

ВРАЩАТЕЛЬНО-СЕЛЕКТИВНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ В СВЕРХЗВУКОВОЙ СТРУЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

В.К.Конюхов, А.М.Прохоров, В.И.Тихонов, В.Н.Файзулаев

Установлено, что конденсируются молекулы D_2O только из основного вращательного состояния. Получена в газовой фазе неравновесность по пара-, орто-модификациям молекул D_2O .

Фазовый переход пар — жидкость в своей начальной стадии связан с образованием димерных молекул конденсирующегося газа. Образование молекул из атомов или сложных молекулярных образований из более простых обычно контролируется внутренним состоянием частиц, входящих в объединение. Примером могут служить закономерности образования эксимерных молекул и спиново-контролируемые химические реакции. Можно предположить, что вероятность образования димерных молекул и кластеров небольшого размера также зависит от внутреннего состояния молекул, входящих в состав ассоциата, так что фазовый переход пар — жидкость может оказаться селективным по внутренним степеням свободы молекул.

В настоящей работе проводится доказательство первого утверждения аннотации методом количественной спектроскопии вращательных переходов молекул воды. На всех этапах доказательство существенно опирается на знание качественных и количественных закономерностей вращательной релаксации молекул D_2O в газовой фазе ¹⁻³. Основными признаками процесса конденсации считаются сокращение числа молекул в паровой фазе и увеличение газовой температуры за счет выделения скрытой теплоты фазового перехода. Для опытов выбран режим гетерогенной конденсации молекул D_2O на молекулах углекислого газа ⁴.

Опыты проводились со свободной сверхзвуковой струей углекислого газа или азота, со-державшей малую примесь паров тяжелой воды. Газовая смесь с постоянным начальным давлением 0,35 торр D_2O и изменяемым в пределах $P_0 = 5 - 30$ торр давлением газа-носителя при начальной температуре 290 К расширялась в вакуумную камеру низкого давления 10^{-2} торр через плоское звуковое сопло (щель) с высотой критического сечения 3 мм. На расстоянии 20 мм от щели на оси струи в зоне сверхзвукового течения $M \approx 4$ протяжен-

ностью порядка 1 мм измерялся интегральный коэффициент поглощения α с помощью субмиллиметрового спектрометра по методике, описанной в ^{1, 2}.

При охлаждении газа в сверхзвуковой струе величина α может отличаться от равновесного значения α_e для изэнтропического течения по двум причинам: медленности процесса релаксации при низком давлении газа-носителя и из-за конденсации. В контрольных опытах с азотом было установлено, что поглощение на всех исследуемых переходах при $P_0 \geq 25$ торр близко к равновесному α_e . В азотной струе конденсация паров воды в условиях наших опытов не происходит.

На рис. 1 приводятся экспериментальные зависимости коэффициентов неравновесности $K = \alpha / \alpha_e$ от P_0 в смеси $\text{CO}_2 - \text{D}_2\text{O}$ для переходов $4_{13} - 4_{22}, 2_{02} - 2_{11}$ орто-модификации молекул D_2O . Неравновесность $K \neq 1$ для этих переходов при низких давлениях газа-носителя связана с малой скоростью вращательной релаксации. С увеличением P_0 она должна была бы как и в случае с азотом исчезнуть ($K = 1$), начиная с некоторой точки на шкале давлений. Углекислый газ как более эффективный релаксант ³ делает это возможным уже при $P_0 \geq 15$ торр. Однако зависимость K от P_0 оказывается иной, что связано с конденсацией, вызывающей повышение газовой температуры и убыль молекул D_2O из газовой фазы.

Зная коэффициент поглощения α на двух вращательных переходах и приравнявая его расчетному $\tilde{\alpha}(T, N)$ для бoльцмановского распределения по уровням, можно однозначно определить параметры потока — температуру T и концентрацию молекул N в зоне наблюдения ⁵.

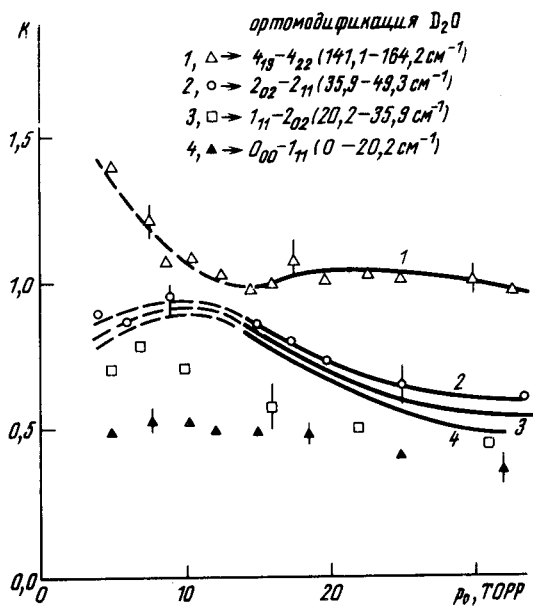


Рис. 1

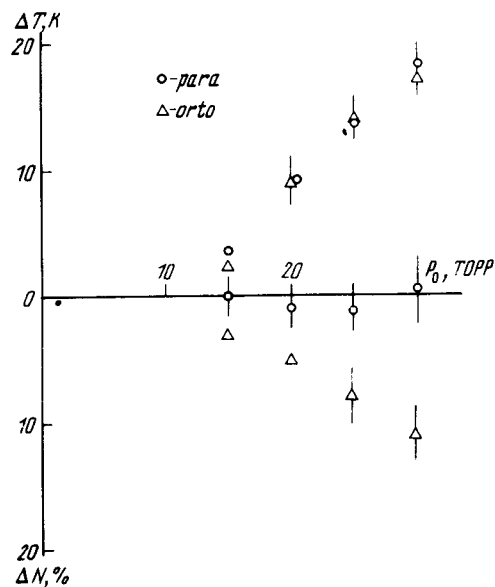


Рис. 2

На рис. 2 приводятся определенные указанным методом значения $\Delta T = T - T_e$ и $\Delta N = (N - N_e) / N_e$ как функции P_0 на участке давлений 15 — 30 торр по переходам $4_{13} - 4_{22}, 2_{02} - 2_{11}$. Здесь T_e, N_e — температура газа и концентрация молекул D_2O без конденсации. Как и ожидалось, температура газа увеличивается, а концентрация молекул орто-модификации убывает по мере роста P_0 .

Конденсация может приводить и к искажению бoльцмановского распределения по вращательным уровням ⁶. Сравнение расчетных значений $\tilde{\alpha}(T, N)$, кривые 1 — 4 на рис. 1, с измеренным α на других переходах орто-модификации, показало, что отличие имеется только для самых нижних переходов $0_{00} - 1_{11}, 1_{11} - 2_{02}$, где поглощение существенно меньше расчетного. Это означает, что молекулы D_2O уходят в конденсат лишь с нижних вращательных уровней. Расчет вращательной релаксации молекул D_2O на основе кинетической модели ^{3, 2} показал, что молекулы воды конденсируются только из основного состояния с веро-

ятностью 10^{-1} на одно столкновение с молекулой CO_2 , а недостаток молекул на других уровнях орто-модификации объясняется столкновительной релаксацией.

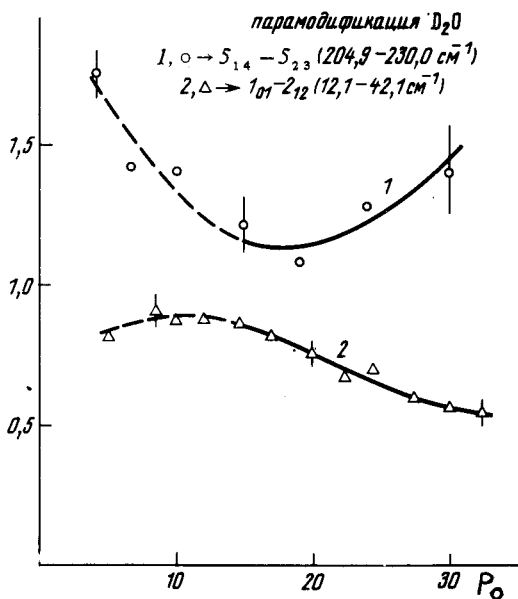


Рис. 3

Есть и другая возможность убедиться в правильности такого вывода. Известно, что уровни различных спин-модификаций релаксационно не связаны между собой. Если конденсируются лишь молекулы D_2O основного состояния, принадлежащего к орто-модификации, то поглощение на переходах пара-модификации, включая и самый нижний $1_{01} - 2_{12}$, должно соответствовать неизменному числу молекул в ней и реагировать только на повышение газовой температуры. Это и наблюдалось на опыте. На рис. 3 приведены зависимости K от P_0 для двух переходов $1_{01} - 2_{12}$ и $S_{14} - S_{23}$ пара-модификации. Определенная по ним температура газа оказалась такой же как измеренная в орто-модификации, а величина ΔN в пределах ошибок измерений равна нулю (рис. 2).

Причина высокой избирательности процесса ассоциации связана, по-видимому, с существенной анизотропией потенциала межмолекулярного взаимодействия $\text{D}_2\text{O} - \text{CO}_2$. Наиболее сильное притяжение испытывают молекулы воды, которые не успевают за время столкновения изменить относительную ориентацию. Это условие накладывает жесткое ограничение на частоту вращения диполя ($< 10^{11} \text{ с}^{-1}$), что делает процесс ассоциации вероятным лишь для молекул D_2O из основного вращательного состояния.

Авторы выражают благодарность Н.А.Ирисовой за содействие.

Литература

1. Булатов Е.Д., Виноградов Е.А., Колюхов В.К. и др. ЖЭТФ, 1979, 76, 543.
2. Бакастов С.С., Колюхов В.К., Тихонов В.И. ПМТФ 1985, № 3, 28.
3. Бакастов С.С., Колюхов В.К., Тихонов В.И., Тихонова Т.Л. Препринт ИОФАН 1985, № 225.
4. Peterson K.I., Klempner W. J. Chem. Phys., 1984, 80, 2439.
5. Булатов Е.Д., Виноградов Е.А., Ирисова Н.А. и др. ЖТФ, 1979, 49, 1290.
6. Карелов Н.В., Ребров А.К., Шарфутдинов Р.Г. ПМТФ, 1978, №3, 3.