

УДК 533.6.011:539.196:535.3:621.375.826

© 2000 г. П.В. КОЗЛОВ, В.Н. МАКАРОВ, В.А. ПАВЛОВ, О.П. ШАТАЛОВ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ МОЛЕКУЛ СО В СВЕРХЗВУКОВОМ ГАЗОВОМ ПОТОКЕ

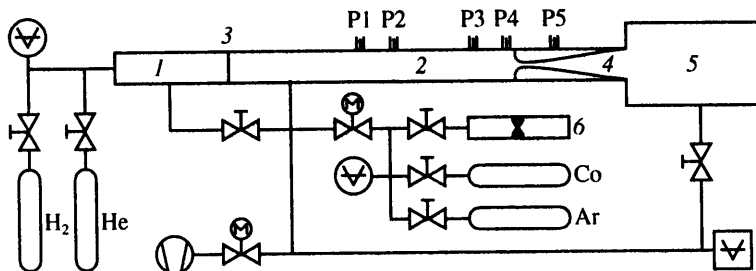
Измерены колебательная температура и время колебательной дезактивации молекул СО при столкновении с атомами водорода. Измерения проведены методом широкополосного варианта когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС). Окись углерода с добавками водородосодержащих примесей (H_2 , H_2O), нагретая в отраженной ударной волне до температур 2900–5100 К, истекала через сверхзвуковое клиновидное сопло. Измерения показали высокую эффективность атомов водорода в процессе колебательной дезактивации СО. Отмечено различие в температурной зависимости измеренных времен колебательного возбуждения и дезактивации молекул СО при столкновении с атомами Н, что, по-видимому, связано с различными механизмами образования комплекса СО–Н.

Исследование колебательной релаксации молекул в газе при столкновении с потенциально химически активными атомами имеет как фундаментальное, так и прикладное значение в связи с решением задач аэромеханики, химической технологии и др. Скорости подобных процессов могут различаться на несколько порядков в зависимости от природы взаимодействия частиц (адиабатическое, неадиабатическое, химическое), что в свою очередь существенно влияет на характеристики газового потока.

В последние годы получен ряд новых экспериментальных данных о колебательной релаксации молекул при столкновении с атомами (O_2 –O, N_2 –N) [1, 2]. В настоящее время в связи с проблемой входа аппаратов в атмосферу Марса актуальным является исследование релаксации молекул СО. В литературе имеются данные о релаксации молекул СО в столкновениях с атомами O, скорость которой чрезвычайно высока и не описывается адиабатической теорией Ландау – Теллера. Вместе с тем данные о релаксации СО в столкновениях СО–С отсутствуют. Именно исследование этого процесса, т.е. времени колебательной релаксации $\tau(CO-C)$, и являлось первоначальной целью данной работы.

Однако в процессе исследования была обнаружена аномально быстрая релаксация молекул СО, которая оказалась связанной с влиянием примесных атомов водорода. Поскольку данные об этой реакции также немногочисленны и противоречивы, основное внимание было уделено исследованию процесса колебательной релаксации молекул СО в столкновениях с атомами Н при истечении газа из сверхзвукового сопла.

1. Методика эксперимента. Методически работа ставилась аналогично [1], где измерялись времена релаксации молекул азота в столкновениях N_2 –N. Эксперименты выполнялись на ударной трубе со сверхзвуковым соплом. Исследовался газ, нагретый и частично диссоциированный в отраженной ударной волне и затем истекающий через сверхзвуковое сопло, установленное в торце ударной трубы. С использованием методики когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) в сопле измерялась вращательная и колебательная температура молекул СО. В результате сравнения изме-



Фиг. 1. Схема ударной трубы: 1 – камера высокого давления, 2 – камера низкого давления, 3 – диафрагма, 4 – сопло, 5 – демпферный бак, 6 – смеситель, P1 – P5 – пьезодатчики

ренных значений с данными газодинамического расчета предполагалось оценить время колебательной дезактивации $\tau(\text{CO}-\text{C})$ молекул CO в столкновениях с атомами C.

Схема цилиндрической ударной трубы с внутренним диаметром 57 мм представлена на фиг. 1. Труба состоит из камеры высокого давления длиной 1 м и камеры низкого давления длиной 3,5 м, разделенных диафрагмой. В торце камеры низкого давления располагалось плоское клиновидное сопло с полным углом раскрытия 7° и высотой критического сечения 1,7 мм. За соплом располагался демпферный бак. Для откачки газов из ударной трубы использовался форвакуумный насос, позволяющий вакуумировать систему до давления $2 \cdot 10^{-2}$ Торр. Натекание в вакуумную систему вследствие ее негерметичности не превышало 10^{-4} Торр/мин. Точность измерения начального давления исследуемого газа при наполнении им ударной трубы составляла 0,5%. В экспериментах использовался газ CO, специально очищенный заводом-изготовителем (AGA) для данной работы. Согласно паспортным данным, содержание примесей в газе составляло (%)

N_2	O_2	H_2O	H_2	CO_2	C_nH_m
0,22	0,0003	0,0016	0,0018	0,0021	0,00083

Необходимые параметры газа в падающей и отраженной ударной волне перед входом в сопло задавались начальным давлением в камере низкого давления и давлением толкающего газа. Максимальное число Маха в экспериментах не превышало 7; равновесные значения температуры и давления газа в отраженной волне перед входом в сопло составляли при этом $p_0 = 7,5-12,3$ атм и $T_0 = 2900-5100$ К.

Для определения скорости падающей ударной волны, давления газа в ней и синхронизации запуска КАРС-спектрометра использовались пьезокерамические датчики, расположенные в стенке ударной трубы на различных расстояниях от диафрагмы. Сигналы с пьезодатчиков регистрировались цифровым запоминающим осциллографом. Точность измерения скорости фронта ударной волны составляла около 1% и определялась в основном точностью измерения базы между пьезодатчиками, а также их конструкцией.

Запуск лазеров КАРС-спектрометра осуществлялся автоматической системой синхронизации в заранее выбранный момент времени после запуска сопла с точностью $\pm 0,1$ мкс. Измерительное сечение, в котором производилось КАРС-зондирование сверхзвукового потока газа в сопле, располагалось на расстоянии 50 мм от его критического сечения вниз по потоку.

В боковой стенке сопла вблизи измерительного сечения был установлен пьезоэлектрический датчик, регистрировавший приход газа в измерительное сечение, процесс "запуска" сопла и параметры стационарного истечения. Невозмущенное стационарное истечение газа из сопла продолжалось более 150–200 мкс после его запуска и измерение температур газа с помощью КАРС-спектрометра осуществлялось на этом стационарном участке потока спустя 50–100 мкс после запуска сопла.

2. Обработка экспериментального КАРС-спектра. Принцип работы КАРС-спектрометра хорошо известен [3, 4], поэтому ниже приведены лишь некоторые основные понятия. Сигнал КАРС наблюдается, когда два когерентных лазерных пучка с частотами ω_1 и ω_2 (накачка и стоксова излучение соответственно) распространяются в газе с рамановски-активной колебательно-вращательной модой, генерируя новый пучок на частоте $\omega_a = 2\omega_2 - \omega_1$. Интенсивность КАРС-сигнала I_a на частоте ω_a в случае монохроматических накачивающего и стоксова излучений дается выражением

$$I_a \approx I_1^2 I_2 |\chi^{(3)}|^2 \quad (2.1)$$

где I_1 и I_2 – интенсивности накачки и стоксова излучения соответственно.

Величина комплексной нелинейной восприимчивости среды третьего порядка $\chi^{(3)}$ рассчитывается как сумма всех колебательно-вращательных резонансов в виде

$$\chi^{(3)} = \chi'_{ij} + i\chi''_{ij} + \chi_{nr} = \sum_{ij} \frac{2c^4}{n\omega_2^4} N\delta_{ij} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{ij} \frac{1}{2\Delta_{ij} - i\gamma_j} + \chi_{nr} \quad (2.2)$$

Здесь χ'_{ij} и χ''_{ij} – реальная и мнимая части $\chi^{(3)}$, χ_{nr} – нерезонансная восприимчивость среды, Δ – отстройка по частоте от точного положения колебательно-вращательного резонанса молекулы, N – плотность числа частиц рамановски-активных молекул, δ_{ij} – разность населенностей между соседними уровнями, $(d\sigma/d\Omega)_{ij}$ – известное из литературы [3] сечение комбинационного рассеяния молекулы, γ_j – спектральная ширина вращательного уровня [3], n – показатель преломления среды, c – скорость света. Для определения температур газа КАРС-методом рассчитывался профиль КАРС-спектра путем вариации температурных зависимостей δ_{ij} и γ_j . Величина разности населенностей δ_{ij} рассчитывалась по соотношению

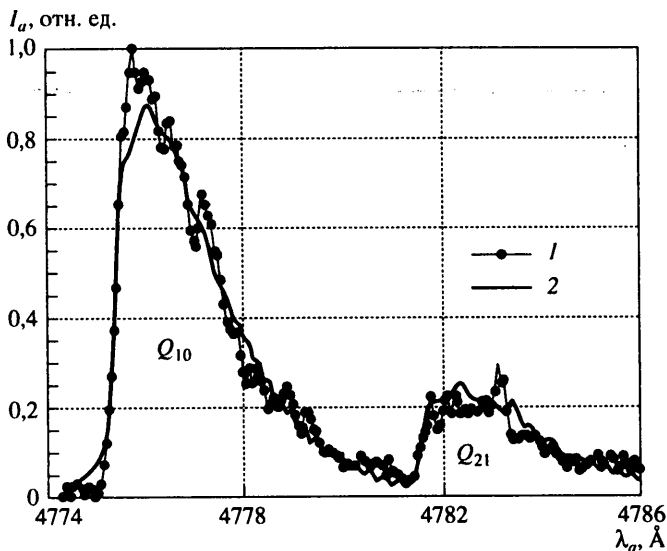
$$\delta_{ij} = \exp\left(-\frac{F_{v-1}(j-1)}{kT_r}\right) \exp\left(-\frac{G(v-1)}{kT_v}\right) - \exp\left(-\frac{F_v(j)}{kT_r}\right) \exp\left(-\frac{G(v)}{kT_v}\right) \quad (2.3)$$

Система уравнений (2.1)–(2.3) дает возможность определить одновременно из экспериментального КАРС-спектра значения вращательной T_r и колебательной T_v температур газа. Значения $G(v)$ и $F_v(j)$ определялись с использованием известных спектроскопических данных [4] в предположении бoльцмановского распределения населенностей вращательных и колебательных уровней. Значения γ_j для молекул СО взяты из [5].

После предварительной обработки полученного в эксперименте спектра (вычитание фона, нормировка) к нему подгонялся по модифицированному методу наименьших квадратов рассчитанный КАРС-спектр и в результате определялась вращательная T_r и колебательная T_v температуры газа.

3. Экспериментальные результаты. Характерный КАРС-спектр молекул СО, полученный экспериментально в сверхзвуковом сопле, и результат подгонки к нему расчетного спектра, выполненного по описанной выше методике, представлены на фиг. 2. Измеренные значения колебательной температуры молекул СО зависят от времени колебательной релаксации этих молекул как в столкновениях СО–СО, так и в столкновениях СО с другими имеющимися в газе частицами, в частности с атомами О и С, образовавшимися при диссоциации СО в отраженной ударной волне.

Предварительные результаты измерения колебательной температуры T_v молекул СО в сверхзвуковом сопле, полученные с помощью КАРС-спектрометра, показали, что в некоторых экспериментах наблюдался значительный разброс измеренных значений колебательных температур, превышающий 500 К. Этот эффект наблюдали при скоростях падающей ударной волны 1,5–1,8 км/с, когда степень диссоциации молекул СО в отраженной ударной волне перед входом в сопло чрезвычайно мала.



Фиг. 2. Экспериментальный и теоретический КАРС-спектры молекулы CO (Q -полоса) в сопле. Области спектра Q_{10} и Q_{21} относятся к переходам между колебательными уровнями $1 \rightarrow 0$ и $2 \rightarrow 1$ соответственно. $T = 1500$ К, $T_v = 2260$ К: 1 – эксперимент, 2 – расчет

Эксперименты выполнялись с использованием в качестве толкающего газа водорода и гелия, и именно в экспериментах с использованием водорода в ряде случаев наблюдалось резкое снижение измеренных значений T_v . Эти наблюдения дали основание предположить, что на результаты некоторых измерений влияет неконтролируемая примесь водорода, проникающего в исследуемый газ в процессе раскрытия диафрагмы или при перемешивании газа в отраженной ударной волне. Последующий анализ экспериментов, в которых водород в качестве толкающего газа не использовался, подтвердил это предположение. С ростом скорости ударной волны (и соответственно температуры газа перед входом в сопло) указанный эффект уменьшался. При скоростях ударной волны выше 2 км/с, когда степень диссоциации CO перед входом в сопло становится значительной, разброс значений T_v не превышал стандартной величины неопределенности измерения колебательной температуры в данной серии экспериментов (± 150 К).

4. Численная обработка результатов эксперимента. В общем случае процесс колебательной дезактивации CO можно представить в виде



где M – любая из сталкивающихся частиц, v – номер колебательного уровня.

Для определения времени колебательной релаксации CO в процессе (4.1) необходимо сравнивать полученные в эксперименте значения колебательной и поступательной температур с результатами расчетов этих параметров. Учитывая, что при истечении из сопла частично диссоциированных молекул CO в потоке помимо колебательной релаксации имеют место и химические реакции (реакции рекомбинации, обмена), эти процессы также необходимо учитывать при обработке эксперимента. В данной работе концентрации химических компонент, значения колебательной температуры и газодинамические параметры определялись при решении прямой задачи сопла Лавала [6]. Исходная система уравнений для движущегося газа имеет вид (для

одномерного установившегося потока)

$$\frac{dp}{\rho} + \frac{du}{u} + \frac{ds}{s} = 0, \quad \rho u \frac{du}{dx} + \frac{dp}{dx} = 0$$

$$\sum_{i=1}^N (c_p^i T + h_i^0) c_i + \varepsilon + \frac{u^2}{2} = \text{const}, \quad p = \rho RT \sum_{i=1}^N c_i$$

где x – координата вдоль по потоку; p , T , ρ , u – давление, температура, плотность и скорость газового потока; R – газовая постоянная; s – сечение газового потока, c_p^i – теплоемкость (при постоянном давлении) для поступательных и вращательных степеней свободы i -й компоненты ($i = 1, \dots, N$); h_i^0 – энтальпия образования i -й компоненты; ε – колебательная энергия единицы массы газа. Предполагалось, что вращательные степени свободы находятся в равновесии с поступательными с единой температурой T , что было подтверждено при обработке полученных в эксперименте КАРС-спектров.

Для замыкания приведенной системы уравнений к ней необходимо добавить уравнения химической кинетики и колебательной релаксации

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{\rho} \sum_{j=1}^{m_c} \beta_{ij} \left[K_j \prod_{k=1}^N (\rho c_k)^{\nu_{kj}^+} - K_{-j} \prod_{k=1}^N (\rho c_k)^{\nu_{kj}^-} \right]$$

где c_i , c_k – молярно-массовые концентрации; $\beta_{ij} = \nu_{ij}^- - \nu_{ij}^+ \nu_{ij}^+$, ν_{ij}^- – стехиометрические коэффициенты; K_j , K_{-j} – константы скорости прямой и обратной j -й реакции, m_c – количество учитываемых химических реакций.

Уравнение релаксации колебательной энергии молекул СО решалось в следующих предположениях: 1) колебания молекул моделируются гармоническим осциллятором; 2) внутримодовый колебательно-колебательный VV -обмен происходит намного быстрее, чем колебательно-поступательный VT -обмен. Тогда уравнение колебательной релаксации имеет вид

$$\left(\frac{de}{dt} \right)_{VT} = p \frac{(e_0 - e)}{\tau_{VT}}$$

$$e = \left[\exp \left(\frac{\Theta}{T} \right) - 1 \right]^{-1}, \quad \frac{1}{\tau_{VT}} = \sum_{i=1}^N \frac{\xi_i}{\tau_{VT}^i}$$

где e – среднее число колебательных квантов окиси углерода в расчете на одну молекулу, e_0 – равновесное значение величины e , τ_{VT} – время VT -релаксации, Θ – характеристическая колебательная температура СО. Для СО $\varepsilon = R \xi \Theta e$ (ξ – молярная доля СО), ξ_i – молярная доля компоненты i , τ_{VT}^i – время релаксации при столкновении с частицей типа i (с учетом примесей, $i = \text{CO}, \text{C}, \text{O}, \text{H}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$ и т.д.).

Взаимное влияние химической и колебательной кинетики в данной работе не учитывалось, поскольку расчеты показали, что течение газа в докритическом сечении сопла близко к равновесному, а в сверхзвуковой части потока химические процессы замораживаются практически сразу за критическим сечением, в то время как дезактивация колебаний продолжается на значительном от него расстоянии.

Для интегрирования исходной системы уравнений использовался многошаговый метод Гира (пакет STIFF) [7], который успешно применялся ранее для расчета систем жестких уравнений химической кинетики и колебательной релаксации.

При расчете релаксации молекул СО использовались известные данные о времени

колебательной релаксации CO: для столкновений CO–CO [8]

$$\ln(p\tau) = -23,3 + 174T^{-1/3} \text{ атм} \cdot \text{с}$$

для столкновений CO–O [9]

$$\ln(p\tau) = -21,8 + 54T^{-1/3} \text{ атм} \cdot \text{с}$$

5. Результаты и обсуждение. В [10] при анализе интенсивности инфракрасного излучения молекул CO, истекающих из сопла, было обнаружено чрезвычайно сильное влияние атомов Н на скорость колебательной дезактивации молекул CO. В [11] релаксация CO в столкновениях с атомами Н исследовалась при нагреве газа за фронтом ударной волны. Результаты этой работы также указали на очень высокую эффективность атомов водорода в возбуждении колебаний молекул CO, однако абсолютные значения времени колебательной релаксации $\tau(\text{CO–H})$ и его температурная зависимость, полученные в [10] и [11], оказались существенно различными. В связи с этим при обработке экспериментальных результатов данной работы было учтено влияние примесей, указанных в паспортных данных завода-изготовителя, и, в частности, влияние атомов Н, образующихся в отраженной ударной волне перед входом в сопло, на колебательную релаксацию окиси углерода. При этом следует повторить, что после обнаружения влияния водорода на скорость колебательной релаксации CO он больше не использовался в качестве толкающего газа и был заменен на гелий.

Полученные значения времени колебательной релаксации $\tau(\text{CO–H})$, позволившие согласовать рассчитанную и измеренную в эксперименте величину колебательной температуры молекул CO, представлены на фиг. 3 вместе с результатами предыдущих исследований. В пределах точности измерений эти значения совпадают с результатом [10]

$$\ln(p\tau) = -36 + 188,9 \cdot T^{-1/3} \text{ атм} \cdot \text{с}, T = 1800\text{--}3000 \text{ К}$$

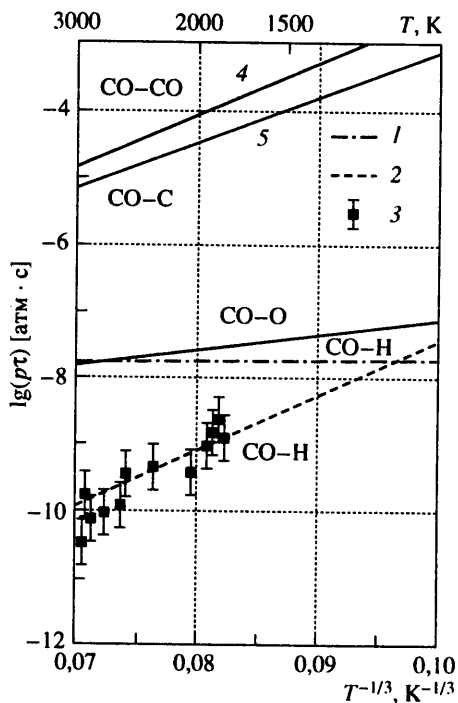
Погрешность полученного результата соответствует множителю 2 и определяется разбросом экспериментальных данных, в первую очередь – погрешностью в измерении колебательной температуры молекул CO, $\Delta T_v = 150 \text{ К}$.

Таким образом, в настоящем исследовании подтверждены данные [10], причем совпадающими оказались как абсолютные значения времени колебательной дезактивации молекул CO в столкновениях CO–H, так и характер температурной зависимости величины τ .

Влияние атомов Н, образующихся при диссоциации примесей в отраженной ударной волне, проявилось при температурах газа за отраженной ударной волной перед входом в сопло $T_0 < 4000 \text{ К}$. При этих температурах примеси H_2 и H_2O полностью разлагаются, в то время как концентрация атомов О, С еще мала и их влияние незначительно. Влияние этих атомов, в частности атомов О, начинает превалировать при $T_0 > 5000 \text{ К}$. При этих температурах концентрация атомов О и С, образовавшихся в результате диссоциации молекул CO за отраженной ударной волной, начинает на порядок превосходить концентрацию примесей и относительный вклад атомов Н в процесс колебательной релаксации CO становится незначительным. Оценки показали, что наличие других примесей в исследуемом газе (CO_2 , N_2 , O_2 , C_nH_m) не оказывает заметного влияния на концентрацию атомов Н и колебательную релаксацию молекул CO в силу малости их концентрации.

Высокая скорость VT-обмена, наблюдавшаяся при столкновении атомов водорода с молекулами окиси углерода, связанная, по-видимому, с образованием комплекса C–O–H в процессе столкновения и быстрым перераспределением энергии внутри этого комплекса. Такой механизм обсуждается и обосновывается в [11]. Вместе с тем трудно объяснить различие в характере температурной зависимости величины τ , полученной в данной работе и в [10], с одной стороны, и в [11] – с другой. Из фиг. 3 видно, что при

Фиг. 3. Время колебательной релаксации молекул CO: 1 – $\tau(\text{CO-H})$, данные [11]; 2 – $\tau(\text{CO-H})$, данные [10]; 3 – $\tau(\text{CO-H})$, данные настоящей работы; 4 – $\tau(\text{CO-CO})$, данные [8]; 5 – $\tau(\text{CO-C})$, аппроксимация по [8]



температуре $T \sim 1000$ К значения времени колебательной релаксации $\tau(\text{CO-H})$ во всех трех работах практически совпадают. Однако значения, полученные в [11] при нагреве газа за фронтом ударной волны, остаются постоянными и при более высоких температурах, в то время как значения $\tau(\text{CO-H})$, полученные в сверхзвуковых охлаждающихся потоках, уменьшаются с ростом T . Отметим, что аналогичное различие в характере температурной зависимости времен колебательного возбуждения и дезактивации молекул кислорода в столкновениях $\text{O}_2\text{-O}$ отмечено в [2]. В обоих случаях рассматривается неадиабатический процесс колебательной релаксации, идущий, по-видимому, через образование комплексов CO-H и $\text{O}_2\text{-O}$. Различие в характере температурной зависимости τ наблюдается в случае различного поведения газового потока: нагрев газа за фронтом ударной волны или его охлаждение в расширяющемся потоке в сопле. Поскольку в случае адиабатического характера протекания колебательной релаксации (релаксация в столкновениях $\text{O}_2\text{-O}_2$, $\text{N}_2\text{-N}_2$, $\text{N}_2\text{-N}$ и др.) не наблюдается зависимости времени колебательной релаксации τ от способа воздействия на газ (нагрев или охлаждение), наблюдаемое различие при релаксации молекул на потенциально химически активных атомах Н и О может быть связано с различными механизмами или скоростями образования промежуточного комплекса. Вопрос этот требует дополнительного анализа.

Заключение. На фоне быстрой релаксации CO в столкновениях с атомами О и Н поставленную первоначально задачу определения эффективности атомов С в дезактивации колебаний CO в данном исследовании решить не удалось. В связи с этим для описания колебательной релаксации CO в столкновениях с атомами С, по-видимому, целесообразно воспользоваться известной полуэмпирической формулой Милликена – Уайта [8], которая для релаксации CO-C приводит к выражению

$$\ln(p\tau) = -22,4 + 150,7T^{-1/3} \text{ атм} \cdot \text{с}$$

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-01-00605).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов П.В., Макаров В.Н., Павлов В.А. и др. Использование КАРС-спектроскопии для исследования возбуждения и дезактивации колебаний молекул азота в сверхзвуковом потоке газа // Журн. техн. физики. 1996. Т. 66. № 9. С. 43–57.
2. Душин В.К., Забелинский И.Е., Шталов О.П. Дезактивация колебаний молекулярного кислорода // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 10. С. 1320–1327.

3. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М.: Наука, 1981. 543 с.
4. Rosasco G.J., Rahn L.A., Hurst W.S. et al. Measurement and prediction of Roman Q -branch line self-broadening coefficient for CO from 400 K to 1500 K // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 8. P. 4059–4068.
5. Huber K.P., Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure, IV. Constant of Diatomic Molecules. New York. Van-Nostrand-Reinhold Comp., 1979. 716 p. = Хьюбер К.П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. М.: Мир, 1984. Ч. 1. 408 с.; Ч. 2. 366 с.
6. Лосев С.А., Макаров В.Н. Теоретическое исследование процессов в газодинамическом лазере на углекислом газе // Теоретическое исследование процессов в газодинамических лазерах. М.: Изд-во МГУ, 1979. С. 4–86.
7. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984. 280 с.
8. Millikan R.C., White D.R. Systematics of vibrational relaxation // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 12. P. 3209–3213.
9. Lewittes M.E., Davis C.C., McFarlane R.A. Vibrational deactivation of CO ($\nu = 1$) by oxygen atoms // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 5. P. 1952–1957.
10. Rosenberg C.W., Taylor R.L., Teare J.D. Vibrational relaxation of CO in nonequilibrium nozzle flow, and the effect of hydrogen atoms on CO relaxation // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 5. P. 1974–1987.
11. Glass G.P., Kironde S. Vibrational relaxation of carbon monoxide in collisions with atomic hydrogen // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 6. P. 908–903.

Москва

Поступила в редакцию
21.XII.1999