

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. B. Palmer, D. E. Hornig. J. Chem. Phys., 1957, **26**, 98.
2. D. Britton. J. Chem. Phys., 1960, **64**, 742.
3. R. K. Boyd, G. Burns a. o. Chem. Phys., 1968, **49**, 3804.
4. M. Warshay. J. Chem. Phys., 1971, **54**, 4060.
5. В. А. Максименко. Канд. дис. МГУ, 1972.
6. A. R. Brienza, W. D. Krygh, H. B. Palmer. 9-th Int. Shock. Tube Symp., Stanford, 1973, p. 406.
7. R. L. Strong, I. C. W. Chien a. o. J. Chem. Phys., 1957, **26**, 1287.
8. J. K. K. Ip., G. Burns. J. Chem. Phys., 1969, **51**, 3414.
9. Неравновесные физико-химические процессы в аэродинамике. М., «Машиностроение», 1972.
10. В. М. Хайлов. Химическая релаксация в соплах реактивных двигателей. М., «Машиностроение», 1975.
11. R. Strehlow, A. Cohen. J. Chem. Phys., 1959, **30**, 257.
12. Н. Н. Кудиш, В. А. Рыков. ЖВМ и МФ, 1973, **13**, 1288.
13. H. O. Amann, H. Reichenbach. 9-th Int. Shock Tube Symp., Stanford, 1973, p. 96.
14. R. C. Millican, D. R. White. J. Chem. Phys., 1963, **39**, 3209.
15. P. Sulzer, K. Wieland. Helv. Phys. Acta, 1952, **25**, 653.
16. В. Э. Милн. Численное решение дифференциальных уравнений. М., ИЛ, 1955.
17. А. И. Вольперт, В. Т. Гонтковская и др.—В сб.: Математические проблемы химии. Новосибирск, «Наука», 1973.
18. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций. М., «Наука», 1974.
19. А. Ф. Бурке, К. Д. Бирд.—В сб.: Современная техника аэродинамических исследований при гиперзвуковых скоростях. М., «Машиностроение», 1965.
20. V. H. Shui, I. P. Appleton, J. C. Keck. 13-th Symposium (International) on Combustion. Pittsburg, 1971, p. 21.
21. Е. Е. Никитин. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газе. М., «Химия», 1970.
22. Н. М. Кузнецов. ФГВ, 1973, **9**, 5, 683.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-НЕРАВНОВЕСНОГО РАСШИРЕНИЯ СМЕСИ $\text{CO}_2\text{—N}_2\text{—H}_2\text{O}$

*Г. А. Евсеев, В. В. Калужный, Л. Е. Ким*

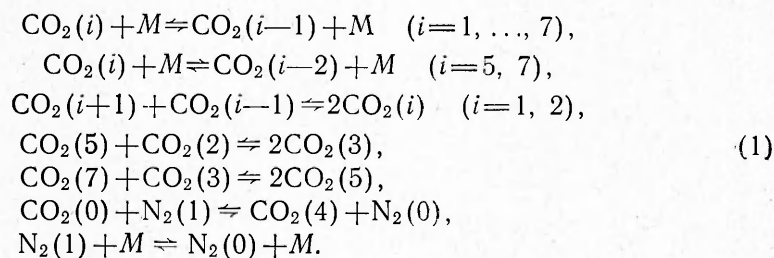
1. При сверхзвуковом расширении в соплах смеси газов  $\text{CO}_2\text{—N}_2\text{—H}_2\text{O}$  образуется инверсная населенность колебательных уровней  $00^0_1$  и  $10^0_0$  молекулы углекислого газа [1—3]. Очевидно, что для получения максимально возможного значения инверсной населенности необходимо оптимизировать режим расширения и состав смеси газов. Такая задача решалась в работах [4, 5], однако использованный в них способ представления многопараметрических зависимостей затрудняет нахождение и анализ оптимальных значений всех определяющих течение параметров.

В настоящей работе задача о нахождении оптимальной величины инверсной населенности решается в два этапа. Сначала рассчитывается колебательно-неравновесное расширение в сверхзвуковом сопле смеси газов  $\text{CO}_2\text{—N}_2\text{—H}_2\text{O}$  при различных соотношениях компонентов и значениях температуры и давления торможения  $T_0$  и  $p_0$ . Затем полученные результаты представляются в виде номограммы из выравненных точек, что позволяет быстро находить максимально возможное значение инверсной населенности или коэффициента усиления и исследовать зависимости этих функций от различных параметров.

2. Расчет процессов колебательного обмена энергией в расширяющейся смеси  $\text{CO}_2\text{—N}_2\text{—H}_2\text{O}$  обычно проводится в предположении вы-

полнения условия  $\tau_{VV} \ll \tau_r$  и  $\tau_{VT} \gg \tau_r$ , где  $\tau_{VV}$  и  $\tau_{VT}$  — характерные времена колебательно-колебательного (V—V) и колебательно-поступательного (V—T) обмена энергией соответственно, а  $\tau_r$  — характерное газодинамическое время [1—3]. Легко, однако, показать, что при высоких температурах торможения и малых молярных долях углекислого газа, т. е. в области изменения параметров, наиболее перспективной с точки зрения получения высоких значений инверсной населенности, указанное условие нарушается.

Для правильного описания колебательной релаксации в смеси  $\text{CO}_2\text{—N}_2\text{—H}_2\text{O}$  при любом соотношении между  $\tau_{VV}$  и  $\tau_{VT}$  необходимо учесть основные переходы между всеми колебательными уровнями  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ . При  $T_0 \leq 2000$  К можно ограничиться рассмотрением колебательных уровней, характеристические температуры которых  $\theta \leq 5000$  К. Предполагая также, что скорость обмена колебательной энергией вследствие Ферми-резонанса значительно превосходит скорость всех остальных V—V- и V—T-процессов, полную систему колебательных уровней  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  можно заменить модельной системой,  $i$ -й уровень которой  $g_i$ -кратно вырожден (рис. 1). С учетом наиболее вероятных переходов релаксация  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  описывается реакциями



Здесь  $M = \{\text{CO}_2, \text{N}_2, \text{H}_2\text{O}\}$ ,  $\text{CO}_2(i)$  и  $\text{N}_2(i)$  — молекулы  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  на  $i$ -м уровне модельной системы соответственно.

Поскольку известно, что заметная инверсная населенность в смеси  $\text{CO}_2\text{—N}_2\text{—H}_2\text{O}$  образуется при сравнительно небольшом содержании  $\text{H}_2\text{O}$  (молярная доля воды  $Z_3 \leq 0,1$ ), а сама по себе релаксация  $\text{H}_2\text{O}$  не представляет интереса, то в дальнейшем молекула воды считается бесструктурной, а ее влияние на протекание релаксационных процессов учитывается при определении времен релаксации.

Кинетические уравнения, описывающие изменения концентраций частиц  $j$ -го сорта на  $i$ -м уровне в случае одномерного стационарного расширения, можно записать в виде:

$$d/dx \cdot [n_j(i)uF] = F\Gamma_j(i).$$

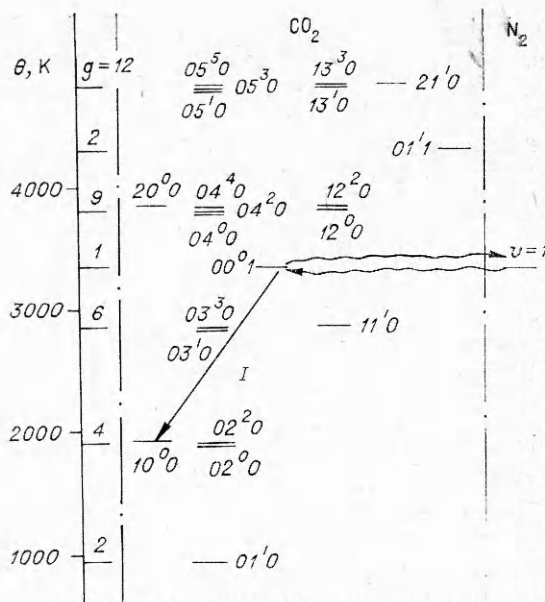


Рис. 1. Схема колебательных уровней углекислого газа и азота и эквивалентная система уровней (I — лазерный переход).

Здесь  $n_j(i)$  — концентрация молекул  $j$ -го сорта на  $i$ -м уровне,  $u$  — скорость потока,  $F$  — площадь поперечного сечения канала,  $\Gamma_j(i)$  — скорость образования частиц  $j$ -го сорта на  $i$ -м уровне. Значение  $j=1$  соответствует  $\text{CO}_2$ ,  $j=2$  —  $\text{N}_2$ . При  $j=1$   $i=0, \dots, 7$ , при  $j=2$   $i=0, 1$ . Учитывая, что каждый уровень модельной системы  $g_i$ -кратно вырожден, и полагая, что переход на каждый подуровень  $g_i$ -кратно вырожденного уровня равновероятен, запишем выражения для  $\Gamma_j(i)$

$$\begin{aligned}\Gamma_1(0) &= -g_1\gamma_{11} + g_1g_2\varphi_1 - g_4\psi_1, \\ \Gamma_1(1) &= g_0\gamma_{11} - g_2\gamma_{12} - 2g_0g_2\varphi_1 + g_2g_3\varphi_2, \\ \Gamma_1(2) &= g_1\gamma_{12} - g_3\gamma_{13} + g_0g_1\varphi_1 - 2g_1g_3\varphi_2 + g_3g_5\varphi_3, \\ \Gamma_1(3) &= g_2\gamma_{13} - g_4\gamma_{14} - g_5\gamma_{18} + g_1g_2\varphi_2 - 2g_2g_5\varphi_3 + g_5g_7\varphi_4, \\ \Gamma_1(4) &= g_3\gamma_{14} - g_5\gamma_{15} + g_0\psi_1, \\ \Gamma_1(5) &= g_4\gamma_{15} - g_6\gamma_{16} + g_3\gamma_{18} - g_7\gamma_{19} + g_2g_3\varphi_3 - 2g_3g_7\varphi_4, \\ \Gamma_1(6) &= g_5\gamma_{16} - g_7\gamma_{17}, \\ \Gamma_1(7) &= g_6\gamma_{17} + g_5\gamma_{19} + g_3g_5\varphi_4, \\ \Gamma_2(0) &= -\gamma_{21} - \psi_2, \\ \Gamma_2(1) &= \gamma_{21} + \psi_2.\end{aligned}$$

Здесь  $\gamma_{ij}$ ,  $\varphi_i$  и  $\psi_i$  описывают кинетику элементарных процессов (1) и имеют вид

$$\begin{aligned}\gamma_{1i} &= \Phi_i [n_1(i-1) \exp\{-(\theta_{1i} - \theta_{1i-1})/T\} - n_1(i)] \quad (i=1, \dots, 7), \\ \gamma_{18} &= \Phi_8 [n_1(3) \exp\{-(\theta_{15} - \theta_{13})/T\} - n_1(5)], \\ \gamma_{19} &= \Phi_9 [n_1(5) \exp\{-(\theta_{17} - \theta_{15})/T\} - n_1(7)], \\ \gamma_{21} &= \Phi_{10} [n_2(0) \exp\{-\theta_{21}/T\} - n_2(1)], \\ \varphi_1 &= \Phi_{11} [n_1^2(1) - n_1(0)n_1(2)], \\ \varphi_2 &= \Phi_{12} [n_1^2(2) - n_1(1)n_1(3)], \\ \varphi_3 &= \Phi_{13} [n_1^2(3) - n_1(2)n_1(5)], \\ \varphi_4 &= \Phi_{14} [n_1^2(5) - n_1(3)n_1(7)], \\ \psi_1 &= \Phi_{15} [n_2(1)n_1(0) - n_2(0)n_1(4)], \\ \psi_2 &= \Phi_{16} [n_2(0)n_1(4) - n_1(0)n_2(1)],\end{aligned}\tag{2}$$

где  $\theta_{ij}$  — характеристическая температура  $j$ -го уровня  $i$ -го компонента;  $\Phi_k$  — константы скоростей элементарных процессов (1). При написании двух последних выражений системы (2) считалось, что уровни  $00^01$   $\text{CO}_2$  и  $v=1$   $\text{N}_2$  имеют одинаковые характеристические температуры.

Значения констант скоростей  $\Phi_i$  ( $i=1, 4$ ) вычислялись по обычной формуле для смеси газов

$$\Phi_i = \sum_{j=1}^3 Z_j \tau_{ij}^{-1},\tag{3}$$

где  $Z_j$  — молярная доля  $j$ -го реагента;  $\tau_{ij}$  — время релаксации молекулы  $\text{CO}_2$ , находящейся в  $i$ -м состоянии при столкновении с  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  ( $j=1, 2, 3$ ) соответственно. Значения  $\tau_{ij}$  определялись на основании экспериментальных данных работ [6–10]. При этом учитывалось, что экспериментальные значения  $\tau_{ij}$  характеризуют, вообще говоря, обмен

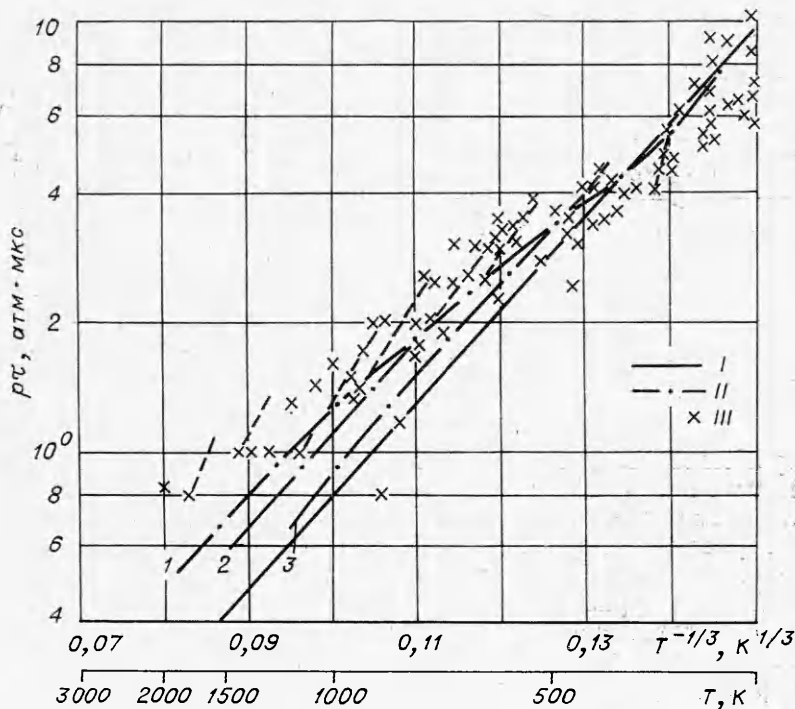


Рис. 2. Время релаксации деформационной моды  $\text{CO}_2$ .  
 1 —  $T_1=300$  К; 2 —  $M_1=3$ ; 3 —  $M_1=2$ . I —  $\lg \tau_{11}=22,4 T^{-1/3}-8,35$  — аппроксимационная зависимость, используемая в настоящей работе; II — моделирование экспериментов в ударных волнах; III — эксперимент, работа [6].

колебательной энергией между группами уровней. В частности, можно ожидать, что необходимое при расчетах значение  $\Phi_1$  должно примерно в  $[1-\exp(-\theta_{11}/T)]^{-1}$  раз отличаться от экспериментально измеренного. Эта поправка должна особенно сказаться в области температур  $T \gtrsim 1000$  К. Кроме того, экспериментальное значение  $\Phi_4$  характеризует переход с уровня  $00^0_1$  на совокупность уровней  $03^1_0$ ,  $03^3_0$  и  $11^1_0$   $\text{CO}_2$ , что легко учитывается в предположении равновероятности перехода на любой из указанных уровней.

Константы  $\Phi_i$  ( $i=2, 3, 8, 9$ ) пересчитывались по правилам квантования для гармонического осциллятора с использованием значения  $\Phi_1$ , полученного по (3). Значение  $\Phi_{10}$  определялось на основании экспериментальных результатов работы [6], а  $\Phi_{15}$  и  $\Phi_{16}$  — на основании экспериментальных результатов [11]. Остальные константы скоростей элементарных процессов рассчитывались по теории Шварца — Славского — Герцфельда ([12] и др.). Несмотря на то, что эта теория несколько искажает качественную зависимость констант скоростей квазирезонансного  $V-V$ -обмена от температуры, по ней также рассчитывались и константы скоростей  $\Phi_i$  ( $i=11, 12, 13, 14$ ). Это можно сделать потому, что, как показывают результаты работы [11], количественное различие констант скоростей  $V-V$ -обмена, полученных по теории Шварца — Славского — Герцфельда, от экспериментальных невелико.

Для косвенной проверки правильности используемых констант скоростей элементарных процессов было проведено численное моделирование экспериментов по определению  $\tau_{11}$  в ударных волнах. Результаты представлены на рис. 2. Видно удовлетворительное согласие рассчитанных эффективных времен релаксации энергии с соответствующими экспериментальными значениями. Видно также, что при различных значениях числа Маха ударной волны  $M_1$ , т. е. при различных степе-

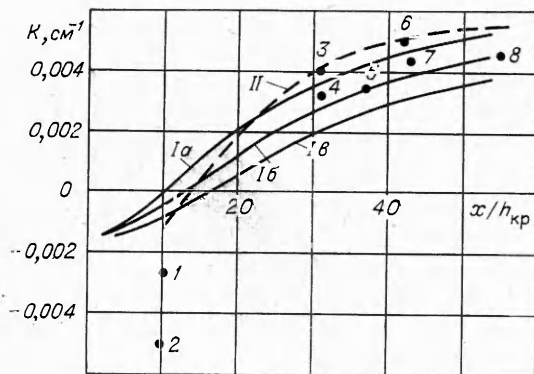


Рис. 3. Изменение коэффициента усиления в смеси 15%  $\text{CO}_2$ +83%  $\text{N}_2$ +2%  $\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от расстояния от критического сечения сопла.

Точки — эксперимент [3]:  
 1 —  $T_0=1700$  К,  $p_0=5,9$  бар, 2 —  $T_0=2060$  К,  $p_0=6,8$  бар, 3 —  $T_0=1800$  К,  $p_0=5,9$  бар, 4 —  $T_0=2040$  К,  $p_0=6,9$  бар, 5 —  $T_0=1650$  К,  $p_0=4,8$  бар, 6 —  $T_0=1860$  К,  $p_0=6,5$  бар, 7 —  $T_0=1840$  К,  $p_0=5,4$  бар, 8 —  $T_0=1940$  К,  $p_0=6,3$  бар.  
 I — теория настоящей работы; а) —  $T_0=1700$  К,  $p_0=5,15$  бар, б) —  $T_0=1850$  К,  $p_0=6,0$  бар, в) —  $T_0=2000$  К,  $p_0=6,85$  бар; II — теория работы [3].

нях неравновесности, изменение времени релаксации не описывается единой температурной зависимостью, что качественно согласуется с результатами многих экспериментальных исследований.

При расчетах неравновесного расширения смеси  $\text{CO}_2\text{—N}_2\text{—H}_2\text{O}$  течение считалось идеальным, невязким и нетеплопроводным, а система кинетических уравнений дополнялась стационарными одномерными уравнениями сохранения массы, импульса и энергии. Расчеты проводились методом, изложенным в работе [13].

На рис. 3 представлены результаты сравнения теоретических значений коэффициента усиления, полученных с использованием описанной модели колебательно-неравновесного течения смеси  $\text{CO}_2\text{—N}_2\text{—H}_2\text{O}$ , с соответствующими экспериментальными данными работы [3]. Для учета разброса экспериментальных данных, обусловленного непостоянством параметров торможения в различных пусках, расчеты проводились для  $T_0=1700, 1850$  и  $2000$  К и  $p_0=5,15; 6,0; 6,85$  бар. Из рис. 3 видно удовлетворительное согласие между теорией и экспериментом. Такое же согласие имеется между теоретическими результатами настоящей работы и работы [3], где использовалась методика, аналогичная методике [2].

3. Для быстрого и наглядного проведения оптимизации коэффициента усиления  $k$  целесообразно воспользоваться номографическим представлением полученных результатов.

Известно несколько методов представления таблиц в виде номограмм из выравненных точек (см., например, [14, 15]). Эти методы, однако, могут быть использованы лишь для сравнительно узкого класса таблиц с ограниченным числом входов ( $N \leq 3$ ) и, следовательно, не годятся для представления коэффициента усиления, зависящего от большего числа независимых переменных ( $N \geq 4$ ). Для обеспечения возможности представления в виде номограмм более широкого класса таблиц с числом входов  $N \geq 4$  и, в частности, таблично заданной функции  $k$ , необходимо использовать метод, не накладывающий ограничений на вид табличных зависимостей. Задача, таким образом, сводится к разработке алгоритма, позволяющего эффективно численно анализировать достаточно широкий класс номографируемых табличных зависимостей. Один из таких возможных методов предложен в настоящей работе и сводится к нахождению абсолютного минимума функции многих переменных.

Предположим для простоты, что коэффициент усиления  $k$  зависит только от температуры и давления торможения и  $Z_0=Z_3/Z_1$  и  $Z_2$ , где  $Z_j$  ( $j=1, 2, 3$ ) — молярные доли  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  соответственно. Таким образом, таблица имеет 4 входа. Пусть  $n_1, n_2, n_3, n_4$  — число фиксированных значений  $T_0, p_0, Z_0, Z_2$ , для различных сочетаний которых составлена исходная таблица. Область, состоящая из точек, каждая

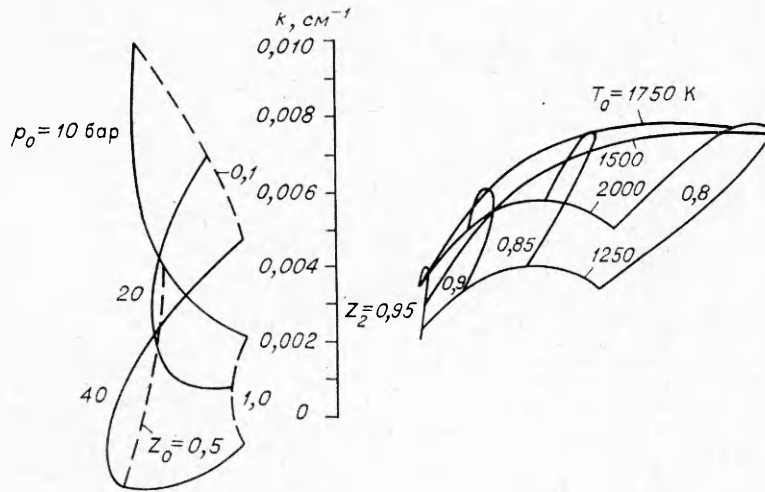


Рис. 4. Номографическое представление коэффициента усиления.

из которых отвечает определенной совокупности значений двух переменных, называется бинарным полем. Каждая точка бинарного поля, отвечающая фиксированным значениям двух переменных в таблице, называется узловой точкой. Будем искать номографическое представление таблицы  $k$  в виде номограммы из выравненных точек с двумя бинарными полями, расположенными по обе стороны от прямолинейной шкалы  $k$ . Легко убедиться в том, что, когда  $n_1, n_2, n_3, n_4$  больше двух, возможно только приближенное представление  $k$ . Для построения приближенной номограммы из выравненных точек таблично заданной зависимости  $k=f(T_0, p_0, Z_0, Z_2)$  требуется найти такое расположение узловых точек бинарных полей, каждая пара которых лежала бы на прямой линии, дающей при пересечении с прямолинейной шкалой  $k$  значение коэффициента усиления, достаточно близкое к таблично заданному.

Условие того, что узловые точки бинарных полей в плоскости  $\{x, y\}$  и искомая точка на шкале  $k$  лежат на одной прямой, записывается в виде

$$\begin{vmatrix} 1 & x_{1i} & y_{1i} \\ 1 & 0 & K_m \\ 1 & x_{2j} & y_{2j} \end{vmatrix} = 0,$$

$$i=1, \dots, n_1 \cdot n_2, j=1, \dots, n_3 \cdot n_4,$$

$$m=1, \dots, n_1 \cdot n_2 \cdot n_3 \cdot n_4.$$

Здесь  $\{x_{1i}, y_{1i}\}$  — координаты бинарного поля  $\{p_0, Z_0\}$ ,  $\{x_{2j}, y_{2j}\}$  — координаты бинарного поля  $\{T_0, Z_2\}$ ,  $K_m$  — приближенное значение таблично заданного коэффициента усиления  $k_m$ . Для нахождения координат  $\{x_{1i}, y_{1i}\}$  и  $\{x_{2j}, y_{2j}\}$ , обеспечивающих удовлетворительное совпадение  $K_m$  и  $k_m$ , в настоящей работе численно решалась задача минимизации функции многих переменных

$$\Psi = \left[ \sum_{m=1}^{N_0} (k_m - K_m)^2 \right]^{1/2} \quad (N_0 = n_1 \cdot n_2 \cdot n_3 \cdot n_4).$$

На рис. 4 приведена полученная описанным методом номограмма для определения коэффициента усиления  $k$  на выходе профилированного сопла с угловой точкой с числом Маха, равным 5, и высотой кри-

тического сечения  $h_{кр}=0,8$  мм в зависимости от  $T_0$ ,  $p_0$ ,  $Z_0$  и  $Z_2$ . Средняя относительная точность определения значений  $k$  по узловым точкам составляет 2%, что соответствует точности расчета колебательно-неравновесного течения смеси  $CO_2-N_2-H_2O$ .

Из анализа приведенной номограммы следует, что при прочих заданных условиях максимальное значение коэффициента усиления достигается при  $T_0=1750$  К и  $Z_0=0,1$ . Видно также, что в рассмотренном диапазоне изменения  $Z_0$  ( $0,1 \leq Z_0 \leq 1,0$ ) и  $p_0$  ( $10 \text{ бар} \leq p_0 \leq 40 \text{ бар}$ )  $k$  монотонно уменьшается с их увеличением. При малых  $Z_0$  и  $p_0$  ( $Z_0=0,1$  и  $p_0=10$  бар) максимальное значение коэффициента усиления достигается при сравнительно меньших  $Z_2$ , чем в случае больших  $Z_0$  и  $p_0$  ( $Z_0=1,0$  и  $p_0=40$  бар). Одинаковые значения  $k$  достигаются при одновременном увеличении  $T_0$  и  $Z_0$ . Указанные тенденции в изменении  $k$  легко могут быть объяснены физически, а их простое определение иллюстрирует преимущество номографического представления табличной зависимости для проведения оптимизации коэффициента усиления.

Поступила в редакцию  
31/III 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. I. D. Anderson. Phys. Fluids, 1970, 13, 8.
2. А. С. Бирюков, Л. А. Шелепин. Препринт ФИАН СССР им. П. Н. Лебедева, № 59, М., 1973.
3. С. А. Лосев, В. Н. Макаров и др. ФГВ, 1973, 9, 4.
4. С. А. Лосев, В. Н. Макаров. Квантовая электроника, 1974, 1, 7.
5. С. А. Лосев, В. Н. Макаров. Квантовая электроника, 1975, 2, 7.
6. R. L. Taylor, S. Bitterman. Rev. Mod. Phys., 1969, 41, 1.
7. А. С. Бирюков, В. К. Конюхов и др. Препринт ФИАН СССР им. П. Н. Лебедева, № 9, М., 1973.
8. W. A. Rosser, A. D. Wood, E. T. Gerry. J. Chem. Phys., 1969, 50, 11.
9. F. Heller, C. B. Moore. J. Chem. Phys., 1970, 52, 1005.
10. W. A. Rosser, E. T. Gerry. J. Chem. Phys., 1969, 51, 5.
11. R. L. Taylor, S. Bitterman. J. Chem. Phys., 1969, 50, 4.
12. K. F. Herzfeld, T. A. Litovitz. Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves, Acad. Press, N. Y.—London, 1959.
13. Г. А. Евсеев, В. В. Калужный.— В сб.: Численные методы механики сплошной среды. Т. 5, № 3. ВЦ СО АН СССР, Новосибирск, 1974.
14. А. М. Бухвалов. Номографический сборник, № 1. ВЦ АН СССР, М., 1962.
15. Ф. Умаров, Г. С. Хованский. Номографический сборник, № 8. ВЦ АН СССР, М., 1971.

#### СТОЛКНОВЕНИЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ ВОЛН НА ПОВЕРХНОСТИ ИНЕРТНОГО МАТЕРИАЛА

А. Г. Иванов, С. А. Новиков, Л. И. Кочкин

В практике работ со взрывчатыми веществами часто встречаются случаи столкновения детонационных волн (ДВ). Если сталкиваются две скользящие вдоль некоторого слоя инертного материала ДВ, то в области столкновения наблюдается усиление действия взрыва, которое может сопровождаться выбросом материала, разрушением слоя. Возможности современных ЭВМ позволяют, как правило, для конкретных начальных условий найти соответствующее течение. Однако для понимания сущности физических процессов и анализа различных возможных