

02;03;07;12

## ПОГЛОЩЕНИЕ МЕТАНОМ, НАГРЕТЫМ УДАРНОЙ ВОЛНОЙ, ИЗЛУЧЕНИЯ В ОКРЕСТНОСТИ 3.3 МКМ

© А.Б.Британ, П.В.Козлов, В.А.Левин,  
С.Ю.Митичкин, В.Г.Тестов

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова  
Научно-исследовательский институт механики,  
119899 Москва, Россия  
(Поступило в Редакцию 30 мая 1995 г.)

Представлены результаты измерений и расчетов ИК спектров поглощения метана в районе 3 мкм при комнатной температуре и повышенной в области за отраженной от торца канала ударной трубы и контактной поверхности ударной волной. Для регистрации спектров использован разработанный лазерный нелинейный ИК спектрограф. Расчет течения в ударной трубе переменного сечения проведен на основе нестационарных уравнений газовой динамики в невязкой квазидвумерной постановке для совершенного нетеплопроводного газа.

### Введение

В абсорбционной спектроскопии, относящейся к числу оптических методов, традиционно используемых при исследованиях быстропротекающих процессов, в свою очередь выделяются два метода [1,2]: фотоэлектрический и фотографический. В фотоэлектрическом методе фотоприемным устройством, преобразующим световой сигнал в электрический, регистрируется небольшой спектральный интервал, как правило, соответствующий одной линии.

Традиционный фотографический метод абсорбционной спектроскопии применялся только для видимого и УФ диапазонов, что связано с границами чувствительности ( $\leq 1.3$  мкм) существующих фотоматериалов. При этом временное разрешение несколько ниже, чем в фотоэлектрическом методе, определяется длительностью вспышки лампы и составляет несколько мкс. Фотографический метод получил применение из-за возможности получения большего объема информации. Кроме данных, представляющих непосредственный спектроскопический интерес, широкополосная регистрация поглощения может дать возможность независимого определения температуры поглощающей среды, например, по относительной интенсивности линий [1]. Задача определения температуры горячих, в том числе реагирующих, газовых смесей, привлекает к себе постоянное внимание исследователей.

Значительный интерес представляет ИК область спектра, в которой лежат линии поглощения, соответствующие колебательно-вращательным переходам молекул. Возможности продвижения фотографического метода абсорбционной спектроскопии в ИК область связаны с внедрением нетрадиционных подходов.

Нелинейная оптика дает возможности как получения широкополосного ИК излучения, так и широкополосной регистрации ИК спектров [3]. Получение широкополосного ИК излучения (частота  $\omega_{ик}$ ) возможно в нелинейно-оптических кристаллах в процессе генерации разностной частоты излучений с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$ :  $\omega_{ик} = \omega_1 - \omega_2$ . Излучение с частотой  $\omega_2$  широкополосное за счет того, что синхронное взаимодействие волн в кристалле осуществляется не на одном значении частоты, а в некоторой области частот (спектральная ширина синхронизма). Вместе с тем реализация ИК спектрографов (т.е. систем одновременной регистрации участков ИК спектров) осложнена существующими границами чувствительности методов прямого приема широкополосного излучения ( $\leq 1.3$  мкм) [4]. Для широкополосной регистрации ИК спектров ИК излучение преобразуется в видимое каким-либо нелинейно-оптическим методом (ап-конверсия) [3]. При этом информация об ИК спектре сохраняется. Далее преобразованное излучение раскладывается в спектр и регистрируется средствами видимого диапазона. Подобное устройство получило название локальный нелинейный ИК спектрограф [3].

Известен нелинейный ИК спектрограф с нелинейно-оптическими преобразованиями частоты импульсных лазеров в парах щелочных металлов [5]. Нелинейно-оптические кристаллы в сравнении с парами щелочных металлов достаточно удобны в работе. Настоящая работа является продолжением [6,7], где сообщается о создании нелинейного ИК спектрографа на кристаллах КТР, измерениях коэффициента поглощения на линии  $P(7)$  колебательной моды  $\nu_3$  метана, нагретого отраженной ударной волной в ударной трубе. Применение в ударной трубе вместо диафрагмы быстродействующего пневмоклапана благодаря высокому уровню воспроизводимости параметров генерируемых ударных волн ( $< 1.4\%$  по числу Маха падающей ударной волны) позволило реализовать режим накопления при записи спектров (одна регистрация спектра соответствует одному эксперименту на ударной трубе).

В настоящей работе для ударно нагретого метана приведены результаты регистрации с помощью нелинейного ИК спектрографа [6,7], а также расчетов с использованием последней версии атласа спектральных линий HITRAN участка поглощения в окрестности  $Q$  ветви моды  $\nu_3$ , выбранного благодаря достаточно высокой плотности линий поглощения.

### **Течение в бездиафрагменной ударной трубе и регистрация поглощения**

Бездиафрагменным ударным трубам (в частности, использованной в настоящей работе) во многих случаях присуще изменение площади внутреннего тракта, что обусловлено конструктивными особенностями клапанов. С точки зрения оптических исследований секция канала

низкого давления (далее канал) квадратного сечения в сравнении с измерительной секцией круглого сечения имеет достоинство, связанное с возможностью использования плоских оптических окон. Клапаны для ударных труб имеют, как правило, круглое сечение, и поэтому ударная труба с измерительной секцией канала квадратного сечения будет иметь переходную секцию к разгонному участку канала круглого сечения. При равенстве поперечного размера это означает разницу в площадях 27% (по отношению к площади сечения разгонного участка). Используемая в настоящей работе ударная труба имеет двойное расширение канала: во входной части канала вблизи клапана (скачок площади 2.7) и на входе в измерительную секцию (скачок площади 1.27).

Изменения проходного сечения внутреннего тракта ударной трубы приводят к появлению в потоке вторичных возмущений: ударных волн, волн сжатия и разрежения, которые в трубах постоянного сечения отсутствуют [8]. Упрощенная теория ударной трубы [1,2] для анализа подобных течений неприменима. Реальное течение в каналах с изменением площади характеризуется кроме возникновения вторичных возмущений, рассматриваемых в одномерной теории, двумерностью течения, возможностью отрыва потока, влиянием вязкости. Численное решение задач с учетом этих факторов достаточно трудоемко.

Как показали исследования [9,10], распространение газодинамических возмущений по каналам с изменяющимся сечением достаточно хорошо описывается в квазиодномерной постановке для невязкого нетеплопроводного совершенного газа с постоянными теплоемкостями (в системе одномерных уравнений газовой динамики учитывается изменение площади канала) [11]. В [9,10] соответствующая система уравнений решалась численно методом случайного выбора [12], в котором точно моделируются величины скачков при переходе от одной области к другой, но вместе с тем существует неопределенность в их местоположении. Полученные в [9,10] результаты хорошо согласуются с известными экспериментами, с решениями методом Честера-Чизнела-Уитема в области изменения сечения, квазистационарным методом на больших расстояниях от зоны изменения сечения.

Численное решение уравнений газовой динамики в квазиодномерной постановке проводилось с использованием модификации [13] известного метода Годунова, позволяющей повысить до второго порядка точность метода по времени и пространству. В сравнении с исходным методом модификация лучше локализует разрывы течения [13]. Это позволило изучить волновые процессы в ударной трубе переменного сечения, использованной в настоящей работе [14].

Начальные условия для регистрации поглощения в окрестности  $Q$  ветви моды  $\nu_3$  метана за ударной волной выбраны следующими: начальное давление в канале  $P_1 = 0.05$  атм, в камере высокого давления  $P_4 = 15$  атм (воздух), температура  $T_1 = 293$  К, концентрация метана в аргоне  $\xi = 15\%$ . Рассчитанная для этих условий волновая диаграмма течения в ударной трубе представлена на рис. 1 (особенности расчета [14]). Ниже оси абсцисс показано соотношение площадей сечений различных участков трубы. Для получения в расчетах того же числа Маха падающей ударной волны, что и в эксперименте ( $M = 2.25$ ), значение давления толкающего газа снижено [14] до 5.65 атм.

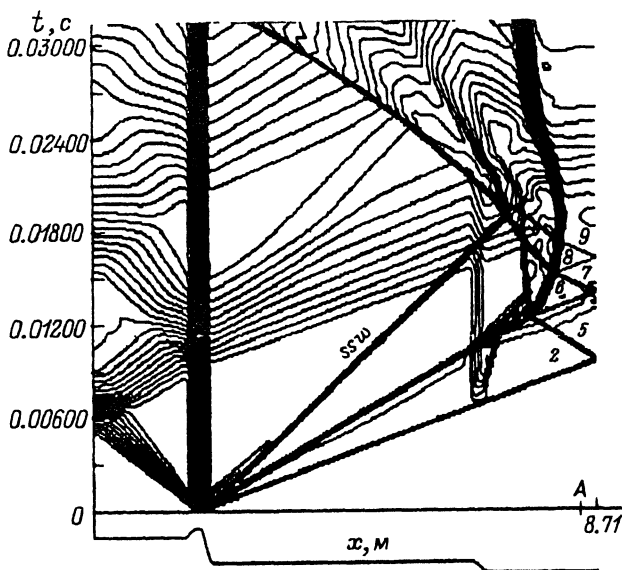


Рис. 1. Волновая диаграмма распространения возмущений в ударной трубе.  $x$  — координата вдоль трубы,  $t$  — лабораторное время.

В сравнении с режимом течения с воздухом в качестве толкающего газа, описанном в [14], некоторое изменение  $P_4$ ,  $P_1$ ,  $\xi$  привело к изменению характера течения во входной части канала — вместо вторичной волны разрежения во входной части канала формируется вторичная ударная волна ( $ssw$ ), обращенная навстречу потоку и следующая за контактной поверхностью. На торце канала параметры за отраженной ударной волной остаются постоянными вплоть до прихода слабой волны разрежения от второго переходника. Многократные взаимодействия возмущений, отраженных от торца канала и контактного разрыва, приводят к дополнительному нагреву газа в течение  $\approx 6$  мс. С появлением вблизи торца канала волны разрежения, отраженной от торца камеры высокого давления ( $t \approx 18$  мс), контактный разрыв тормозится и начинает смещаться в сторону камеры. На заключительной стадии процесса параметры газа вблизи торца канала определяются отраженной от него волной разрежения. Течение слева от контактного

Параметры и время существования однородных условий в сечении А

Область волновой диаграммы	$P$ , атм	$T$ , К	$\tau$ , мс
2	0.30	643	1.3
5	1.00	1071	3.0
6	1.27	1174	1.0
7	1.88	1370	1.3
8	2.00	1403	0.9
9	2.23	1464	1.0

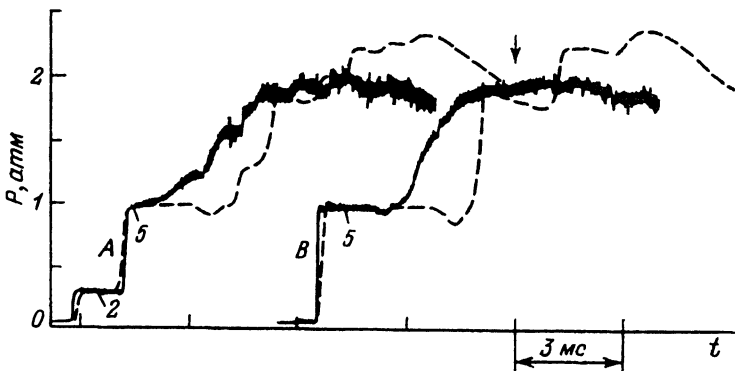


Рис. 2. Давление в сечении *A* и в измерительном сечении *B* канала ударной трубы.

Сплошные линии — эксперимент, пунктир — расчет.

разрыва определяется взаимодействием волны разрежения с отраженной ударной волной, контактным разрывом и другими возмущениями.

В качестве возможных областей для регистрации спектров отметим однородное течение за падающей (область 2), отраженной (область 5) ударными волнами, а также области 6–9, где газ дополнительно сжимается и нагревается отраженными возмущениями. Расчетные значения температуры  $T$ , давления  $P$  и времени существования  $\tau$  однородных условий в сечении *A* (рис. 1), расположенном на расстоянии 300 мм от торца, приводятся в таблице.

На рис. 2 проводится сопоставление результатов расчета давления  $P$  с показаниями датчиков (осциллограммы), установленных в канале в сечении *A* и в измерительном сечении *B* (сечение оптического зондирования), расположенном на расстоянии 10 мм от торца. Совпадение расчетных и экспериментальных значений давления в областях течения 2 и 5 связано с подбором толкающего давления, обеспечивающего совпадение расчетного и экспериментального чисел Маха. Видно, что экспериментальные значения времени  $\tau$  в области 5 отличаются от расчетных примерно вдвое. Причины расхождения связаны с влиянием пограничного слоя и процессом формирования ударной волны при открытии клапана. Из-за конечного времени открытия клапана контактный разрыв превращается в контактную область, в которой происходит смешение исследуемой смеси и толкающего газа. В результате в отличие от ступенчатого профиля на рассчитанных кривых давления после прихода возмущений, отраженных от контактной зоны, на осциллограммах давление плавно возрастает до величины, близкой к расчетному значению  $P$  в области  $T$ . В рассмотренном режиме работы ударной трубы реально обеспечиваются три области с однородными параметрами нагретого газа. Обозначим их соответственно расчету 2, 5 и 7.

На рис. 3 приведен зарегистрированный при помощи нелинейного ИК спектрографа [6,7] спектр поглощения метана — точки ( $I_\nu, \nu$  — волновое число) в районе  $Q$  ветви моды  $\nu_3$  при нормальных условиях (температура  $T = 293$  К, давление  $P = 1$  атм). Точки соответствуют показаниям отдельных чувствительных элементов регистрирующей линейки оптического многоканального анализатора. Концентрация метана

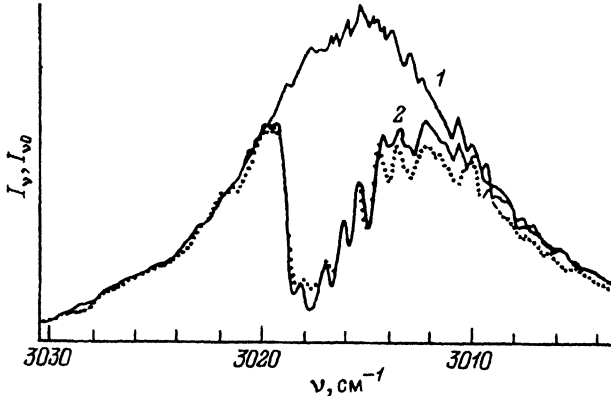


Рис. 3. Участок спектра поглощения метана при нормальных условиях.

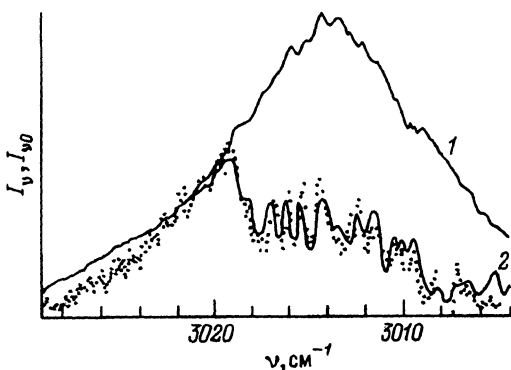


Рис. 4. Участок спектра поглощения метана за ударной волной.

в смеси с аргоном, заполнявшей канал трубы,  $\xi = 1.2\%$ , число накоплений спектра — 30. На рисунке также приведен (кривая 1) спектр зондирующего излучения в отсутствие поглощающей среды ( $I_{\nu 0}$ ), записанный после измерения спектра поглощения и откачки трубы (число накоплений — 30).  $I_{\nu}$  и  $I_{\nu 0}$  связаны законом Бугера-Ламберта-Бэра

$$I_{\nu} = I_{\nu 0} \exp(-\beta_{\nu} \chi l), \quad (1)$$

Здесь  $\beta_{\nu}$  — коэффициент поглощения излучения с волновым числом  $\nu$ ,  $\chi$  — концентрация поглощающих частиц,  $l$  — длина области поглощения.

Рис. 4 — запись того же участка спектра, полученная суммированием результатов регистрации спектров ударно нагретой смеси метана и аргона в четырех опытах (о начальных условиях см. выше). Момент регистрации спектра поглощения отмечен стрелкой на осциллограмме давления (рис. 2). Согласно показаниям датчика, значение давления в измерительном сечении в момент регистрации спектра  $P_7 = 1.88$  атм. Расчет (см. выше) дает соответствующее этому давлению значение температуры  $T_7 = 1370$  К. Кривая 1 на рис. 4 аналогично рис. 3 — запись осредненного по указанным четырем опытам спектра зондирующего излучения  $I_{\nu 0}$  после откачки трубы после эксперимента.

## Расчет спектров поглощения метана и сопоставление с результатами экспериментов

При расчете спектров в условиях большого числа перекрывающихся линий вклады отдельных линий суммируются. В частности, для расчетов спектрального распределения коэффициента поглощения при совместном действии доплеровского и столкновительного уширений используется выражение [15]

$$\beta_\nu = 2((\ln 2)/\pi)^{1/2} \sum_i \frac{S_i V(\nu, \nu_i, a)}{\gamma^d(\nu_i)}, \quad (2)$$

$$a = (\ln 2)^{1/2} \gamma_i^c / \gamma^d(\nu_i).$$

Здесь  $\gamma^d(\nu_i)$ ,  $\gamma_i^c$  — доплеровская, столкновительная полуширина (полуширина по уровню половинной интенсивности) соответственно:  $V(\nu, \nu_i, a)$  — фойгтовский контур линии поглощения;  $\nu_i$  — волновое число, соответствующее центру линии;  $S_i$  — интегральный коэффициент поглощения. Расчет положения линий, их интенсивностей, ширин, других параметров является в особенности для многоатомных молекул достаточно трудоемкой задачей [16,17]. Получение аналитических выражений, удобных для использования, как правило, связано с принятием тех или иных допущений, от которых зависит степень адекватности теоретической модели. Для расчета спектра поглощения метана возможно использовать данные (приводятся для температуры  $T_0 = 296$  К) атласа спектральных линий HITRAN, в котором периодически обобщаются появляющиеся экспериментальные и теоретические спектроскопические результаты.

Для расчета спектров поглощения при условиях, отличных от нормальных (комнатная температура  $T_0$ , атмосферное давление  $P_0$ ), необходимо учесть зависимость параметров поглощающей линии от  $T$  и  $P$ . Температурная зависимость для доплеровского уширения хорошо выполняется [15]

$$\gamma^d(\nu_i, T) = \gamma^d(\nu_i, T_0)(T/T_0)^{1/2}. \quad (3)$$

Для  $\gamma_i^c(P, T)$  обычно используется следующая зависимость:

$$\gamma_i^c(P, T) = \gamma_i^c(P_0, T_0)(P/P_0)(T_0/T)^n. \quad (4)$$

Значение  $n$  в лоренцевой теории ударного уширения, равное 0.5, вообще говоря, зависит от партнера по столкновению, различно для разных линий и лежит обычно в пределах  $0.5 \leq n \leq 1$  [18]. Экспериментальных данных для  $n$  существует относительно немного [18]. В отношении рассматриваемых линий поглощения метана известно следующее. В атласе [19] для всех линий метана в смеси с воздухом рекомендовано значение  $n = 0.75$ . Значения  $n = 0.76, 0.79, 0.80$  для смеси с аргоном были получены для линий  $R(0), R(1), R(2)$  моды  $\nu_3$  при  $T \leq 250$  К [20]. Значение  $n = 0.8$  для линии  $P(7)$  моды  $\nu_3$  метана при повышенной температуре ( $290 < T < 800$  К) определено в [21] для смеси

азотом при сопоставлении результатов расчетов и экспериментов в He-Ne лазером.

Зависимость  $S_i(\nu_i, T)$  определяется изменением населенностей поглощающих уровней в соответствии с распределением Больцмана [15]

$$S_i(\nu_i, T) = S_i(\nu_i, T_0) (Q(T_0)/Q(T)) \exp(-E_i(1/T - 1/T_0)/k) \times \\ \times (1 - \exp(-\nu_i hc/kT)) / (1 - \exp(-\nu_i hc/kT_0)). \quad (5)$$

Здесь  $Q(T)$  — статистическая сумма,  $E_i$  — энергия поглощающего уровня для  $i$ -й линии,  $k$  — постоянная Больцмана,  $h$  — постоянная Планка,  $c$  — скорость света. В рассматриваемой температурной зависимости  $\beta_\nu$  определяющим является зависимость от  $T$  интегрального коэффициента поглощения  $S_i(\nu_i, T)$  [22]. Определенные трудности возникают при вычислении статистической суммы  $Q(T)$ . Получение аналитических выражений для  $Q(T)$  связано с принятием ряда допущений. Первое из них — пренебрежение взаимодействием колебаний и вращений молекулы. В этом случае удается проводить раздельное вычисление колебательной ( $Q_\nu$ ) и вращательной ( $Q_r$ ) статистических сумм [16]

$$Q(T) = Q_\nu(T)Q_r(T). \quad (6)$$

Расчет колебательной статистической суммы наиболее просто производить в приближении гармонического осциллятора. В этом случае  $Q_\nu$  — произведение сомножителей, каждый из которых отвечает соответствующему типу нормальных колебаний молекулы. Для рассматриваемой молекулы метана [16,23,24]

$$Q_\nu(T) = Q_\nu(T_0) \prod_{j=1}^4 \left( (1 - \exp(-\omega'_j hc/kT_0)) / (1 - \exp(-\omega_j hc/kT)) \right)^{g_j}, \quad (7)$$

где  $\omega_j$ ,  $g_j$  — основная частота (в см<sup>-1</sup>) и кратность вырождения  $j$ -й основной колебательной моды молекулы метана [22].

Расчет вращательной статистической суммы для метана наиболее прост в приближении жесткого сферического волчка [16]. Достаточно хорошее приближение к результату непосредственного суммирования дает соотношение [16,22]

$$Q_r(T) = Q_r(T_0)(T/T_0)^{3/2}. \quad (8)$$

Согласно [16], среди введенных допущений при подобных вычислениях  $Q(T)$  наибольшим источником неточности расчета, в особенности при высоких температурах, является, по-видимому, пренебрежение ангармоничностью колебаний молекулы.

На рис. 5 приведены результаты измерений [21,25,26] и расчетов [21] зависимостей коэффициента поглощения метаном излучения He-Ne лазера с длиной волны 3.39 мкм  $\beta_{\text{Ne}}(T)$  от температуры при  $P = 1$  атм. Кривые 1, 2 — результаты расчетов  $\beta_{\text{Ne}}(T)$  по соотношениям, аппроксимирующим экспериментальные данные [25,26] в ударных трубах со смесями CH<sub>4</sub>-Ar. Эксперименты [21] (точки на рис. 5) проводились



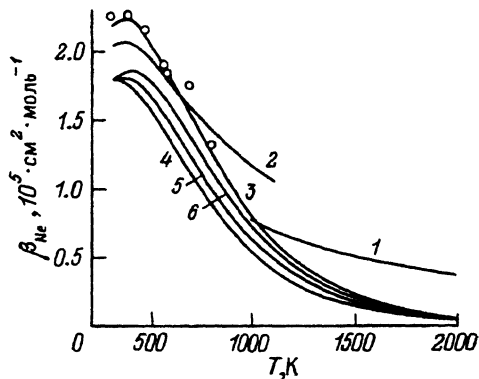


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента поглощения метаном излучения He-Ne лазеров (длина волны 3.39 мкм).

в смесях  $\text{CH}_4\text{-N}_2$  в стационарных условиях (нагреваемая кювета). Кривая 3 — расчеты [21], в которых использовались данные атласа HITRAN86 [27,28] при  $n = 0.8$  и описанная выше процедура расчета  $\beta_\nu(T)$ . При  $293 \leq T < 1000$  K приведенные расчеты согласуются с результатами экспериментов, однако при повышении  $T$  использованная расчетная модель дает заниженные в сравнении с экспериментальными значения  $\beta_{\text{Ne}}$ . Как упоминалось выше, расхождение связано, по-видимому, с допущениями, принятыми при вычислении  $Q(T)$ . О подобных трудностях в теоретическом описании зависимости коэффициента поглощения метана от  $T$  упоминалось также в [17,22].

В настоящей работе для расчета спектра поглощения метана использованы значения  $\nu_i$ ,  $S_i$ ,  $\gamma_i^c$ ,  $E_i$  для  $i$ -й линии  $^{12}\text{CH}_4$  из атласа спектральных линий HITRAN92 [19]. Использовались все линии поглощения метана необходимого диапазона из атласа [19], кроме неидентифицированных [17]. При комнатной температуре и давлениях около 1 атм и выше столкновительное уширение линий превышает доплеровское. При повышении температуры столкновительная ширина уменьшается и необходим учет обоих типов уширения. Расчеты спектров поглощения в настоящей работе проводились с использованием для  $V(\nu, \nu_i, a)$  (см. соотношение (2)) приближенного представления функции Фойгта [29].

Спектроскопические данные [19] соответствуют примесям поглощающих газов в воздухе при температуре 296 K. Эксперименты настоящей работы проводились для смеси метана с аргоном. Известные значения столкновительной полуширины для компоненты  $F_2^{(2)}$  линии  $P(7)$  моды  $\nu_3$  метана в аргоне (измерения при комнатной температуре с использованием He-Ne лазеров),  $0.0563 \pm 0.0013$  [30] и  $0.059 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$  [22] близки значению  $0.063 \pm 0.0126 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$  [17,19]. Поэтому будем полагать различие аргона и воздуха как буферных газов для метана несущественным.

Кривые 4-6 на рис. 5 — результаты расчетов настоящей работы по соотношениям (2)-(8) при  $n = 0.6, 0.8, 1.0$  соответственно. Некоторое расхождение с расчетами [21] (кривая 3) связано с использованием в расчетах [21] и настоящей работы различных версий атласа HITRAN.

При  $T > 1000$  К приведены расчеты также занижают в сравнении с экспериментом значения  $\beta_{\text{Ne}}$ .

Любой спектральный прибор вносит некоторое искажение в спектральное распределение интенсивности регистрируемого излучения, выражающееся в уширении линий [31]. Применительно к использованию в настоящей работе нелинейному ИК спектрографу причинами такого уширения являются aberrации оптических элементов схемы, конечность разрешающей способности дифракционной решетки полихроматора, возможные погрешности настройки, дискретность записи приемной линейкой фотодиодов. Суммарное искажение изображения спектра прибором обычно учитывается введением аппаратной функции (инструментального контура) спектрального прибора  $f(\nu)$ . Вид спектра на выходе регистратора  $(I_\nu/I_{\nu 0})_{\text{набл}}$  (наблюдаемый спектр) описывается сверткой истинного контура спектра поглощения  $(I_\nu/I_{\nu 0})_{\text{ист}}$  и функции  $f(\nu)$ , в расчетах настоящей работы полагающейся гауссовой [31].

Из рис. 3 приведен рассчитанный по соотношениям (1)–(8) с учетом инструментального контура спектр поглощения  $I_{\nu 0}(I_\nu/I_{\nu 0})_{\text{набл}}$  при  $T = 296$  К,  $P = 1$  атм,  $\xi = 1.2\%$ ,  $l = 9.8$  см (кривая 2). В расчетах рис. 3, 4 использованы измеренные распределения интенсивности излучения в отсутствие поглощающей среды  $I_{\nu 0}$  (кривые 1). Полуширина аппаратной функции ИК спектрографа  $\gamma_{\text{и}} = 0.29$  см<sup>-1</sup> определена по методу наименьших квадратов при сопоставлении экспериментального и расчетных спектров при нормальных условиях и использовалась при расчетах спектров рис. 3, 4. Полученное значение  $\gamma_{\text{и}}$  согласуется с оценками разрешения ИК спектрографа по спектрам пропускания эталонов Фабри-Перо и по измерениям уширения узкой линии излучения He-Ne лазера с  $\lambda = 0.6328$  мкм.

Расчет спектра поглощения метана для давления  $P_7 = 1.88$  атм и температуры  $T_7 = 1370$  К за ударной волной по соотношениям (1)–(8) для  $\xi = 30\%$ ,  $n = 0.8$ ,  $\gamma_{\text{и}} = 0.29$  см<sup>-1</sup>,  $l = 9.8$  см приведен на рис. 4 (кривая 2). Значение  $\xi$ , принятое в расчете, увеличено по сравнению с имевшим место в эксперименте в два раза, так как использованная расчетная модель занижает  $\beta_\nu$  при повышении  $T$  (рис. 5). Варьирование  $n$  от 0.6 до 1.0 практически не повлияло на результаты расчета. Для достижения согласия результатов и экспериментов по амплитуде поглощения необходимо более точное вычисление статистической суммы, в частности отказать от приближения гармонического осциллятора, учет взаимодействия пяти типов колебаний молекулы метана  $\nu_1$ ,  $\nu_3$ ,  $2\nu_2$ ,  $2\nu_4$ ,  $\nu_2 + \nu_4$  (резонанс Ферми) [16,17]. Подобный расчет представляется достаточно громоздким [16,24,32]. В форме рассчитанных спектров учтено указанное взаимодействие, так как оно учтено при составлении данных использованного атласа [17,19].

Полученные расчетные спектры (рис. 3, 4) по форме достаточно хорошо описывают экспериментальные, что говорит о возможности использования спектроскопических данных [19] для определения температуры метаносодержащих смесей в изученном диапазоне  $T$  сопоставлением (по форме) экспериментальных и расчетных спектров поглощения. Основной вклад в изменение формы спектра при увеличении  $T$  вносит множитель  $\exp(-E_i/kT)$  (см. соотношение (5)). Множитель

$(1 - \exp(-\nu_i hc/kT))$ , как правило, близок к единице [22,23]. Давление в данных условиях оказывает достаточно слабое влияние на форму спектра в особенности при высоких температурах. С увеличением температуры  $\gamma^c$  снижается и фактически уширение определяется только значением  $\gamma_i$ . Так, при  $T = 1370$  К и  $P < 2$  атм форма спектра с изменением давления практически не меняется.

Отметим, что форма спектра поглощения в рассматриваемом диапазоне достаточно сильно зависит от температуры, что благоприятно для ее определения. Обычно при определении  $T$  по форме колебательно-вращательного спектра при помощи близких по типу измерительных систем погрешность  $\leq 10\%$  [5,33]. При определении температуры метаносодержащей смеси при помощи использованного в настоящей работе нелинейного ИК спектрографа можно ожидать близкое значение погрешности.

### Заключение

Возможности фотографического метода абсорбционной спектроскопии на ударной трубе расширены с точки зрения продвижения в ИК область спектра. В метано-аргоновой смеси, нагретой отраженной ударной волной, и при комнатной температуре при помощи нелинейного ИК спектрографа зарегистрированы спектры поглощения метана в окрестности  $Q$  ветви колебательной моды  $\nu_3$  метана. Расчеты спектров поглощения выполнены для  $Q$  ветви на основе последней версии атласа спектральных линий HITRAN и их аппроксимации для высоких температур в приближении жесткого ротатора и гармонического осциллятора. Формы экспериментальных и расчетных спектров достаточно хорошо соответствуют друг другу, что говорит о возможности определения температуры (в изученном диапазоне) метаносодержащих смесей, нагретых ударными волнами, на основе подобного сопоставления спектров.

Авторы выражают благодарность В.В. Смирнову и В.В. Куликову за интерес к работе и полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

### Список литературы

- [1] Гейдон А., Герл И. Ударная труба в химической физике высоких температур. М.: Мир, 1966. 428 с.
- [2] Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965. 484 с.
- [3] Гайнер А.В. Нелинейно-оптические преобразователи инфракрасного излучения. Новосибирск: Наука, 1990. 168 с.
- [4] Фотоприемники видимого и ИК диапазонов / Под ред. Р.Дж. Киес. М.: Радио и связь, 1985. 328 с.
- [5] Avouris Ph., Bethune D.S., Lankard J.R. et al. // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 74. N 4. P. 2304-2312.
- [6] Британ А.Б., Красников В.В., Левин В.А. и др. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 11. С. 1568-1574.
- [7] Британ А.Б., Митичкин С.Ю. // Хим. физика. 1993. Т. 12. № 8. С. 1130-1140.
- [8] Баженова Т.В., Гвоздева Л.Г. Нестационарные взаимодействия ударных волн. М.: Наука, 1977. 274 с.
- [9] Murty H.S., Gottlieb J.J. UTIAS Report N255. Institute for Aerospace Studies, University of Toronto (Canada), 1984.
- [10] Igra O., Gottlieb J.J. // AIAA J. 1985. Vol. 23. N 7. P. 1014-1020.

- [11] Златин Н.А., Красильщиков А.П., Мишин Г.И., Попов Н.Н. Баллистические установки и их применение в экспериментальных исследованиях. М.: Наука, 1974. 344 с.
- [12] Оран Э., Борис Дж. Численное моделирование реагирующих потоков. М.: Мир, 1990. 664 с.
- [13] Васильев Е.И. // Математическое моделирование в задачах механики и управления. Волгоград, 1990. С. 84-94.
- [14] Британ А.Б., Васильев Е.И., Митичкин С.Ю. // ТВТ. 1992. Т. 30. № 6. С. 1136-1141.
- [15] Пеннер С.С. Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов. М.: ИЛ, 1963. 496 с.
- [16] Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: ИЛ, 1949. 648 с.
- [17] Brown L.R., Margolis J.S., Champion J.P. et al. // JQSRT. 1992. Vol. 48. N 5/6. P. 617-628.
- [18] Varanasi P. // JQSRT. 1988. Vol. 39. N 1. P. 13-25.
- [19] Rothman L.S., Gamache R.R., Tipping R.H. et al. // JQSRT. 1992. Vol. 48. N 5/6. P. 469-507.
- [20] Varanasi P., Pugh L.A., Bangaru B.R.P. // JQSRT. 1974. Vol. 14. N 9. P. 829-838.
- [21] Perrin M.Y., Hartmann J.M. // JQSRT. 1989. Vol. 42. N 6. P. 459-464.
- [22] Mallard W.G., Gardiner W.C., Jr. // JQSRT. 1978. Vol. 20. N 2. P. 135-149.
- [23] Dang-Nhu M., Pine A.S., Robiette A.G. // J. Mol. Spectrosc. 1979. Vol. 77. N 1. P. 57-68.
- [24] Pierre G., Champion J.P., Guelachvili G. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1983. Vol. 102. N 2. P. 344-360.
- [25] Heffington W.M., Parks J.E., Sulzmann K.G.P., Penner S.S. // JQSRT. 1976. Vol. 16. N 10. P. 839-841.
- [26] Tsuboi T., Inomata K., Tsunoda Y. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1985. Vol. 24. N 1. P. 8-13.
- [27] Rothman L.S., Gamache R.R., Goldman A., et al. // Appl. Opt. 1987. Vol. 26. N 19. P. 4058-4097.
- [28] Rinsland C.P., MalathiDevi V., Smith M.A.H., Benner D.C. // Appl. Opt. 1988. Vol. 27. N 3. P. 631-651.
- [29] Humlicek J. // JQSRT. 1979. Vol. 21. N 4. P. 309-313.
- [30] Gerritsen H.J., Heller M.E. // Appl. Opt. Suppl. 2. 1965. P. 73-77.
- [31] Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И. Техника и практика спектроскопии. М.: Наука, 1972. 376 с.
- [32] Poussique G., Pascaud E., Champion J.P., Pierre G. // J. Mol. Spectrosc. 1982. Vol. 93. N 2. P. 351-380.
- [33] Pealat M., Bouchardy P., Lefebvre M., Taran J.-P. // Appl. Opt. 1985. Vol. 24. N 7. P. 1012-1022.
-