

ЛИТЕРАТУРА

1. Геворкян Л. Б., Оришич А. М., Пономаренко А. Г. и др. О развитии методов моделирования некоторых астрофизических явлений в лабораторном эксперименте/Физическая газодинамика: Сб. науч. тр. Аэрофизические исследования ИТПМ СО АН СССР.— Новосибирск, 1976.— Вып. 6.
2. Захаров Ю. П., Оришич А. М., Пономаренко А. Г. Глобальные возмущения магнитосферы Земли и экологический прогноз // Тез. докл. 2-го науч.-техн. сем. «Космос и экология».— Туапсе, 1992.
3. Zakharov Yu. P., Nikitin S. A., Orishich A. M., Ponomarenko A. G. Laboratory simulation on the magnetospheric hazard processes // Hazards due to Comets and Asteroids: Abstrs of conf., Tucson, USA, 1993.
4. Райзер Ю. П. О торможении и превращениях энергии плазмы, расширяющейся в пустом пространстве, в котором имеется магнитное поле // ПМТФ.— 1963.— № 6.— С. 19—28.
5. Метелкин Е. В. О поляризации плазменного облака, расширяющегося в неоднородном магнитном поле // ПМТФ.— 1989.— № 3.— С. 12—18.
6. Пономаренко А. Г., Никитин С. А. Оценка размеров и конфигурации области торможения облака диамагнитной плазмы, расширяющейся в поле магнитного диполя // Отчет ИТПМ СО АН СССР.— Новосибирск, 1989.— № 1937.
7. Zakharov Yu. P., Orishich A. M., Ponomarenko A. G., Snytnikov V. N. Laboratory study of collisionless interaction processes between supernova-like ejectas and magnetized background under conditions of laser-produced plasma experiments // Int. Conf. on Plasma Science, Innsbruck, 1992.— (Europhys. Conf. Abstr. Ser.— 1992.— V. 16C, pt 3.— P. 1689—1692).
8. Метелкин Е. В., Сорокин В. М. Геомагнитные возмущения, генерируемые разлетом плазменных образований // Геомагнетизм и аэрономия.— 1988.— Т. 28.— С. 756—759.
9. Операция «Аргус».— М.: Атомиздат, 1960.
10. Операция «Морская звезда».— М.: Атомиздат, 1964.
11. Акасофу С. И., Чепмен С. Солнечно-земная физика.— М.: Мир, 1975.— Ч. 2.
12. Захаров Ю. П. Особенности зондовых методов исследования взаимодействия потоков лазерной плазмы с замагниченной фоновой средой // Мощные CO₂-лазеры для плазменных экспериментов и технологии/Под ред. А. Г. Пономаренко.— Новосибирск, 1986.— С. 125—132.

г. Новосибирск

Поступила 29/III 1993 г.

УДК 533.6.011:519.6+535.34

А. В. Еремин, В. С. Зиборов

РЕКОМБИНАЦИОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ НЕРАВНОВЕСНОЙ СТРУИ ДИССОЦИИРОВАННОГО CO₂

Экспериментально исследованы эмиссионные свойства рекомбинационной полосы (${}^1B_2 \rightarrow X^1\Sigma_g^+$) CO₂ в колебательно-неравновесной струе смеси 20 % CO₂ + 80 % Ar в диапазоне температур торможения от 2600 до 4600 К. Анализ зависимостей заселенностей различных энергетических состояний электронно-возбужденных молекул CO₂ (1B_2) от поступательной и колебательной температур потока и концентраций продуктов диссоциации СО и О определил основные характеристики механизма формирования функции распределения оптически активных молекул. Показано, что спектральное распределение интенсивностей рекомбинационного излучения CO₂ в исследованном диапазоне режимов может быть описано в предположении равновесия между распределением оптически активных молекул и полной энергией реагентов при двухчастичной рекомбинации СО (${}^1\Sigma, v$) + О (3P).

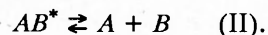
В [1, 2] экспериментально исследован процесс обеднения высоковозбужденных состояний в диссоциирующем углекислом газе. Цель данной работы — экспериментальное изучение процесса, обратного по отношению к исследованному в [1, 2], — перезаселения электронно-возбужденных состояний CO₂ при неравновесной рекомбинации в сверхзвуковой струе.

© А. В. Еремин, В. С. Зиборов, 1993

Следует отметить, что нарушение равновесия в заселении высоковозбужденных молекулярных состояний в химически реагирующем газе носит достаточно общий характер. Простейший механизм, определяющий баланс заселенностей состояний, энергетически близких к барьерам реакции диссоциации, включает процессы активации — тушения

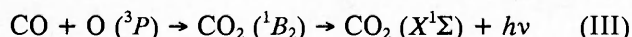


и процессы распада — рекомбинации активных частиц



В тех случаях, когда скорости процессов II превышают скорости процессов I, изменение заселенностей активных молекул AB^* будет отражать изменение концентраций диссоциированных частиц, т. е. до установления равновесной диссоциации будет наблюдаться обеднение высоковозбужденных состояний AB^* , а при неравновесной рекомбинации — их перезаселение.

Одно из наиболее характерных проявлений такого перезаселения — это рекомбинационное излучение, возникающее при неравновесно высоком содержании диссоциированных компонентов в реагирующем газе. В углекислом газе такое излучение связывают с радиационным переходом из электронно-возбужденного состояния $CO_2(^1B_2)$ в основное состояние $CO_2(X^1\Sigma_g^+)$. При этом интегральная интенсивность рекомбинационного излучения CO_2 определяется интегральной заселенностью терма (1B_2), а его спектральное распределение — парциальной функцией распределения по колебательным состояниям оптически активных частиц $CO_2(^1B_2)$. Интегральные константы скорости рекомбинации, определяющие связь между заселенностью оптически активных молекул и концентрацией рекомбинирующих частиц, и спектральные распределения рекомбинационного излучения измерялись как при комнатных [3, 4], так и при достаточно высоких температурах [5, 6]. В [6] предложено значение интегральной константы скорости радиационной рекомбинации в процессе

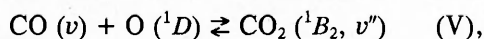
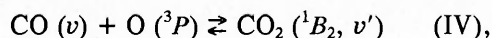


в виде

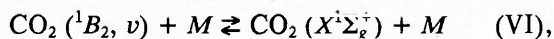
$$(1) \quad K_{pp} = 1,13 \cdot 10^{-18} \exp(-1960/T) \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1},$$

описывающем экспериментальные данные в диапазоне температур от 1300 до 2700 К. Авторы [6] также указывают, что экстраполяция (1) к комнатным температурам приводит к хорошему согласию с данными Правилова [3].

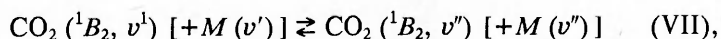
Спектральное распределение рекомбинационного излучения при комнатных температурах имеет максимум в районе 400 нм и простирается от 300 до 700 нм. При повышении температуры до 2700 К максимум сдвигается к 300 нм, что можно связать с заселением возбужденных колебательных уровней состояния 1B_2 . При селективной рекомбинации $CO + O(^1D)$ [4] непосредственно заселяются высоколежащие колебательные уровни 1B_2 , что отражается в значительном смещении спектра излучения в сторону коротких длин волн (максимум в районе 250 нм). Таким образом, ясно, что условия рекомбинации принципиально влияют на спектр рекомбинационного излучения и для детального анализа их взаимосвязи необходимо всестороннее изучение механизма формирования функции распределения оптически активных молекул. В общем случае такой механизм представляет собой весьма сложную суперпозицию различных каналов рекомбинации — распада



процессов тушения и термической активации активных частиц



процессов внутри- и межмолекулярного колебательно-колебательного энергообмена



а также процессов внутримолекулярной (спонтанной и столкновительной) конверсии и излучения.

Данные о скоростях и относительной эффективности перечисленных процессов при различных условиях рекомбинации в литературе практически отсутствуют. Для их получения недостаточно использовать измерения в термически равновесном газе, а нужны исследования при различных соотношениях между колебательной и поступательной энергиями системы и различными уровнями электронного возбуждения реагентов (подобно [2, 4]). Один из шагов в этом направлении сделан в данной работе.

Многоканальные спектроскопические измерения в ударно-нагретых потоках. Были измерены интенсивности рекомбинационного излучения в различных спектральных диапазонах в условиях колебательно-неравновесного потока диссоциированного углекислого газа. Варьирование температуры и давления потока в широких диапазонах позволило существенно изменять концентрации реагентов, степень колебательной неравновесности течения и эффективности различных столкновительных процессов IV—VII.

Исследования проводились на установке [7], представляющей собой сочетание ударной трубы и двумерной вакуумной камеры (расстояние между стенками $l = 45$ мм). Ударная волна отражалась от торца трубы, и сверхзвуковая струя начинала истечение в вакуумную камеру сквозь щель полувысотой $h_* = 1$ мм, прорезанную в торце. Ударная труба и вакуумная камера имели окна из CaF_2 , которые промывались перед каждым экспериментом. Установка откачивалась до давления $\sim 1,3 \cdot 10^{-1}$ Па. Смесь была очищена от примесей двухстадийным вымораживанием в жидком азоте.

Важнейшим содержанием работы явилось измерение эмиссионных характеристик сверхзвуковых струй диссоциированного углекислого газа в нескольких достаточно узких спектральных диапазонах рекомбинационной полосы ($^1B_2 \rightarrow X^1\Sigma_g^+$) CO_2 . Наибольший объем информации получен с использованием следующих интерференционных фильтров: $\lambda_1 = 285 \pm 7$ нм, $\lambda_2 = 353 \pm 3,5$ нм, $\lambda_3 = 488 \pm 1,5$ нм. Кроме того, проведена дополнительная серия экспериментов, в которых измерялись эмиссионные свойства потока на $\lambda_4 = 308 \pm 1,8$ нм. Все серии экспериментов сопровождалась эмиссионно-абсорбционными измерениями в ИК-диапазоне спектра в полосах 2,7 (смешанные моды $\nu_1\nu_3$ и $\nu_2\nu_3$) и 4,3 мкм (антисимметричная мода ν_3) CO_2 или в полосе 4,7 мкм CO .

Эмиссионный спектр CO_2 в этом диапазоне длин волн имеет неразрешенную структуру, поэтому невозможно выделить конкретные колебательно-вращательные уровни, ответственные за излучение и поглощение в полосах пропускания светофильтров.

Для анализа эмиссионных измерений необходимы были надежные данные о коэффициентах поглощения в выделяемых спектральных диапазонах. С этой целью проведены специальные серии измерений в условиях полного термодинамического равновесия за отраженными ударными волнами в ударной трубе. Скорость падающей ударной волны измерялась на трех базах с точностью 1%. Равновесные параметры и состав газа за отраженной ударной волной определялись по расчетам [8, 9] и константам равновесия [10]. Абсолютизация эмиссионных измерений производилась с помощью эталонной ленточной вольфрамовой лампы ТРУ 1300—2350 и калиброванных по ней источников «черное тело» (для ИК-области спектра) и «Люмен» (для УФ-измерений). При определении эффективных сечений оптических переходов σ , в выделяемых спектральных диапазонах $\lambda_i \pm \Delta\lambda$, оптическому переходу на длине волны λ_i приписывались (в силу неразрешенности колебательно-вращательной структуры полосы) фиксированные энергетические состояния молекулы CO_2 : ϵ_{i2} — верхнее состояние (терм 1B_2) и ϵ_{i1} — нижнее состоя-

ние (терм $X^1\Sigma$). Тогда в условиях оптически тонкого слоя в соответствии с законом Бэра

$$(2) \quad I_{ei} = \text{const} - \sigma_i n_i^* l$$

и распределением Больцмана

$$(3) \quad n_i^* = (n/Z) \exp\left(-\frac{\epsilon_{i2}}{kT}\right),$$

где

$$Z = \left(1 - \exp\left(-\frac{1997^{-1}}{T}\right)\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{960}{T}\right)\right)^{-2} \left(1 - \exp\left(-\frac{3380}{T}\right)\right)^{-1},$$

зависимость $F_{ei} = f(1/T)$

$$(4) \quad F_{ei} = \ln\left(\frac{ZI_{ei}}{I_n n l}\right) - \frac{hc}{\lambda_i k T_n} = \ln \sigma_i - \frac{\epsilon_{i2}}{kT}$$

должна иметь линейный вид [11] и может определить эмпирические значения σ_i , ϵ_{i2} и $\epsilon_{i1} = \epsilon_{i2} - \frac{hc}{\lambda_i}$. В соотношениях (2)–(4) I_{ei} — экспериментальные амплитуды эмиссионных сигналов;

$$I_n = \text{const} - \exp\left(-\frac{he}{\lambda_i k T_n}\right)$$

— амплитуда излучения эталонного источника, поддерживаемого во всех сериях экспериментов при одной и той же температуре $T_n = 2340$ К; n — полная концентрация CO_2 в смеси; Z — колебательная статсумма (полагалось, что статсумма состояния 1B_2 близка к статсумме основного состояния CO_2); l — длина пути в исследуемом газе. На рис. 1 приведены результаты таких калибровочных измерений в диапазоне температур от 2600 до 4000 К. Полученные значения σ_i и ϵ_i приведены в табл. 1.

Следует отметить, что значения σ_i и ϵ_i , определенные в данной работе, оказались заметно выше соответствующих величин, полученных ранее для температурного диапазона от 1700 до 3000 К [1, 11]. Учитывая также, что в [1] отмечено существенное уменьшение эффективных значений σ_i и ϵ_i при температурах ниже 1500 К, можно сделать вывод, что предположение о существовании фиксированного перехода $\epsilon_{i2} \rightarrow \epsilon_{i1}$ с эффективным сечением σ_i , определяющего оптические свойства рекомбинационной полосы CO_2 в широком диапазоне температур, оправдано не вполне. К такому же выводу приводит попытка согласовать данные [1, 11, 12] об эффективных энергиях и сечениях в выделяемых узких спектральных диапазонах со спектральными распределениями рекомбинационного излучения CO_2 , полученными при более низких температурах [3, 6]. Тем не менее, учитывая, что в пределах $T_{\text{равн}} = 2600$ –4000 К результаты настоящей работы достаточно хорошо описывались зависимостями (4) с параметрами σ_i и ϵ_i , представленными в табл. 1, мы попытались использовать эти зависимости для анализа эмиссионных измерений в неравновесных струях. При этом учитывали, что такая обработка экспериментальных данных оправдана лишь при не слишком больших отклонениях колебательного распределения оптически активных молекул от диапазона значений $T_{\text{равн}}$, в которых производилось измерение σ_i и ϵ_i .

При измерениях в ударно-нагретых струях был охвачен диапазон температур торможения от 2600

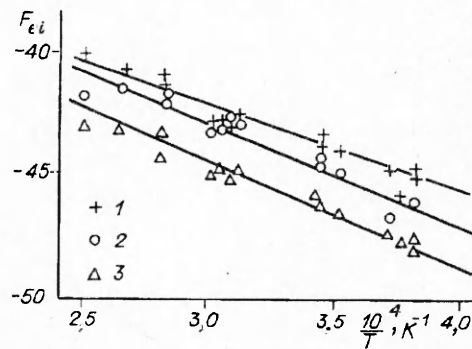


Рис. 1

Т а б л и ц а 1

i	λ_i , нм	σ_i , см ²	$\epsilon_{2,i}$, эВ	$\epsilon_{1,i}$, эВ	Обозначения рис. 1
1	285	$7,42 \cdot 10^{-15}$	7,15	2,78	1
2	353	$7,82 \cdot 10^{-15}$	6,63	3,11	2
3	488	$5,66 \cdot 10^{-15}$	5,86	3,32	3

до 4600 К, давлений торможения $(0,4 \div 3,5) \cdot 10^6$ Па. Все измерения проведены в смеси 20 % CO₂ + 80 % Аг. При этом равновесная концентрация CO₂ перед началом истечения изменялась от $8 \cdot 10^{15}$ до $1,6 \cdot 10^{19}$ см⁻³, а равновесные концентрации продуктов диссоциации СО и О — от $5 \cdot 10^{15}$ до $1 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Время установления равновесных параметров за отраженной ударной волной у торца трубы изменялось от 200 мкс в наиболее низкотемпературных режимах до 10 мкс в наиболее горячих режимах [13].

Время пролета газа от состояния покоя в ударной трубе до исследуемой точки $x = 8h_*$ на оси струи менялось от 5—6 до ~4 мкс.

Резкое уменьшение скоростей интегральных рекомбинационных процессов по мере падения температуры и плотности в расширяющемся струйном потоке давало возможность при этих условиях достаточно уверенно предполагать неизменность состава газа, установившегося перед началом истечения в ударной трубе. В этом предположении значения параметров стационарного потока на оси струи описывались квазиодномерными уравнениями для изэнтропического течения от цилиндрического источника:

$$(5) \quad \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{R}{\mu} T + \frac{u^2}{2} = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{R}{\mu} T_* + \frac{u_*^2}{2},$$

$$\rho u x = \rho_* u_* h_*, \quad T \rho^{1-\gamma} = T_* \rho_*^{1-\gamma}.$$

Здесь T_* , ρ_* и u_* — температура, плотность и скорость потока в критическом сечении сопла; $T_* = \frac{2}{\gamma+1} T_0$; γ — эффективный показатель адиабаты смеси ($\gamma = 1,45$).

На рис. 2 представлены характерные осциллограммы эмиссионных сигналов в различных спектральных диапазонах в точке $x = 8h_*$ на оси струи. На начальном участке ИК-сигналов имеются пик излучения, связанный с прохождением нестационарной зоны струи [7], а затем участок плавного уменьшения сигнала, отражающий распад CO₂ в ударной трубе. Эта стадия течения характеризуется плавным нарастанием сигналов рекомбинационного излучения, связанным с ростом концентраций реагентов. Затем на всех сигналах имеется стационарная зона, определяемая установлением равновесных параметров перед входом в сопло и нарушающаяся вследствие возмущения состояния газа у торца трубы. В задачу данной работы входил анализ этой стационарной стадии течения, в которой макроскопические параметры потока поддаются наиболее простой интерпретации.

Анализ механизмов заселения оптически активных состояний. На основе эмиссионных измерений в рекомбинационной полосе CO₂ с использованием найденных эффективных сечений переходов (см. табл. 1) определены заселенности различных энергетических состояний оптически активного термина ¹B₂. Однако, поскольку выделяемые состояния составляли лишь малую часть от возможных возбужденных состояний химически активных молекул CO₂^{*}, все последующие рассуждения в той или иной форме включали предположения о существовании плавных непрерывных распределений заселенностей колебательных уровней электронно-возбужденных молекул CO₂ (¹B₂). Первым шагом в таком рассмотрении была чисто формальная запись

$$\frac{n_i^*}{n_j^*} = \exp \left(- \frac{\epsilon_{2,i} - \epsilon_{2,j}}{kT_{V,k}^*} \right),$$

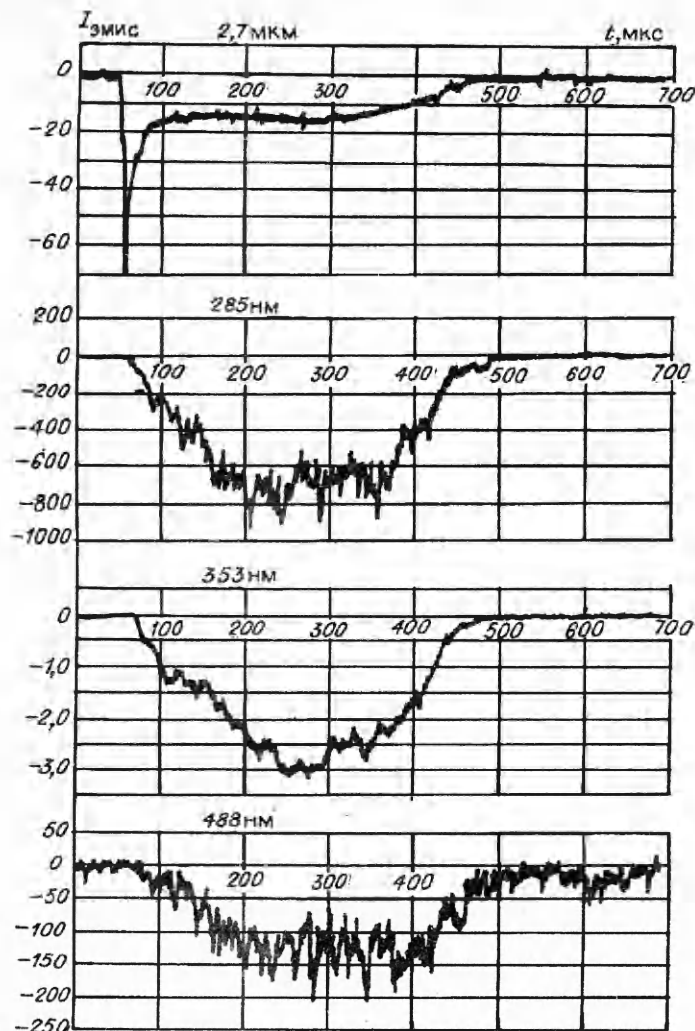
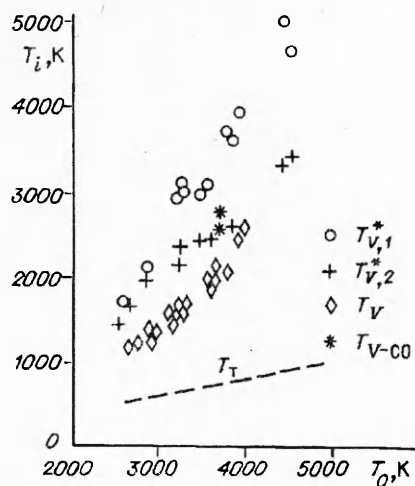


Рис. 2

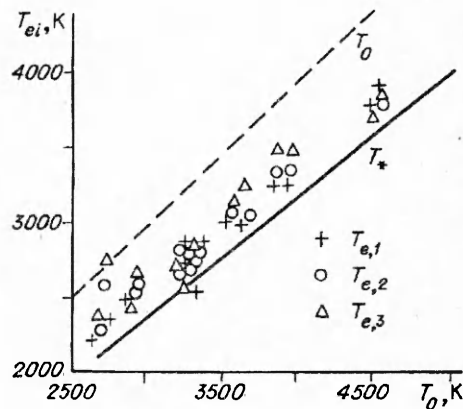
где параметр $T_{V,k}^*$ (так называемая «температура $i \rightleftharpoons j$ перехода») необходимо рассматривать лишь как удобную запись отношения заселенностей, а не как доказательство существования бoльцмановского распределения заселенностей.

На рис. 3 примеры такого рассмотрения температур переходов $T_{V,1}^* = \frac{\epsilon_{2,2} - \epsilon_{2,1}}{k \ln(n_1^*/n_2^*)}$ и $T_{V,2}^* = \frac{\epsilon_{2,3} - \epsilon_{2,2}}{k \ln(n_2^*/n_3^*)}$ сопоставлены с результатами измерения колебательных температур T_V основного состояния CO_2 . (Методика определения колебательных температур в ударно-нагретых струях CO_2 по эмиссионно-абсорбционным измерениям в ИК-полосах подробно описана в [7, 14].) Обращает на себя внимание не только высокий уровень температур переходов, но и значительный рост относительной заселенности наиболее высоколежащих состояний по мере увеличения температуры потока и концентраций диссоциированных частиц. В то же время отношение заселенностей низколежащих колебательных уровней терма 1B_2 (нулевой колебательный уровень терма 1B_2 , по данным [14], соответствует $\epsilon_{2,0} \approx 5,7$ эВ) определяет температуру перехода $T_{V,2}^*$, незначительно превышающую колебательную температуру электронно-невозбужденных молекул CO_2 .

Ускоренный рост колебательной температуры основного состояния CO_2 по отношению к газодинамическим параметрам потока (рис. 3, штрихо-



Р и с. 3



Р и с. 4

вая линия — местная поступательная температура потока (T_T) связан со спецификой проводимых экспериментов, заключающейся в уменьшении давления торможения по мере роста температуры. Степень неравновесности колебательных степеней свободы в исследованных режимах течения хорошо согласуется с предшествующими экспериментами и расчетами [7, 14]. Колебательные температуры CO , определенные в небольшой серии экспериментов по эмиссионно-абсорбционным измерениям в полосе 4,7 мкм, оказались на 300—500 К выше колебательных температур CO_2 , т. е. по порядку величины весьма близкими к температурам заселения нижних колебательных уровней электронно-возбужденных молекул $T_{V,2}^*$. Предположив, что именно значения $T_{V,2}$ характеризуют полное колебательное распределение состояния CO_2 (1B_2), мы попытались, используя соотношение Больцмана (3) в виде

$$(6) \quad n_i^* = \frac{n}{Z(T_{V,2}^*)} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{2,i}}{kT_{e,i}}\right),$$

найти интегральную температуру заселения состояния 1B_2 по отношению к невозбужденным молекулам. На рис. 4 приведены полученные таким образом данные о температурах заселения различных энергетических уровней состояния 1B_2 при разных температурах торможения струи. Обращают на себя внимание два обстоятельства. Во-первых, полученные значения температур $T_{e,i}$ оказались заметно выше колебательных температур основного терма T_V , а во-вторых, и это очень важно, они оказались чрезвычайно близкими между собой. Хорошо видно также, что изменение температур $T_{e,i}$ линейно связано с изменением термодинамических температур потока и их значения расположены в области между температурой торможения T_0 и критической температурой струи T_* .

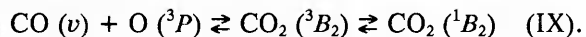
Переходя к рассмотрению возможных механизмов формирования наблюдаемых функций распределения оптически активных молекул, в качестве первого шага необходимо было рассмотреть чисто дезактивационный механизм, исключающий влияние рекомбинационных процессов. Действительно, если предположить, что еще в дозвуковой части сопла происходит замораживание всех заселенностей электронно-возбужденных молекул, это могло бы объяснить и равенство температур заселения различных состояний, и их линейную связь с термодинамической температурой потока. Однако такое объяснение вызывает целый ряд серьезных противоречий. Во-первых, общеизвестно, что константы скорости тушения электронно-возбужденных молекул достаточно высоки (обычно не менее 10^{-11} — 10^{-12} см³·с⁻¹). В частности, по данным [1, 2, 4], тушение молекул CO_2 (1B_2) в наших условиях должно идти с частотой 10^6 с⁻¹, при этом примерно на порядок

быстрее должен идти их спонтанный распад. Во-вторых, даже если это не так и суммарная частота дезактивации и распада оптически активных частиц не превышала в наших условиях 10^5 с^{-1} (что необходимо для наблюдаемого замораживания T_{ei}), то чрезвычайно странно, что в широком диапазоне изменения состава газа (концентрация атомарного кислорода изменялась, например, от 10^{15} до 10^{18} см^{-3}), его температуры и плотности эта величина менялась крайне мало, обеспечивая постоянное значение:

$$(7) \quad \beta \equiv \frac{T_{ei}}{T_0} \approx 0,84 - 0,87.$$

И наконец, в-третьих, эксперименты, проведенные при близких значениях температур и различных давлениях, показали, что уменьшение давления не только не приводит к более раннему замораживанию T_{ei} на более высоком уровне, а наоборот, отношение заселенности активных частиц n_i^* к их полностью замороженному значению $n_i^*(T_0)$ уменьшается примерно линейно с давлением (см. табл. 2). Подобным образом падает с давлением и отношение n_i^* к произведению концентраций рекомбинирующих частиц CO и O, что также свидетельствует о столкновительном рекомбинационном механизме формирования заселенностей оптически активных молекул.

Остановимся вначале на простейшем рекомбинационном механизме, представляющем квазиравновесие в реакции IV, которая подразумевает, точнее говоря, двухстадийный процесс:

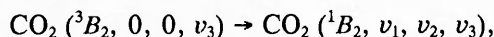


Предположив, что все другие процессы (колебательная и электронная релаксация, энергообмен с другими возбужденными частицами) идут заметно медленнее и не искажают равновесие в реакции IX, следует приравнять энергию образующихся активных частиц суммарной энергии реагентов, т. е. их взаимной кинетической энергии и колебательной энергии CO. Величина этой энергии плюс энергия рекомбинации (5,45 эВ для CO + O (3P)) и составят полную энергию активных молекул относительно основного состояния CO₂, феноменологически описанную для всех регистрируемых состояний бальмановскими распределениями с температурами T_{ei} (б). Поскольку по порядку величины значения примерно равны сумм $T_V(\text{CO})$ и T_T , в принципе можно рассмотреть два предельных механизма трансформации полной энергии образовавшейся квазимолекулы в энергию оптически активной моды электронно-возбужденных частиц CO₂ (1B_2): 1) вся колебательная энергия непосредственно сосре-

Таблица 2

T_0, K	$P_0, \text{Па}$	$\frac{n_1^*}{n_1^*(T_0)}$	$\frac{n_1^*}{[\text{CO}][\text{O}]}, \text{см}^3$	$\frac{n_2^*}{n_2^*(T_0)}$	$\frac{n_2^*}{[\text{CO}][\text{O}]}, \text{см}^3$	$\frac{n_3^*}{n_3^*(T_0)}$	$\frac{n_3^*}{[\text{CO}][\text{O}]}, \text{см}^3$
3306	$16,5 \cdot 10^5$	$2,40 \cdot 10^{-2}$	$1,78 \cdot 10^{-31}$	$2,86 \cdot 10^{-2}$	$1,08 \cdot 10^{-30}$	—	—
3264	$16,1 \cdot 10^5$	$2,35 \cdot 10^{-2}$	$1,62 \cdot 10^{-31}$	$3,12 \cdot 10^{-2}$	$1,12 \cdot 10^{-30}$	$9,33 \cdot 10^{-2}$	$6,61 \cdot 10^{-29}$
3280	$16,3 \cdot 10^5$	$2,04 \cdot 10^{-2}$	$1,20 \cdot 10^{-31}$	$1,94 \cdot 10^{-2}$	$8,67 \cdot 10^{-31}$	$7,96 \cdot 10^{-2}$	$3,50 \cdot 10^{-29}$
3289	$16,5 \cdot 10^5$	$2,13 \cdot 10^{-2}$	$1,36 \cdot 10^{-31}$	—	—	$6,11 \cdot 10^{-2}$	$4,15 \cdot 10^{-29}$
3184	$12,4 \cdot 10^5$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$1,06 \cdot 10^{-31}$	$1,38 \cdot 10^{-2}$	$5,93 \cdot 10^{-31}$	$3,26 \cdot 10^{-2}$	$2,40 \cdot 10^{-29}$
3234	$12,2 \cdot 10^5$	$1,56 \cdot 10^{-2}$	$1,11 \cdot 10^{-31}$	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$5,87 \cdot 10^{-31}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-29}$

доточивается на оптически активной моде, 2) параллельно с процессом конверсии $\text{CO}_2 (^1B_2) \rightarrow \text{CO}_2 (^3B_2)$ (наиболее длительной стадии реакции IX) происходит интенсивный VV -обмен



при котором равномерно заполняются все колебательные состояния терма $\text{CO}_2 (^1B_2)$. Второй механизм, предполагающий вслед за [15], что времена перераспределения колебательной энергии высоковозбужденных молекул значительно короче характерных времен спонтанного распада, кажется нам предпочтительнее еще и потому, что при «слипании» $\text{CO} + \text{O}$ наиболее вероятно возбуждение асимметричных колебаний $\text{CO}_2 (^3B_2, \nu_3)$, а оптически активной модой, по всей видимости, являются деформационные колебания $\text{CO}_2 (^1B_2, \nu_1)$ [16, 17].

В рамках этого предположения заселенности оптически активных состояний n_i^* связаны с интегральной зависимостью концентрации электронно-возбужденных молекул n^* через соотношение Больцмана в виде

$$(8) \quad n_i^* = \frac{n^*}{Z(T_{V,2}^*)} \exp\left(\frac{-\Delta \epsilon_{2,i}}{kT_{V,2}^*}\right),$$

где $T_{V,2}^*$ и $\Delta \epsilon_{2,i} = \epsilon_{2i} - \epsilon_0$ — температура и относительная энергия колебательно-возбужденных состояний активных молекул (ϵ_0 — энергия основного колебательного уровня распределения активных молекул).

В свою очередь, интегральная заселенность электронно-возбужденных молекул в предположении квазиравновесия в реакции IX может быть связана с концентрациями CO и O выражением

$$K_g n^* = K_p [\text{CO}] [\text{O}].$$

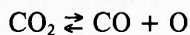
Здесь K_g — частота спонтанного распада квазимолекул CO_2^* ; K_p — константа скорости двухчастичной рекомбинации.

Таким образом, заселенности выделяемых в экспериментах состояний n_i^* можно связать с концентрациями реагентов CO и O и колебательным распределением электронно-возбужденных молекул CO_2^* соотношением

$$(9) \quad n_i^* = \frac{K_0}{Z(T_{V,2}^*)} [\text{CO}] [\text{O}] \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon_{2i}}{kT_{V,2}^*}\right)$$

($K_0 = \frac{K_p}{K_g}$ — константа равновесия реакции IX).

С другой стороны, константа равновесия интегральной реакции



была аппроксимирована в [2] по данным [10] аналитическим выражением вида

$$\frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}] [\text{O}]} = A \exp \frac{D}{T} = 1,19 \cdot 10^{-26} \exp \frac{61\,350}{T} \quad (\text{см}^3).$$

Такое соотношение между концентрациями достигается в ударной трубе перед началом истечения при температуре торможения T_0 . В процессе расширения в силу постоянства химического состава газа изменение всех концентраций определяется падением плотности. Эта величина, рассчитанная по системе уравнений (5), на расстоянии от среза сопла составляет для всех режимов

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \delta \approx 4,7 \cdot 10^{-2}.$$

Таким образом, в исследуемой точке струи соотношение между концентрацией CO_2 и концентрациями продуктов диссоциации CO и O определяется выражением

$$(10) \quad n = A\delta [\text{CO}] [\text{O}] \exp \frac{D}{T_0}.$$

Объединив (10) с соотношениями (6) и (7), имеем

$$(11) \quad n_i^* = \frac{A}{Z(T_V^*)} [\text{CO}] [\text{O}] \delta \exp \frac{\epsilon_{2i} - \beta D}{T_{ei}}$$

Как видим, получено соотношение, по виду весьма близкое к (9), отвечающему сформулированному выше простейшему механизму формирования функции распределения оптически активных молекул. На рис. 5 экспериментальные данные о заселенностях энергетических состояний n_1^* , n_2^* и n_3^* (см. табл. 1), представленные в координатах $\ln \frac{n_i^* Z(T_V^*)}{[\text{CO}] [\text{O}]} = f \left(\frac{1}{T_{ei}} \right)$, сопоставлены с расчетами по уравнению (11).

Согласие между экспериментальными точками и расчетами не только подтверждает применимость предложенного механизма, но и позволяет уточнить его некоторые количественные характеристики. Так, можно считать, что константа равновесия реакции IX K_0 совпадает с предэкспонентом A в процессе II. Тогда сопоставление остальных членов в уравнениях (9) и (11) дает возможность определить эффективную величину ϵ_0 (8). Это значение, усредненное по всем экспериментальным результатам, составило

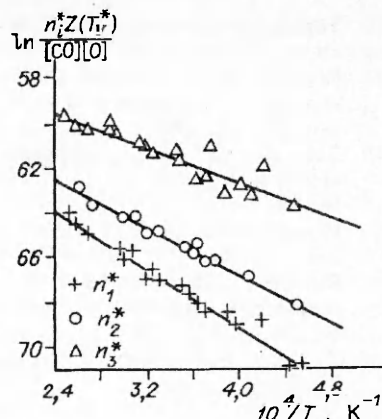
$$\epsilon_0 = 5,66 \pm 0,08 \text{ эВ,}$$

что неплохо согласуется с данными для нулевой энергии уровня 1B_2 , приведенными в [3, 17].

Таким образом, подытоживая полученные результаты, можно заключить, что спектральное распределение интенсивности рекомбинационного излучения углекислого газа в колебательно-неравновесной сверхзвуковой струе диссоциированного CO_2 описывается процессами рекомбинации и спонтанного распада активных молекул, колебательное распределение которых находится в равновесии с рекомбинирующими частицами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Еремин А. В., Зиборов В. С. Экспериментальное исследование обеднения высоко-возбужденных состояний CO_2 в процессе термического распада // Хим. физика.— 1989.— Т. 8, № 4.— С. 475.
2. Еремин А. В., Зиборов В. С., Набоко И. М. О механизме энергообмена излучающего термина (1B_2) в диссоциирующем углекислом газе // Кинетика и катализ.— 1989.— Т. 30, № 2.— С. 263.
3. Правилев А. М., Смирнова Л. Г. Температурная зависимость спектрального распределения константы скорости хемилуминесценции в реакции $\text{O} (^3P) + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + h\nu$ // Кинетика и катализ.— 1981.— Т. 22, № 4.— С. 832.
4. Правилев А. М., Протопопов С. В., Сидоров И. И., Скороходов В. А. Фоторекомбинация $\text{O} (^1D)$ с CO // Хим. физика.— 1984.— Т. 3, № 9.— С. 1279.
5. Myers V. F., Bartle E. R. Shock-tube study of the radiative processes in systems containing atomic oxygen and carbon monoxide at high temperatures // J. Chem. Phys.— 1967.— V. 47, N 5.— P. 1783.
6. Slack M., Grillo A. High temperature rate coefficient measurements of $\text{CO} + \text{O}$ chemiluminescence // Comb. and Flame.— 1985.— V. 59.— P. 189.
7. Еремин А. В., Зиборов В. С. Экспериментальное исследование нестационарного излучения струй ударно-нагретого газа, содержащего CO_2 // ПМТФ.— 1990.— № 4.— С. 31.
8. Kmoníček V., Šlepička F., Šifner O. The equilibrium properties of carbon dioxide behind the primary and reflected shock waves // Acta Techn. CSAV.— 1969.— V. 14, N 2.— P. 154.
9. Плешанов А. С., Зайцев С. Г. Состав, термодинамические и газодинамические свойства углекислого газа для температур от 1000 до 12 000 К и давлений от 10^{-2} до 10^3 атм // Физическая газодинамика, теплообмен и термодинамика газов высоких температур.— М.: Изд-во АН СССР, 1962.



Р и с. 5

10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. В. П. Глушко.— М.: Изд-во АН СССР, 1962.— Т. 2.
11. Еремин А. В., Зиборов В. С., Набоко И. М. Использование УФ-полос CO_2 для диагностики ударно-нагретого газа // Оптика и спектроскопия.— 1989.— Т. 67, вып. 3.— С. 562.
12. Забелинский И. Е., Заслонко И. С., Ибрагимова Л. Б. и др. Поглощение излучения молекулами CO_2 в области $\lambda = 238$ и 300 нм при высоких температурах // Журн. прикл. спектроскопии.— 1986.— Т. 22, № 1.— С. 164.
13. Ибрагимова Л. Б. Диссоциация и рекомбинация молекул углекислого газа // Хим. физика.— 1990.— Т. 9.— С. 785.
14. Виткин Э. И., Еремин А. В., Зиборов В. С. и др. Исследование неравновесных процессов при запуске недорасширенной струи.— Минск, 1989.— (Препр. / АН БССР; № 570—571).
15. Летохов Б. С. Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах.— М.: Наука, 1983.
16. Malerich C. J., Scanlon J. H. Calculation of $\text{CO} (X^1\Sigma^+) + \text{O} ({}^3P)$ recombination chemiluminescence spectrum // Chem. Phys.— 1986.— V. 110.— P. 303.
17. Деметьев А. И., Симкин В. Я. Основное и возбужденные электронные состояния молекулы CO_2 // Физика многочастичных систем.— 1987.— Вып. 11.— С. 24.

г. Москва

Поступила 28/X 1991 г.,
в окончательном варианте — 3/XI 1992 г.

УДК 533.697+532.517.4

М. Г. Кталхерман, В. М. Мальков

АЭРООПТИКА СОПЛОВЫХ БЛОКОВ ГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ ЛАЗЕРОВ

1. Введение. К аэрооптике относятся явления, связанные с прохождением лазерного излучения через неоднородности воздушной среды. Чаще всего рассматривают искажения волнового фронта, возникающие при прохождении света через ударно-волновые структуры, сдвиговые и пограничные слои, слои смещения и следы [1—3]. Таких задач много появляется при размещении лазера, например, на самолете [2]. Отличие аэрооптики от оптики атмосферы состоит в том, что здесь масштаб турбулентных пульсаций плотности меньше размера апертуры. Хотя теоретический аппарат в обоих случаях в принципе один и тот же, результаты получаются разные [1, 4].

Вопрос о фазовых aberrациях возникает не только при прохождении луча во внешней среде. Для быстропотоковых лазерных систем еще важнее искажения, которые имеют место при формировании излучения в резонаторной полости, так как искривления фазовой поверхности в ближней зоне излучения определяют распределение интенсивности в дальней зоне [5] и степень его отличия от идеального случая, когда на выходе излучение имело бы плоский фронт.

В химических и газодинамических лазерах (ГДЛ) фазовые aberrации формируются в резонаторной полости на неоднородностях плотности среды, которые имеют место в потоке за конкретным сопловым устройством. Степень искривления плоского фронта при прохождении излучения через исследуемую среду определяет ее оптическое качество. В настоящей работе изучается оптическое качество потока за плоскими сопловыми блоками, обычно применяемыми в ГДЛ [6], и сотовыми блоками [7], которые используются в химических лазерах и ГДЛ. (Влияние второго источника искажений в самом лазере — аэродинамических окон, которые отделяют резонаторную полость от внешней среды, — рассмотрено, например, в [8].)

Фазовые искажения появляются как на регулярных структурах (системы скачков уплотнения, контактные поверхности) [9], так и на турбулентных (следы, пограничные и сдвиговые слои). Турбулентное рассеяние света теоретически рассмотрено в [1, 10]. Экспериментально оптическое качество

© М. Г. Кталхерман, В. М. Мальков, 1993