

вании сажи при нормальном горении ацетилена [15], когда медленный нагрев ацетилена приводит к образованию малодисперсной сажи.

Необычный вид электронно-микроскопических снимков образцов сажи, полученной при $T > 3000$ К, можно также объяснить образованием сажи в падающей волне и обрастием сажевых частиц слоем углерода в отраженной волне. В таком случае наблюдаемое расхождение между измерениями удельной поверхности сажи при помощи электронного микроскопа и адсорбцией, особенно значительные при $T > 3000$ К, объясняется тем, что видимые «крупные» частицы являются, вероятно, агрегатами сросшихся частиц.

В заключение следует отметить, что полученные результаты объясняют наблюдавшееся в работе [16] торможение разложения ацетилена в ударной трубе при $T > 2000$ К.

ВНИИГАЗ,
пос. Развилка Московской области

Поступила в редакцию
20/X 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Jones, R. E. Kennedy a. o. U. S. Bureau of Mines, 1950, Rep № 4695.
2. П. А. Теснер, Б. И. Шраер и др.— В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
3. И. Л. Марьин, З. А. Набутовский. Химия твердого топлива, 1972, 4, 127.
4. В. Г. Кнорре, Т. Д. Снегирева и др. ФГВ, 1972, 8, 4, 532.
5. П. А. Теснер, Т. Д. Снегирева, Л. М. Бородина. ФГВ, 1973, 9, 1, 111.
6. В. Г. Кнорре, Г. И. Козлов. Тр. ВНИИГАЗа, № 40/48. М., «Недра», 1969, с. 69.
7. Е. Н. Быстров. Газовая промышленность, 1957, 12, 29.
8. М. Вегаззи. Electrochemical Technology, 1967, 5, 11—12, 507.
9. П. А. Теснер. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М., «Химия», 1972.
10. С. С. Абаджев, В. У. Шевчук. Газовая промышленность, 1965, 8, 33.
11. А. Гейдон, И. Герл. Ударная труба в химической физике высоких температур. М., «Мир», 1966.
12. И. Л. Марьин, З. А. Набутовский. Кинетика и катализ, 1970, 11, 856.
13. П. А. Теснер, Б. Н. Альтшуллер. Докл. АН СССР, 1969, 187, 5, 1100.
14. К. Н. Нотапп, Н. Г. Вагнер. Proc. Roy. Soc., 1968, A307, 1489, 141.
15. Э. А. Грановский, В. Г. Кнорре, П. А. Теснер. ФГВ, 1976, 12, 5.
16. Г. И. Козлов, В. Г. Кнорре. Combustion and Flame, 1962, 6, 4, 253.

О ВЛИЯНИИ ДОБАВОК МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА НА КОЭФФИЦИЕНТ УСИЛЕНИЯ ИЗУЧЕНИЯ CO_2 -ЛАЗЕРА В РАСШИРЯЮЩЕМСЯ ПОТОКЕ СМЕСИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА С АЗОТОМ

Н. Н. Кудрявцев, С. С. Новиков, И. Б. Светличный

Теоретическое и экспериментальное исследование усиления лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 10,6$ мкм при расширении тройных смесей $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{He}$ проведено в [1—4]. Численная оптимизация коэффициента усиления K_0 газодинамического лазера, работающего на данных смесях, в широком диапазоне изменения состава смеси, давления p_0 , температуры T_0 перед соплом и геометрии сопла выполнена в [5].

Представляет также интерес экспериментальное исследование неравновесных явлений в расширяющихся потоках химически реагирую-

щих смесей, поскольку сложность одновременного учета химических превращений и колебательной релаксации в потоке, ненадежность значений констант скоростей отдельных элементарных актов не позволяет проводить численные расчеты для таких смесей.

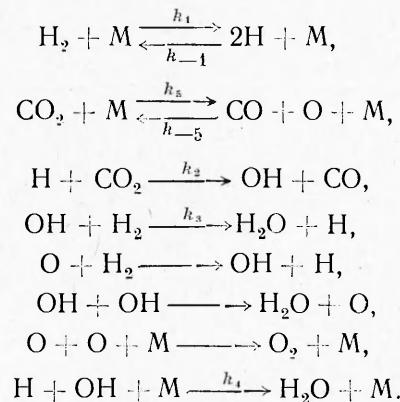
В данной работе на ударной трубе с соплом проведено экспериментальное исследование влияния добавок молекулярного водорода к бинарной смеси $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ на усиление излучения CO_2 -лазера с длиной волны $\lambda = 10,6$ мкм при изменении температуры и давления перед соплом в диапазоне $T_0 = 800 \div 3000$ К и $p_0 \approx 5 \div 25$ атм.

Предварительные оценки соотношения времен релаксации уровней 001 и 100 молекулы CO_2 , проведены на основании опубликованных данных [6, 7] о константах скоростей колебательной релаксации CO_2 при столкновениях с молекулами CO_2 , N_2 , H_2 , показывают, что имеется возможность возникновения инверсии населенностей лазерных уровней углекислого газа в расширяющейся смеси $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2$. Основное отличие этой смеси от тройных смесей $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{He}(\text{H}_2\text{O})$ состоит в том, что при высоких температурах необходимо учитывать химическое взаимодействие CO_2 и H_2 , описываемое суммарным уравнением



Численный расчет химических превращений в реакции (1) при $T = 1500$ и 1800 К выполнен в работе [8].

Основываясь на константах скоростей элементарных реакций [9] в температурном интервале $1500 \div 2500$ К при малой глубине химических превращений, можно предложить следующую схему процесса:



На основе метода квазистационарных концентраций для активных частиц H , OH , O в первом приближении для относительной концентрации атомов водорода можно получить выражение

$$\psi_{\text{H}} = \left[\frac{2k_3(k_1\psi_{\text{H}_2} + k_5\psi_{\text{CO}_2})}{(2k_{-1}k_3 + k_2k_4\psi_{\text{CO}_2}/\psi_{\text{H}_2})[N]} \right]^{1/2}, \quad (2)$$

где $\psi_{\text{H}} = [\text{H}]/[N]$ и т. д., $[N]$ — полное число частиц в единице объема. Изменение концентрации молекул воды определяется уравнением

$$\frac{d\psi_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} \simeq \psi_{\text{CO}_2}(t) \cdot \psi_{\text{H}}(t) k_2 [N]. \quad (3)$$

Чтобы найти текущие значения концентраций компонентов смеси в предсопловом объеме, уравнение (3) численно интегрировалось с

шагом по времени, равным 0,1 мс. Из расчета следует, что для состава $0,1\text{CO}_2 + 0,8\text{N}_2 + 0,1\text{H}_2$ при $p_0 = 10$ атм на временном интервале $\Delta t = 0,2$ мс химическим взаимодействием $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ можно пренебречь, если $T_0 < 1750\text{K}$. Если $1750 < T_0 < 2100\text{K}$, глубина превращений при данном значении Δt не превышает 25%, если $T_0 > 2250\text{ K}$, равновесные концентрации реагентов достигаются за $\sim 0,5$ мс. Поскольку, при анализе реакции использовался метод квазистационарных концентраций и не учитывались реакции с участием конечных продуктов, соотношения (2) и (3) позволяют определить только верхний предел глубины химических превращений.

Сопоставление результатов данного расчета с работой [8] дает хорошее согласие при $p_0 > 10$ атм и $T_0 = 1800\text{ K}$. При более низких p_0 и T_0 скорость реакции, рассчитанная по приближенному методу, оказывается завышенной, что связано с неприменимостью метода квазистационарных концентраций при малых давлениях и температурах.

Таким образом, можно выделить две области: низкотемпературную ($T_0 \leq 1750\text{ K}$), в которой следует рассматривать влияние добавки водорода лишь на колебательные релаксационные характеристики бинарной смеси $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ без учета химических превращений, и высокотемпературную ($T_0 > 1750\text{ K}$), в которой необходимо учитывать совместное влияние молекул водорода и воды на кинетику колебательного обмена в смеси.

Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Ударная труба 3 с клиновидным соплом Лаваля 2 на торце секции низкого давления служила для создания колебательно неравновесного потока исследуемой газовой смеси. Параметры ударной трубы и методика проведения опытов описаны в [10]. В данной работе использовалось сопло с полууглом раскрытия 15° и высотой критического сечения $h_* = 0,1$ см.

Коэффициент усиления определялся прямым методом по двухлучевой схеме. Зондирующий луч стабилизированного по мощности CO_2 -лазера ЛГ-23 1, проходя через окна из сульфида цинка и отражаясь от сферического зеркала 4, дважды пересекал поток газа в диффузоре сопла на расстоянии 42 мм от плоскости критического сечения; затем луч разделялся плоскопараллельной пластинкой 11. Проходящая часть излучения направлялась на дисперсионный фильтр 10 с максимумом пропускания на длине волны $\lambda = 10,6$ мкм и полушириной полосы $\Delta\lambda = 0,6$ мкм и регистрировалась фотосопротивлением 9, сигнал с которого после предварительного усиления в блоке 8 подавался на осциллограф С1-33 14.

Луч лазера, отраженный от пластиинки 11, периодически прерывался обтюратором 12 и попадал на фотосопротивление 13. Сферическое зеркало 4 служило для фокусировки зондирующего луча на приемных элементах фотосопротивлений 9 и 13. Одновременно с измерением коэффициента усиления в том же сечении потока фотосопротивлением 6 регистрировалось излучение газа на основных колебательно-вращательных полосах молекул CO_2 и CO . Для выделения необходимого спектрального интервала использовался дисперсионный фильтр 5 с центром полосы пропускания на длине волны $\lambda = 4,6$ мкм и полушириной $\Delta\lambda = 0,5$ мкм. Фотосопротивления 6, 13 имели чувствительные элементы из германия, ле-

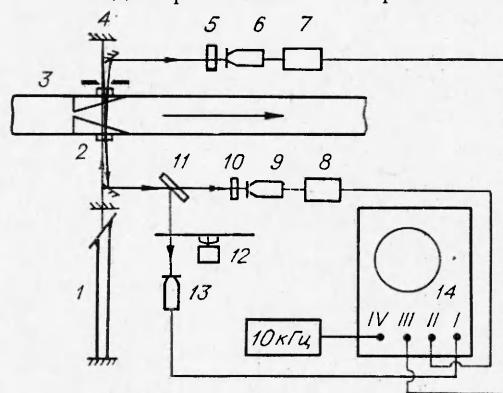


Рис. 1.

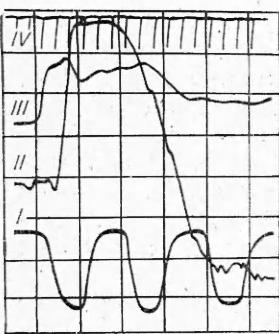


Рис. 2.

гированного золотом, и работали при температуре жидкого азота. Временное разрешение каналов регистрации составляло 20 мкс.

Типичная осциллограмма приведена на рис. 2; параметры в предсопловом объеме: $T_0 = 1400$ К, $p_0 = 4$ атм, смесь $0,1\text{CO}_2 + 0,8\text{N}_2 + 0,1\text{H}_2$. Кривая I — сигнал с фотосопротивления 13, она служит для определения мощности лазерного излучения I_0 во время опыта. Кривая II фиксирует изменение интенсивности луча лазера ΔI при прохождении его через поток газа. Кривая III — запись интенсивности излучения газа в спектральной области $\lambda = 4,6 \pm 0,5$ мкм. Калиброванные временные интервалы $\Delta t = 0,1$ мс фиксируются на кривой IV.

Коэффициент усиления лазерного излучения определялся по формуле

$$K_0 = 1/2L \ln (1 + \Delta I/I_0). \quad (4)$$

Регистрация теплового излучения (см. рис. 2, III) позволяет выявить особенности расширения газа в сопле и определить длительность режима стационарного истечения. Вначале наблюдается некоторое увеличение интенсивности теплового излучения, связанное с процессами установления стационарного режима работы сопла. Далее величина сигнала остается практически постоянной 0,5—1,5 мс, что соответствует режиму стационарного истечения.

Составы исследованных смесей и диапазоны изменения температуры и давления, в которых проводились измерения, представлены в таблице. Степень чистоты использованных газов, %: азот — 99,5, гелий — 99,95, водород — 99,8, углекислый газ — пищевой подвергнутый двукратной возгонке из твердого состояния с отбором средней фракции. Перед заполнением ударной трубы исследуемая смесь пропускалась через осушительные колонки для удаления следов воды.

Экспериментально измеренные значения коэффициента усиления представлены на рис. 3, 4 (цифровые обозначения кривых на рис. 3—5 соответствуют нумерации смесей в таблице).

Наибольшим коэффициентом усиления обладает смесь 1. Величина K_0 возрастает с ростом T_0 , достигая $\sim 0,5$ м⁻¹ при $T_0 \approx 1400 \div 1600$ К. Максимальное значение коэффициента усиления для бинарной смеси наблюдается при $T_0 \approx 1100 \div 1500$ К и составляет $\sim 0,3$ м⁻¹. Дальнейшее увеличение температуры ведет к монотонному уменьшению K_0 до $\sim 0,15$ м⁻¹ при $T_0 = 2000$ К, что хорошо согласуется с результатами

Номер смеси	Состав	P_0 , атм	T_0 , К
1	$0,1\text{CO}_2 + 0,4\text{N}_2 + 0,5\text{He}$	$4 \div 10$	$960 \div 1700$
2	$0,1\text{CO}_2 + 0,9\text{N}_2$	$6,0 \div 1,5$	$1000 \div 2400$
3	$0,1\text{CO}_2 + 0,89\text{N}_2 + 0,01\text{H}_2$	$6,0 \div 1,5$	$1000 \div 2400$
4	$0,1\text{CO}_2 + 0,85\text{N}_2 + 0,05\text{H}_2$	$6,0 \div 1,5$	$1000 \div 2400$
5	$0,1\text{CO}_2 + 0,8\text{N}_2 + 0,1\text{H}_2$	$6,0 \div 1,5$	$800 \div 3000$
6	$0,1\text{CO}_2 + 0,8\text{N}_2 + 0,1\text{H}_2$	$7,5 \div 13$	$800 \div 3000$
7	$0,1\text{CO}_2 + 0,8\text{N}_2 + 0,1\text{H}_2$	$13 \div 25$	$800 \div 3000$
8	$0,1\text{CO}_2 + 0,7\text{N}_2 + 0,2\text{H}_2$	$6,0 \div 1,5$	$1000 \div 2400$

[4]. Отметим, что для бинарной смеси, содержащей 15 и 20% CO_2 , в работах [8, 11] получено поглощение.

Добавление водорода в бинарную смесь $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ в количестве 1 и 5% (см. рис. 3, 3, 4) приводит к повышению коэффициента усиления, и в температурном интервале 1100—1400 К соответствующие значения K_0 близки к измеренным для смеси 1. При концентрации водорода 20% (см. рис. 3, 8) коэффициент усиления в области $T_0 = 1000$ —2200 К значительно ниже, чем для бинарной смеси 2, а при $T_0 > 2200$ К наблюдается поглощение.

Зависимость коэффициента усиления от давления на примере смеси, содержащей 10% H_2 , приведена на рис. 4. Наблюдаются уменьшение величины коэффициента усиления в температурном интервале 800÷3000 К при увеличении давления от 5 до 25 атм. При $p_0 \approx 20$ атм и $T_0 < 1000$ К наблюдалось поглощение лазерного излучения. Точность измерения величины K_0 при фиксированных давлении и температуре перед соплом не превышает 20% и может быть обусловлена, в частности, смещением частоты генерации зондирующего лазера в пределах ширины линии усиления. Разброс экспериментальных значений K_0 увеличивается из-за изменения давления в предсопловом объеме внутри каждой серии опытов.

Имеет место хорошее согласие результатов данной работы с результатами исследований [8, 11], выполненных при $T_0 = 1500$ и 1800 К. В [11] на ударной трубе диаметром 0,5 м изучено влияние добавок молекулярного водорода к бинарной смеси $0,15\text{CO}_2 + 0,85\text{N}_2$, при $p_0 \approx 5,3$ атм и $T_0 \approx 1800$ К. Максимальный коэффициент усиления, равный $\sim 0,4$ m^{-1} , получен для смеси, содержащей 2,7% водорода. Более высокие значения коэффициента усиления $\sim 0,8$ m^{-1} , полученные в работе [8], по-видимому, обусловлены использованием профилированного сопла.

Связь между коэффициентом усиления в центре линии K_0 и населенностью N_{100} и N_{001} колебательных уровней 100 и 001 молекулы CO_2 с учетом допплеровского и столкновительного механизмов расширения описывается выражением [12, 13]

$$K_0 = \frac{A_{12}\lambda_{12}^2}{8\pi^{3/2}} (N_{001} - N_{100}) \times \\ \times \frac{45,6}{T} \exp\left(-\frac{234}{T}\right) \frac{a}{b_c} \cdot H(a, o), \quad (5)$$

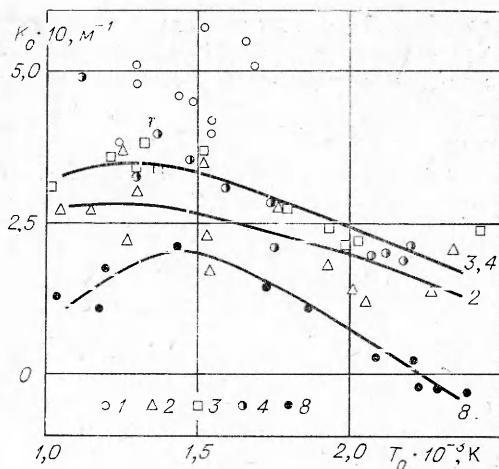


Рис. 3.

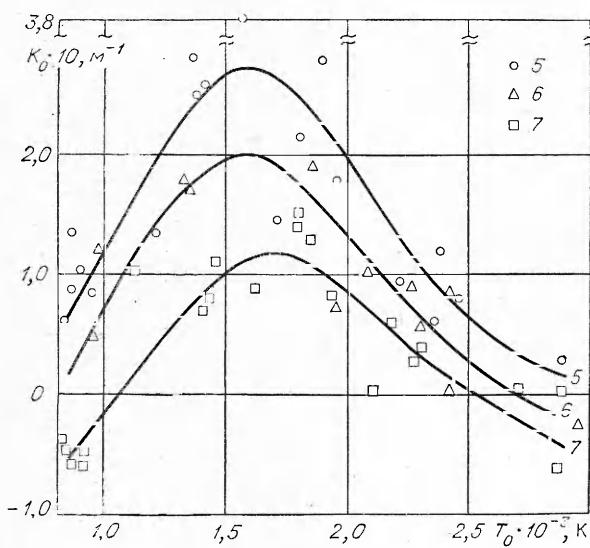


Рис. 4.

где λ_{12} , A_{12} — длина волны и вероятность спонтанного перехода между уровнями $(001, j=19 \rightarrow 100, j=20)$ молекулы CO_2 ; j — вращательное квантовое число; T — газовая температура в рабочем сечении; $a = b_c/b_d \cdot \sqrt{\ln 2}$ (b_c и b_d — столкновительная и допплеровская полуширины линии); $H(a, o) = e^{-\frac{a^2}{2}} \operatorname{erf} c(a)$ — значение функции Фойхта в центре линии усиления. Использование формулы (5) для вычисления инверсной населенности основано на предположении, что в маломощных электро-разрядных CO_2 -лазерах вследствие конкуренций переходов генерация осуществляется на наиболее сильной линии $p=20$ перехода $(001 \rightarrow 100)$ [13, 14]. Допплеровская полуширина определялась выражением

$$b_d = \sqrt{2RT/\mu \cdot \ln 2} \cdot c/\lambda_{12}, \quad (6)$$

где R — газовая постоянная; μ — молекулярный вес CO_2 .

Столкновительная полуширина вычислялась по формуле

$$b_c = \sum_i b_c^i p_i, \quad (7)$$

где p_i — парциальное давление газа в рабочем сечении; b_c^i — экспериментально измеренные полуширины при столкновениях молекул CO_2 с i -й компонентой смеси. При расчетах использованы значения b_c^i , полученные в [15]: $b_c^{\text{CO}_2} = 2,48 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, $b_c^{\text{N}_2} = 2,08 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$; $b_c^{\text{H}_2}$ принималось равным $1,73 \cdot 10^9 \cdot \text{атм}^{-1}$. Для экстраполяции значений b_c в температурном интервале $180 \div 500 \text{ K}$ использовалась теоретическая зависимость $b_c \sim T^{-1/2}$ [12].

Рассчитанная по формуле (5) относительная разность населенностей лазерных уровней $\Delta N = (N_{001} - N_{100})/N_{\text{CO}_2}$, где N_{CO_2} — плотность молекул CO_2 в рабочем сечении потока, представлена на рис. 5. Зависимость величины ΔN от температуры и давления аналогична соответствующим зависимостям K_0 . Значения относительной разности населенностей ΔN для смесей с содержанием водорода 1 и 5% (рис. 5, 3, 4) совпадают с соответствующими значениями для смеси 1. Максимальное значение величины ΔN , достигнутое в опытах, составляет 2% для смесей 3 и 4 при $T_0 \approx 1500 \text{ K}$.

Таким образом, показано, что добавление 1 и 5% водорода к бинарной смеси позволяет получить при $p_0 \approx 5 \text{ atm}$ и $T_0 = 1300 \div 1600 \text{ K}$ значения коэффициента усиления и относительной населенности лазерных уровней молекулы CO_2 , приближающиеся к соответствующим значениям для тройной смеси $0,1\text{CO}_2 + 0,4\text{N}_2 + 0,5\text{He}$. Основываясь на анализе химических превращений в предсоловом объеме, можно предположить, что при данных T_0 и p_0 увеличение K_0 объясняется влиянием молекулярного водорода на кинетику колебательной релаксации в смеси $\text{CO}_2 + \text{N}_2$.

При $T_0 > 1750 \text{ K}$ и $p_0 > 5 \text{ atm}$ необходимо учитывать химическое взаимодействие молекул CO_2 и H_2 . В ходе релаксации (1) уменьшается содержание углекислого газа, появляются конечные и промежуточные продукты реакции, такие как H , OH , O , H_2O .

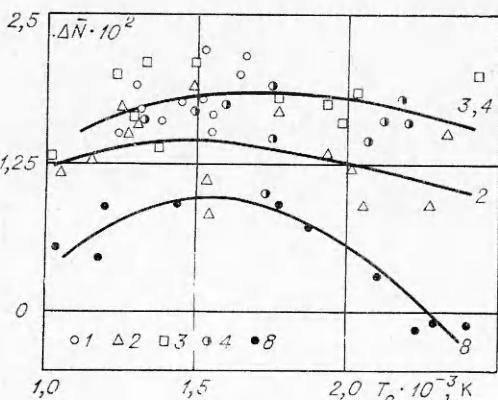


Рис. 5.

и CO₂, что меняет кинетику колебательной релаксации в смеси. Наблюдаемое в интервале температур 1750–3000 K уменьшение K_0 может быть связано с увеличением скорости релаксации верхнего лазерного уровня молекулы CO₂ при увеличении T_0 , а также снижением концентрации углекислого газа в смеси и дезактивацией уровня (001) при столкновениях с молекулами воды и атомами водорода.

*ИХФ АН СССР,
Москва*

*Поступила в редакцию
6/1 1976*

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Г. Басов, В. Г. Михайлов и др. ЖТФ, 1968, **38**, 12, 2031.
2. В. К. Конюхов, А. М. Прохоров. Письма в ЖЭТФ, 1966, **3**, 11, 436.
3. В. Н. Крошко, Р. И. Солоухин, Н. А. Фомин. ФГВ, 1974, **10**, 4.
4. Г. В. Гембаржевский, Н. А. Генералов, Г. Н. Козлов. ПМТФ, 1973, **4**, 18.
5. С. А. Лосев, В. Н. Макаров. Квантовая электроника, 1974, **1**, 7, 1633.
6. R. L. Taylor, S. Bitterman. Rev. Mod. Phys., 1969, **41**, 1.
7. W. A. Rosser, E. T. Guggi. J. Chem. Phys., 1971, **54**, 4131.
8. I. Rom, J. Stricker. Acta Astronautica, 1974, **1**, 1101.
9. В. Н. Кондратьев. Константы скоростей газофазных реакций. М., «Наука», 1970.
10. Н. Н. Кудрявцев, С. С. Новиков, И. Б. Светличный. ПМТФ, 1974, **5**.
11. А. Б. Британ, С. А. Лосев, О. П. Шаталов. Квантовая электроника, 1974, **1**, 12, 2620.
12. С. С. Пеннер. Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов. М., ИЛ, 1963.
13. J. D. Anderson, E. Winkler. Proc. IEEE, 1971, **59**, 4.
14. Р. И. Солоухин, Ю. А. Якоби. ПМТФ, 1974, **3**.
15. В. В. Данилов, Э. П. Кругляков, Е. В. Шулько. ПМТФ, 1972, **6**.

ОБ ОПТИМИЗАЦИИ КОЭФФИЦИЕНТА УСИЛЕНИЯ В ГАЗОДИНАМИЧЕСКОМ ЛАЗЕРЕ НА УГЛЕКИСЛОМ ГАЗЕ

B. N. Макаров

В данной работе приводятся результаты численного решения задачи оптимизации с целью получения максимальных значений коэффициента оптического усиления в смеси, содержащей молекулы CO₂, N₂, He и H₂O. Течение релаксирующего газа в сопле считалось одномерным, влияние вязкости газа не учитывалось. Для описания кинетики колебательного энергообмена использовалась схема, принятая в [1, 2]. Значения величин $Q_{23}^{(i)}$, входящие в выражение вероятности энергообмена между вторым и третьим типами колебаний молекулы углекислого газа $Q_{23} = \xi_{CO_2} Q_{23}^{(3)} + \xi_{N_2} Q_{23}^{(4)} + \xi_{He} Q_{23}^{(5)} + \xi_{H_2O} Q_{23}^{(6)}$ (ξ — молярные доли компонент), согласно [3], можно представить в виде $Q_{23}^{(i)} = \exp a_0^{(i)} x^3 + a_1^{(i)} x^2 + a_2^{(i)} x + a_3^{(i)}$, а опираясь на исследования [4, 5] — в форме

<i>i</i>	$a_0^{(i)}$	$a_1^{(i)}$	$a_2^{(i)}$	$a_3^{(i)}$	$b_0^{(i)}$	$b_1^{(i)}$	$b_2^{(i)}$
CO ₂	12200	-4760	593	-10,6944	178,33	-58,98	10,185
N ₂	12700	-4580	508	-4,8844	378,33	-110,98	12,995
He	713	762	-265	-31,2156	184,7	-59,247	9,502