

**ИССЛЕДОВАНИЕ АККОМОДАЦИИ
КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛ
С ПОМОЩЬЮ ЭФФЕКТА ПОВЫШЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ
В РАЗРЕЖЕННОМ ГАЗЕ, ПОГЛОЩАЮЩЕМ ЛАЗЕРНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ**

*А. П. Беликов, В. Д. Борман, Б. И. Николаев,
А. А. Сазыкин, В. И. Троян, А. В. Хмелев*

(Москва)

1. Введение. Колебательная релаксация молекул газа, взаимодействующих с поверхностью твердого тела, исследовалась в ряде работ [1—4], в которых были предложены различные экспериментальные методы определения коэффициента аккомодации колебательной энергии ϵ и найдены значения ϵ для ряда молекул на поверхностях.

Знание величин ϵ необходимо при исследовании эффектов лазерного стимулирования физико-химических гетерогенных процессов, при разработке и создании лазеров низкого давления, а также в аэродинамических и газодинамических исследованиях. В ряде задач (например, ИК-фотохимии) такая информация требуется для многоатомных молекул, в частности молекул, поглощающих излучение CO_2 -лазера. В настоящее время имеются данные о величинах ϵ лишь для некоторых сложных молекул (SiH_4 , CF_3Cl , C_2H_4). Они наиболее полно представлены в [1]. Коэффициент аккомодации колебательной энергии таких молекул определяется методами, основанными на измерении теплопроводности газа [3], а также давления в газе, поглощающем ИК-излучение теплового источника [4]. Полученные значения величин ϵ , однако, могут быть неточными. Это связано с тем, что в указанных методах были использованы модели описания изучаемых процессов, недостаточно обоснованные и требующие уточнения. В частности, в [4] при описании эффекта изменения давления Δp , обусловленного $V - T$ -релаксацией энергии, учитывались лишь процессы колебательного возбуждения молекул в газе и дезактивации их энергии в объеме и на стенке кюветы. Влияние на величину ϵ процесса диффузии не рассматривалось. В расчетах были использованы оценочные соотношения, что приводило к систематическим ошибкам определения ϵ . Разработанная в [4] методика измерений Δp позволяла определять коэффициент аккомодации лишь на поверхности материалов, прозрачных для ИК-излучения. Круг исследуемых по такой методике молекул также ограничен из-за низкой чувствительности метода, связанной с использованием в качестве источника возбуждения монохроматического излучения.

В данной работе развит метод определения коэффициентов аккомодации колебательной энергии многоатомных молекул на поверхности твердого тела, основанный на измерении давления в неравновесном разреженном газе, поглощающем лазерное излучение. Величина ϵ определялась из сравнения экспериментальных данных с результатами теоретического анализа, включающего в себя последовательный учет процессов лазерного возбуждения молекул газа, диффузии их к поверхности стенки кюветы, релаксации колебательной энергии молекул в объеме и на стенке, а также пространственного распределения интенсивности лазерного излучения и скачка температуры на стенке.

2. Эксперимент. Эффект изменения давления исследовался на установке, включающей в себя перестраиваемый CO_2 -лазер, сканирующее устройство для измерения распределения интенсивности излучения по радиусу, кювету с исследуемым газом и с вставленной внутрь ее плотно прилегающей к стенке медной фольгой с напыленным слоем Pt, дифференциальный микроанометр емкостного типа с чувствительностью $6,7 \cdot 10^{-4}$ Па/Гц, датчик которого включался в колебательный контур LC-генератора, а также систему откачки и напуска газа и контроля за мощностью излучения. Эксперименты проводились в газах SF_6 , NH_3 , C_2H_4 в диапазоне давлений 15—400 Па, когда выполняется условие $\lambda/R_K \leq 0,1$ (λ — длина свободного пробега молекулы, R_K — радиус кюветы), а величина Δp зависит от ϵ . Возбуждение указанных молекул осуществлялось соответственно излучением линий P (30) полосы 10,6 мкм, R (30) и P(10) полосы 9,6 мкм CO_2 -лазера с мощностью 0,2 Вт. Идентификация линий лазерного излучения проводилась путем измерения поглощения в этих газах на различных колебательно-вращательных переходах и сравнения полученных данных с результатами [5]. Величина Δp в газе, поглощающем излучение, определялась по расстройке частоты LC-генератора при многократных (с частотой 0,2 Гц) измерениях эффекта по мето-

дике, исключая влияние на Δp натекания газа и нестационарной адсорбции. Эта методика принципиально не отличается от методики измерения оптико-акустического эффекта при изучении процесса $V - T$ -релаксации возбужденных молекул в объеме газа [6—8].

В дополнительных опытах устанавливалась величина изменения давления газа, связанная с увеличением температуры газа при нагреве излучением входных окон кюветы и учитываемая при определении Δp .

3. Теория эффекта. Эффект изменения давления в газе рассматривается в виде задачи о стационарном состоянии пространственно-неоднородного разреженного газа — смеси возбужденных и невозбужденных молекул. Состояние такого газа будет определяться балансом скоростей рождения колебательно-возбужденных молекул (КВМ) в газе и их релаксации в объеме и на стенке, диффузией КВМ к стенке, а также балансом потоков тепла, возникающих в результате $V - T$ -релаксации.

Для описания процессов переноса в газе использовалась система уравнений теплопроводности и диффузии. При этом предполагалось условие $n^* \ll n$ (n, n^* — число молекул в m^3 , находящихся в основном состоянии и возбужденных на первый колебательный уровень соответственно), выполняющееся для газа, поглощающего излучение малой интенсивности ($J \leq 10^4$ Вт/м²) [9] в области чисел Кнудсена $Kn = \lambda/R_R \leq 0,1$. Уравнение диффузии решалось с граничным условием для n^* , определяемым балансом потоков, падающих и отраженных от стенки КВМ [1]. Появляющийся в таком граничном условии коэффициент аккомодации колебательной энергии ε имеет смысл вероятности дезактивации возбужденной молекулы за одно соударение со стенкой. Необходимое для решения уравнения распределение интенсивности излучения по радиусу задавалось аналитически в виде многочлена четвертой степени, описывающего в пределах ошибок опыта экспериментальные данные.

Уравнение теплопроводности решалось в приближении скачка температуры [10]. При этом в соответствии с [11] предполагалось, что коэффициент аккомодации поступательной энергии молекул близок к единице. Из решения системы уравнений получены зависимости концентрации КВМ и температуры газа от радиуса, с помощью которых найдено выражение для величины изменения давления:

$$(3.1) \quad \Delta p = \frac{W_0 k p}{4\pi T \kappa (1 + A\Omega_{VT}^{-1})} \left\{ 1 - \frac{1}{4} \left(\frac{R_{\pi}}{R_R} \right)^2 + \frac{2}{R_R} d_0(p) - \frac{4}{R_R} + \frac{96 R_{\pi} I_1(\bar{R}_{\pi})}{R_R \bar{R}_{\pi}^4} \left[1 + \frac{4}{R_{\pi}} \left(\frac{2}{R_{\pi}} - \frac{I_0(\bar{R}_{\pi})}{I_1(\bar{R}_{\pi})} \right) \right] \left[1 + \left(\frac{2}{R_{\pi}} - d_0(p) \frac{\bar{R}_{\pi}}{R_{\pi}} \right) f(\varepsilon, p) \right] \right\} + \frac{I_1(\bar{R}_{\pi}) + f(\varepsilon, p) I_0(\bar{R}_{\pi})}{I_1(\bar{R}_R) + f(\varepsilon, p) I_0(\bar{R}_R)}$$

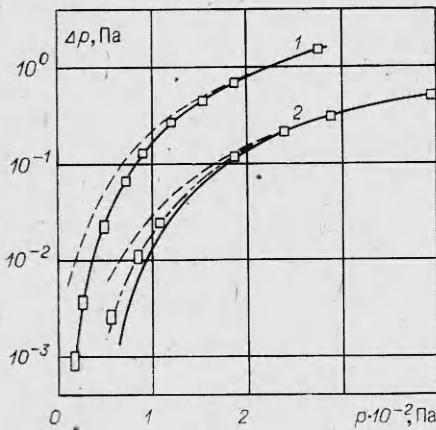
Здесь W_0 — мощность излучения; k — коэффициент поглощения; κ — теплопроводность газа; A — коэффициент Эйнштейна; Ω_{VT}^{-1} — время $V - T$ -релаксации; R_{π} — радиус луча, определяемый из условия $J(R_{\pi}) = 0$; $I_0(\bar{R}_{\pi, R})$, $I_1(\bar{R}_{\pi, R})$ — модифицированные функции Бесселя нулевого и первого порядка соответственно. Функции $d_0(p)$, $f(\varepsilon, p)$, $\bar{R}_{\pi, R}(p)$ определяются выражениями

$$(3.2) \quad d_0(p) = \kappa / [\rho c_V \langle V \rangle (\gamma + 1)],$$

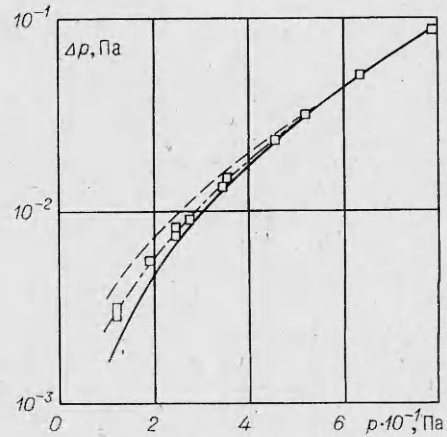
$$f(\varepsilon, p) = \frac{\varepsilon \langle V \rangle}{2(2 - \varepsilon) \sqrt{(\Omega_{VT} + A) D^*}}, \quad \bar{R}_{\pi, R}(p) = \sqrt{\frac{(\Omega_{VT} + A)}{D^*}} R_{\pi, R},$$

где D^* — коэффициент диффузии КВМ; $\langle V \rangle$ — средняя тепловая скорость молекул; $\gamma = c_p/c_V$ — отношение удельных теплоемкостей при постоянном давлении и объеме; ρ — плотность газа.

Проведенный анализ полученного выражения для Δp показал, что при $R_{\pi} \ll R_R$, $\Omega_{VT} \gg A$, $D^*/R_R^2 \ll \Omega_{VT}$, когда КВМ не достигают стенки,



Ф и г. 1



Ф и г. 2

это выражение совпадает с известным [9], величина Δp не зависит от ε и определяется лишь давлением, поглощенной мощностью излучения, температурой и теплопроводностью газа. В общем случае, как это следует из (3.1), (3.2), величина Δp зависит также от коэффициента диффузии КВМ, времени $V - T$ -релаксации возбужденных молекул, а также от коэффициента аккомодации колебательной энергии, скачка температуры на стенке, распределения интенсивности излучения по радиусу, размеров кюветы.

Расчеты показали, что скачок температуры на стенке δT вносит существенный вклад в величину Δp ($\sim 15\%$ для C_2H_4 при $p = 70$ Па). Зависимость $\delta T(p)$ по сравнению со случаем нагрева газа потоком тепла через стенку кюветы, когда $\delta T \sim p^{-1}$, носит принципиально иной характер: $\delta T = \text{const}$ при $\Omega_{VT} \gg A$, $D^*/R_k^2 \ll \Omega_{VT}$, а с уменьшением давления δT уменьшается.

4. Определение коэффициентов аккомодации. Обсуждение результатов. На фиг. 1 приведены экспериментальные данные, а также результаты расчета зависимости $\Delta p = \varphi(p)$ для газов SF_6 , C_2H_4 (линии 1, 2 соответственно), полученные при $T = 295$ К. На фиг. 2 представлены аналогичные результаты исследований в газе NH_3 . Теоретические зависимости построены с учетом влияния резонансного $V - V$ -обмена колебательной энергией между молекулами. Такой обмен может привести к различным коэффициентам диффузии возбужденных D^* и невозбужденных D молекул [1]. Проведенные оценки по формулам, полученным в соответствии с результатами [1], показали, что различие между D и D^* для SF_6 и C_2H_4 менее 1%, а для NH_3 — $\sim 8\%$. Расчет зависимости $\Delta p = \varphi(p)$ проводился в соответствии с выражениями (3.1), (3.2), полученными для двухуровневой модели. Известно, однако, что в молекулах SF_6 , C_2H_4 в результате быстрого межмодового обмена энергией возбуждаются несколько мод колебаний. Отметим, что в таких условиях, согласно [10], вероятнее всего возбуждаются колебания моды с наименьшей энергией. Поэтому полученное выражение для Δp можно использовать для исследования эффекта изменения давления в указанных газах.

Из фиг. 1, 2 видно, что экспериментальные данные совпадают с теоретическими зависимостями при больших давлениях, когда выполняется соотношение $(\Omega_{VT} + A)R_k^2/D^* \gg 1$. Контрольные опыты с использованием кювет с различными внутренними диаметрами, а также лазерного луча разной геометрии показали, что величина Δp в этом случае изменяется в соответствии с результатами расчета по формулам (3.1), (3.2), что указывает на корректность полученного теоретического описания эффекта изменения давления. При понижении давления экспериментальные точки фиг. 1; 2 не совпадают с кривыми зависимости $\Delta p = \varphi(p)$ при $\varepsilon = 0$ и 1 (штриховые и сплошные линии соответственно). Установлено, что

экспериментальные данные описываются полученным выражением для Δp во всей области исследованных давлений при значениях ϵ : $0,29 \pm 0,07$ (NH_3), $0,8 \pm 0,2$ (SF_6) и $0,16 \pm 0,06$ (C_2H_4). Аналогичным образом определены коэффициенты аккомодации колебательной энергии молекул этилена при $T = 327$ и 407 К ($\epsilon = 0,13 \pm 0,02$ и $0,10 \pm 0,04$ соответственно).

Приведенные ошибки величины ϵ определялись следующим образом. Рассчитывались кривые при варьировании ϵ , описывающие в пределах ошибок опыта совокупность экспериментальных значений Δp , полученных при разных давлениях (размеры значков на фиг. 1, 2 соответствуют ошибкам измерений Δp и p).

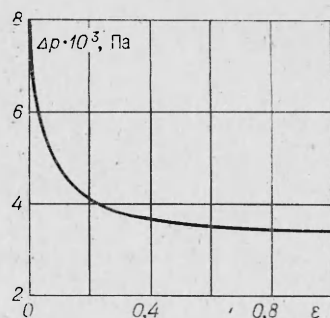
Анализ ошибок найденных значений ϵ показал, что основной вклад вносят погрешности измерения Δp . Ошибки в измерении величины Δp связаны с нестабильностью частоты LC-генератора (± 2 Гц). С применением методики многократного (10—15 раз) повторения измерения эффекта при каждом значении p эта ошибка составляла $\pm 0,65 \cdot 10^{-4}$ Па. Вместе с тем нестабильность частоты лазерного излучения приводила к изменению коэффициента поглощения молекул газа за время опыта ($\Delta k/k \leq 0,1$). Соответствующая ошибка, средняя по нескольким измерениям, равнялась $(0,3-0,7) \cdot 10^{-3}$ Па. Отметим, что, согласно фиг. 3, где приведена зависимость Δp от ϵ , полученная в соответствии с (3.1) для этилена при $p = 60$ Па, когда $\lambda/R_k \sim 0,1$ и $T = 298$ К, описанный метод оказывается наиболее чувствительным к определению малых величин ϵ ($\leq 0,1$). В этом случае при изменении ϵ от 0 до 0,1 величина Δp меняется в пределах $(7,5-4,5) \cdot 10^{-3}$ Па. Измерения же величин ϵ в пределах $0,1 < \epsilon \leq 1$ требуют высокой точности измерения Δp . Например, для определения величины $\epsilon = 0,8$ с точностью 10% требуется чувствительность изменения давления не хуже $2 \cdot 10^{-5}$ Па.

Из представленных результатов следует, что величина ϵ для системы C_2H_4 уменьшается с ростом температуры. Зависимость ϵ от T согласуется с известными данными для других систем [1].

Согласно [11], вероятность гетерогенной релаксации КВМ должна зависеть от величины энергии E , высвобождающейся в этом процессе, а также от значения дипольного момента радиационного перехода релаксирующей молекулы μ . С этим, по-видимому, связано заметное отличие величин коэффициентов аккомодации колебательной энергии исследованных молекул. Максимальное значение ϵ имеет место в SF_6 при релаксации энергии колебаний моды ν_6 ($E \approx 0,7 \cdot 10^{-20}$ Дж). Для газов C_2H_2 и NH_3 величина E больше и составляет соответственно $1,6 \cdot 10^{-20}$ и $2,1 \cdot 10^{-20}$ Дж. Несмотря на то что $E_{\text{C}_2\text{H}_4} < E_{\text{NH}_3}$, величина $\epsilon_{\text{NH}_3} > \epsilon_{\text{C}_2\text{H}_4}$. Это можно объяснить существенным различием величин дипольных моментов радиационных переходов указанных молекул ($\mu_{\text{NH}_3} = 0,17$ Д, $\mu_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,01$ Д).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гершензон Ю. М., Розенштейн В. Б., Уманский С. Я. Гетерогенная релаксация колебательной энергии молекул. Препринт ИХФ АН СССР. Черноголовка, 1976.
2. Варгин А. Н., Гогохия В. В. и др. Флуктуация плотности в слое адсорбированных молекул на поверхности ионного кристалла. — ЖТФ, 1978, т. 48, № 5.
3. Schafer K., Gerstacher H. Adsorption, partielle thermische Akkomodation von Gasen on Oberflächen und in zusammenhänge mit katalytischen Wirkungen. — Zeitschrift für Electrochemie, 1956, vol. 60, N 8.
4. Hunter T. E. Degradation of molecular vibrational energy in wall collisions. — J. Chem. Society, 1967 A, N 11.
5. Patty R. R., Russwurm G. M. et al. CO_2 -laser absorption coefficients for determining ambient levels of O_3 , NH_3 and C_2H_4 . — Appl. Optics, 1974, vol. 13, N 12.



Фиг. 3

6. Bagratishvili V. N., Knyasev I. N. et al. Optoacoustic detection of multiple photon molecular absorption in strong IR field. — *Optics Commun.*, 1976, vol. 18, N 4.
7. Жданов В. М. К кинетической теории многоатомного газа. — *ЖЭТФ*, 1967, т. 53, вып. 6.
8. Коленциц О. А. Тепловая аккомодация систем газ — твердое тело. Минск: Наука и техника, 1977.
9. Горелик Д. О., Сахаров Б. Б. Оптико-акустический эффект в физико-химических измерениях. М.: Изд-во Стандартов, 1969.
10. Taylors R. S., Ballik E. A., Garside B. K. Saturation characteristics of SF₆ absorption of the 10, 53 μm CO₂ P(14) line. — *J. Appl. Phys.*, 1977, vol. 48, N 2.
11. Kozhushner M. A., Kustarev V. G., Shub R. R. Heterogeneous relaxation of molecule vibrational energy on metals. — *Surf. Sci.*, 1979, vol. 81.

Поступила 18/1 1984 г.

УДК 519.6 + 533.7

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ В РЕЛАКСИРУЮЩЕМ ГАЗЕ ПРИ БЫСТРОМ ВКЛАДЕ ЭНЕРГИИ

Ю. Е. Горбачев, А. И. Жмакин, А. А. Фурсенко

(Ленинград)

Одной из важных задач газовой динамики является исследование нестационарных процессов при импульсном вкладе энергии в ограниченный объем газа. Эта задача возникает, например, при изучении импульсно-периодических лазеров различного типа (электроразрядных на углекислом газе и окиси углерода [1—4], экиплексных [5], химических [6]). Неоднородный характер газодинамических возмущений является следствием пространственной неоднородности энерговклада, которая определяется двумя обстоятельствами. Во-первых, рабочий объем лазера занимает обычно лишь часть поперечного сечения канала [3, 7—9]. Во-вторых, в газоразрядных лазерах неоднородность накачки связана со сложным характером распределения параметров рабочего газа и электрического поля, а также с приэлектродными процессами [3, 4]. Неоднородность энерговклада может возрасти из-за взаимного влияния нагрева газа и газодинамических процессов [1, 3], однако этот эффект существует только в случаях, когда продолжительность импульса накачки не мала по сравнению с характерным газодинамическим временем.

Практический интерес представляет определение ударно-волновых нагрузок на стенки канала, а также изменения однородности рабочей среды во времени. Наличие возмущений плотности увеличивает расходимость излучения [10], причем этот эффект тем заметнее, чем короче длина волны. С другой стороны, локальное уменьшение плотности приводит к необходимости для предотвращения дугообразования уменьшать напряженность электрического поля и, следовательно, энерговклад [4].

Теоретическому исследованию газодинамических процессов в канале при быстром вкладе энергии посвящен ряд работ, однако в большинстве из них рассмотрены одномерные задачи [1, 11, 12]. В [8] проведен двумерный анализ в акустическом приближении. В то же время газодинамическое возмущение на ранних стадиях процесса нельзя считать малым, так как в результате накачки давление газа может возрасти в несколько раз [4, 5]. В [3] интегрируются двумерные уравнения Эйлера, однако, поскольку авторов интересует влияние газодинамики на устойчивость разряда, расчет заканчивается с окончанием импульса накачки (к этому моменту времени ударные волны еще не достигли стенок канала). Во всех указанных исследованиях в качестве рабочей среды рассматривался газ с постоянным отношением теплоемкостей. Такое упрощение не всегда оправдано: например, в электроразрядном лазере на окиси углерода энергия, запасенная в колебательных степенях свободы, может превосходить энергию поступательных степеней. Очевидно, в этом случае необходимо рассчитывать течение газа с учетом колебательной релаксации.

Заметим, что характерные числа Рейнольдса в рассматриваемой задаче велики, и, следовательно, влиянием диссипации на газодинамику течения (по крайней мере, на начальной стадии процесса) можно пренебречь.

1. Цель данной работы — исследование влияния различных физических эффектов на газодинамические процессы в канале при быстром вкладе энергии. Обычно характерный размер рабочего объема в направлении оптической оси резонатора значительно больше его размеров в других направлениях, поэтому ограничимся двумерным приближением. Рассмотрим плоский канал $\Omega = \{0 \leq x \leq L, 0 \leq y \leq H\}$, часть которого $\Omega_1 = \{L_1 \leq x \leq L_2, H_1 \leq y \leq H_2\}$ занимает область энерговклада. Через границу $x = 0$ подается газ со средней скоростью V_0 , через $x = L$ удаляется. Стенки $y = 0$ и $y = H$ непроницаемые. В рассматриваемой