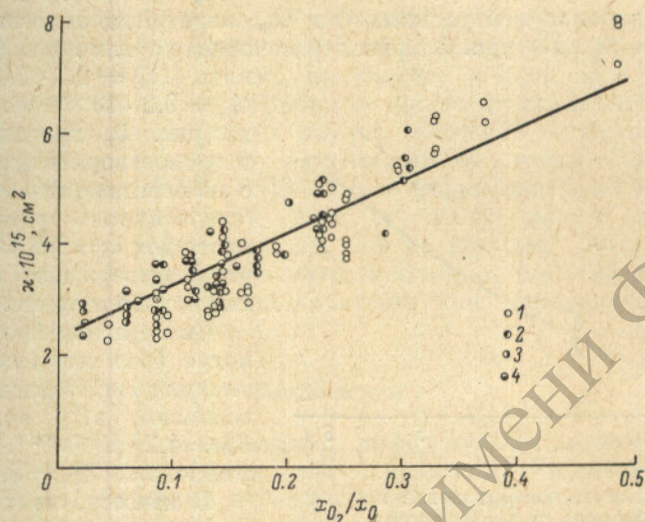


Рис. 4. Зависимость x от (x_{O_2}/x_O) .

1 — $\lambda = 2.2$; 2 — $\lambda = 3.2$; 3 — $\lambda = 3.3$; 4 — $\lambda = 6.0$ мкм. $\sigma'_O = 2.3 \times 10^{-15}$ см², $\sigma'_{O_2} = 9.2 \cdot 10^{-15}$ см².

в поле O и O₂ соответственно; x_e , x_O , x_{O_2} — концентрация электронов O и O₂ соответственно; n — полное число частиц. Остальные обозначения общепринятые.

Используя результаты работы [8] для сечений поглощения, можно записать

$$\sigma_i = 4.6 \cdot 10^{-31} \lambda^3 T^{3/2} \left(4 + \frac{4.3 \cdot 10^4}{\lambda T} \right) \sigma'_i, \text{ см}^5, \quad (2)$$

где λ — длина волны (в мкм), T — температура (в° K), σ'_i — сечение упругого рассеяния электрона на частицах i -го сорта.

С помощью (1) и (2) можно получить

$$x = \frac{k_{\lambda}}{\left\{ n^2 x_e x_O \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda kT}\right) \right] 4.6 \cdot 10^{-31} \lambda^3 T^{3/2} \left(4 + \frac{4.31 \cdot 10^4}{\lambda T} \right) \right\}} = \sigma'_O + \sigma'_{O_2} \left(\frac{x_{O_2}}{x_O} \right). \quad (3)$$

Таким образом, если справедливо соотношение (2) и σ'_O , σ'_{O_2} не сильно зависят от температуры, то величина x , полученная путем деления экспериментальных значений k_{λ} на величину, стоящую в фигурных скобках, которая может быть рассчитана, исходя из известных параметров кислорода, нагретого отраженной волной, должна линейно зависеть от отношения концентраций $[x_{O_2}/x_O]$. Причем в этом случае отрезок оси ординат между началом координат и пересечением этой прямой с осью ординат дает значение σ'_O , а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс даст значение σ'_{O_2} . Обработанные этим способом экспериментальные данные для длин волн 2.2, 3.2, 3.8, 6.0 мкм представлены на рис. 4. Как видно

из рассмотрения этого рисунка, экспериментальные данные могут быть описаны прямой, причем $\sigma'_0 = 2.3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ и $\sigma'_{O_2} = 9.2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. Отметим, что для $|x_{O_2}/x_O| > 0.3$ экспериментальные точки лежат выше прямой, однако это связано, по-видимому, с тем, что этой области $|x_{O_2}/x_O|$ соответствуют значения $T < 5500^\circ \text{ К}$ и соответственно минимальные величины сигналов, а следовательно, и максимальные ошибки измерения. Поэтому прямая проводилась в основном с учетом экспериментальных точек, для которых $|x_{O_2}/x_O| < 0.3$; но тем не менее таким образом, чтобы точки, соответствующие $|x_{O_2}/x_O| > 0.3$, не выходили за пределы ошибки измерения. Из этого сопоставления (рис. 4) следует, что инфракрасное излучение кислорода, обусловленное свободно-свободными переходами электронов в полях нейтральных O и O₂, может быть описано с помощью соотношения (2). На рис. 3 кривая рассчитана с помощью (2), где

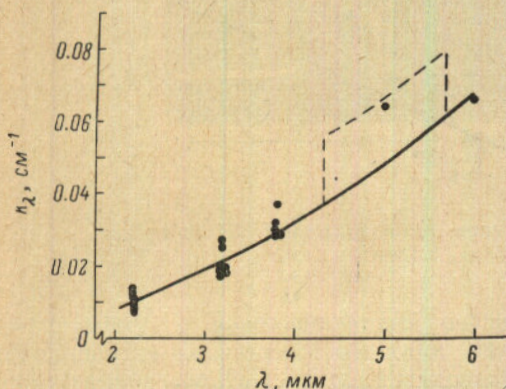


Рис. 5. Зависимость коэффициента поглощения кислорода от длины волны.

$T = 6000 \pm 50^\circ \text{ К}$; $p = 100 \pm 3 \text{ атм}$. Точки — экспериментальные данные, кривая — расчет, согласно (1), (2). $\sigma'_0 = 2.3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, $\sigma'_{O_2} = 9.2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. Штриховые линии — вклад CO ($x_{CO} = 0.7\%$), согласно [9].

В этой области было зарегистрировано избыточное излучение; экспериментально измеренные значения коэффициентов поглощения лежат выше рассчитанных по формулам (1), (2) в области температур около 6000° К примерно в полтора раза и в области 5000° К примерно в два раза. Это избыточное излучение можно удовлетворительно интерпретировать, если предположить, что оно обусловлено молекулой CO. С помощью значений коэффициентов поглощения CO, рассчитанных в [9], была определена концентрация CO, которая оказалась равной примерно 0.07%. Исходя из этой концентрации и коэффициентов поглощения, данных в [9], была проведена оценка вклада CO и CO₂ в других областях спектра. Этот вклад оказался малым. На рис. 5 приведены экспериментальные и расчетные значения коэффициентов поглощения для кислорода при $T = 6000 \pm 50^\circ \text{ К}$ и $p = 100 \pm 3 \text{ атм}$. в зависимости от длины волны. Здесь $\pm \Delta T$ и $\pm \Delta p$ указывают на ошибку измерения температуры и давления, а не интервалы значений температуры и давления, которым соответствуют приведенные на этом рисунке экспериментальные значения коэффициентов поглощения. Воспроизвести абсолютно точно значения температуры и давления в различных опытах затруднительно, поэтому на рис. 5 приведены все те экспериментальные значения k_λ , которые соответствуют указанным выше интервалам $\pm \Delta T$ и $\pm \Delta p$. Кривая рассчитана с помощью соотношений (1), (2), где принято $\sigma'_0 = 2.3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, $\sigma'_{O_2} = 9.2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. Из рассмотрения рис. 5 следует, что экспериментальные данные находятся в согласии с расчетной кривой, т. е. излучение, обусловленное свободно-свободными переходами в полях нейтральных частиц, может быть описано с помощью соотношения (2).

принято $\sigma'_0 = 2.3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ и $\sigma'_{O_2} = 9.2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. Как видно из рис. 3, кривая находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными (аналогичная ситуация имеет место для $\lambda = 3.2, 3.8, 6.0 \text{ мкм}$), что подтверждает высказанное выше утверждение.

Экспериментальные данные могут быть описаны с помощью эмпирической зависимости, предложенной в [5], если принять $Z'_0 = 4.2 \cdot 10^{-2} \lambda^{-0.70}$, согласно [5], и положить $Z'_{O_2} = 9.4 \cdot 10^{-2} \lambda^{-0.36}$.

В качестве контрольной области для выяснения роли CO₂, H₂O, CO и NO, которые могли присутствовать в кислороде в качестве примесей, был выбран участок $\lambda = 5 \pm 0.2 \text{ мкм}$, где лежат полосы указанных компо-

Представляет интерес сравнить полученные сечения упругого рассеяния электронов на нейтральных частицах с сечениями, полученными с помощью других методов. В [2] на основе анализа экспериментальных данных по электропроводности термически ионизированного воздуха получено, что наилучшее согласие экспериментальных и расчетных данных может быть получено, если принять для атомов O и N сечения упругого рассеяния, рассчитанные с помощью потенциала Хартри—Фока с учетом обменных и поляризационных членов. Параметры последних были подобраны так, чтобы согласие экспериментальных и расчетных данных было наилучшим. Значения σ'_0 , рассчитанные таким способом, в диапазоне температур $5000 \div 6500^\circ \text{K}$ равны примерно $1.2 \cdot 10^{-15}$, значения σ'_0 , рассчитанные с помощью только потенциала Хартри—Фока без учета обменных и поляризационных эффектов, равны примерно $2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. Значение $\sigma'_0 = (2.3 \pm 0.8) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, полученное в настоящей работе, если учесть ошибки измерения обеих работ, не противоречит данным работы [2]. При анализе экспериментальных данных авторы [2] исходили для молекулы кислорода из значения σ_{O_2} , полученного по методу Таунсенда. Для диапазона температур $5000 \div 6500^\circ \text{K}$ оно равно примерно $0.6 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, т. е. значение $\sigma'_{O_2} = (9.2 \pm 3.1) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, полученное в настоящей работе, превышает это значение более, чем на порядок. Дать однозначное толкование этому расхождению затруднительно, одна из причин, возможно, состоит в том, что метод Таунсенда при электронных температурах ниже 1 эв весьма неточен.

Заключение

Экспериментальные исследования инфракрасного излучения кислорода, проведенные в настоящей работе, показали, что сечения поглощения при свободно-свободных переходах электронов в полях нейтральных атомов и молекул кислорода могут быть рассчитаны с помощью соотношения (2), если принять $\sigma'_0 = (2.3 \pm 0.8) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, $\sigma'_{O_2} = (9.2 \pm 3.1) \times 10^{-15} \text{ см}^2$. Результаты настоящей работы согласуются с результатами работы [5] и оценкой, сделанной в [4].

Литература

- [1] T. Wentink, W. Planet, P. Hammerling, B. Kivel. *J. Appl. Phys.*, 29, 742, 1958; русский перевод в сб. «Ударные трубы», под ред. X. А. Рахматулина и С. С. Семенова, 528. Изд. «Мир», М., 1962.
- [2] L. Lamb, S. C. Lin. *J. Appl. Phys.*, 28, 754, 1957.
- [3] L. M. Branscomb, S. J. Smith. *Phys. Rev.*, 98, 1127, 1957.
- [4] R. L. Taylor. *J. Chem. Phys.*, 39, 2354, 1963.
- [5] R. L. Taylor, G. Caledonia. *J. Q. S. R. T.*, 9, 681, 1969.
- [6] В. Касьянов, А. Старостин. *ЖЭТФ*, 48, 295, 1965.
- [7] B. Kivel. *J. Q. S. R. T.*, 7, 27, 51, 1967.
- [8] О. Б. Фирсов, М. И. Чибисов. *ЖЭТФ*, 39, 1770, 1960.
- [9] Ю. А. Пластинин. *ПМТФ*, № 2, 87, 1969.

Поступило в Редакцию 20 ноября 1970 г.