

Письма в ЖТФ, том 11, вып. 1426 июля 1985г.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ БЫСТРОЙ V -T РЕЛАКСАЦИЙ

МОЛЕКУЛ Cl_2 В СВЕРХЗВУКОВОМ ПОТОКЕ РЕКОМБИНИРУЮЩЕГО ГАЗА

Л. А. Кернажидкий, В. А. Кочелап, В. В. Наумов, В. Е. Носенко, М. Т. Шпак

Для ряда областей технической физики (физическая газодинамика, плазмохимия, лазерная физика и пр.) актуальны исследования релаксационных процессов в неравновесных потоках содержащих атомы галогенов. Осциллограмма поглощения (а) и излучения (б) на расстоянии 5 мм от критического сечения сопла.

В настоящей работе впервые сообщается об экспериментальном исследовании колебательной кинетики Cl_2 в присутствии атомов Cl с высокой неравновесной концентрацией. Особенностью изучаемой ситуации является интенсивная рекомбинация атомов Cl , приводящая к колебательному возбуждению Cl_2 . Были выполнены измерения поглощательной и излучательной способности Cl_2 как в равновесных (нагрев в ударных волнах), так и в неравновесных условиях (охлаждение в сверхзвуковом сопле) и проведены расчеты параметров релаксирующего газа. Варьирование кинетических характеристик и сопоставление результатов; расчетов и измерений позволили обнаружить быструю V -T релаксацию молекул Cl_2 и оценить время релаксации колебательной энергии $\phi_{гг}$.

Эксперименты выполнялись с технически чистым хлором на ударной трубе [1] с отражающим плоским клиновидным соплом, имеющим высоту критического сечения 1.15 мм и угол раскрытия сверхзвуковой части 60° . Параметры диссоциированного хлора в ударной трубе и перед соплом рассчитывались на основании измеренных значений начального давления и скорости падающей ударной волны (ПУВ). Для диагностики применялся метод абсорбционного анализа, включающий одновременное измерение интенсивности падающего (I_0) и поглощенного (I) света. В качестве источника излучения использовался $He - Cd$ лазер ($\lambda = 441.6$ нм),

стабилизированный принудительным воздушным охлаждением. Собственное свечение нагретого хлора подавлялось нейтральными светофильтрами и в отсутствие зондирующего источника не регистрировалось. Начальное поглощение света хлором в ударной трубе при комнатной температуре практически отсутствовало. Чувствительность схемы измерения поглощательной способности газа $A = \frac{I}{I_0}$ была 1-1.5%. Для $\lambda = 441.6$ нм справедливо: $A = 1 - \exp(-2,3 \epsilon_{\lambda} [Cl_2] L)$ с независимой от давления молярной экстинкцией ϵ_{λ} , L - длина оптического пути. Зависимость $\epsilon_{\lambda} = 441,6$ от температуры для диапазона $T=300-1200$ К была определена в специальных экспериментах по поглощению света хлором в кюветах. Для расчетов при более высоких температурах использовалась аппроксимация данных.

Измерения поглощательной способности газа в сопле проводились на различных дистанциях $x = 3-12$ мм от критического сечения. Типичная осциллограмма поглощения света представлена на рисунке. Сигнал поглощения в сопле характеризуется переходным участком ($t_1 - t_2$) связанным с запуском сопла. Участок ($t_1 - t_2$), соответствующий режиму квазистационарного истечения и используемый для обработки, определялся из сравнения с осциллограммой излучения в том же сечении сопла. Небольшая длительность этого участка (30-50 мкс) связана с малым временем пребывания газа у торца трубы (~ 130 мкс), характерным для работы с сильно диссоциированным хлором [1]. Заключительная стадия $t > t_3$ связана с разрушением отраженной ударной волны (ОУВ) контактной поверхностью и приходом в наблюдаемое сечение сопла смеси $Cl_2 : H_2$. Дополнительное зондирование с помощью *He-Ne* лазера в областях прозрачности хлора ($\lambda = 0,63$ и 1.15 мкм) показало, что рассеяние света в потоке практически отсутствует.

Расчеты параметров рекомбинирующего хлора в сопле проводились в приближении квазиодномерного стационарного истечения химически и колебательно релаксирующего газа (*CVDV*- модель). Константа скорости рекомбинации-диссоциации выбиралась аналогично [2], время $X - T$

релаксации $CL_2(V)$ на молекулах CL_2 бралось из [3]. Эффективность атомов CL в дезактивации $CL_2(V)$ варьировалась. Результаты расчетов показали (см. таблицу), что исследуемое течение в сопле существенно отличается как от равновесного, так и от замороженного. Наилучшее совпадение рассчитанных и измеренных величин A достигается в сечении $x - 5$ мм, для которого приведены наиболее достоверные измерения.

Т а б л и ц а

x, мм	A * изм.	A расч.	T, К	T _v , К	[CL ₂], 10 ¹⁷ см ⁻³	Модель V-T релаксации **	
ПУВ	0.41+0.03	0.40	2000	2000	15.5		
0УВ	0.60+0.05	0.59	3200	3200	20.8		
3	0.085+0.035	0.071	890	1830	2.3	I	
		0.044	910	1140		II	
		0.035	920	920		III	
5	0.024+0.003	0.052	720	2050	1.6	I	
		0.023	750	1010		II	
		0.018	750	750		III	
8	Меньше 0.015	0.052	580	2360	1.0	I	
		0.015	0.015	620		930	II
		0.010	0.010	630		630	III
12	Меньше 0.01	0.027	470	2560	0.7	I	
		0.010	0.010	530		880	II
		0.006	0.006	540		540	III

Степень диссоциации в сопле 0.83 ч 0.82. *- доверительный интервал для $A_{изм}$, определялся с вероятностью 0,9 ** - I-неравновесное течение, модель $CVDV$ с pf_{VT}^{Cl} из [3]; II - неравновесное течение, модель $CVDV$ с $pf_{VT}^{Cl} = 5 \cdot 10^{-8}$ атм. с; III - химически неравновесное течение ($T_v = T$). в предположении, что дезактивация $CL_2(v)$ на атомах CL быстро и слабо зависит от температуры $pf_{VT}^{Cl} \leq 5 \cdot 10^{-8}$ атм. с.

Отсутствие поглощения при $x=8$ и 12 мм также свидетельствует о быстрой V-T релаксации в исследуемом случае. Интересно, что несмотря на интенсивную

рекомбинацию, приводящую к колебательному возбуждению CL_2 , колебательная температура T_V близка к локальной температуре потока T .

Для проверки полученных результатов по методике, аналогичной [2], была измерена и рассчитана излучательная способность газа в сопле J_λ . Например, для измеренной в сечении $x=10$ мм величины $\dot{Y}_\lambda=(3,0+0,6)\cdot 10^{22}$ фот/см⁴·с ($\lambda=980$ нм, $d_L=38$ нм) расчет с $p\phi_{VT}^{Cl}=5\cdot 10^{-8}$ атм·с дал $\dot{Y}_\lambda=4,6\cdot 10^{22}$ тогда как расчет с $p\phi_{VT}^{Cl}$ по [3] дал $\dot{Y}_\lambda=1,0\cdot 10^{23}$ фот/см⁴·с.

Найденное значение времени V -Т дезактивации $CL_2(V)+CL_2$ хорошо согласуется с теоретически предсказанной величиной $p\phi_{VT}^{Cl}=4,8\cdot 10^{-8}$ атм·с в [4] и соответствует общей закономерности ускорения V -Т релаксации молекул в присутствии химически активных частиц [6].

В заключение заметим, что скорость V -Т релаксации имеет принципиальное значение для создания рекомбинационных газодинамических лазеров на электронных переходах. Обнаруженная в настоящей работе быстрая V -Т релаксация молекул CL_2 и медленное тушение электронно-возбужденных состояний этих молекул [2] в условиях интенсивной рекомбинации атомов CL благоприятны для образования частичной электронно-колебательной инверсии и усиления света.

Л и т е р а т у р а

1. Белокриницкий Н.С., Кочелав В. А., Кернажицкий Л.А., Шпак М.Т. Предлазерные исследования рекомбинации атомов хлора. - Квантовая электроника, 1982, т. 9, №2, с. 298-308.
2. Кернажицкий Л. А., Носенко В. Е., Наумов В. В., Измайло И, А., Кочелав В. А. Определение констант электронной кинетики из экспериментов по хемилюминесценции сверхзвуковых потоков. – Укр. физ. ж., 1984, т. 29, № 9, с. 1432-1434.
3. Mullican R.C., White D.R. Systematics of vibrational relaxation. – J.Chem. Phys., 1963, v.39, N12, p.3209-3213
4. Thompson D.L. Monte Carlo classical dynamical study of the $CL+CL_2$ and $\dot{Y} + \dot{Y}_2$ system: Vibrational relaxation and atom-reactions. - J.Chem. Phys., 1974, v.60, N 11, p. 4557-4567.
5. Sulzer P., Wieland K.E. Intensitasverteilung eines kontinuierlichen Absorptionsspektrums in Abhangigkeit von Temperatur und Wellenzahl. – Helv.phys. Acta, 1952, v. 25, p.653-676.
6. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981, 262 с.