

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ МОЛЕКУЛ  
УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ ПОТОКА  
В СВЕРХЗВУКОВОМ СОПЛЕ****Н. В. Евтюхин, С. А. Лосев, В. Н. Макаров,  
В. А. Павлов, М. С. Яловик***(Москва)*

В настоящей работе с помощью метода регистрации инфракрасного излучения измерена колебательная температура антисимметричного типа колебаний ( $\nu_3$ ) молекулы  $\text{CO}_2$  на выходе сверхзвукового сопла. При течении неразбавленного углекислого газа в сопле наблюдалось замораживание  $\nu_3$ -типа колебаний. Колебательная температура  $T_3$  при этом существенно превышала поступательную. На основании сравнения экспериментальных результатов с расчетом можно сделать заключение, что колебательная дезактивация молекул  $\text{CO}_2$  протекает в 3—5 раз быстрее, чем возбуждение колебаний при нагреве в ударной волне. Все эксперименты выполнены при следующих условиях: максимальное расширение газа в сопле  $A/A_* = 115$ , диапазон температур 1900—2400° К, диапазон давлений 1—17.5 атм.

Для расчетов неравновесного течения релаксирующего газа в соплах и струях необходимо знать величины вероятностей обмена энергии или времена колебательной дезактивации. Основным источником количественных сведений об этих параметрах является эксперимент. Такие эксперименты, как правило, проводятся в условиях, отличающихся от условий протекания процессов в соплах и струях: в опытах изучается либо возбуждение молекул в ударных волнах, либо колебательная дезактивация молекул после резонансного лазерного возбуждения. Для двухатомных молекул показано, что время колебательной дезактивации  $\tau$  при охлаждении практически совпадает с временем колебательного возбуждения  $\tau_*$  [1, 2]. Результаты экспериментов по измерению  $\tau$  в соплах ударных труб для молекулы азота [3], где  $\tau_*/\tau = 15$ , оказались ошибочными [2]. Предполагаемое в [3] влияние ангармоничности не может объяснить значительного различия между  $\tau_*$  и  $\tau$  [4]. Количественные сведения о кинетике колебательной дезактивации в охлаждающихся потоках для трехатомных молекул практически отсутствуют. Эксперименты с лазерным возбуждением не решают задачи, поскольку в этом случае характер возбуждения существенно отличается от теплового и распределение молекул по уровням при возбуждении значительно отклоняется от Больцмановского. Существует необходимость непосредственного измерения характеристик процесса дезактивации колебаний трехатомных молекул в охлаждающемся потоке. Это относится к исследованию процессов в углекислом газе, являющемся основной компонентной смеси, применяемой в мощных газодинамических лазерах.

В данной работе проведено экспериментальное исследование процесса колебательной дезактивации молекул углекислого газа, который вытекает из сопла, установленного в торце ударной трубы. В опытах измерялись колебательная температура  $\nu_3$ -типа колебаний  $\text{CO}_2$  на выходе сопла (методом регистрации инфракрасного излучения), начальное давление газа и скорость падающей ударной волны. Остальные величины вычислялись в предположении одномерного течения газа в ударной трубе и сопле.

1. Эксперименты по изучению колебательной дезактивации углекислого газа проводились на однодиафрагменной ударной трубе круглого сечения с внутренним диаметром 50 мм. В камере высокого давления длиной 0.8 м применялся водород, гелий и аргон или смесь этих газов, взятых из стандартных баллонов. Длина камеры низкого давления 4.5 м. В торце камеры низкого давления устанавливалось сопло, а за ним — бак объемом  $\sim 150$  л. Откачка трубы и бака осуществлялась форвакуумным насосом до остаточного давления  $2 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. Натекание трубы вследствие недостаточной герметизации не превышало  $2 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.; начальное рабочее давление газа выше 10 мм рт. ст. и время эксперимента после откачки трубы не превышало 5 мин. Исследуемый углекислый газ брался из стандартных баллонов и осушался в специальном баке силикагелем, где он находился в течение трех суток, подвергаясь принудительной циркуляции.

Для упрощения процедуры перехода от измерений в сопле к тарировке по излучению в ударной волне при одной и той же системе регистрации сопло было изготовлено в виде цилиндрической вставки в канал ударной трубы так, что установка сопла оставляла неизменной систему регистрации. Диафрагма в торце трубы перед входом в сопло отсутствовала. Необходимое начальное давление на входе  $p_0$  и выходе  $p_1$  из сопла поддерживалось за счет повышения давления при отражении ударной волны от торца трубы  $p_5/p_1$ , а также за счет дополнительной непрерывной прокачки исследуемого газа через сопло перед экспериментом.

Для контрольных экспериментов использовалось плоское клиновидное сопло с полным углом раствора  $\sim 9^\circ$  и отношением площадей  $A/A_* = 16$  ( $A$  и  $A_*$  — площади выходного и критического сечений сопла). Измерения показали, что течение углекислого газа в таком сопле остается равновесным в диапазоне значений температуры газа перед входом в сопло  $T_0 = 1500 - 2600^\circ \text{K}$  и давления  $p_0 = 2.5 - 27$  атм. Здесь и в дальнейшем принималось, что  $T_0 = T_5$  и  $p_0 = p_5$ , т. е. параметры газа за отраженной ударной волной совпадали с параметрами газа перед входом в сопло, несмотря на «раздвоение» отраженной ударной волны, которое заметно в углекислом газе. Для получения колебательно-замороженного неравновесного течения углекислого газа было использовано осесимметричное профилированное сопло с точкой поворота в области критического сечения. Диаметр критического сечения в этом сопле 2.34 мм, начальный полный угол раствора близок к  $60^\circ$ , длина сопла 75 мм,  $A/A_* = 115$ . Контур дозвукового участка сопла составлял часть окружности с радиусом, равным диаметру критического сечения.

Для регистрации инфракрасного излучения углекислого газа и измерения колебательной температуры  $\nu_3$ -типа колебаний  $\text{CO}_2$  на выходе из сопла была собрана схема, состоящая из фокусирующих зеркал, приемника излучения, согласующего электронного каскада и регистрирующего осциллографа. Юстировка схемы и проверка постоянства чувствительности и частотных характеристик канала регистрации осуществлялись с помощью дополнительного инфракрасного источника и светового модулятора. Разрешающая способность канала регистрации ограничивалась частотной характеристикой применяемых электронных усилителей и составляла  $\sim 20$  мксек.

Спектральная чувствительность использованного в работе фотоприемника простирается от 2 до 8.5 мкм. В этой области спектра наиболее интенсивными являются полосы, соответствующие колебательным переходам  $\nu_3$ -типа колебаний  $\text{CO}_2$  (антисимметричные валентные колебания) с центром вблизи 4.27 мкм. Кант этой системы полос расположен  $\sim 4.17$  мкм, а длинноволновая граница уширяется с температурой, простираясь

в область длин волн 5  $\mu\text{м}$  и более. Отсутствие спектрального прибора в схеме регистрации оказалось возможным по следующим причинам. Спектральная интенсивность излучения колебательно-неравновесного газа сложным образом зависит от абсолютных значений и от соотношения между поступательной, вращательной и колебательной температурами и от степени нарушения равновесия в газе [5]. Это связано с тем, что при замораживании колебательных степеней свободы молекул во время охлаждения газа колебательная температура может значительно отличаться от поступательной и вращательной температур. Поэтому ширина каждой колебательной полосы в спектре может быть намного меньше ширины, реализующейся при полном равновесии. Интегральная излучательная способность (в отсутствие реабсорбции) не зависит от степени отклонения от равновесия. Поэтому в данной работе регистрировалась целиком вся система полос без спектрального разложения.

Давление исследуемого газа на выходе из сопла мало, и интегральная интенсивность излучения  $\nu_3\text{CO}_2$  регистрировалась с трудом. Интенсивность других полос излучения  $\text{CO}_2$  и обертонов значительно ниже, поэтому необходимость применения спектрального прибора для выделения излучения  $\nu_3\text{CO}_2$  отпадает. Малая величина давления излучающего газа определила отсутствие реабсорбции. В этих условиях регистрируемое излучение пропорционально концентрации молекул углекислого газа  $n$  и зависит от колебательной температуры  $\nu_3$ -типа колебаний  $\text{CO}_2$  (обозначим ее через  $T_3$ ):  $I = n\varphi(T_3)$ . Величина температурного фактора  $\varphi(T_3)$  определялась непосредственной тарировкой по излучению углекислого газа за фронтом падающей ударной волны. Углекислый газ в значительной мере разбавлялся аргоном. Это оказалось необходимым для предотвращения влияния реабсорбции и уменьшения сигнала до нужного уровня. Различие в оптических характеристиках смесей  $\text{CO}_2 + \text{Ar}$  и неразбавленного углекислого газа, связанное с разным уширением линий, играет в условиях данных экспериментов незначительную роль, поскольку в опытах регистрировалось нереабсорбированное интегральное излучение всей системы линий в целом. Отсутствие реабсорбции контролировалось в опытах, проведенных при различных давлениях.

Сигнал излучения газа за фронтом ударной волны после нескольких десятков  $\mu\text{сек}$  становился практически постоянным; этот уровень использовался для тарировочных измерений. Предполагалось, что при этом устанавливается равновесие ( $T_3 = T$ ); величины  $T$  и  $n$  вычислялись с помощью законов сохранения потоков массы, импульса и энергии по измеренным значениям  $V$  и  $p_1$ .

Для получения значений  $T_3$  по измеренной интенсивности на выходе из сопла необходимо знать концентрацию  $n$  молекул углекислого газа в этом сечении потока. Отношение значений плотности газа на выходе и входе в сопло слабо зависит от состояния рабочего газа: вычисленная плотность газа при неравновесном течении в сопле в рассматриваемых условиях в пределах до 5% совпадает с равновесным значением. Поэтому при рассмотрении результатов было использовано отношение концентраций на выходе и входе в сопло, соответствующее стационарному равновесному течению и равное  $1,93 \cdot 10^{-3}$ . Измеряя интенсивность инфракрасного излучения молекул  $\text{CO}_2$  на выходе из сопла, можно определить колебательную температуру  $T_3$ , соответствующую возбуждению  $\nu_3$ -типа колебаний  $\text{CO}_2$ .

2. Рассмотрим течение релаксирующего углекислого газа в сопле. Релаксационные уравнения для колебательной энергии удобно записать в соответствии с данными о кинетике колебательного энергообмена в  $\text{CO}_2$ . Предполагается, что каждый тип колебаний можно считать гармониче-

ским с больцмановским распределением молекул по уровням, так что существуют значения  $T_i$ -колебательной температуры  $i$ -го типа. В силу Ферми-резонанса  $T_1 = T_2$  (индексы здесь и далее указывают на тип колебаний молекулы  $\text{CO}_2$ ). Допускается, что обмен энергией между  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_3$ -типами колебаний идет по каналам  $(001) \rightleftharpoons (030)$  и  $(001) \rightleftharpoons (110)$  [6, 7], а в колебательно-поступательном обмене участвует лишь  $\nu_2$ -тип колебаний. Для колебательной энергии  $e_i$ , выраженной через среднее число квантов в данном типе колебаний  $e_i = [\exp(\theta_i / T_i) - 1]^{-1}$  ( $\theta_i$  — характеристическая колебательная температура), можно получить уравнения

$$(2.1) \quad \frac{de_2}{dt} = \nu p Q \varphi + \frac{p}{\tau} (e_2^\circ - e_2), \quad \frac{de_3}{dt} = -p Q \varphi \\ \varphi = e_3 (e_2 + 1)^3 - e_2^3 (e_3 + 1) \exp[-(\theta_3 - 3\theta_2) / T]$$

где  $e_i^\circ$  — значение  $e_i$  при  $T_i = T$ ,  $\tau$  и  $Q$  — время колебательно поступательной релаксации и вероятность обмена энергией между  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_3$  — типами колебаний,  $\nu$  — постоянный множитель, учитывающий наличие двух каналов такого обмена. Величина  $\nu$  зависит от отношения вероятностей процессов  $(001) \rightleftharpoons (030)$  и  $(001) \rightleftharpoons (110)$  и значения  $e_2$  и меняется в пределах от 0.5 до 1.5, т. е.  $\nu \approx 1$ . При  $T_2 = T$  (обычные условия проведения экспериментов по лазерной флюоресценции  $\text{CO}_2$ ) уравнение для  $e_3$  упрощается до линейного

$$(2.2) \quad \frac{de_3}{dt} = p Q' (e_3^\circ - e_3), \quad Q' = \frac{1 - \exp(-\theta_3 / T)}{[1 - \exp(-\theta_2 / T)]^3}$$

В более общем случае течения газа в сопле следует пользоваться уравнениями (2.1). Рассматриваемая в [8] кинетика колебательной релаксации углекислого газа, но-видимому, чрезмерно детализирована.

Целью данного исследования является определение коэффициентов  $Q$  и  $\tau$ , которые позволяют решить задачу о колебательной релаксации углекислого газа. Для этого использовался метод последовательных приближений. Поиск величин  $Q$  и  $\tau$  начинался от известных из литературы значений  $Q^\circ$  и  $\tau^\circ$ , и в качестве первого приближения полагали  $Q = k Q^\circ$  и  $\tau = r \tau^\circ$ , где  $Q^\circ$  и  $\tau^\circ$  зависят от поступательной температуры, множители  $k$  и  $r$  искомые. Такой подход позволяет учесть температурную зависимость  $Q$  и  $\tau$  на основе имеющихся сведений при условии, что множители  $k$  и  $r$  будут слабо зависеть от  $T$ . Для определения величины  $\tau_0$  использованы значения, полученные в опытах с ударными волнами и суммированные в обзоре [9]. Эти значения аппроксимируются температурной зависимостью  $\lg \tau^\circ$  (атм·сек) =  $17.42 T^{-1/2} - 7.85$ . Значение вероятности рассеяния уровня (001) было получено в работах по методу лазерной флюоресценции в диапазоне температур 300–1000° К. В [10] установлено, что в этих условиях распад уровня (001) следует линейному уравнению (2.2); переходя от  $Q'$  к  $Q$ , из [10] можно найти  $Q^\circ$  в виде зависимости (размерность атм<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup>)  $\lg Q^\circ = 6.35 - 390 / T$  для  $T \geq 388^\circ$  К и  $Q^\circ = 2.2 \cdot 10^5$  для  $T < 388^\circ$  К. В [11, 12] установлено, что в области  $T = 800$ – $1000^\circ$  результаты [10] неверны (величина  $Q^\circ$  с ростом температуры растет быстрее). При  $T = 1000^\circ$  значение  $Q^\circ$  следует увеличить на 32%. По-видимому, наиболее достоверны результаты [13], полученные с помощью фазового метода при лазерном возбуждении (001)-состояния  $\text{CO}_2$  в диапазоне от 300 до 1000° К. В данной работе использовались значения величины  $Q^\circ$  согласно [10].

Для решения задачи о течении релаксирующего газа в сопле применялись уравнения газодинамики для одномерного стационарного потока

$$(2.3) \quad \rho u A = \text{const}, \quad \rho u \frac{du}{dx} = -\frac{dp}{dx}, \quad \frac{d}{dx} \left( H + \frac{u^2}{2} \right) = 0, \quad p = \frac{\rho R T}{\mu}$$

$$H = \beta RT / \mu + \varepsilon \quad (\beta = 7/2)$$

$$\varepsilon = (R / \mu) (\theta_1 e_1 + 2\theta_2 e_2 + \theta_3 e_3)$$

Здесь  $\rho$ ,  $u$  — плотность газа и скорость потока,  $H$  — энтальпия единицы массы газа,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $\mu$  — молекулярный вес,  $\varepsilon$  — колебательная энергия. Особая точка, возникающая вблизи критического сечения, проходила методом разложения искомых переменных в ряд аналогично [8]. Значение величины расхода газа  $\rho u A$  определялось путем проб. В качестве исходного значения бралась величина расхода для равновесного течения.

Учет пограничного слоя, возникающего на стенках сопла, проводился в рамках модели вытеснения. Толщина вытеснения  $\delta^*$  определялась из эмпирического соотношения [14]

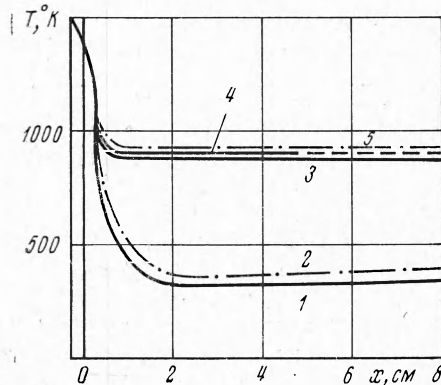
$$\delta^* / x = \kappa (\rho^* u x / \mu^*)^{-\lambda}$$

где  $\rho^*$ ,  $\mu^*$  — эффективные значения плотности и вязкости газа внутри пограничного слоя,  $\kappa$  и  $\lambda$  — постоянные коэффициенты, зависящие от конфигурации сопла и течения в слое. Величины  $\rho^*$  и  $\mu^*$  определены для температуры  $T^*$ , соответствующей эффективной энтальпии  $h^* = H_0 / 4$  (модель Эккерта). В расчетах полагалось  $\kappa = 0.49$ ,  $\lambda = 0.3$ .

На фиг. 1 представлено расчетное распределение колебательной ( $T_2$  и  $T_3$ ) (кривые 3 — 5) и поступательной ( $T$ ) (кривые 1, 2) температур при тчении углекислого газа в используемом сверхзвуковом сопле. Условия на входе в сопло:  $T_0 = 1500^\circ \text{K}$ ,  $p_0 = 15 \text{ атм}$ . Сплошные линии — решения без учета пограничного слоя, штрихованные — с учетом пограничного слоя. Предполагалось, что  $k = r = 1$ ,  $\nu = 1.5$ . Из графика видно, что

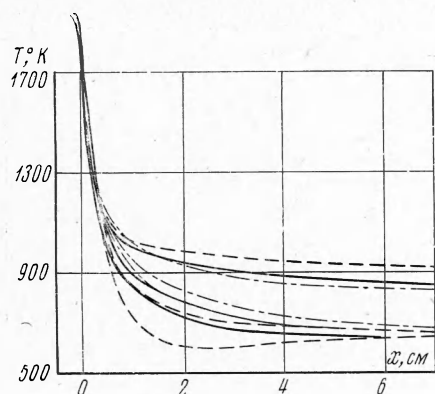
на расстоянии  $\sim 1 \text{ см}$  уменьшение колебательной энергии молекул углекислого газа прекращается и колебательное состояние «замораживается». Переход к замороженному течению соответствует увеличению площади сечения сопла примерно в 25 раз в сравнении с  $A_*$ . Влияние вязкости газа на параметры потока незначительно.

При  $k = r = 1$  (т. е. при использовании известных из литературы сведений о  $Q$  и  $\tau$ ) в неразбавленном углекислом газе значения  $T_2$  и  $T_3$  совпадают, в отличие от замороженного течения смеси  $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{He}$  и  $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$  в газодинамическом лазере [6, 8], где процессы колебательного обмена способствуют замораживанию  $\nu_3$ -состояния  $\text{CO}_2$  (обмен с  $\text{N}_2$ ) и дезактивации  $\nu_1, \nu_2$ -состояний  $\text{CO}_2$  (обмен с  $\text{He}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ), т. е. появление значительной разницы между  $T_2$  и  $T_3$ . Совпадение  $T_2$  и  $T_3$  в процессе охлаждения неразбавленного углекислого газа качественно соответствует сведениям об одном времени колебательной релаксации при возбуждении молекул углекислого газа в ударных волнах  $\tau$ . При уменьшении вероятности обмена ( $\nu_3 \rightleftharpoons \nu_1, \nu_2$ ) (уменьшение  $k$ ) значение температуры  $T_2$  уменьшается и приближается к поступательной температуре. Влияние изменения параметра  $\nu$  на результаты расчета незначительно, особенно при малых  $r$ .

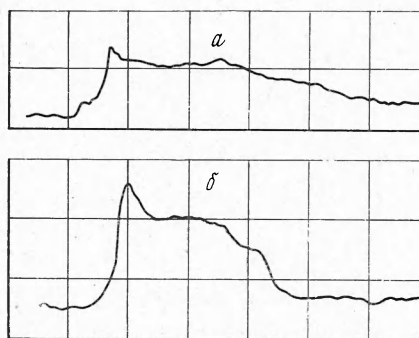


Фиг. 1

Применяемое в опытах сопло имеет значительный угол раствора в начале сверхзвукового участка. Для оценки применимости модели квазиодномерного течения были выполнены контрольные расчеты влияния неоднородности. Проводился расчет течения в отдельных трубках тока; ограничивающие их линии тока были взяты из результатов расчета для  $\gamma = 1.2$  ( $\gamma$  — отношение удельных теплоемкостей), выполненного У. Г. Пирумовым и Э. А. Ашратовым. На фиг. 2 представлено распределение значений температур вдоль сопла, полученное из расчета течения в отдельных трубках тока. При расчете принималось:  $T_0 = 1930^\circ \text{K}$ ,  $p_0 = 17.3 \text{ атм}$ ,  $k = 1$ ,  $r = 0.1$ ,  $\nu = 1.5$ . Наибольшие различия в величинах температур наблюдаются в начале сверхзвуковой области течения. На выходе из сопла различие между усредненным по сечению расчетом (сплошная линия) и результатами для центральной (пунктир) и периферийной (штрихпунктир) трубок тока составляет десятки градусов.



Фиг. 2



Фиг. 3

3. В проведенных опытах начальное давление углекислого газа в ударной трубе варьировалось в диапазоне от 2 до 45 мм рт. ст. и скорость ударной волны — от 1.2 до 1.9 км/сек. Образцы получаемых осциллограмм интенсивности инфракрасного излучения на выходе из сопла приведены на фиг. 3. Начальные условия перед входом в сопло: (а)  $T_0 = 1870^\circ \text{K}$ ,  $p_0 = 3.4 \text{ атм}$ ; (б)  $T_0 = 2200^\circ \text{K}$ ,  $p_0 = 3.1 \text{ атм}$ . Масштаб времени 100 мксек на одну клетку. На осциллографических кривых видны два участка возрастания излучения. Начальное наибольшее возрастание связано, по-видимому, с влиянием излучения, рассеянного от стенок сопла до прихода излучающего газа в поле зрения фотоприемника. Попытки исключения влияния рассеянного света (например, установка на противоположной от приемника стороне сопла большого окна, прозрачного для инфракрасного излучения) не позволили полностью избавиться от него. По-видимому, происхождение рассеянного света связано с интенсивным излучением газа, находящегося перед входом в сопло. Уровень интенсивности рассеянного света (который составлял  $\sim 10\text{--}15\%$  полезного сигнала), принимался за нулевой уровень отсчета. Следующее резкое возрастание сигнала связано с прохождением системы ударных волн в сопле [15]; длительность этого максимума в разных опытах менялась от 20 до 100 мксек. После этого сигнал мало менялся во времени. Этот уровень отождествлялся с квазистационарным режимом истечения. Затем интенсивность излучения уменьшалась.

По уровню интенсивности излучения в квазистационарном режиме течения вычислялось значение колебательной температуры  $T_3$  на выходе

из сопла. Сводка полученных результатов приведена в таблице, там же для сравнения указаны расчетные значения  $T_+$ , соответствующие равно-весному течению углекислого газа при тех же начальных условиях. Из таблицы видно, что течение углекислого газа в экспериментах является

**Экспериментальные результаты измерения колебательной температуры  $T_3$  на выходе из сверхзвукового сопла ударной трубы**

N	$T_0$ , °K	$p_0$ , атм	$T_3$ , °K	$T_+$ , °K
1	1930	17.3	730	624
2	1930	9.7	790	624
3	2090	11.1	820	691
4	1920	7.3	850	620
5	2200	17.4	870	736
6	2420	10.7	940	827
7	2050	8.1	960	674
8	2160	8.5	990	720
9	2000	5.2	1000	654
10	2030	4.3	1120	687
11	2060	3.9	1150	716
12	1930	2.0	1210	645
13	2480	1.9	1550	851
14	2420	1.5	1640	827
15	2420	1.0	1660	827

колебательно-замороженным. Значение  $T_3$  на выходе из сопла зависит от давления. Например, для одинаковой начальной температуры  $T_0 = 2420^\circ \text{K}$  при увеличении давления  $p$  от 1 до 10.7 атм колебательная температура падает от 1600 до  $940^\circ \text{K}$ .

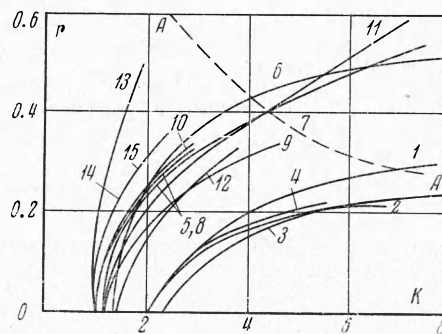
В экспериментах измерялась величина  $T_3$ , тогда как кинетика релаксационных процессов в углекислом газе определялась двумя величинами ( $\tau$  и  $Q$ ). Поэтому каждому экспериментальному значению  $T_3$  отвечает некоторое соотношение между величинами  $\tau$  и  $Q$ . Для более определенного представления результатов работы для каждого эксперимента строится кривая в плоскости  $r$  и  $k$  параметров, характеризующих отклонение от известных из литературы вели-

чин  $\tau$  и  $Q$  (фиг. 4). Каждая точка на такой кривой соответствует численному решению задачи о течении релаксирующего углекислого газа при заданных начальных условиях и экспериментально измеренной величине  $T_3$  на выходе из сопла. Согласование величин  $r$  и  $k$  проводилось методом подгонки к экспериментальному значению  $T_3$  с точностью до  $10^\circ \text{K}$ . Числа около кривых — номер эксперимента в таблице.

Полученные кривые на плоскости  $rk$  составляют пучок линий, исходящих из отрезка (1—1.4) на оси абсцисс (при  $r = 0$ ) и направленных в сторону более высоких значений  $k$ . С увеличением начального давления углекислого газа кривизна линий возрастает; отмечается слабое уменьшение кривизны с ростом температуры.

Пересекающая пучок кривая  $AA$  соответствует реализации условия  $T_3 = T_2$  для эксперимента. Ось  $OK$  описывает течение при  $T_2 = T_3$ ; область между осью  $OK$  и кривой  $AA$  описывает течение при  $T_2 < T_3$ , выше кривой  $AA$  — при  $T_2 > T_3$ .

Для получения однозначных результатов измерения  $\tau$  и  $Q$  в подобных экспериментах следует одновременно проводить измерение температуры  $T_2$ . Представленные на фиг. 4 результаты измерений позволяют сделать ряд важных выводов. Проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что при неравновесном охлаждении углекислого газа время колебательной дезактивации  $\tau$  в несколько раз меньше времени, полученного при измерениях в ударных волнах, а вероятности  $Q$  при  $VV$  — обмене между



Фиг. 4

$\nu_3$  и  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  -состояниями  $\text{CO}_2$  могут быть выше вероятностей, полученных методом лазерной флюоресценции. Характер кривых, приведенных на фиг. 4, таков, что попытки принять за основу один из известных из литературы параметров ( $Q^\circ$  или  $\tau_0$ ) приводят к тому, что другой параметр должен быть очень малым ( $\tau$ ) или очень большим ( $Q$ ); случай  $k = r = 1$ , как и  $k < 1$ , является в данных экспериментах нереализуемым.

Такой вывод нуждается в дополнительном анализе: во-первых, следует рассмотреть возможные систематические погрешности проведенного эксперимента и, во-вторых, необходимо учесть погрешности в значениях величин  $\tau^\circ$  и  $Q^\circ$ .

В данной работе к источникам систематических погрешностей следует отнести ряд факторов: неидеальность и неоднородность потока в ударной трубе и сопле, неточность отождествления участка квазистационарного течения в сопле, влияние рассеянного света на регистрируемую интенсивность, наличие посторонних примесей в исследуемом газе, несоответствие паспортных данных регистрирующей аппаратуры действительным значениям и нелинейные искажения в электронных схемах, погрешности исходных табличных термодинамических данных и последующих расчетов. Методом исключения части систематических погрешностей является рандомизация, т. е. перевод их в случайные путем изменения условий эксперимента. Для этого проводилась работа с различной регистрирующей аппаратурой (фотоприемники, осциллографы), с использованием газа из разных баллонов.

Часть систематических погрешностей поддается оценке (например, влияние нелинейных искажений в электронных схемах). Для ряда погрешностей можно указать характер влияния их на результат. Так, рассеянный свет на выходе из сопла может лишь увеличить регистрируемый сигнал. Поэтому выводы данной работы относительно уменьшения времени колебательной дезактивации  $\tau$  в охлаждающемся потоке остаются справедливыми.

Относительно погрешностей в значениях величин  $\tau^\circ$  и  $Q^\circ$  отметим следующее. Величина  $\tau^\circ$  исследовалась в различных условиях, так что систематическую погрешность каждой отдельной работы можно считать исключенной за счет рандомизации. Предполагая, что результаты этих работ имеют одинаковый вес, можно оценить случайную погрешность измерения  $\tau^\circ$ , которая с вероятностью 0.95 составляет  $\sim 20\%$ . Случайная погрешность при измерении величины  $Q^\circ$  намного меньше систематического различия между результатами разных работ, и поэтому в данном анализе ею можно пренебречь (например, результаты в [13] получены статистической обработкой 216 измерений величины  $Q^\circ$ ). Уточнение значений  $Q^\circ$ , полученных в [10] и принятых за основу, не указало на существенное увеличение их в [12] ( $k = 1.32$  при  $T = 1000^\circ \text{K}$ ) и привело к уменьшению  $Q^\circ$  в [13] ( $k < 1$ ).

Рассмотрим причины, которые могли бы привести к значительному ускорению процессов обмена энергией в  $\text{CO}_2$  в данных экспериментах. Часть примесей (например, пары воды) могла остаться в исследуемом газе после очистки или поступить в газ со стенок ударной трубы. Пары воды слабо влияют на процесс колебательного обмена в  $\text{CO}_2$  при температурах выше  $600^\circ \text{K}$ . С ростом температуры сближаются величины эффективности молекул воды и углекислого газа в процессе колебательно-поступательного обмена. Поэтому роль посторонних примесей в кинетике исследуемых процессов, по-видимому, мала. С увеличением температуры растет значение примесей, образующихся в исследуемом газе [1]. Среди продуктов диссоциации молекул  $\text{CO}_2$  наибольший вклад в кинетику колебательной релаксации могут внести атомы кислорода. При давлении 1 атм



и температуре 2400° К углекислый газ содержит ~ 0.1% атомов кислорода. Из фиг. 4 следует, что с увеличением начальной температуры до 2400° К процесс дезактивации протекает медленнее, чем при низких температурах.

В отсутствие влияния примесей причина наблюдаемого ускорения колебательной дезактивации CO<sub>2</sub> может быть связана с внутримолекулярными процессами. Отказ от учета ангармоничности и выделение отдельных каналов обмена, предположение о наличии больцмановского распределения молекул по колебательным уровням являются упрощениями, без которых значительно усложняется феноменологическое описание кинетики колебательной релаксации. В результате таких упрощений может возникнуть зависимость исследуемых параметров от начальных состояний и путей релаксации рассматриваемой системы.

Сравнение полученных экспериментальных результатов с расчетом течения релаксирующего углекислого газа приводит к выводу, что при  $T = 730-1660^\circ \text{K}$  дезактивация при колебательно-поступательном обмене протекает в CO<sub>2</sub> в 3—5 раз быстрее, чем тот же процесс при нагреве в ударных волнах, а колебательно-колебательный обмен при дезактивации CO<sub>2</sub> в сверхзвуковом потоке более вероятен, чем при дезактивации после резонансного лазерного возбуждения в неподвижном газе.

Авторы признательны У. Г. Пирумову и Э. А. Ашратову за расчет профиля сопла и распределения линий тока, а также за обсуждение результатов.

Поступила 29 III 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Yon Rosenberg C. W., Taylor R. L., Teare J. D.* Vibrational relaxation of CO in nonequilibrium nozzle flow and the effect of hydrogen atoms on CO relaxation. *J. Chem. Phys.*, 1971, vol. 54, No. 5.
2. *MacDonald J. R.* Interpretation of sodium line-reversal measurements in rapid expansions of nitrogen. *J. Chem. Phys.*, 1972, vol. 57, No. 2.
3. *Hurle I. R., Russo A. L., Hall J. G.* Spectroscopic studies of vibrational nonequilibrium in supersonic nozzle flows. *J. Chem. Phys.*, 1964, vol. 40, No. 8.
4. *Лосев С. А., Шаталов О. П., Яловик М. С.* О влиянии ангармоничности на время релаксации при адиабатическом возбуждении и дезактивации колебаний молекул. Докл. АН СССР, 1970, т. 195, № 3.
5. *Hodgson J. P.* The non-equilibrium emissivity of carbon dioxide near 4.3  $\mu$ . *Aeronaut. Res. Council. Current Paper*, 1970, No. 1116, London, H. M. Stat. off., 1970.
6. *Басов Н. Г., Михайлов В. Г., Оравский А. Н., Шеглов В. А.* Получение инверсной населенности молекул в сверхзвуковом потоке бинарного газа в сопле Лавалля. *Ж. техн. физ.*, 1968, т. 38, вып. 12.
7. *Бирюков А. С., Гордиец Б. Ф.* Кинетические уравнения релаксации колебательной энергии в смеси многоатомных газов. ПМТФ, 1972, № 6.
8. *Генералов Н. А., Козлов Г. И., Селезнева И. К.* Об инверсной населенности молекул CO<sub>2</sub> в расширяющихся потоках газа. ПМТФ, 1971, № 5.
9. *Taylor R. L., Bitterman S.* Survey of vibrational relaxation data for processes important in the CO<sub>2</sub> — N<sub>2</sub> laser system. *Rev. Mod. Phys.*, 1969, vol. 41, No. 1.
10. *Rosser W. A., Wood A. D., Gerry E. T.* Deactivation of vibrationally excited carbon dioxide ( $\nu_3$ ) by collisions with carbon dioxide or with nitrogen. *J. Chem. Phys.* 1969, vol. 50, No. 11.
11. *Stephenson J. C., Moore C. B.* Near-resonant vibration  $\rightarrow$  vibration energy transfer: CO<sub>2</sub> ( $\nu_3 = 1$ ) + M CO<sub>2</sub> ( $\nu_1 = 1$ ) + M +  $\Delta E$ . *J. Chem. Phys.*, 1970, vol. 52, p. 2333.
12. *Rosser W. A., Gerry E. T.* De — excitation of vibrationally excited CO<sub>2</sub> (001) by collisions with CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NO and CL<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.* 1971, vol. 54, No. 9.
13. *Бирюков А. С., Колюхов В. К., Луковников А. И., Сериков Р. И.* Исследование релаксации колебательной энергии уровня 00<sup>1</sup> молекулы углекислого газа. Препринт. Физ. ин-та АН СССР, 1973, № 9.
14. *Бурке А. Ф., Бирд К. Д.* Применение конических и профилированных сопел в гиперзвуковых установках. В сб. «Современная техника аэродинамических исследований при гиперзвуковых скоростях». М., «Машиностроение», 1965.
15. *Smith C. E.* The starting process in a hypersonic nozzle. *J. Fluid Mech.*, 1966, vol. 24, pt 4.