

Рис. 6.

Таким образом, из полученных результатов следует вывод о том, что ведущей стадией процесса взаимодействия титана с углеродом (в рамках модели реакционной диффузии) является реакция образования карбида титана. Исключения могут составлять завершающие этапы взаимодействия, на которых скорость тепловыделения определяется реакцией растворения углерода в жидком титане. Окончательное формирование карбида титана как целевого продукта реакции происходит или в процессе химического реагирования, или после его окончания путем кристаллизации и остывающего жидкого раствора.

Поступила в редакцию
12/III 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, П. П. Боровицкая. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2, 366.
2. Б. П. Хайкин, В. Н.Bloшенко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 6, 4, 474.
3. С. Л. Харатьян, З. Г. Вакина, Ю. М. Григорьев. ФГВ, 1976, 12, 5, 692.
4. П. П. Будников, А. М. Гинстлинг. Реакция в смесях твердых веществ. М., Стройиздат, 1971.
5. В. С. Дергунова, Ю. В. Левинский и др. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами. М., Металлургия, 1974.
6. А. П. Алдушин, С. Г. Каспарян, К. Г. Шкадинский. — В сб.: Горение и взрыв. М., Наука, 1977.
7. Н. И. Добровольский, Б. А. Карташкин и др. — В сб.: Физико-химические исследования в металлургии и металловедении с применением ЭВМ. М., Наука, 1974.
8. С. Г. Вадченко, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1976, 12, 5, 676.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР И ПОКАЗАТЕЛЯ УСИЛЕНИЯ В ГАЗОДИНАМИЧЕСКОМ CO₂-ЛАЗЕРЕ С ДОБАВКАМИ СО И NO.

I. МЕТОДЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР

В. М. Дорошенко, Н. Н. Кудрявцев, С. С. Новиков
(Москва)

Введение. В рабочей смеси газодинамических CO₂-лазеров (CO₂-ГДЛ), образующейся в результате процессов горения, помимо основных компонентов лазерно-активной среды — молекул CO₂, N₂, H₂O, могут содер-

жаться и другие продукты химических реакций, а также химически активные промежуточные частицы. Это оказывает существенное воздействие на механизм образования инверсной заселенности вследствие изменения в схеме и кинетике релаксационных процессов и за счет протекания химических реакций с участием активных частиц в расширяющемся газе.

Исследования [1] показали, что при истечении продуктов реакции горения с термодинамически равновесным химическим составом наибольшие значения показателя усиления реализуются для смесей, состоящих из CO_2 , N_2 , H_2O и незначительных количеств других веществ. В [2] отмечено увеличение показателя усиления в CO_2 -ГДЛ при истечении химически неравновесных продуктов реакции $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$, которое, по-видимому, связано с накачкой колебаний CO_2 при рекомбинации углекислого газа с атомарным кислородом.

Исследования влияния молекул CO , O_2 и H_2 на показатель усиления или мощность генерации газодинамических лазеров на углекислом газе проводились в экспериментальных [3—8] и теоретических [9—11] работах. Существенно большая информация о механизме образования инверсной заселенности при введении в лазерно-активную среду примеси может быть получена при измерении заселенностей (температур) лазерных уровней CO_2 . К настоящему времени исследования проведены в случае добавок O_2 в [12] методом сканирования излучения зондирующего CO_2 -лазера по вращательным линиям колебательных переходов ($00^0_1 \rightarrow 10^0_0, 02^0_0$), описанным в [13], и добавок H_2 [14] и CO [15] — методом, основанным на одновременном измерении показателя усиления на переходе ($00^0_1 \rightarrow 10^0_0$) и интенсивности спонтанного излучения CO_2 в полосе 4,3 мкм [16].

В данной работе измерялись колебательные температуры асимметричной и объединенной (симметричной и деформационной) мод CO_2 и, следовательно, населенностей верхнего 00^0_1 и нижнего 10^0_0 лазерных уровней углекислого газа при замене в смеси $0,1\text{CO}_2 + 0,4\text{N}_2 + 0,5\text{He}$ азота на окись углерода или окись азота. По определенным значениям населенностей лазерных уровней восстанавливался показатель усиления слабого сигнала на лазерном переходе ($00^0_1 \rightarrow 10^0_0$). Колебательные температуры CO_2 определялись по измерениям интенсивности спонтанного ИК-излучения в полосах 4,3 и 2,7 мкм по методу [17]. Одновременно измерялся показатель усиления зондированием потока излучением пробного CO_2 -лазера и колебательных температур CO и NO по интенсивности ИК-излучения соответственно в полосах 4,7 и 5,3 мкм [17]. Результаты измерений показателя усиления и колебательных температур сопоставлены с теоретическими расчетами, проводимыми в данной работе.

Использование метода измерения колебательных температур [17] предполагает наличие больцмановского распределения внутри каждой моды (или группы мод), описываемого соответствующей колебательной температурой. Практически это означает необходимость существования больцмановского распределения молекул в системе нижних 5—10 уровней моды, переходы между которыми определяют излучение в колебательно-вращательной полосе, при не слишком высоких колебательных температурах T_v по сравнению с характеристической температурой.

В газодинамических лазерах распределение молекул CO_2 по нижним колебательным уровням может быть описано двумя температурами [19]. Колебательные температуры T_3 и T_2 характеризуют больцмановские распределения молекул углекислого газа соответственно внутри асимметричного и объединенного типов колебаний. Температуры T_5 и T_6 характеризуют больцмановские распределения в системе колебательных уровней молекул CO и NO .

В данной работе используется распространенная система нумераций величин для CO_2 -лазеров. Согласно этой системе, индексы 1, 2, 3, 4, 5

относятся соответственно к симметричному, деформационному, асимметричному колебаниям CO_2 , молекулам N_2 и CO . Индексами 6, 7 и 8 обозначены физические величины, относящиеся соответственно к молекулам NO , H_2O и атомам гелия.

О методе измерения колебательных температур CO_2 , CO и NO . В условиях значительного возбуждения колебательных степеней свободы колебательно-вращательные полосы образованы большим количеством отдельных колебательных переходов ($v' \rightarrow v$), вращательные линии которых расположены в рассматриваемой области спектра. Через $v = v_1, v_2, \dots, v_n$, $v' = v'_1, v'_2, \dots, v'_n$ обозначены колебательные квантовые числа соответственно нижнего и верхнего состояния, n — количество колебательных степеней свободы молекул.

Усредненная по спектру интенсивность излучения колебательно-неравновесного газа при отдельном переходе ($v' \rightarrow v$) может быть представлена в виде [17, 18]

$$I_{v' \rightarrow v}(\omega) = 2hc^2\omega^3 \langle A_{v \rightarrow v'}(\omega) \rangle \left\{ \exp \left[\sum_{s=1}^n \frac{\Delta E_V^{(s)}}{kT_s} + \left(\frac{hc}{k} \right) \frac{\omega - \omega_{v \rightarrow v'}}{T_r} \right] - 1 \right\}^{-1}, \quad (1)$$

где

$$\langle A_{v \rightarrow v'}(\omega) \rangle = \frac{1}{\Delta\omega'} \int_{\Delta\omega'} [1 - \exp(-K_{v \rightarrow v'}(\omega)X)] d\omega$$

— усредненная в диапазоне волновых чисел $\Delta\omega'$ безразмерная спектральная поглощательная способность перехода $v \rightarrow v'$; $K_{v \rightarrow v'}(\omega)$ — соответствующий коэффициент поглощения (в $\text{атм}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$); $X = pD$ — оптическая толщина излучающего объема; D — геометрическая длина пути луча в газе; p — парциальное давление излучающей компоненты смеси; $\Delta E_V^{(s)}$ — изменение колебательной энергии в моде, обозначаемой индексом s ; T_s — соответствующая колебательная температура; T_r — вращательная температура; $\omega_{v \rightarrow v'} = c/h \cdot [E_V(v') - E_V(v)]$ — волновое число в центре полосы колебательного перехода $v \rightarrow v'$. В молекулярных CO_2 -лазерах вращательная температура близка к поступательной: $T_r \approx T$ [1]. Диапазон усреднения поглощательной способности $\Delta\omega'$ составляет $5-10 \text{ см}^{-1}$, что соответствует заметному изменению интенсивности вращательных линий отдельного колебательного перехода.

Давление газа в области резонатора ГДЛ при исследованиях в данной работе не превышало 10^{-2} атм. В этих условиях полуширина вращательных линий γ составляет менее 10^{-3} см^{-1} , что на $1-3$ порядка меньше расстояния между соседними вращательными линиями в рассматриваемых полосах. Поэтому интенсивность излучения полос определялась в рамках модели неперекрывающихся линий, что соответствует суммированию соотношения (1) по колебательным переходам, образующим полосу. В случае основных полос 4,7 и 5,3 мкм двухатомных молекул CO и NO осуществляется суммирование выражений (1) для переходов $\Delta v_i = 1$ по колебательным уровням моды

$$\langle I(\omega, T_s) \rangle = \sum_{v_s} \langle I_{v_s + 1 \rightarrow v_s}(\omega, T_s) \rangle, \quad s = 5 \text{ или } 6. \quad (2)$$

Для молекул углекислого газа суммирование проводится по колебательным уровням молекулы и по типам колебательных переходов, образующих рассматриваемую полосу,

$$\begin{aligned} \langle I(\omega, T_3, T_2) \rangle &= \sum_v \langle I_{v' \rightarrow v}(\omega, T_3, T_2) \rangle, \\ v &= v_1, v_2^1, v_3, \\ v' &= v_1, v_2^1, v_3 + 1, \end{aligned} \quad (3)$$

для полосы 4,3 мкм и

$$\langle I(\omega, T_3, T_2) \rangle = \sum_v \left[\langle I_{(v')_1 \rightarrow v}(\omega, T_3, T_2) + I_{(v')_2 \rightarrow v}(\omega, T_3, T_2) \rangle \right], \quad (4)$$

$$v = v_1, v_2^l, v_3, \quad (v')_1 = v_1 + 1, v_2^l, v_3 + 1, \quad (v')_2 = v_1, (v_2 + 2)^l, v_3 + 1,$$

для полосы 2,7 мкм. Через l обозначен индекс поляризации деформационной моды. Колебательные переходы, соответствующие первому и второму слагаемому в квадратных скобках (4), определяют излучение соответственно длинно- и коротковолновой части полосы 2,7 мкм.

Согласно (1) интенсивность излучения колебательно-неравновесного газа определяется колебательными температурами как активных (т. е. изменяющих количество квантов при переходе в данной полосе), так и пассивных (не изменяющих количество квантов) типов колебаний. Необходимая для расчетов интенсивности излучения усредненная поглощательная способность отдельных колебательных переходов в модели перекрывающихся линий [20, 21] $\langle A_{v \rightarrow v'}(\omega) \rangle = \frac{W_{v, J \rightarrow v', J'}(\omega)}{d_{v, J \rightarrow v', J'}(\omega)}$, где $W_{v, J \rightarrow v', J'} =$

$= \int_0^{\infty} [1 - \exp(-K_{v, J \rightarrow v', J'} X)] d\omega$ — эквивалентная ширина вращательной линии, $K_{v, J \rightarrow v', J'}$ — ее коэффициент поглощения, $d_{v, J \rightarrow v', J'}(\omega)$ — расстояние между соседними вращательными линиями отдельного колебательного перехода, J — вращательное квантовое число.

В условиях резонаторов ГДЛ ширина вращательных линий определяется совместным действием столкновительного и доплеровского механизмов, а ее контур описывается кривой Фойгта. Метод приближенного расчета эквивалентной ширины линий с фойгтовым контуром изложен в [20]. Исходными параметрами для такого расчета является интегральный показатель поглощения вращательной линии $S_{v, J \rightarrow v', J'} = \int_{-\infty}^{+\infty} K_{v, J \rightarrow v', J'}(\omega) d\omega$, ее столкновительная γ_L и доплеровская γ_D полуширины и оптическая толщина газа X .

Расчет интегрального показателя поглощения вращательной линии колебательно-вращательного перехода $(v, J \rightarrow v', J')$ базируется на теоретическом определении зависимости квадратов модулей матричных элементов колебательного перехода $(v \rightarrow v')$ — $\beta_{v \rightarrow v'}^2$ от квантовых чисел $v = v_1, \dots, v_n$ и вращательного перехода $(J \rightarrow J')$ — $R_{J \rightarrow J'}^2$ от квантового числа J , которое проводится соответственно в рамках модели гармонического осциллятора и жесткого ротатора в пренебрежении взаимодействием колебаний молекул с их вращением.

Для молекулы окиси углерода и окиси азота квадрат модуля матричного элемента вращательного перехода $R_{J \rightarrow J'}^2$ пропорционален $|m|$, где $m = J + 1$ для R -ветви и $m = -J$ для P -ветви. Для колебательных переходов в углекислом газе с $\Delta l = 0$, образующих полосы 4,3 и 2,7 мкм, $R_{J \rightarrow J'}^2$ пропорционален $\left| \frac{m^2 - l^2}{m} \right|$ [21]. В гармоническом приближении

квадрат модуля матричного элемента колебательного перехода $\beta_{v \rightarrow v'}^2$ пропорционален $(v_s + 1)$, $s = 3, 5, 6$ соответственно для полос 4,3 мкм CO_2 , 4,7 мкм CO и 5,3 мкм NO [4]. Для полосы 2,7 мкм квадрат модуля матричного элемента определяется типом перехода с наименьшим изменением количества колебательных квантов, т. е. $\Delta v_1 = 1, \Delta v_3 = 1$ и пропорционален $(v_1 + 1)(v_3 + 1)$ [23].

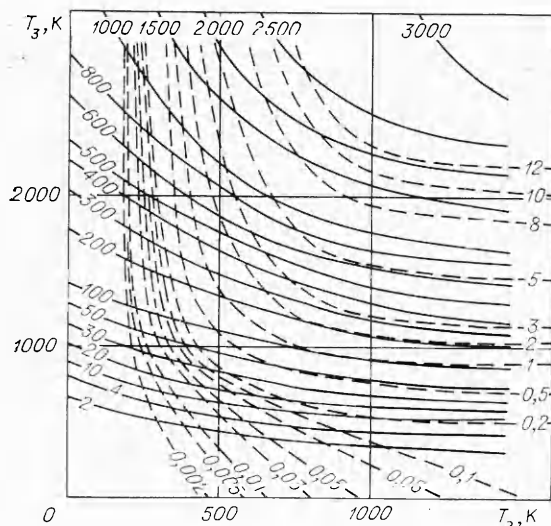
Использование теоретических зависимостей квадратов модулей матричных элементов от колебательных и вращательных квантовых чисел позволяет определить величины $S_{v,J \rightarrow v',J'}$ для произвольных колебательных состояний молекул (v, J), основываясь на экспериментальных измерениях интегрального показателя поглощения колебательно-вращательных полос $\alpha = \sum_v \alpha_{v \rightarrow v'}$, проводимых при нормальных условиях ($T_0 = 300$ К, $p_0 = 1$ атм), в которых $\alpha = \alpha_{0 \rightarrow 1}$ [21]. Через $\alpha_{v \rightarrow v'}$ обозначен интегральный показатель поглощения отдельного колебательного перехода $\alpha_{v \rightarrow v'} = \int_{-\infty}^{+\infty} K_{v \rightarrow v'} d\omega$. Такие расчеты проводились в [16, 18, 24, 25] для вращательных линий полосы 4,3 мкм колебательно-неравновесного углекислого газа.

Использованные в данной работе экспериментально определенные значения интегральных показателей поглощения полос при нормальных условиях составляют (в $\text{атм}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$) $\alpha = 273$ для полосы 4,7 мкм CO [26], $\alpha = 120$ для полосы 5,3 мкм NO [21], $\alpha = 2700$ для полосы 4,3 мкм CO₂ [27], $\alpha = 39,3$ и $\alpha = 25,7$ соответственно для колебательных переходов полосы 2,7 мкм ($00^0 \rightarrow 10^0$) и ($00^0 \rightarrow 02^0$) [28].

Допплеровская полуширина вычислялась по соотношению $\gamma_D = \omega_{v,J \rightarrow v',J'} \sqrt{\frac{2RT \ln 2}{\mu c^2}}$, где R — газовая постоянная, μ — молекулярная масса. Столкновительные полуширины вращательных линий рассматриваемых полос принимались равными средним (в пределах каждой полосы) значениям, составляющим при нормальных условиях $\gamma_L = 0,05$ см^{-1} для полосы 5,3 мкм NO [21], 0,06 см^{-1} для полосы 4,7 мкм CO и 0,07 см^{-1} для полос 2,7 и 4,3 мкм CO₂ [29] в случае, когда основным уширяющим компонентом является молекулярный азот. Эффективность окиси углерода и азота при уширении вращательных линий углекислого газа принималась такой же, как и азота, а гелия при уширении линии CO₂, CO и NO — на 30–40% ниже, чем N₂. Учитывалось, что при резонансном уширении значения γ_L на 10–20% выше, чем при столкновениях с азотом. Эти предположения основаны на результатах экспериментального определения столкновительных полуширин вращательных линий, приведенных, например, для полосы 4,7 мкм CO в [30] и для полосы 4,3 мкм CO₂ в [31]. Для экстраполяции γ_L к другим значениям давления и температуры газа использовалась теоретическая зависимость $\gamma_L \sim p/\sqrt{T}$ [21].

Спектральное расположение вращательных линий в полосе определялось по эмпирическим соотношениям, учитывающим ангармонизм молекул, взаимодействие различных мод и колебаний и вращения молекул. Необходимые спектроскопические постоянные выбирались согласно [21].

В данной работе учитывался вклад в излучение полос переходов между колебательными состояниями с населенностью, превышающей 10^{-3} от соответствующего значения для основного колебательного состояния молекулы. Одновременно для каждого отдельного колебательного перехода полосы учитывались вращательные линии, соответствующие переходам между колебательно-вращательными состояниями с населенностью, превышающей 10^{-3} от соответствующего значения для максимально заселенного вращательного уровня основного колебательного состояния молекулы. Интервал усреднения спектральной поглощательной способности $\langle A_\omega \rangle$ составлял $\Delta\omega' = 10$ см^{-1} для полосы 2,7 мкм CO₂ и 5 см^{-1} для остальных рассмотренных полос. Согласно данным [17], точность расчета интенсивности излучения колебательно-неравновесного газа лежит в пределах 5–10%.



Результаты расчета интенсивности (в мВт/(стер · см²)) излучения полос CO₂ 4,3 и 2,7 мкм, прошедшего через фильтры, проведенные для смеси 0,1 CO₂ + 0,4 N₂ + 0,5 He при различных T₃ и T₂. Параметры газа: T = 300 К, p = 10⁻² атм, X = 2 · 10⁻³ атм · см.

Таким образом, интенсивность излучения полос колебательно - неравновесного газа определяется полным давлением смеси p, оптической длиной пути X, а также в рамках принятых моделей процессов колебательной и вращательной релаксации колебательными температу-

рами всех мод излучающей молекулы T_s (s = 1, n) и газовой температурой T. В [17] установлено, что зависимость интенсивности излучения полосы от колебательных температур активных излучающих мод является наиболее существенной.

На рисунке представлены результаты расчета интенсивности излучения полос CO₂ 4,3 и 2,7 мкм, проведенного при различных значениях колебательных температур углекислого газа T₃ и T₂. Вычисления выполнены с учетом спектральных характеристик пропускания оптических систем, используемых в данной работе. Сплошные линии соответствуют одинаковым значениям интенсивности излучения полосы 4,3 мкм, штриховые — полосы 2,7 мкм.

Данные рисунка иллюстрируют сильное влияние колебательных температур T₃ и T₂ на интенсивность излучения газа в полосе 2,7 мкм (при излучении в которой активны все моды CO₂) и колебательной температуры T₃ на интенсивность излучения в полосе 4,3 мкм (активна асимметричная мода CO₂) в диапазонах температур 600 ≤ T₃ ≤ 1500 К и 100 ≤ T₂ ≤ 1000 К, характерных для молекулярных лазеров. При T₃ ≈ 1000 К и T₂ ≈ 500 К повышение колебательной температуры T₂ на 100 К приводит к увеличению интенсивности излучения полосы 2,7 мкм в 2,5 — 3 раза, а повышение значений T₃ на 100 К обуславливает возрастание интенсивности излучения полос 4,3 и 2,7 мкм приблизительно в 2 раза. Объединенная мода CO₂ пассивна (не изменяет своего колебательного состояния) при излучении в полосе 4,3 мкм. В соответствии с этим из данных рисунка следует вывод о существенно более слабой зависимости интенсивности излучения полосы 4,3 мкм от колебательной температуры T₂.

Использованный в данной работе метод измерения интенсивности излучения характеризуется относительной точностью ~ 10—15% [21]. Согласно рисунку, это соответствует случайной погрешности в определении T₃ порядка 30—50 К при T₃ = 1500 К, ΔT₂ = 20 ÷ 30 К при T₂ = 500 К. Абсолютная точность измерения колебательных температур в основном определяется калибровкой чувствительности оптических систем. В данной работе для этих целей использовалось излучение в полосах 4,3 и 2,7 мкм CO₂, 4,7 мкм CO и 5,3 мкм NO, нагретых в падающей ударной волне. Этот метод наиболее близко из известных способов калибровки соответствует условиям проведения измерений. Оценки абсолютной погрешности измерения колебательных температур в данной работе: ΔT_s = 50 ÷ 80 К при T_s ~ 1500 К, s = 3, 5, 6, ΔT₂ = 50 К при T₂ = 500 К.

Определение колебательных температур молекул CO и NO проводилось на основе численного решения уравнений (2) относительно колебательных температур $T_s = T_5$ или T_6 . Определение колебательных температур углекислого газа T_3 и T_2 требует проведения одновременной регистрации интенсивности излучения в полосах 4,3 и 2,7 мкм и последующего численного решения системы уравнений (3) и (4). Единственность полученного решения следует из данных рисунка. Видно, что при $T_2 \approx 1000$ К пересечение произвольной линии уровня полосы 4,3 мкм с любой линией уровня полосы 2,7 мкм происходит в одной точке. Для вычисления колебательных температур с точностью 1% требовалось 5—10 последовательных приближений. Это соответствует затратам машинного времени БЭСМ-6 5 ÷ 10 с для определения T_5 и T_6 и 20—60 с для определения T_2 и T_3 .

Теоретический расчет показателя усиления и колебательных температур проводился на основе численного решения системы уравнений газодинамики и кинетики колебательной релаксации для одномерного изэнтропического процесса расширения газа в сопле. Методы такого расчета для CO₂-содержащих смесей описаны в [32—34]. В данной работе предусматривалась возможность проведения расчетов для смеси, содержащей CO₂, N₂, CO или NO, He и H₂O.

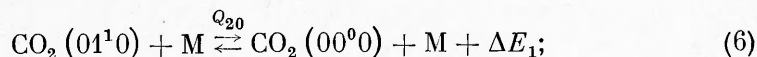
Уравнения газовой динамики записывались в виде

$$\rho u F = \rho^* u^* F^*, \quad \rho u \frac{du}{dx} = - \frac{dp}{dx}, \quad \left(\frac{5}{2} + \sum_{i=3}^6 \xi_i + \frac{1}{2} \xi_7 \right) RT + \\ + R \left(\xi_3 \sum_{s=1}^3 \Theta_s \varepsilon_s + \sum_{s=4}^6 \xi_s \Theta_s \varepsilon_s \right) + \frac{\mu u^2}{2} = H_0, \quad (5)$$

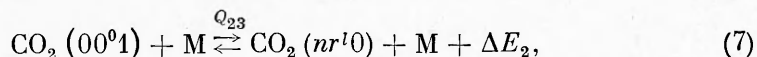
где F — площадь сечения сопла; Θ_s — характеристические температуры мод; $\mu = \sum \xi_i \mu_i$, ξ_i — мольные концентрации компонент; μ_i — молекулярная масса i -го компонента газа; H_0 — значение энтальпии в предсопловом объеме; ρ — плотность газа; u — скорость потока; $\varepsilon_s = [\exp(+\Theta_s/T_s) - 1]^{-1}$ — среднее число колебательных квантов в моде. Индексом * отмечены величины, относящиеся к критическому сечению сопла.

Предполагалось, что в смеси CO₂ + N₂ + CO(NO) + He + H₂O происходят следующие процессы колебательной релаксации:

V — T -релаксация деформационной моды CO₂

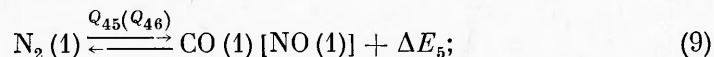
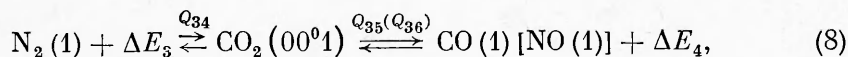


межмодовый $V - V'$ -обмен в углекислом газе

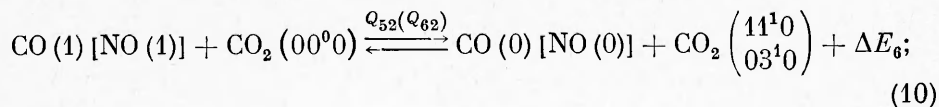


где $n = 0, r = 3, l = 0$ или $n = 1, l, r = 1$ при $T < 1400$ К и $n = 0, r = 2, l = 0$ или $n = 1, r = 0, l = 0$ при более высоких T [32];

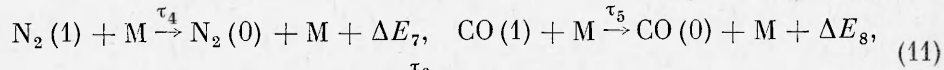
$V - V'$ -обмен между асимметричной модой CO₂ и молекулами N₂, CO (NO)



$V - V'$ -обмен между объединенной модой CO₂ и молекулами CO (NO)



процессы $V - T$ -релаксации молекул N_2 , CO (NO)



где $Q_{s_1 s_2}$, τ_s — константы скоростей или характерные времена соответствующих релаксационных процессов; ΔE — выделяющаяся в поступательные степени свободы колебательная энергия.

Согласно принятой схеме процессов колебательной релаксации, уравнения, описывающие изменения величин ε_s в смеси, содержащей CO_2 , N_2 , CO , He и H_2O , имеют вид [34, 32]

$$\left. \begin{aligned} u \frac{d\varepsilon_5}{dx} &= \xi_4 \varphi_{45} + \xi_3 \varphi_{35} - \frac{1}{8} \xi_3 \varphi_{25} \frac{p}{\tau_5} (\varepsilon_5 - \bar{\varepsilon}_5), \\ u \frac{d\varepsilon_4}{dx} &= \xi_3 \varphi_{34} - \xi_5 \varphi_{45} - \frac{p}{\tau_4} (\varepsilon_4 - \bar{\varepsilon}_4), \\ u \frac{d\varepsilon_3}{dx} &= -\xi_4 \varphi_{34} - \xi_5 \varphi_{35} - \frac{1}{8} \varphi_{23}, \\ u \frac{d\varepsilon_2}{dx} &= v \left[\frac{1}{8} (k \varphi_{23} + 3 \xi_5 \varphi_{25}) \right] - \frac{p}{\tau_2} (\varepsilon_2 - \bar{\varepsilon}_2), \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

$$\varepsilon_1 = \frac{\varepsilon_2^2}{4(\varepsilon_2 + 1)}, \quad v = \frac{2(\varepsilon_2 + 1)^2}{3\varepsilon_2^2 + 6\varepsilon_2 + 2}, \quad \bar{\varepsilon}_s = \varepsilon_s (T_s = T),$$

$$\varphi_{s_1 s_2} = p Q_{s_1 s_2} \left[\varepsilon_{s_1} (\varepsilon_{s_2} + 1) - \varepsilon_{s_2} (\varepsilon_{s_1} + 1) e^{\frac{\Theta_{\varepsilon_2} - \Theta_{\varepsilon_1}}{T}} \right], \quad (s_1, s_2) = (3, 5), \quad (3, 4),$$

$$\varphi_{23} = p Q_{23} \left[\varepsilon_3 (\varepsilon_2 + 2)^k - \varepsilon_2 (\varepsilon_3 + 1) e^{\frac{k\Theta_2 - \Theta_3}{T}} \right],$$

где $k = 3$ при $T \leq 1400$ К и $k = 2$ при $T > 1400$ К;

$$\varphi_{2s} = p Q_{2s} \left[\varepsilon_s (\varepsilon_2 + 2)^3 - \varepsilon_2^s (\varepsilon_s + 1) e^{\frac{3\Theta_2 - \Theta_s}{T}} \right], \quad s = 5 \text{ или } 6.$$

Аналогичные соотношения имеют место и для смесей, содержащих вместо окиси углерода окись азота. Формально замена CO на NO соответствует замене индекса 5 на 6 в системе (12).

Значения логарифмов констант скоростей процессов колебательной релаксации $Q_{s_1 s_2}$,

T, К	$\tau^{-1/3}$	$\lg Q_{23, i}$					
		CO_2 [45, 47, 48, 51]	N_2 [45, 48, 49]	CO [46, 49, 50]	NO [51]	He [45, 47, 52, 53]	H_2O [53—55]
2915	0,07	1,57	1,3	1,32	1,2	1,13	0,9
1953	0,08	1,25	1,00	1,00	0,94	0,78	0,98
1372	0,09	0,92	0,63	0,67	0,68	0,4	1,05
1000	0,1	0,6	0,21	0,35	0,42	0,00	1,13
751	0,11	0,27	-0,17	0,00	0,16	-0,4	1,23
579	0,12	-0,1	-0,51	-0,28	-0,1	-0,78	1,29
455	0,13	-0,37	-0,76	-0,57	-0,24	-1,00	1,29
364	0,14	-0,55	-0,94	-0,66	-0,29	-1,16	1,31
296	0,15	-0,61	-1,06	-0,75	-0,26	-1,24	1,32
244	0,16	-0,61	-1,14	-0,77	-0,18	-1,34	1,33
203	0,17	-0,54	-1,18	-0,69	-0,1	-1,4	1,33
171	0,18	-0,42	-1,21	-0,54	-0,03	-1,45	1,33
146	0,19	-0,27	-1,22	-0,39	0,05	-1,48	1,33
125	0,2	-0,12	-1,23	-0,23	0,12	-1,49	1,33

Таблица 1

Значения коэффициентов $a_{s,i}$, $b_{s,i}$ для вычисления характерных времен $\tau_{s,i}$ (в мкс при давлении $p=1,0$ атм) процессов $V-T$ -релаксации молекул N_2 , CO и NO , согласно зависимости Ландау — Теллера $\lg \tau_{s,i} = a_{s,i} T^{-1/3} + b_{s,i}$

Молекула	T, K	$a_{4,i}$	$b_{4,i}$	Ссылка	$a_{5,i}$	$b_{5,i}$	Ссылка	$a_{6,i}$	$b_{6,i}$	Ссылка
CO_2	200—3000	104	-5,2	[36]	75,8	-4,16	—	-1,0	1,08	—
N_2	200—3000	104	-5,19	[36, 37]	75,8	-4,16	—	-1,0	1,7	—
CO	200—3000	104	-5,19	—	75,8	-4,16	[37, 39]	-1,0	1,7	—
NO	200—3000	104	-5,19	—	75,8	-4,16	—	-1,0	-0,3	[43, 44]
He	200—350	5,0			22,5	-1,5	[40, 41,]	-1,0	1,4	—
	350—3000	56,2	-3,85	[36]	39,4	-2,52	37]			
H_2O	200—3000	36,8	-3,81	[36, 38]	36,8	-4,81	[42]	-1,0	-0,3	—

Примечание. Эффективности молекул CO и NO при дезактивации колебаний азота принимались такими же, как N_2 ; эффективности молекул CO_2 , N_2 и NO при дезактивации колебаний окиси углерода принимались равными CO ; предполагалось, что отношение характерных времен $\tau_{6,i}/\tau_{6,6}$, $i=CO_2, N_2, CO$, в рассматриваемом температурном диапазоне такое же, как измеренное в [44] при $T=293$ K; вероятность дезактивации молекул NO при столкновении с гелием предполагалась равной соответствующей величине при столкновении $NO-Arg$, определенной в [44]; эффективность H_2O при колебательной дезактивации NO принималась равной NO .

Экспериментальные данные по измерениям характерных времен процессов $V-T$ -релаксации молекул N_2 , CO и NO при различных температурах аппроксимировались зависимостью Ландау — Теллера: $\lg \tau_{s,i} = b_{s,i} + a_{s,i} T^{-1/3}$. Значения коэффициентов $a_{s,i}$ и $b_{s,i}$ приведены в табл. 1. Характерное время релаксации в смеси газов определяется суммированием: $\tau_s^{-1} = \sum_i \xi_i \tau_{s,i}^{-1}$. Сглаженные результаты измерений констант скоростей

процессов $V-V'-Q_{23}$ и $V-T-Q_{20}$ ($\tau_2 = Q_{20}^{-1}$) релаксации CO_2 и $V-V'$ обмена CO_2 , N_2 , CO и NO при различных температурах приведены в табл. 2. Определение значений констант скоростей для произвольных температур осуществлялось квадратичным интерполированием по $z = T^{-1/3}$.

Ввиду недостатка экспериментальных данных сделаны следующие предположения относительно констант скоростей некоторых процессов колебательной релаксации. Эффективность молекул NO при дезактивации объединенной моды CO_2 в процессе (6) принималась такой же, как и CO . Константа скоростей процесса $V-V'$ -обмена $CO_2(00^01)$ и $NO(1) Q_{36}$ предполагалась равной величине Q_{35} для аналогичного обмена молекулы $CO_2(001)$ и $CO(1)$.

Таблица 2

выраженных в мкс^{-1} , при $p=1$ атм в зависимости от температуры газа

$\lg Q_{20,i}$					$\lg Q_{34}$ [36, 49, 58, 60, 64, 65]	$\lg Q_{35}$ [49, 64, 58-60, 66]	$\lg Q_{45}$ [42, 60, 67, 68]	$\lg Q_{46}$ [38]
CO_2 [56-59]	N_2 [56, 58, 60]	CO [60, 61]	He [56]	H_2O [62, 63, 36]				
1,04	1,1	0,04	0,87	1,0	0,51	1,35	0,7	-0,58
0,78	0,75	-0,12	0,86	1,16	0,25	1,24	0,00	-0,68
0,5	0,4	-0,27	0,86	1,32	0,2	1,12	-0,25	-0,78
0,25	0,1	-0,42	0,85	1,48	0,34	1,02	-0,27	-0,9
0,00	-0,18	-0,58	0,79	1,65	0,48	0,89	-0,3	-1,00
-0,24	-0,41	-0,73	0,74	1,87	0,65	0,83	-0,35	-1,1
-0,44	-0,66	-0,87	0,64	2,11	0,8	0,75	-0,38	-1,2
-0,62	-0,85	-1,02	0,54	2,36	0,95	0,68	-0,43	-1,3
-0,76	-1,07	-1,18	0,43	2,57	1,08	0,62	-0,45	-1,4
-0,8	-1,25	-1,24	0,32	2,57	1,41	0,61	-0,49	-1,5
-0,82	-1,4	-1,48	0,23	2,95	1,45	0,69	-0,52	-1,6
-0,82	-1,55	-1,63	0,12	3,15	1,48	0,74	-0,56	-1,72
-0,82	-1,7	-1,8	0,02	3,35	1,6	0,85	-0,59	-1,82
-0,82	-1,84	-1,95	-0,1	3,54	1,74	0,98	-0,63	-1,92

Сделанные предположения практически не затрагивают каналов релаксации (6) и (7), определяющих в основном колебательное возбуждение верхнего и нижнего лазерных уровней CO_2 , и, следовательно, относительно слабо влияют на результаты проведенных расчетов.

При введении в активную среду CO_2 -лазеров молекул CO и NO возможно эффективное протекание процессов $V - V'$ -обмена (10), характеризующихся низкими значениями дефектов энергии — 65 см^{-1} для молекул CO и 33 см^{-1} для NO . Существенное влияние канала обмена энергией CO с объединенной модой CO_2 (10) на кинетику образования инверсной заселенности в CO_2 -ГДЛ отмечено в теоретической [9] и экспериментальной [15] работах. Константа скорости этого процесса при комнатной температуре оценивалась в [61, 69]. Полученные значения Q_{52} близки по величине к константе скорости дезактивации объединенной моды $\text{CO}_2 - Q_{32}$ при столкновениях углекислого газа с окисью углерода. Поэтому в данной работе принималось $Q_{62} = Q_{23}$ ($M = \text{CO}$) при всех значениях температуры. Измерения константы скорости Q_{62} при обмене $\text{CO}_2(v_3) \leftrightarrow \text{NO}(v)$ в настоящее время, по-видимому, отсутствуют. В данной работе принималось $Q_{62} = Q_{52}$.

Интегрирование системы газодинамических (5) и кинетических (12) уравнений осуществлялось с использованием неявной разностной схемы с автоматическим выбором шага. Затраты машинного времени БЭСМ-6 составляли 5—10 с на расчет одного варианта.

*Поступила в редакцию
25/IX 1980*

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Генпч, Н. В. Евтюхин и др. ПМТФ, 1979, 1, 34.
2. Н. Н. Кудрявцев, С. С. Новиков, И. Б. Светличный. Докл. АН СССР, 1976, 231, 5.
3. А. Б. Британ, С. А. Лосев, О. П. Шаталов. Квант. электр., 1974, 1, 2620.
4. В. М. Шмелев, Н. Я. Васильев, А. Д. Марголис. Квант. электр., 1974, 1, 1711.
5. R. Jennaut, R. Vergas, S. Hadley. AIAA Pap. 1974, 178.
6. J. Rem, J. Stricker. Acta Astronautica, 1974, 1, 1101.
7. Н. Н. Кудрявцев, С. С. Новиков, И. Б. Светличный. ФГВ, 1976, 12, 6.
8. В. Г. Тестов, Ю. И. Гринь и др. ЖЭТФ, 1976, 71, 88.
9. В. Н. Макаров, С. А. Лосев. ФГВ, 1975, 11, 5.
10. А. С. Дьяков, А. К. Пискунов, Е. М. Черкасов. Квант. электр., 1975, 2, 1419.
11. В. М. Васильев, С. В. Куликов, О. В. Скребков. ПМТФ, 1977, 4, 13.
12. J. B. Watterson, G. S. Knoke. Proc. 11-th Intern. Symp. on Shock Tubes and Waves, Seattle, 1977, e. d. Seattle — London, 1977.
13. И. К. Бабаев, А. Г. Глазунов, С. С. Новиков. ЖПС, 1969, 10, 583.
14. Н. Н. Кудрявцев, С. С. Новиков, И. Б. Светличный. ФГВ, 1979, 15, 1, 122.
15. Н. Н. Кудрявцев, С. С. Новиков, И. Б. Светличный. ФГВ, 1979, 15, 3, 93.
16. Н. Н. Кудрявцев, С. С. Новиков, И. Б. Светличный. Квант. электр., 1979, 6, 690.
17. Н. Н. Кудрявцев, С. С. Новиков. Матер. II Всесоюзн. конф. по методам аэрофизических исследований. Т. 3, ИТПМ СО АН СССР — ИТМО АН БССР, 1979.
18. Л. П. Бахир, Ю. В. Оверченко. ЖПС, 1979, 30, 44.
19. Н. Г. Басов, В. Г. Михайлов и др. ЖТФ, 1968, 38, 2031.
20. Р. М. Гуди. Атмосферная радиация. М., Мир, 1965.
21. С. С. Пеннер. Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов. М., ИЛ, 1969.
22. C. D. Rodgers, W. Williams. J. Quant. Spectr. Rad. Transfer, 1974, 14, 319.
23. М. Л. Лисица, В. Л. Стрижевский. Оптика и спектроскопия, 1959, 7, 478.
24. С. А. Лосев. Тр. Ин-та механики при МГУ, № 43, 1976.
25. Б. А. Хмелинин, Ю. А. Пластиниц. Тр. ЦАГИ, № 1956, 1975.
26. P. Varanasi, S. Sarangi. J. Quant. Spectr. Rad. Transfer, 1975, 15, 473.
27. D. F. Eggers, B. L. Grawford. J. Chem. Phys., 1951, 19, 1554.

28. H. D. Dowling, L. R. Brown, R. H. Hunt. J. Quant. Spectr. Rad. Transfer, 1975, 15, 205.
29. R. M. Huffaker. J. Quant. Spectr. Rad. Transfer, 1968, 8, 87.
30. D. A. Draeger, D. Williams. J. Opt. Soc. Amer., 1968, 58, 1399.
31. С. Б. Петров, М. В. Подкладенко. ЖПС, 1975, 22, 473.
32. С. А. Лосев. Газодинамические лазеры. М., Наука, 1977.
33. J. D. Anderson. Gasdynamic Lasers: An Introduction. N. Y.— S. Francisco — London, Acad. Press, 1976.
34. А. С. Бирюков. Тр. ФИАН. Т. 83, № 13, 1975.
35. А. С. Бирюков, Б. Ф. Гордиец. ПМТФ, 1972, 6, 29.
36. R. Taylor, S. Bitterman. Rev. Mod. Phys., 1969, 41, 26.
37. R. C. Millican, D. R. White. J. Chem. Phys., 1963, 39, 3209.
38. M. E. Whitson, R. J. Mc Neal. J. Chem. Phys., 1977, 66, 2696.
39. W. Hooker, R. Millican. J. Chem. Phys., 1963, 38, 214.
40. H. K. Shin. J. Chem. Phys., 1974, 55, 5233.
41. D. J. Miller, R. C. Millican. J. Chem. Phys., 1970, 53, 3384.
42. C. W. Rosenberg, K. N. C. Bray, N. H. Pratt. J. Chem. Phys., 1972, 56, 3230.
43. K. Glanzer. Chem. Phys., 1977, 22, 367.
44. П. В. Слободская, Н. Ф. Ткаченко. Оптика и спектроскопия, 1970, 29, 263.
45. А. С. Бирюков, В. К. Конюхов и др. ЖЭТФ, 1974, 66, 4.
46. А. Н. Варгин, В. В. Гогохия и др. Квант. электр., 1975, 2, 6.
47. G. Jnone, S. Tsuchiya. J. Phys. Soc. Japan, 1975, 38, 3.
48. W. A. Rosser, A. D. Wood, E. T. Gerry. J. Chem. Phys., 1969, 50, 4996.
49. G. Jnone, S. Tsuchiya. J. Phys. Soc. Japan, 1975, 39, 2.
50. P. W. A. Rosser, R. D. Sharma, E. T. Gerry. J. Chem. Phys., 1971, 54, 1196.
51. W. A. Rosser, E. T. Gerry. J. Chem. Phys., 1974, 54, 4131.
52. J. S. Stephenson. J. Chem. Phys., 1974, 54, 3097.
53. W. A. Rosser, E. T. Gerry. J. Chem. Phys., 1969, 51, 2286.
54. А. Н. Варгин, В. В. Гогохия и др. ЖТФ, 1975, 45, 3.
55. F. Heller, C. B. Moore. J. Chem. Phys., 1970, 52, 1005.
56. C. Simpson, T. Chandler. Proc. Roy. Soc., 1970, A-317, 265.
57. F. Lepoutre, G. Louis, H. Manceau. Chem. Phys. Lett., 1977, 47, 133.
58. C. Simpson, P. D. Gait, J. M. Simme. Chem. Phys. Lett., 1977, 47, 133.
59. D. C. Allen, T. J. Price, C. J. Simpson. Chem. Phys. Lett., 1977, 45, 183.
60. Y. Sato, S. Tsuchiya. J. Phys. Soc. Japan, 1972, 33, 1120.
61. J. Taine. Chem. Phys. Lett., 1976, 41, 297.
62. M. I. Buchwald, S. H. Bauer. J. Phys. Chem., 1972, 76, 3108.
63. J. W. Lewis, K. P. Lee. J. Acoust. Soc. Amer., 1965, 38, 813.
64. А. Н. Варгин, В. В. Гогохия и др. Квант. электр., 1976, 3, 1.
65. K. Bulthuis. J. Chem. Phys., 1973, 58, 5786.
66. J. C. Stephenson, C. B. Moore. J. Chem. Phys., 1972, 56, 1295.
67. T. I. Mc Laren, J. P. Appleton. 8-th Int. Shock Tube Symp., N 27, London, 1971.
68. L. Doyennette, G. Mastrocicque et al. J. Chem. Phys., 1977, 67, 3360.
69. D. J. Seery. J. Chem. Phys., 1972, 56, 631.

ПОЛИМОРФНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В УДАРНОЙ ВОЛНЕ

А. В. Ананьин, А. Н. Дремин, Г. И. Канель
(Черноголовка)

Поведение железа при высоких давлениях особенно заинтересовало исследователей после того, как в работе [1] обнаружено, что ударное сжатие приводит к изменению его кристаллической структуры. Позже показано, что это изменение соответствует образованию ϵ -фазы. Известные результаты по $\alpha \rightleftharpoons \epsilon$ -превращениям железа достаточно полно изложены в [2, 3]. Процессы полиморфных превращений железа в волнах сжатия и разрежения существенно влияют на характеристики распространяющегося по этому материалу импульса сжатия, поэтому для описания ударно-волновых явлений в сталях желательнее иметь детальную инфор-