

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 629.125:551.521

DOI: 10.17223/00213411/62/10/137

*Н.И. МОСКАЛЕНКО, О.Р. КЛЮЧНИКОВ, С.Н. ПАРЖИН, И.Р. ДОДОВ***ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ИЗЛУЧЕНИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА:
NO, N₂O, NO₂, N₂O₄**

Выполнены исследования спектров поглощения и излучения окислов азота NO, N₂O, NO₂, N₂O₄ с высоким и средним спектральным разрешением в области спектра 0.25–25 мкм при комнатных и повышенных температурах, в условиях самоуширения и уширения ингредиентов азотом. Полученные экспериментальные данные по функциям спектрального пропускания параметризованы по двухпараметрическому методу эквивалентной массы. Измерены интенсивности колебательно-вращательных полос и получены сведения по индуцированному давлением поглощению при столкновениях молекул NO₂–NO₂.

Ключевые слова: окислы азота, функции спектрального пропускания, индуцированное давлением поглощение, колебательно-вращательные спектры, перенос излучения.

Введение

Решение многих прикладных задач, связанных с переносом излучения в атмосфере планеты и теплообменом в энергетических установках, антропогенным воздействием на погоду и климат земли [1–9], требует сведений по оптическим характеристикам газовых ингредиентов. Окислы азота NO, N₂O, NO₂, N₂O₄ присутствуют в земной атмосфере, в вулканических выбросах действующих вулканов, в теплотехнических средах энергетических и энерготехнологических установок, авиационных и автомобильных двигателей. В [2, 4–6] показана высокая эффективность применения тонкоструктурной спектроскопии для определения ингредиентного состава продуктов сгорания при пожарах, при сжигании древесины, в камерах сгорания энергетических агрегатов, в атмосферных выбросах продуктов сгорания автомобильных и авиационных двигателей. Окислы азота обладают сильным поглощением не только в инфракрасном (ИК) диапазоне спектра, но и в ультрафиолетовом (УФ), и в видимом диапазонах спектра. Сведения по радиационным характеристикам окислов азота необходимы для моделирования спектров излучения естественных фонов Земли и атмосферы, зонального моделирования радиационного теплообмена и прогноза антропогенных изменений климата [5, 6, 8, 9]. В настоящей работе рассмотрены результаты экспериментальных исследований радиационных характеристик окислов азота, выполненных на спектральных измерительных комплексах различного функционального назначения [1, 2, 10–12].

Спектрометрия окислов азота высокого разрешения

Основной целью экспериментальных исследований спектров поглощения окислов азота с высоким спектральным разрешением является получение информации, необходимой для анализа ингредиентного состава окислов азота в продуктах сгорания энергетических топлив и в атмосферных антропогенных выбросах методом тонкоструктурной спектроскопии. Экспериментальные исследования выполнялись в УФ-, видимом и ИК-диапазонах спектра. Важно, что тонкая структура спектров окислов азота позволяет выделить вклад в регистрируемые спектры молекул NO₂ и N₂O₄, а также спектры индуцированного давлением поглощения (ИДП), обусловленного наведенным квадрупольным моментом при столкновениях молекул NO₂–NO₂. Экспериментальные исследования выполнялись на измерительных комплексах высокого спектрального разрешения, описанных в [1, 2, 10–12]. На рис. 1 приведен пример измеренного спектра поглощения NO₂ в видимом диапазоне 440–600 нм при температуре 300 К. Коротковолновое крыло электронного спектра NO₂ простирается до 250 нм. Заметим, что излучение NO₂ в пламенах является неравновесным [1, 2]. При высоких колебательных температурах спектр излучения NO₂ расширяется в красную область до 800 нм.

На рис. 2 приведен пример измеренного колебательно-вращательного (КВ) спектра поглощения NO₂ в спектральном диапазоне 2860–2940 см⁻¹. В отличие от NO₂ тонкая структура спектра молекул N₂O₄ практически не проявляется из-за плотной упаковки спектральных линий поглощения (СЛП), а в полосах индуцированного давлением поглощения NO₂ тонкая структура спектра полностью смазывается.

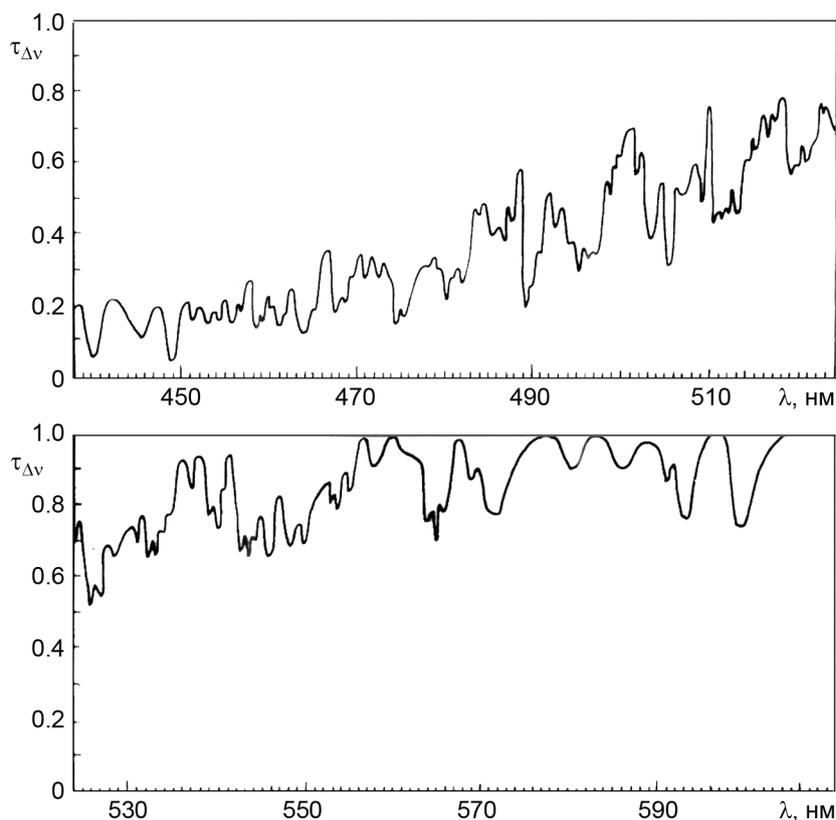


Рис. 1. Экспериментальный спектр поглощения двуокиси азота в диапазоне 0.45–0.6 мкм при содержании $W_{\text{NO}_2} = 0.25$ атм·см и давлении $P_{\text{NO}_2} = 0.025$ атм, $T = 300$ К

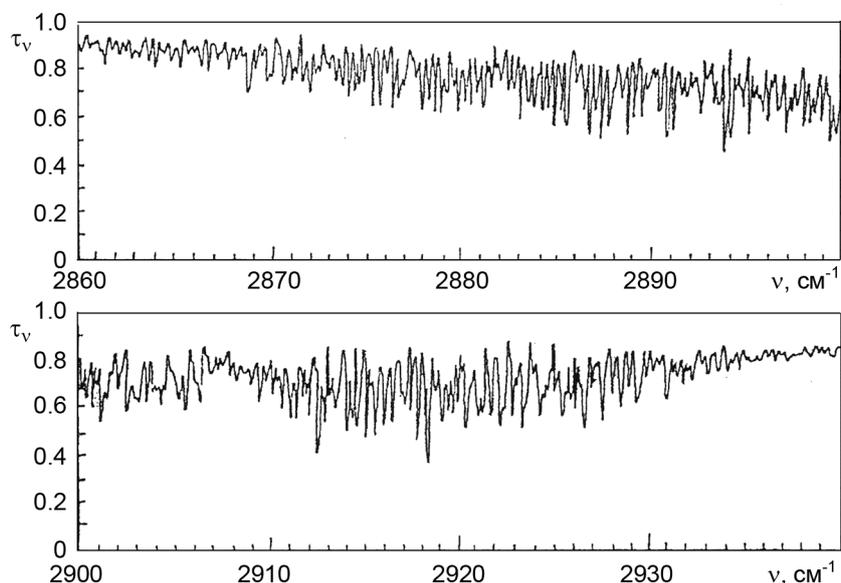


Рис. 2. Спектр поглощения NO_2 в диапазоне 2860–2940 cm^{-1} с разрешением $\Delta = 0.107$ cm^{-1} при давлении $P_{\text{NO}_2} = 0.063$ атм и содержании $w = 0.63$ атм·см при температуре $T = 293$ К

Параметры СЛП NO измерены в диапазоне температур 300–900 К. Молекула NO имеет несинглетное электронное состояние. Основное состояние NO есть $^2\Pi$, которое расщепляется спин-орбитальным взаимодействием на $^2\Pi_{1/2}$ - и $^2\Pi_{3/2}$ -компоненты, соответствующие случаям антипараллельности и параллельности орбитального момента и проекции спина. Кроме СЛП компонент $^2\Pi_{3/2}$ – $^2\Pi_{3/2}$, $^2\Pi_{1/2}$ – $^2\Pi_{1/2}$ в спектре NO могут присутствовать слабые полосы-спутники $^2\Pi_{3/2} \leftrightarrow ^2\Pi_{1/2}$,

интенсивность которых примерно на четыре порядка слабее интенсивности основных полос. Энергию молекулы NO удобно рассматривать как энергию двух простых двухатомных молекул с электронными уровнями, смещенными на величину $Q_v = 123.209 \text{ см}^{-1}$. Каждая из полос NO имеет R -, Q -, P -ветви. Кроме того, для полос NO имеет место ℓ -удвоение. В [13] затабулирован высоко-температурный атлас параметров СЛП NO для основной и обертоновых полос при температуре $T_0 = 900 \text{ К}$. На рис. 3 приведен пример его применения для получения спектральных коэффициентов поглощения в основной полосе NO в диапазоне температур $T \in \{300, 3000\} \text{ К}$. Интегральная интенсивность основной полосы NO $S_{ii} = 122 \text{ атм}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \text{ STP}$. При подготовке атласа параметров СЛП учтены переходы с колебательными и вращательными квантовыми числами $V \in \{0; 10\}$, $J \in \{0.5; 119.5\}$. Интенсивность СЛП описана моделью жесткого волчка для полос изотопов $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$. Зависимость полуширин СЛП $\alpha(J)$ взята по данным экспериментальных исследований. Интенсивности и полуширины СЛП NO пересчитываются на другие температуры по известным спектроскопическим соотношениям

$$S_i(T) = S_i(T_0) \frac{Q(T_0)}{Q(T)} \frac{1 - \exp\left(-\frac{v_i k}{T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{v_i k}{T_0}\right)} \exp\left[-E_i k \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]; \quad (1)$$

$$\alpha_i(T) = \alpha_i(T_0) \left(\frac{T_0}{T}\right)^n, \quad (2)$$

где $k = 1.439$; i – номер линии; Q – статистическая сумма; n – эмпирический параметр. Возможность описания интенсивностей СЛП моделью жесткого волчка в диапазоне температур 220–900 К подтверждена экспериментально [1, 2, 5].

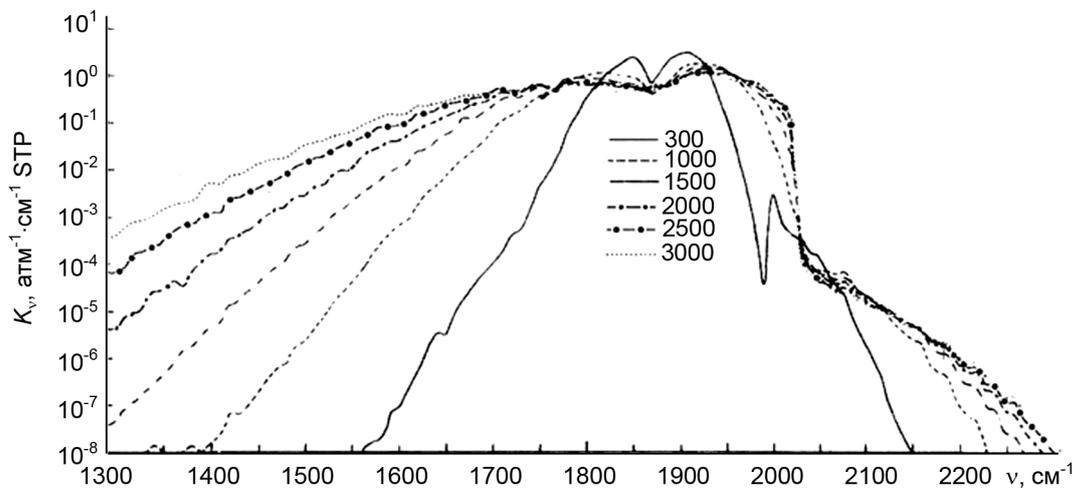


Рис. 3. Коэффициенты поглощения в основных полосах 4.54 мкм NO в диапазоне температур 300–3000 К

Измерения спектров высокого спектрального разрешения закиси азота N₂O выполнены в окрестности КВ-полос $00^0_0 - 121(4630.31 \text{ см}^{-1})$, $00^0_0 - 02^0_2(4417.51 \text{ см}^{-1})$, $00^0_0 - 10^0_1(3481.2 \text{ см}^{-1})$, $02^0_1(3365.6 \text{ см}^{-1})$, $00^0_0 - 20^0_0(2563.5 \text{ см}^{-1})$, $00^0_0 - 12^0_0(2461.5 \text{ см}^{-1})$, $00^0_0 - 00^0_1(2223.5 \text{ см}^{-1})$, $00^0_0 - 01^1_0(588.8 \text{ см}^{-1})$. Спектральное разрешение $\Delta = 0.06 - 0.15 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от исследуемого спектрального диапазона [14]. При определении интенсивностей и полуширин СЛП использовался метод дифференциальных моментов разложения спектра оптической толщины $|\ln \tau_v|$ на индивидуальные линии с обработкой регистрируемого спектра сплайном в виде полинома пятой степени для исключения шумов с последующим учетом влияния аппаратной функции при определении интенсивностей и полуширин СЛП [5, 7]. В табл. 1 для примера приведены экспериментальные данные по интенсивностям и полуширинам СЛП в полосе ν_3 N₂O, где \bar{S}_R , \bar{S}_P – интенсивности СЛП для R - и P -ветвей; α_{RN_2O} , α_{PN_2O} – полуширины СЛП R - и P -ветвей для уширения азотом N₂

и самоуширения; ν_R, ν_P – центры СЛП для R - и P -ветвей; $J_{R,P}$ – квантовое вращательное число переходов для R - и P -ветвей.

Таблица 1

Экспериментальные данные по интенсивностям и полуширинам спектральных линий поглощения в полосе ν_3 N_2O $T = 296$ К

$J_{R,P}$	$\nu_R, \text{см}^{-1}$	$\bar{S}_R, \text{см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$	$\alpha_{RN_2}, \text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	$\alpha_{RN_2O}, \text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	$\nu_P, \text{см}^{-1}$	$\bar{S}_P, \text{см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$	$\alpha_{PN_2}, \text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	$\alpha_{PN_2O}, \text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$
0	2224.587	2.66	0.083	0.107				
1	2225.412	5.99	0.081	0.104	2222.918	2.99	0.082	0.103
2	2226.229	8.90	0.080	0.101	2222.073	5.93	0.080	0.100
3	2227.039	11.73	0.079	0.098	2221.222	8.79	0.080	0.099
4	2227.843	14.43	0.078	0.096	2220.363	11.50	0.079	0.098
5	2228.639	17.02	0.078	0.094	2219.497	14.10	0.079	0.096
6	2229.438	19.30	0.077	0.094	2218.625	16.50	0.078	0.095
7	2230.216	21.50	0.076	0.092	2217.745	18.70	0.077	0.094
8	2230.987	23.40	0.075	0.091	2216.859	20.80	0.076	0.093
9	2231.756	25.10	0.075	0.090	2215.966	22.48	0.075	0.092
10	2232.518	26.50	0.075	0.088	2215.066	23.98	0.075	0.091
11	2233.273	27.64	0.074	0.088	2214.159	24.97	0.075	0.090
12	2234.021	28.50	0.074	0.086	2213.246	26.19	0.074	0.089
13	2234.762	29.20	0.073	0.084	2212.325	26.93	0.074	0.087
14	2235.496	29.60	0.072	0.083	2211.398	27.40	0.073	0.086
15	2236.223	29.80	0.071	0.083	2210.464	28.00	0.073	0.085
16	2236.943	29.20	0.070	0.082	2209.523	28.10	0.072	0.084
17	2237.656	29.10	0.069	0.080	2208.575	28.00	0.070	0.082
18	2238.362	28.60	0.068	0.079	2207.620	26.90	0.069	0.081
19	2239.062	28.00	0.067	0.077	2206.658	26.40	0.067	0.080
20	2239.754	27.20	0.066	0.075	2205.690	25.60	0.067	0.078
21	2240.439	26.10	0.065	0.074	2204.715	24.70	0.064	0.077
22	2241.117	25.30	0.064	0.073	2203.733	23.60	0.065	0.075
23	2241.788	24.10	0.064	0.073	2202.744	22.50	0.065	0.074
24	2242.453	22.70	0.064	0.073	2201.748	21.31	0.065	0.073
25	2243.110	21.20	0.063	0.072	2200.747	20.10	0.064	0.072
26	2243.760	19.80	0.063	0.071	2199.736	18.80	0.064	0.070
27	2244.403	18.00	0.063	0.070	2198.721	17.50	0.064	0.070
28	2245.039	17.00	0.063	0.070	2197.698	16.20	0.064	0.070
29	2245.668	15.64	0.063	0.069	2196.668	14.90	0.064	0.070
30	2246.291	14.33	0.063	0.069	2195.632	13.60	0.064	0.070
31	2246.906	13.50	0.063	0.068	2194.589	12.40	0.063	0.069
32	2247.514	12.1	0.063	0.068	2193.539	11.3	0.063	0.068
33	2248.115	10.7	0.063	0.068	2192.483	10.2	0.063	0.068
34	2248.709	9.57	0.063	0.067	2191.419	9.15	0.062	0.068
35	2249.296	8.45	0.063	0.067	2190.349	8.20	0.062	0.067
36	2249.876	7.60	0.063	0.067	2189.273	7.30	0.062	0.067
37	2250.449	6.73	0.063	0.067	2188.188	6.42	0.062	0.067
38	2251.015	5.93	0.063	0.065	2187.098	5.66	0.062	0.066
39	2251.573	5.22	0.063	0.065	2186.002	5.74	0.062	0.066
40	2252.125	4.53	0.062	0.065	2184.898	4.33	0.062	0.066
41	2252.670	3.93	0.062	0.064	2183.787	3.76	0.062	0.066
42	2253.207	3.40	0.062	0.064	2182.670	3.25	0.061	0.065
43	2253.738	3.00	0.062	0.064	2181.546	2.82	0.061	0.065
44	2254.261	2.51	0.062	0.064	2180.415	2.40	0.061	0.065
45	2254.513	2.14	0.061	0.064	2179.274	2.05	0.061	0.065
46	2255.287	1.81	0.061	0.064	2178.134	1.74	0.061	0.065
47	2255.786	1.53	0.061	0.063	2176.970	1.47	0.061	0.065
48	2256.284	1.29	0.061	0.063	2175.826	1.23	0.061	0.065
49	2256.768	1.08	0.061	0.063	2174.653	1.03	0.061	0.065

Окончание табл. 1

$J_{R,P}$	$\nu_R, \text{см}^{-1}$	$\bar{S}_R, \text{см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$	$\alpha_{RN_2}, \text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	$\alpha_{RN_2O}, \text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	$\nu_P, \text{см}^{-1}$	$\bar{S}_P, \text{см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$	$\alpha_{PN_2}, \text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	$\alpha_{PN_2O}, \text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$
50	2257.253	0.90	0.060	0.063	2173.490	0.86	0.061	0.064
51	2257.723	0.75	0.060	0.063	2172.310	0.72	0.061	0.064
52	2258.194	0.615	0.060	0.063	2171.129	0.59	0.061	0.064
53	2258.649	0.524	0.060	0.063	2169.935	0.486	0.061	0.064
54	2259.105	0.414	0.060	0.063	2168.741	0.396	0.061	0.064
55	2259.547	0.34	0.059	0.063	2167.533	0.325	0.061	0.063
56	2259.989	0.276	0.059	0.063	2166.325	0.260	0.060	0.063
57	2260.415	0.224	0.059	0.062	2165.101	0.22	0.060	0.063
58	2260.845	0.181	0.059	0.062	2163.884	0.17	0.060	0.063
59	2261.264	0.146	0.059	0.062	2162.682	0.135	0.060	0.063
60	2261.672	0.116	0.058	0.062	2161.416	0.11	0.060	0.063
61	2262.071	0.094	0.058	0.061	2160.173	0.09	0.059	0.062
62	2262.469	0.073	0.058	0.061	2158.922	0.069	0.059	0.062
63	2262.804	0.057	0.058	0.061	2157.662	0.051	0.059	0.062

Интенсивность $S(J)$ N₂O, где J – вращательное квантовое число, определяется соотношением

$$S(J) = \frac{\nu}{\nu_0} F(J'') \frac{S_V S_R}{Q_V Q_R}; \quad (3)$$

$$S_R = gL \exp\left[\frac{-kE_V^*}{T}\right]; \quad (4)$$

$$Q_R = \sum_{J''} g_{J''} (2J'' + 1) \exp\left[\frac{-kE_R''}{T}\right]; \quad (5)$$

$$E_R = B'' J'' (J'' + 1) - D'' [J'' (J'' + 1)]^2, \quad (6)$$

где S_V – колебательный фактор, определяющий интенсивность КВ-полос; S_R – сила линии вращательного перехода; ν – положение СЛП; ν_0 – положение центра КВ-полосы; g – амплитудный множитель; E_R'' – вращательная энергия нижнего состояния; Q_V – колебательная и Q_R – вращательная статистические суммы; L – амплитудный фактор; $F(J'')$ – значение F -фактора; $k = 1.439$.

Были измерены также интенсивности \bar{S} СЛП и определены зависимости $\bar{S}(J)$ с погрешностью не более 10%. Полученные данные использованы для нахождения параметров F -фактора, представленного в виде эмпирического соотношения

$$F = 1 + a_1 m + a_2 m^2, \quad (7)$$

где для $\Delta l = 0$ $m = J'' + 1$, $m = -J''$ и $m = 0$ для R -, P -, Q -ветвей соответственно, для $\Delta l = \pm 1$ $m = J'' + 1 \pm l''$, $m = -J'' \pm l''$, $m = l''^2$ для R -, P -, Q -ветвей соответственно.

Интенсивности S_V КВ-полос, эмпирические параметры a_1 , a_2 F -фактора в некоторых полосах N₂O при температуре $T = 296$ К приведены в табл. 2

Таблица 2

Измеренные интенсивности $S_V, \text{см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$ СЛП и параметры a_1, a_2 F -фактора в полосах N₂O¹⁴ при температуре $T = 296$ К

$\nu'' - \nu'$	Центр полосы, м^{-1}	$S_V, \text{см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$	a_1	a_2
00 ⁰ 0 – 01 ¹ 0	588.767	32±2	5.3·10 ⁻⁴	3.9·10 ⁻⁶
01 ¹ 0 – 02 ⁰ 0	579.376	2.1±0.2		
01 ¹ 0 – 02 ² 0	588.983	4.3±0.3	2.1·10 ⁻³	1.0·10 ⁻⁶
00 ⁰ 0 – 02 ⁰ 0	1168.134	9.1±0.7		
01 ¹ 0 – 03 ¹ 0	1160.291	15.6±1.3		

Окончание табл. 2

$\nu''-\nu'$	Центр полосы, М^{-1}	$S_\nu, \text{см}^{-2}\cdot\text{атм}^{-1}$	a_1	a_2
00 ⁰ – 10 ⁰	1284.907	264±20		
01 ¹ – 11 ¹	1280.520	13.13±2		
01 ¹ – 00 ¹	1634.989	0.072±0.005		
00 ⁰ – 03 ¹	1749.058	0.063±0.004		
00 ⁰ – 11 ¹	1880.268	0.37±0.02		
01 ¹ – 12 ²	1886.018	0.046±0.004		
00 ⁰ – 00 ¹	2223.756	1484±70	3.2·10 ⁻³	3.8·10 ⁻⁶
01 ¹ – 01 ¹	2209.523	196±13	3.9·10 ⁻³	4.0·10 ⁻⁶
05 ¹ – 01 ¹	2309.109	0.14±0.02		
00 ⁰ – 04 ⁰	2322.624	0.67±0.06		
00 ⁰ – 12 ⁰	2461.998	8.62±0.5	2.8·10 ⁻³	4.1·10 ⁻⁶
01 ¹ – 13 ¹	2457.446	1.36±0.01	3.4·10 ⁻³	3.2·10 ⁻⁶
00 ⁰ – 20 ⁰	2563.341	35.41±1	2.3·10 ⁻³	5.9·10 ⁻⁶
01 ¹ – 21 ¹	2577.090	3.99±0.2	3.7·10 ⁻³	2.3·10 ⁻⁶
00 ⁰ – 01 ¹	2798.290	2.21±0.11		
01 ¹ – 02 ¹	2775.207	0.097±0.01		
01 ¹ – 02 ²	2784.370	0.26±0.015		
00 ⁰ – 02 ¹	3363.974	1.99±0.12	3.9·10 ⁻⁴	3.8·10 ⁻⁵
01 ¹ – 03 ¹	3342.491	0.27±0.02	4.5·10 ⁻⁴	3.1·10 ⁻⁶
00 ⁰ – 10 ¹	3480.821	39.4±2	3.1·10 ⁻⁴	0
01 ¹ – 11 ¹	3473.212	4.6±0.07	0	3.8·10 ⁻⁵
00 ⁰ – 22 ⁰	3748.252	1.07±0.04		
01 ¹ – 23 ¹	3747.031	0.14±0.015		
00 ⁰ – 14 ⁰	3620.941	0.13±0.02		
00 ⁰ – 30 ⁰	3836.373	1.74±0.16		
01 ¹ – 31 ¹	3857.612	0.16±0.02		
00 ⁰ – 11 ¹	4061.979	0.023±0.002		
00 ⁰ – 23 ¹	4335.798	0.020±0.002		
00 ⁰ – 00 ²	4417.379	1.44±0.15	6.7·10 ⁻⁴	1.7·10 ⁻⁵
01 ¹ – 01 ²	4388.928	0.15±0.02	5.6·10 ⁻⁴	1.5·10 ⁻⁵
00 ⁰ – 12 ¹	4630.164	0.15±0.01		
01 ¹ – 13 ¹	4612.013	0.016±0.02		
00 ⁰ – 20 ¹	4730.828	1.12±0.1		
01 ¹ – 21 ¹	4730.408	0.13±0.02		
00 ⁰ – 01 ²	4977.695	0.0138		
00 ⁰ – 32 ⁰	5026.340	0.078±0.007		
00 ⁰ – 40 ⁰	5105.650	0.072±0.007		

В настоящее время атласы параметров СЛП многих газовых ингредиентов подготовлены в [20, 21], в том числе для NO подготовлен высокотемпературный атлас параметров СЛП [21].

Двухлучевая спектроскопия окислов азота

Детальные исследования спектров поглощения окислов азота были выполнены на спектральной двухлучевой измерительной установке с двухлучевой многоходовой газовой кюветой, функционирующей на базе спектрофотометра ИКС-24 с пределом спектрального разрешения $\Delta = 0.5 \text{ см}^{-1}$ [9]. Автоматизация регистрации и обработки результатов измерений позволяет получать абсолютные спектры поглощения, отградуированные по волновым числам в спектральной области 400–4000 см^{-1} . Двухлучевая спектральная установка позволяет получать эталонные спектры высокой точности, которые в последующем могут использоваться для параметризации функции спектрального пропускания (ФСР), качественного и количественного анализа ингредиентного состава газового топлива и продуктов сгорания в энергетических и энерготехнологических агрегатах [2, 5, 18, 19]. На рис. 4 приведены измеренные спектры поглощения полос $2\nu_1$, $\nu_1+2\nu_2$, $\nu_1+3\nu_2-\nu_2$

чистого N_2O для различных содержаний N_2O и давлений P_{N_2O} , на рис. 5 и 6 – измеренные спектры поглощения NO_2 в спектральных диапазонах $1200\text{--}1800$ и $400\text{--}100\text{ см}^{-1}$.

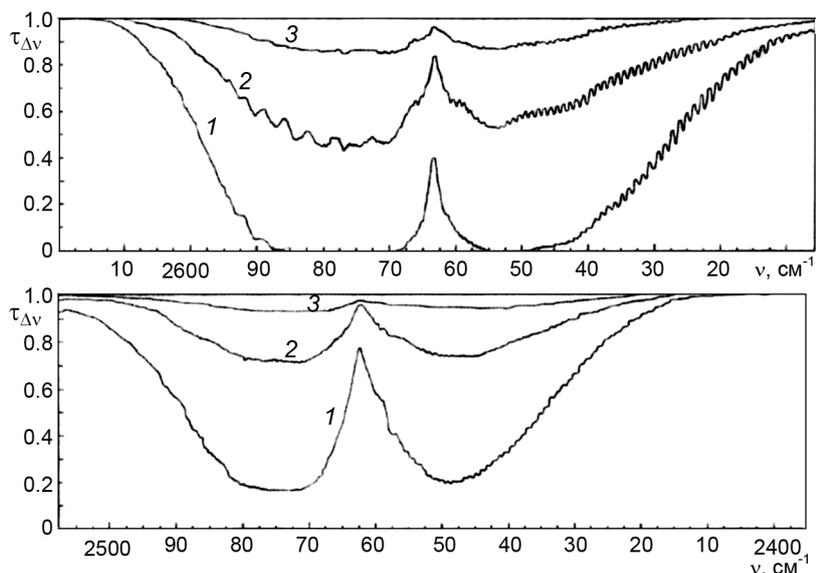


Рис. 4. Измеренные спектры поглощения закиси азота для полос $2\nu_1$, $\nu_1 + 2\nu_2$, $\nu_1 + 3\nu_2 - \nu_2$, w_{N_2O} , атм·см: кр. 1 – 10; кр. 2 – 2.5; кр. 3 – 0.625; $L = 10\text{ см}$, $T = 300\text{ К}$, $\Delta = 0.95\text{ см}^{-1}$

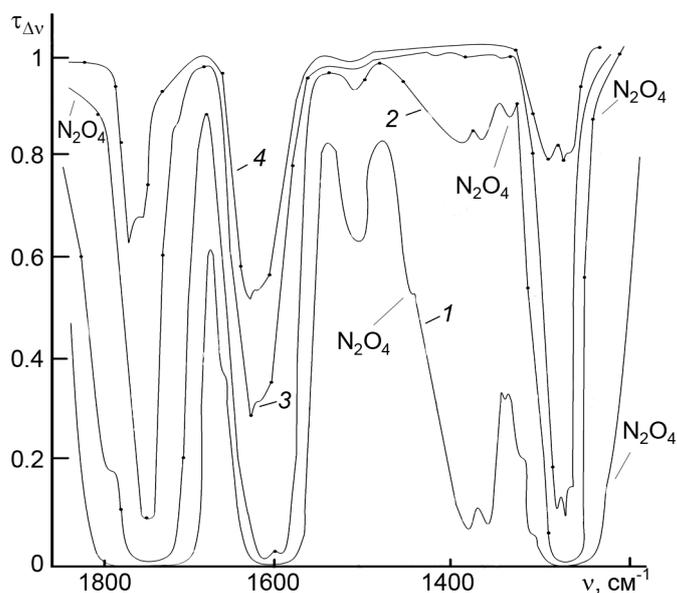


Рис. 5. Экспериментальные спектры поглощения смесей ($NO_2 + N_2O_4$) в спектральном диапазоне $1200\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ при полном давлении P , атм: кр. 1 – 0.641; кр. 2 – 0.165; кр. 3 – 0.0493; кр. 4 – 0.0118, $T = 296.5\text{ К}$

Оксид азота NO_2 подвергается димеризации, образуя димер оксида N_2O_4 . Реакция обратима: $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$. При температуре 262 К преимущественно равновесие смещено в сторону образования N_2O_4 . При температуре $T > 413\text{ К}$ наблюдается практически полная термическая диссоциация N_2O_4 , когда среда содержит только молекулы NO_2 . В промежуточном диапазоне температур $262 < T < 413\text{ К}$ соотношение в объемных концентрациях $\rho(N_2O)$ и $\rho(N_2O_4)$ определяется температурной зависимостью скоростей реакций образования N_2O_4 и обратными реакциями диссоциации N_2O_4 [22, 23].

Молекула N_2O_4 имеет 12 колебательных частот, в связи с чем в спектрах N_2O_4 могут наблюдаться много комбинационных и обертоновых полос, перекрывающихся с полосами NO_2 [16,17], кроме этого возможно наличие молекул N_2O_3 и N_2O_5 как результат обратной реакции диссоциации $2N_2O_4 \rightarrow N_2O_5 + N_2O_3$ [23].

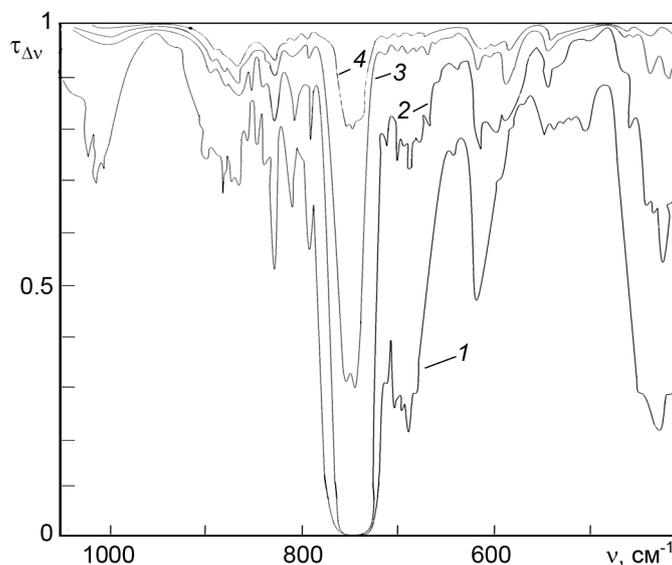


Рис. 6. Экспериментальные спектры поглощения смесей ($NO_2+N_2O_4$) в спектральном диапазоне $400-1000\text{ см}^{-1}$ при полном давлении P , атм: кр. 1 – 0.641; кр. 2 – 0.165; кр. 3 – 0.0493; кр. 4 – 0.0118, $T = 296.5\text{ К}$

В табл. 3 представлены частоты нормальных колебаний, полученные квантово-механическим расчетом в режиме оптимизации геометрических параметров и определения частот нормальных колебаний с применением метода функционала плотности (DFT) B3LYP при использовании базиса 6-31G(d) на базе компьютерного кластера КГТУ (г. Казань) с применением пакета Gaussian 09. Revision A.01 [15]. Наиболее сильные полосы ν_4 , ν_7 , ν_9 , ν_{12} идентифицированы в спектрах смесей ($NO_2+N_2O_4$), представленных на рис. 5 и 6.

Таблица 3

Частоты нормальных колебаний для молекулы N_2O_4

Частоты колебаний, см^{-1}	95.2	229.2	229.2	433.2	500.3	681.1
Частоты колебаний, см^{-1}	756.2	838.5	1330.6	1461.8	1829.0	1858.4

Выполненные экспериментальные исследования ФСП $\tau_{\Delta\nu}$ (Δ – спектральное разрешение) смесей ($NO_2+N_2O_4$) позволили выявить наличие ИДП, обусловленного наведенным квадрупольным моментом при столкновениях молекул $NO_2 - NO_2$. Наиболее интенсивная полоса ИДП NO_2 наблюдается в окрестности 1750 см^{-1} . Другие полосы ИДП NO_2 наблюдаются в окрестности волновых чисел 510; 680; 1010; 1350; 1370; 1930; 2000 и 2580 см^{-1} и перекрываются с КВ-полосами NO_2 и N_2O_4 .

ФСП КВ-полос поглощения NO_2 , N_2O_4 и ИДП NO_2 были параметризованы по двухпараметрическому методу эквивалентной массы [8, 9], согласно которому для однородных трасс:

$$\left(\frac{1}{\ln \tau_{\Delta\nu}}\right)^2 = \left(\frac{1}{\ln}\right)^2 + \left(\frac{1}{\ln \tau''_{\Delta\nu}}\right)^2 + \frac{M}{\ln \tau'_{\Delta\nu} \ln \tau''_{\Delta\nu}}, \quad (8)$$

где

$$\tau'_v = \exp[-k_v w]; \quad (9)$$

$$\tau''_v = \exp\left[-\beta_v w^{m_v} P_{\text{эфф}}^{n_v}\right], \quad (10)$$

w – содержание ингредиента на оптическом пути L ; $P_{\text{эфф}}$ – эффективное давление; k_v , β_v , m_v , n_v , M – параметры ФСП: k_v – в аппроксимации слабого поглощения; β_v , m_v , n_v – параметры ФСП в аппроксимации сильного поглощения, параметр M определяет скорость перехода ФСП от аппроксимации слабого поглощения к аппроксимации сильного поглощения. В зависимости от перекрывания спектральных линий для различных газовых ингредиентов параметр M варьируется в диапазоне значений $M \in \{0, -1\}$. Параметры ФСП k_v , β_v зависят от температуры среды распространения излучения и учет неоднородности от эффективного давления и температуры среды на оптическом пути определяется через эквивалентные массы W' и W'' в аппроксимации слабого и сильного поглощения, алгоритмы выполнения расчетов которых рассмотрены в [8, 19] для структурно-неоднородных по температуре, давлению и химическому составу газовых сред. Параметризация ФСП окислов азота введена в электронную библиотеку параметризации ФСП. Для примера в табл. 4 приведены параметры ФСП в основных наиболее сильных полосах NO₂ при температуре $T = 300$ К. Для ИДП $m = n = 1$, $M = -1$. По результатам полученных экспериментальных данных диапазон значений $(m+n) \in \{1.19; 2\}$, что подтверждает проявление ИДП в спектрах NO₂, обусловленного наведенным квадрупольным моментом при столкновениях молекул NO₂–NO₂.

Таблица 4

Параметры функций спектрального пропускания NO₂ в основных полосах ν_3 , ν_2 и $\nu_1+\nu_3$, $m = 0.84$, $n = 0.2$ и $M = -0.8$

ν , см ⁻¹	k_v , атм ⁻¹ ·см ⁻¹	β_v	ν , см ⁻¹	k_v , атм ⁻¹ ·см ⁻¹	β_v	ν , см ⁻¹	k_v , атм ⁻¹ ·см ⁻¹	β_v
620	0	0	890	0.075	0.06	1655	1.3	1.1
630	0.01	0.008	900	0.043	0.037	1660	0.26	0.21
640	0.019	0.015	910	0.017	0.014	1665	0	0
650	0.045	0.037	920	0	0	2340	0.018	0.015
660	0.12	0.1	1545	0	0	2845	0.036	0.03
670	0.17	0.14	1550	0.39	0.31	2850	0.055	0.045
680	0.26	0.21	1555	0.77	0.62	2855	0.092	0.074
690	0.27	0.23	1560	1.29	0.99	2860	0.2	0.16
700	0.31	0.26	1565	1.6	1.3	2865	0.28	0.22
710	0.37	0.31	1570	3.87	3.1	2870	0.41	0.33
720	0.47	0.39	1575	6.46	5.1	2875	0.61	0.5
730	0.55	0.45	1580	11.62	9.4	2890	0.77	0.62
740	0.47	0.39	1585	15.56	12.1	2895	0.93	0.75
750	0.4	0.32	1590	21.18	17.1	2900	0.98	0.79
760	0.5	0.4	1595	25.56	20.2	2905	0.98	0.79
770	0.57	0.45	1600	27.12	20.9	2910	0.93	0.75
780	0.52	0.42	1605	25.1	19.6	2915	1.1	0.9
790	0.42	0.34	1610	23.8	19.4	2920	1.19	0.98
800	0.35	0.28	1615	17.78	14.4	2925	0.92	0.74
810	0.3	0.24	1617	11.5	9.2	2930	0.5	0.4
820	0.27	0.21	1620	21.2	17.1	2935	0.29	0.23
830	0.26	0.2	1625	33.8	27.2	2940	0.12	0.093
840	0.21	0.17	1630	36.9	29.6	2945	0.039	0.032
850	0.18	0.14	1635	31	26.5	2950	0.01	0.008
860	0.15	0.12	1640	19.66	15.5	2955	0	0
870	0.12	0.1	1645	9.3	7.5			
880	0.107	0.09	1650	3.1	2.5			

Высокотемпературные исследования излучательной и поглощательной способности окислов азота

Высокотемпературные исследования излучательной и поглощательной способности окислов азота выполнялись на измерительных комплексах, описанных в [1, 3, 15, 16], с применением

МХК-1 с электрическим обогревом в диапазоне температур 300–900 К и пламенных измерительных комплексов в диапазоне температур 1200–2300 К с многорядными горелочными устройствами, позволяющими вводить известный окисел в водород-кислородное пламя для режимов горения с коэффициентом избытка кислорода $\alpha < 1$ во избежание влияния окислительных процессов на концентрацию NO, N₂O, NO₂ в пламенной зоне. При температуре $T \geq 150$ °С N₂O₄ практически полностью диссоциирует в NO₂ и в спектрах поглощения полосы N₂O₄ не наблюдаются. На рис. 7 приведен пример записи спектра поглощения N₂O в окрестности основной полосы 4.54 мкм при температуре 300 и 2300 К. Сопоставление расчетных данных по ФСП NO и спектральным коэффициентам поглощения k_v , вычисленным по высокотемпературному атласу параметров СЛП [13], удовлетворительно согласуется с результатами экспериментальных исследований. В УФ- и видимом диапазонах электронного спектра излучения NO₂ наблюдается сильное влияние неравновесности излучения в зонах химических реакций горения газовых азотсодержащих топлив.

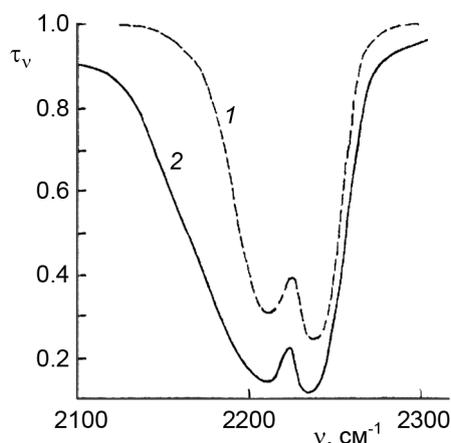


Рис. 7. Спектры поглощений N₂O в окрестности полосы 4.54 мкм при температурах $T = 300$ К (кр. 1), 2300 К (кр. 2), $P = 1$ атм, $w = 0.6$ атм·см STP

Полученные в данной работе сведения по оптическим характеристикам окислов азота использованы при решении задач радиационного теплообмена в высокотемпературных средах [1–3], при определении ингредиентного состава продуктов сгорания органических топлив и антропогенных атмосферных выбросов продуктов сгорания, прогноза влияния сильных антропогенных и природных воздействий на климат Земли [5–9, 18, 19]. При решении задач переноса излучения методом численного интегрирования тонкой структуры спектра перспективно применение атласов параметров СЛП HITRAN 2010, 2013, 2017, обзор которых дан в [20, 21, 24].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Москаленко Н.И., Мирумянц С.О., Локтев Н.Ф., Мисбахов Р.Ш. // Равновесные и неравновесные процессы излучения: высокотемпературные среды, радиационный теплообмен. – Казань: Изд-во КГЭУ, 2014. – 264 с.
2. Moskalenko N.I., Misbahov R.Sh., Bagautdinov I.Z., et al. // Russ. Aeronautics. – 2016. – V. 59. – No. 3. – P. 419–425.
3. Moskalenko N.I. et al. Transfer over of nonequilibrium radiation in flames and high-temperature mediums. – Optoelectronics – devices and applications. – Intechweb. ORG, Croatia, 2011. – P. 469–526.
4. Москаленко Н.И., Хамидуллина М.С., Сафиуллина Я.С. // Изв. вузов. Проблемы энергетики. – 2016. – № 3. – С. 29–39.
5. Москаленко Н.И., Локтев Н.Ф. и др. Техника и технология в XXI веке: современное состояние и перспективы развития. Кн. 4. – Новосибирск: ЦРНС: «СИБПРИНТ», 2009. – С. 13–47, 48–87, 145–184.
6. Москаленко Н.И. и др. // Изв. вузов. Проблемы энергетики. – 2012. – № 1–2. – С. 23–33.
7. Москаленко Н.И., Ильин Ю.А., Каюмова Г.В. // Журн. прикл. спектр. – 1992. – Т. 56. – № 1. – С. 377–381.
8. Кондратьев К.Я., Москаленко Н.И. Парниковый эффект атмосферы. – М.: ВИНТИ, 1984. – 264 с.
9. Москаленко Н.И., Паржин С.Н., Хамидуллина М.С. // Изв. вузов. Проблемы энергетики. – 2016. – № 5–6. – С. 99–109.
10. Moskalenko N.I. et al. // J. Appl. Spectr. – 2016. – V. 83. – No. 3. – P. 449–453.
11. Moskalenko N.I. et al. // J. Appl. Spectr. – 2016. – V. 83. – No. 5. – P. 868–871.

12. Москаленко Н.И., Зотов О.В., Ильин Ю.А. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2016. – Т. 59. – № 12. – С. 35–41.
13. Каюмова Г.В., Москаленко Н.И., Паржин С.Н. // Тез. докл. V Всес. симп. по распространению лазерного излучения в атмосфере. – Томск, 1979. – Ч. 3. – С. 182–186.
14. Москаленко Н.И., Зотов О.В. // Тез. докл. IV Симп. по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. – Новосибирск, 1978. – С. 97–102.
15. Frish M.G. et al. // Gaussian Inc., Pitsburg, PA, 2017.
16. Elyoussoufiy et al. // Spectrochimical Acta. Part A. – 1997. – V. 53. – P. 881–894.
17. Voitsekhovskaya O.K., Egorov O.V., and Kashirskii D.E. // Spectrochimical Acta. Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2016. – V. 165. – P. 47–53.
18. Москаленко Н.И. и др. // Альтернативная энергетика и экология. – 2010. – № 2. – С. 43–54.
19. Москаленко Н.И., Сафиуллина Я.С., Садыкова М.С. // Альтернативная энергетика и экология. – 2014. – № 2. – С. 43–54.
20. Rothman L.S. et al. // J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer. – 2013. – V. 130. – P. 4–50.
21. Rothman L.S. et al. // J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer. – 2010. – V. 111. – P. 2139–2150.
22. Атрошенко В.И., Каргин С.И. Технология азотной кислоты. – М.: Госхимиздат, 1962. – 192 с.
23. Фримант Л.М. // Химия в действии. – М.: Мир, 1998. – 528 с.
24. Gorden I.E., Rothman L.S., et al. // J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer. – 2017. – V. 203. – P. 3–69.

Поступила в редакцию 13.02.18,
после доработки – 03.07.19.

Казанский государственный энергетический университет, г. Казань, Россия

Москаленко Николай Иванович, д.ф.-м.н., профессор, e-mail: NikMoskalenko@list.ru;

Ключников Олег Романович, д.х.н., e-mail: olegkgeu@ya.ru;

Паржин Сергей Николаевич, к.т.н., доцент, e-mail: Parjin@yandex.ru;

Додов Ибрагим Русланович, магистр, e-mail: utisey@gmail.com.