

## КОНДЕНСАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНО ВОЗБУЖДЕННОГО ГАЗА

*Н.К.Басов, Э.М.Беленов, В.А.Исаков, Ю.С.Леонов,  
Е.П.Маркин, А.Н.Ораевский, В.И.Романенко,  
Н.В.Ферапонтов.*

Теоретически и экспериментально доказана сильная зависимость скорости конденсации от колебательной температуры газа.

В настоящее время большое внимание уделяется неравновесным системам колебательно возбужденных молекул. Эти системы широко используются в лазерной химии для направленного стимулирования химических реакций [1], как активные среды газовых лазеров [2] и т. д. Нужно отметить, что особый интерес здесь представляют системы колебательно возбужденных молекул при низких температурах поступательных и вращательных степеней свободы. В настоящем сообщении

рассматривается конденсация колебательно возбужденного газа на поверхности уже конденсированной фазы<sup>1)</sup>.

1. Пусть молекула с запасом колебательной энергии  $\epsilon$  попадает в поверхностный слой конденсата. В связи с большой скоростью колебательной релаксации в жидкостях можно считать, что молекула мгновенно выделяет свою колебательную энергию, что приводит к локальному нагреву конденсата до некоторой температуры, меняющейся со временем по закону

$$T(t) = \epsilon / 4c (\pi \chi t)^{3/2}, \quad (1)$$

где  $c$  — теплоемкость конденсата,  $\chi$  — коэффициент температуропроводности.

Считая, что число частиц, испаряющихся в секунду с  $1 \text{ см}^2$  поверхности определяется соотношением

$$\nu(T) = n \sqrt{kT/2\pi m} \exp\{-q/kT\}, \quad (2)$$

получаем, что величина

$$W(\epsilon) = (1/a) \int_c^{\infty} \nu(T) dt, \quad (3)$$

где  $n$  — плотность молекул в конденсированной фазе,  $m$  — масса молекул,  $q$  — теплота конденсации,  $a$  — межмолекулярное расстояние характеризует вероятность того, что молекула конденсируется или покидает поверхность конденсата: условие  $W(\epsilon^*) = 1$  определяет минимальный запас колебательной энергии молекулы  $\epsilon^*$  такой, что при  $\epsilon > \epsilon^*$  молекула покидает поверхность конденсированной фазы. Подставляя (1) в (2) и (3), находим:

$$\epsilon^* \approx 10 q^{1/4} m^{1/4} c_0 \rho^{1/2} \chi^{3/2}, \quad (4)$$

где  $c_0 = c/n$  — теплоемкость, отнесенная к одной молекуле,  $\rho = mn$  — удельный вес конденсата.

Оценим величину  $\epsilon^*$ . Возьмем газ с молекулярным весом  $\sim 100$  и  $c_0 \sim 10$  к. Типичные величины  $q \sim 1$  ккал  $\cdot$  (моль)<sup>-1</sup>,  $\rho \sim 1$  г  $\cdot$  (см<sup>3</sup>)<sup>-3</sup> и  $\chi \sim 10^{-3}$  см<sup>2</sup>  $\cdot$  (сек)<sup>-1</sup>, поэтому  $\epsilon^* \approx 1$  эв. Доля молекул неконденсирующихся при столкновении с поверхностью есть  $\exp(-\epsilon^*/k\Theta)$ , где  $\Theta$  — колебательная температура.

Полученные результаты справедливы и для процесса адсорбции колебательно возбужденного газа. В этом случае под  $q$  следует понимать теплоту адсорбции, а параметры  $c_0$ ,  $\rho$  и  $\chi$  относить к адсорбенту.

2. Зависимость скорости конденсации от температуры  $\Theta$  экспериментально может быть проверена при конденсации газа, состоящего из мо-

<sup>1)</sup> Впервые на зависимость скорости конденсации газа от энергии колебаний молекул было указано в работе [3].

лекул двух сортов ( $i = 1, 2$ ) с близкими величинами колебательных квантов. Известно, что в результате колебательно-колебательного обмена энергией при возбуждении колебательных степеней свободы этим молекулам отвечают свои колебательные температуры  $\Theta_i$ , различие которых тем больше, чем ниже поступательная температура газа. В зависимости от различия в величинах  $\Theta_i$  и  $\epsilon_i^*$  конденсат будет обогащен молекулами того или другого сорта.

Для экспериментальной проверки удобно выбрать смесь молекул, отличающихся величинами  $\Theta_i$ , но имеющих близкие значения  $\epsilon^*$ . Этому условию удовлетворяет, например, газ изотопных молекул. В нашем эксперименте использовался углекислый газ, представляющий собой смесь молекул  $^{12}\text{CO}_2$  и  $^{13}\text{CO}_2$  в отношении 90 : 1. В связи с различием колебательных температур  $\Theta_i$  различной будет и доля неконденсированных молекул разного сорта. Отношение скоростей конденсации изотопных молекул есть [4]

$$\exp[(\nu_1 - \nu_2) / \nu_1^* (\epsilon^* / T_0)], \quad (5)$$

где  $\nu_i$  — частота колебательного кванта молекулы  $i$ -го сорта,  $T_0$  — поступательная температура газа.

Согласно (5) скорость конденсации (адсорбции) молекул, содержащих более легкий изотоп, оказывается большей.

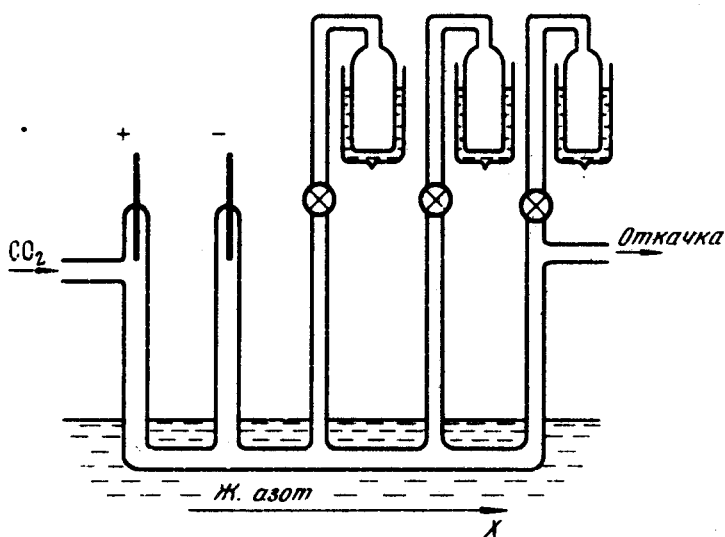


Рис. 1. Схема эксперимента

3. Эксперимент проводился на установке, схема которой изображена на рис. 1. Углекислый газ прокачивался через кювету, помещенную в жидкий азот. Скорость прокачки составляла величину  $\sim 2 - 3 \cdot 10^3$  см/сек. давление газа было  $\sim 1$  тор. В первой секции кюветы поддерживался глеющий разряд. Образующиеся в разряде колебательно возбужденные молекулы  $\text{CO}_2$  затем вымораживались во второй, третьей и четвертой

секциях. Из полученных выше результатов следует, что в первую очередь будут вымораживаться более легкие молекулы, и, следовательно, с ростом расстояния от разряда концентрации молекул, содержащей изотоп  $^{13}\text{C}$ , должна возрастать. К отводам второй, третьей и четвертой секций были присоединены предварительно откаченные колбы для отбора проб.

Прокачка газа через кювету осуществлялась в течение нескольких минут. Затем подача газа прекращалась, и разряд выключался. После этого к рабочей кювете присоединялись колбы для отбора проб, опущенные в жидкий азот. При медленном одновременном размораживании конденсата газ, конденсированный в различных секциях перемораживался в соответствующие колбы. Во избежание сильного перемешивания отбиралось малое количество газа.

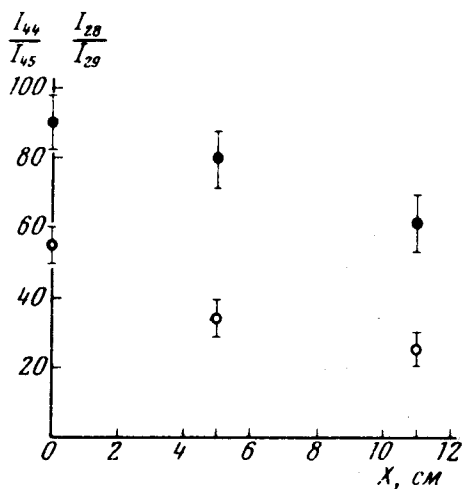


Рис. 2. Зависимость изотопного отношения молекул от длины зоны вымораживания: а —  $^{12}\text{CO}_2 / ^{13}\text{CO}_2$  (темные точки), б —  $^{12}\text{CO} / ^{13}\text{CO}$  (светлые точки)

Анализ замороженного в колбах газа проводился на масс-спектрометре СП-8. Результаты измерений представлены на рис. 2. Пики  $I_{44}$  и  $I_{45}$  соответствуют молекулам  $^{12}\text{CO}_2$  и  $^{13}\text{CO}_2$  соответственно. Из сравнения полученных масс-спектров с масс-спектром природного  $\text{CO}_2$  следует, что пики  $I_{28}$  и  $I_{29}$  определяются, главным образом, молекулами  $^{12}\text{CO}$  и  $^{13}\text{CO}$ , образующимися в разряде в результате реакции  $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$ . Поскольку эта реакция требует заметной энергии активации, то молекулы  $\text{CO}$  обогащаются изотопом  $^{13}\text{C}$  по сравнению с молекулами  $\text{CO}_2$  [5]. Как для молекул  $\text{CO}_2$ , так и для молекул  $\text{CO}$  наблюдается заметное возрастание содержания изотопа  $^{13}\text{C}$  с ростом расстояния от разряда.

В эксперименте осуществлялась прокачка колебательно-возбужденного газа над конденсатом, и область, в которой происходило столкновение молекул с поверхностью конденсата, была весьма велика. Кроме того, при взятии проб с поверхности конденсата неизбежно происходило частичное перемешивание молекул, испаряющихся из различных областей поверхности. Наконец, при попадании на поверхность конденсата молекулы с запасом колебательной энергии вместе с ней

испаряется и некоторое количество уже конденсированных молекул. Все эти обстоятельства должны ухудшать зависимость изотопного состава конденсата от длины зоны вымораживания, которую можно было бы ожидать согласно развитой теории. Поэтому, заметное различие в свойствах изотопных молекул, наблюдавшееся в настоящем эксперименте указывает на достаточно большую величину эффективной энергии  $\epsilon^*$ .

Нами для сравнения проводились опыты по вымораживанию молекул  $\text{CO}_2$  без возбуждения газа разрядом. При этом анализ проб на изотопный состав из различных секций установки давал одинаковый результат, соответствующий природному соотношению изотопов.

Физический институт им. П.Н.Лебедева  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
4 июля 1975 г.

### Литература

- [1] Н.Г.Басов, Э.М.Беленов, Е.П.Маркин, А.Н.Ораевский, А.В.Панкратов. ЖЭТФ, 64, 485, 1975.
  - [2] Н.Г.Басов, Э.М.Беленов, В.А.Данилычев, А.Ф.Сучков. УФН, 114, 213, 1974.
  - [3] Н.Г.Басов, Э.М.Беленов, В.А.Исаков, Е.П.Маркин, А.Н.Ораевский, В.И.Романенко, Н.Б.Ферапонтов. Квантовая электроника, 2, 938, 1975.
  - [4] Э.М.Беленов, Е.П.Маркин, А.Н.Ораевский, В.И.Романенко. Письма в ЖЭТФ, 18, 196, 1973.
  - [5] Н.Г.Басов, Э.М.Беленов, Л.К.Гаврилина, В.А.Исаков, Е.П.Маркин, А.Н.Ораевский, В.И.Романенко, Н.Б.Ферапонтов. Письма в ЖЭТФ, 19, 336, 1974.
-