

4. Зельдович Я. Б. К теории образования новой фазы. Кавитация.— ЖЭТФ, 1942, т. 12, вып. 11, 12.
 5. Востриков А. А., Гайский Н. В., Куснер Ю. С., Ребров А. И., Семячкин Б. Е., Сквородко П. А. О законе подобия гомогенной конденсации в сверхзвуковых струях CO_2 .— ПМТФ, 1978, № 1.

УДК 539.196 : 621.378.385

К ТЕОРИИ КИНЕТИЧЕСКОГО ОХЛАЖДЕНИЯ СМЕСИ CO_2 — N_2 С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

В. Н. Варакин, В. Я. Панченко

(Москва)

Резонансное поглощение молекулами углекислого газа излучения на межмолекулярном переходе (100) — (001) (или (020)—(001)) приводит к нестационарному охлаждению газа [1], связанному в основном с оттоком энергии из поступательных степеней свободы в деформационную моду CO_2 за счет процесса $V - T$ -релаксации. Исследование эффекта кинетического охлаждения углекислого газа под действием излучения представляет интерес для задач колебательной кинетики (определение времен релаксации, анализ работы молекулярных газовых лазеров) и распространения излучения через газовые среды (тепловое самовоздействие).

К настоящему времени проведено теоретическое изучение эффекта кинетического охлаждения для атмосферных условий (случай низких концентраций CO_2) [2, 3]. Экспериментально исследовано охлаждение в смесях с парциальной концентрацией CO_2 $x_{\text{CO}_2} = 10^{-3}-1$ [4-7] при температуре газа $T_0 < 400$ К. Измеренные значения параметров кинетического охлаждения удовлетворительно согласуются с результатами численных расчетов [7, 8], проведенных на основе «термодинамической» модели [9]. В работе [10] теоретически исследовался канал релаксации состояния CO_2 (001), дающий основной вклад в изменение температуры газа.

В данной работе получены аналитические выражения для параметров охлаждения смеси газов $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ в широких диапазонах парциальных концентраций CO_2 и интенсивностей возбуждающего излучения; исследована температурная зависимость эффекта в интервале 200—1200 К, что позволило установить область температур, для которых существует явление кинетического охлаждения. Также обсуждается вопрос оптимального вложения энергии светового импульса для охлаждения молекулярной системы.

1. Линеаризация уравнений, описывающих эффект кинетического охлаждения. Изменения температуры молекулярного газа при $\tau_m, \tau_{v,p} \ll t \ll \tau_{zv}, \tau_t$, где $\tau_m, \tau_{v,p}, \tau_{zv}, \tau_t$ — времена установления максвелловского распределения молекул по скоростям, вращательной релаксации, выравнивания давления в среде при ее пространственно-неоднородном нагреве или охлаждении и теплопроводности соответственно, определяются потоком энергии $\Phi(t)$ из колебательных в поступательные степени свободы молекул, т. е. процессами колебательной релаксации поглощенной световой энергии:

$$(1.1) \quad \rho c_p^{RT} \frac{dT}{dt} = \Phi(t),$$

где ρ — плотность газа; c_p^{RT} — удельная изобарная теплоемкость поступательных и вращательных степеней свободы.

Для описания кинетических процессов в смеси CO_2 — N_2 в данной работе использовалась «термодинамическая» модель с аппроксимацией мод гармоническими осцилляторами [8]. Быстрый $V-V'$ -обмен между ап-

гиссимметричной модой CO_2 и колебаниями N_2 дает возможность описывать их одной переменной ε_1 — запасом колебательных квантов в этих объединенных модах; аналогично для симметричной и деформационной мод CO_2 вводится величина ε_2 . Тогда кинетические уравнения имеют вид [9]

$$(1.2) \quad \frac{d\varepsilon_1}{dt} = (W_{3\Sigma} + E)x_{\text{CO}_2};$$

$$(1.3) \quad \frac{d\varepsilon_2}{dt} = -A(3W_{3\Sigma} + P + 2E);$$

$$(1.4) \quad \Phi(t) = N_0 x_{\text{CO}_2} [AE_{010}P - (E_{001} - 3AE_{010})W_{3\Sigma}],$$

где

$$W_{3\Sigma} = \frac{p_{3\Sigma}}{8} \left[\exp\left(\frac{3E_{010} - E_{001}}{kT}\right) \varepsilon_2^3 (1 + \varepsilon_1) - \varepsilon_1 (2 + \varepsilon_2)^3 \right];$$

$$E = \frac{16}{(2 + \varepsilon_2)^4 (1 + \varepsilon_1)} \left[\frac{\varepsilon_2^2}{(2 + \varepsilon_2)^2} - \frac{\varepsilon_1}{1 + \varepsilon_1} \right] \frac{\sigma I}{\hbar \omega};$$

$$P = p_{20} (\varepsilon_2 - \varepsilon_2^0) \left(1 - \exp\left(-\frac{E_{010}}{kT}\right) \right); \quad A = \frac{2(1 + \varepsilon_2)}{2 + 6\varepsilon_2 + 3\varepsilon_2^2};$$

$p_{3\Sigma}$ — вероятность $V-V'$ -обмена между антисимметричной и деформационной модами CO_2 , соответствующая трехквантовому распаду; p_{20} — скорость $V-T$ -релаксации деформационной моды; σ — сечение поглощения излучения, возбуждающего молекулы, интенсивности $I(t)$ на частоте $\omega = (E_{001} - E_{100})/\hbar$; N_0 — число молекул в единице объема; x_{CO_2} — парциальная концентрация CO_2 в смеси; ε_2^0 — равновесное значение ε_2 .

Уравнения «термодинамической» модели (1.1) — (1.4) хорошо описывают явление кинетического охлаждения смеси CO_2-N_2 под действием излучения в диапазоне $x_{\text{CO}_2} \geq 0,001$ и $T \leq 1200$ К. Вне этой области нарушается основное допущение модели о быстром установлении максвелловского распределения молекул по уровням в каждой из мод CO_2 и N_2 .

Характерными параметрами временной зависимости температуры в рассматриваемом эффекте являются: наибольшая глубина охлаждения ΔT_{max} и времена ее достижения t_{max} и существования охлажденного состояния t_c . Для получения аналитических выражений для этих величин проведем линеаризацию уравнений (1.1) — (1.4) при условиях: $\varepsilon_1, \varepsilon_1^0 \ll 1$; $|\varepsilon_2 - \varepsilon_2^0| \ll \varepsilon_2^0$; $\Delta T \ll T_0$, где ΔT — изменение температуры в течение существования охлаждения. Тогда на временном интервале $t < t_c$, считая величины $p_{3\Sigma}(T)$, $p_{20}(T)$, $\sigma(T)$, $\varepsilon_2^0(T)$ постоянными, взятыми при равновесной температуре T_0 , и полагая $\varepsilon_2^k = (\varepsilon_2^0)^{k-1} \varepsilon_2$, получим

$$(1.5) \quad \frac{d\varepsilon_1}{dt} = -\varepsilon_1 (p'_{3\Sigma} + \gamma x_{\text{CO}_2}) + \varepsilon_2 (\beta p'_{2\Sigma} + \gamma \delta x_{\text{CO}_2});$$

$$(1.6) \quad \frac{d\varepsilon_2}{dt} = A \left[\varepsilon_1 \left(\frac{3p'_{3\Sigma}}{x_{\text{CO}_2}} + 2\gamma \right) - \varepsilon_2 \left(\frac{3p'_{3\Sigma}\beta}{x_{\text{CO}_2}} + 2\gamma\delta + p'_{20} \right) + p'_{20}\varepsilon_2^0 \right];$$

$$(1.7) \quad \rho c_p^{RT} \frac{dT}{dt} = N_0 x_{\text{CO}_2} \left[AE_{010} p'_{20} (\varepsilon_2 - \varepsilon_2^0) - \Delta E \frac{p'_{3\Sigma}}{x_{\text{CO}_2}} (\beta \varepsilon_2 - \varepsilon_1) \right],$$

$$p'_{3\Sigma} = p_{3\Sigma} \left(1 + \frac{\varepsilon_2^0}{2} \right)^3, \quad p'_{20} = p_{20} \left(1 - \exp\left(-\frac{E_{010}}{kT}\right) \right),$$

$$\gamma = \frac{\sigma I}{\hbar \omega} \frac{(1 + \varepsilon_2^0)}{\left(1 + \frac{1}{2} \varepsilon_2^0\right)^4}, \quad \Delta E = E_{001} - 3AE_{010},$$

$$\delta = \frac{\varepsilon_2^0}{(2 + \varepsilon_2^0)^2}, \quad \beta = \frac{(\varepsilon_2^0)^2}{(2 + \varepsilon_2^0)^3} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right).$$

Сравнение экспериментальных данных с расчетами из исходных уравнений (1.1) — (1.4) для комнатных температур, проведенное в работе [7], показывает, что выбранная модель правильно описывает эффект кинетического охлаждения. В данной работе для длинного светового импульса ($I(t) = I_0$) в широком диапазоне температур $T_0 = 300$ — 1200 К проведено численное решение по стандартной процедуре Кутта — Мерсона исходной системы (1.1) — (1.4) и протабулировано общее решение линеаризованных уравнений (1.5) — (1.7).

При численных расчетах использовались значения времен релаксации для $T_0 = 300$ К из работы [11], а их температурные зависимости из [12]. Величины коэффициентов поглощения излучения для различных температур определялись из кривых работы [13].

2. Кинетическое охлаждение при комнатных температурах. При невысоких температурах $T_0 \leq 350$ К выполняется дополнительное условие $\varepsilon_2^0 \ll 1$. При этом справедливы соотношения

$$(2.1) \quad p'_{3\Sigma} \simeq p_{3\Sigma}, \quad p'_{20} \simeq p_{20}, \quad \delta \simeq \frac{\varepsilon_2^0}{4}, \quad \beta \simeq \frac{(\varepsilon_2^0)^2}{8} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right),$$

$$A \simeq 1, \quad \gamma \simeq \frac{\sigma I}{\hbar \omega},$$

которые упрощают линеаризованную систему уравнений (1.5) — (1.7). Далее для некоторых предельных (по T_0 , I , x_{CO_2}) случаев можно ввести малый параметр $\mu \ll 1$, описывающий соотношение вероятностей колебательной релаксации ($p_{3\Sigma}$, p_{20}) и оптического возбуждения (γ). Тогда разложение общего решения по параметру μ и сохранение членов первого приближения в каждом из слагаемых в выражении для $\Delta T(t) = T(t) - T_0$ приводят к простым формулам для параметров кинетического охлаждения. Так, в режиме насыщения, который реализуется при $\gamma \gg p_{3\Sigma}/x_{\text{CO}_2}$, p_{20}/ε_2^0 , для временной зависимости глубины охлаждения $\Delta T(t)$ можно получить

$$(2.2) \quad \Delta T(t) = \frac{N_0 E_{010} \varepsilon_2^0}{2\rho c_p R T} \left[- \left(1 + \frac{p_{3\Sigma}}{2p_{20}}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{p_{20} t}{1 + \frac{\varepsilon_2^0}{2x_{\text{CO}_2}}}\right)\right) + \right.$$

$$\left. + \left(1 + \frac{\varepsilon_2^0}{2x_{\text{CO}_2}}\right)^{-2} \left(1 - \frac{\Delta E}{E_{010}} \frac{p_{3\Sigma}}{2p_{20}}\right) \frac{p_{20}}{\gamma x_{\text{CO}_2}} \left(1 - \exp\left(-\gamma x_{\text{CO}_2} \left(1 + \frac{\varepsilon_2^0}{2x_{\text{CO}_2}}\right) t\right)\right) + \right.$$

$$\left. + \left(1 + \frac{\Delta E}{E_{010}}\right) \frac{p_{3\Sigma} t}{2} \right],$$

откуда для максимальной глубины охлаждения и времени ее достижения имеем

$$(2.3) \quad \Delta T_{\max} \simeq \frac{N_0 E_{010} \varepsilon_2^{02}}{2\rho c_p^R T} \left[- \left(1 + \frac{p_{3\Sigma}}{2p_{20}} \right) + \left(1 + \frac{\Delta E}{E_{010}} \right) \left(1 + \frac{\varepsilon_2^0}{2x_{\text{CO}_2}} \right) \times \right. \\ \left. \times \frac{p_{3\Sigma}}{2p_{20}} \left(1 + \ln \frac{1 + \frac{2p_{20}}{p_{3\Sigma}}}{\left(1 + \frac{\Delta E}{E_{010}} \right) \left(1 + \frac{\varepsilon_2^0}{2x_{\text{CO}_2}} \right)} \right) \right];$$

$$(2.4) \quad t_{\max} \simeq \frac{1 + \frac{\varepsilon_2^0}{2x_{\text{CO}_2}}}{p_{20}} \ln \left[\frac{1 + \frac{2p_{20}}{p_{3\Sigma}}}{\left(1 + \frac{\Delta E}{E_{010}} \right) \left(1 + \frac{\varepsilon_2^0}{2x_{\text{CO}_2}} \right)} \right].$$

Время существования охлаждения определяется в этом случае из трансцендентного уравнения

$$(2.5) \quad 1 - \exp \left(- \frac{p_{20} t}{1 + \frac{\varepsilon_2^0}{2x_{\text{CO}_2}}} \right) \simeq \frac{1 + \frac{\Delta E}{E_{010}}}{1 + \frac{p_{3\Sigma}}{2p_{20}}} \frac{p_{3\Sigma} t}{2}.$$

В режиме слабых интенсивностей $\gamma \ll p_{3\Sigma}/x_{\text{CO}_2}$, p_{20}/ε_2^0 аналогично (2.2) имеем

$$(2.6) \quad \Delta T(t) \simeq \frac{N_0 x_{\text{CO}_2} E_{010} \varepsilon_2^{02}}{2\rho c_p^R T} \frac{\gamma}{p_{3\Sigma}} \left[- \left(\frac{3}{2 \left(1 - \frac{p_{3\Sigma}}{p_{20}} \right)} + \frac{\Delta E}{2E_{010}} \right) (1 - e^{-p_{3\Sigma} t}) + \right. \\ \left. + \frac{p_{3\Sigma}}{p_{20}} \frac{\left(1 + \frac{p_{3\Sigma}}{2p_{20}} \right)}{\left(1 - \frac{p_{3\Sigma}}{p_{20}} \right)} (1 - e^{-p_{20} t}) + \left(1 + \frac{\Delta E}{E_{010}} \right) \frac{p_{3\Sigma} t}{2} \right].$$

Наиболее простые формулы для параметров охлаждения получаются из (2.6) при $x_{\text{CO}_2} \leq 0,1$, где $p_{3\Sigma} \ll p_{20}$:

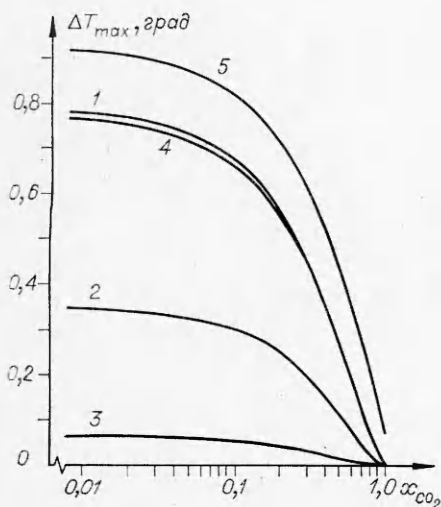
$$\Delta T_{\max} \simeq \frac{N_0 x_{\text{CO}_2} E_{010} \varepsilon_2^{02}}{4\rho c_p^R T} \frac{\gamma}{p_{3\Sigma}} \left[- \left(3 + \frac{\Delta E}{E_{010}} \right) + \left(1 + \frac{\Delta E}{E_{010}} \right) \left(1 + \ln \frac{3 + \frac{\Delta E}{E_{010}}}{1 + \frac{\Delta E}{E_{010}}} \right) \right], \\ t_{\max} \simeq \frac{1}{p_{3\Sigma}} \ln \frac{3 + \frac{\Delta E}{E_{010}}}{1 + \frac{\Delta E}{E_{010}}}.$$

Время t_c определяется из уравнения $1 - e^{-p_{3\Sigma} t} \simeq \frac{1 + \frac{\Delta E}{E_{010}}}{3 + \frac{\Delta E}{E_{010}}} p_{3\Sigma} t$.

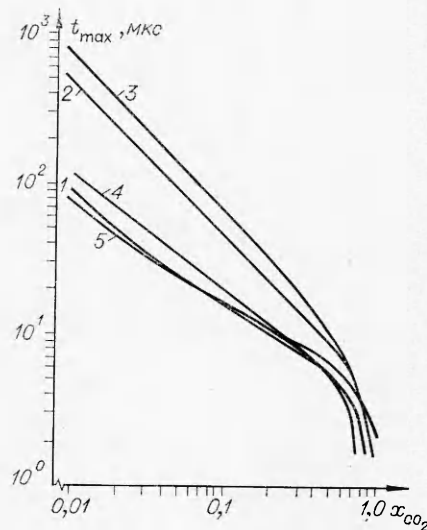
1. Зависимости глубины охлаждения ΔT_{\max} и времени t_{\max} от концентрации углекислого газа в смеси представлены на фиг. 1, 2. Здесь зависимости, полученные из решения линеаризованных уравнений (1.5) — (1.7) при насыщающей интенсивности $I = I_n$; $I = 10^{-2} I_n$ и $I = 10^{-3} I_n$ (кривые 1—3 соответственно), сравниваются с зависимостями, полученными из решений исходных уравнений (1.1) — (1.4) при $I = I_n$ (кривые 4) и из формул (2.3), (2.4) (кривые 5). При этом зависимости, полученные из линеаризованных уравнений (1.5) — (1.7), с учетом «низкотемпературного» приближения (2.1) практически совпадают (с точностью до 1—3%) с аналитическими результатами, полученными по формулам (2.3), (2.4). Таким образом, основная ошибка при переходе от нелинейных уравнений (1.1) — (1.4) к формулам (2.2), (2.3) вносится «низкотемпературным» приближением. Такая закономерность наблюдалась и для всех остальных зависимостей, представленных на фиг. 1—3.

Из фиг. 1 видно, что при уменьшении x_{CO_2} глубина охлаждения нарастает, выходя на стационарное значение, зависящее от интенсивности излучения. Это связано с тем, что молекулы азота эффективно обмениваются энергией с $\text{CO}_2(001)$, но состояние $\text{N}_2(v=1)$ не имеет быстрых каналов дезактивации. Поэтому повышение концентрации N_2 в смеси ведет к замедлению трехквантового распада ($p_{3\Sigma}$), определяющего нагрев газа. Скорость охлаждения определяется меньшей из вероятностей p_{20} и γ .

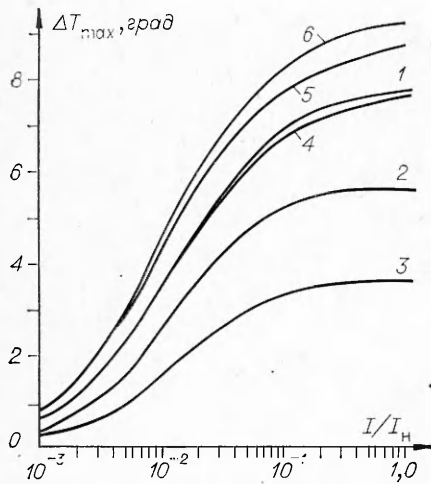
Времена существования и достижения максимального охлаждения значительно увеличиваются при уменьшении x_{CO_2} . Время t_c в основном определяется скоростью нагрева смеси ($p_{3\Sigma}$), обычно наиболее медленного из рассматриваемых релаксационных процессов. Например, при $x_{\text{CO}_2} \ll 0,1$ из уравнения (2.5) можно получить $t_c \approx 2/p_{3\Sigma}(1 + \Delta E/E_{010})^{-1}$. Время t_{\max} в режиме насыщения пропорционально времени $V-T$ -релаксации (p_{20}^{-1}), за которое восстанавливается равновесная населенность уровня $\text{CO}_2(100)$ при такой же населенности $\text{CO}_2(001)$ из-за насыщения перехода (001—100). При этом дальнейшее возбуждение молекул из основного состояния прекращается, т. е. процесс охлаждения заканчивается. При слабых интенсивностях вероятность γ определяет, с одной



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

ний (1.1) — (1.4) области очень малых интенсивностей показало, что явление кинетического охлаждения не имеет порога по I .

С ростом интенсивности возбуждающего излучения характерные времена кинетического охлаждения уменьшаются, но изменения t_c малы, так как во всех режимах $t_c \sim p_{20}^{-1}$, а уменьшение t_{\max} более заметно (см. фиг. 2) особенно при малых x_{CO_2} . Так как смеси с малым содержанием CO_2 представляют большой интерес, то было найдено аналитическое решение для $x_{\text{CO}_2} \simeq 0,01$ при произвольной величине интенсивности излучения

$$(2.7) \quad \Delta T(t) \simeq \frac{N_0 F_{010} \varepsilon_2^0}{2\rho c_p R T} \left(1 + \frac{P_{3\Sigma}}{\gamma x_{\text{CO}_2}}\right)^{-1} \left\{ - \left[\frac{3 + \frac{\Delta E}{E_{010}}}{2 \left(1 + \frac{\gamma x_{\text{CO}_2}}{P_{3\Sigma}}\right)} + \frac{1}{1 + \frac{P_{3\Sigma}}{\gamma x_{\text{CO}_2}}}\right] \times \right. \\ \times \left(1 - \exp \left(- P_{3\Sigma} t \frac{1 + \frac{\gamma x_{\text{CO}_2}}{P_{3\Sigma}}}{1 + \frac{\gamma \varepsilon_2^0}{2P_{20}}} \right) \right) + \frac{P_{3\Sigma}}{P_{20}} \frac{1 + \frac{\gamma x_{\text{CO}_2}}{P_{3\Sigma}}}{\left(1 + \frac{\gamma \varepsilon_2^0}{2P_{20}}\right)^2} \times \\ \left. \times \left(1 - \exp \left(- P_{20} t \left(1 + \frac{\gamma \varepsilon_2^0}{2P_{20}}\right) \right) \right) + \left(1 + \frac{\Delta E}{E_{010}}\right) \frac{P_{3\Sigma} t}{2} \right\}.$$

Эта формула получена путем сшивания решений для 4-х областей по интенсивности: $\gamma \ll P_{3\Sigma}/x_{\text{CO}_2} \sim P_{20}$, $\gamma \sim P_{3\Sigma}/x_{\text{CO}_2} \sim P_{20}$, $\gamma \gg \frac{P_{3\Sigma}}{x_{\text{CO}_2}} \sim P_{20}$,

$\gamma \gg \frac{P_{20}}{\varepsilon_2^0} \gg \frac{P_{3\Sigma}}{x_{\text{CO}_2}}$. На фиг. 3 приведены зависимости глубины охлаждения от интенсивности, полученные при $x_{\text{CO}_2} = 0,01$ из уравнений (1.1) — (1.4) (кривая 4) и формулы (2.7) (кривая 5), а также из решения линеаризованных уравнений при $x_{\text{CO}_2} = 0,01; 0,2; 0,4$ (кривые

стороны, скорость охлаждения, так как $\gamma \ll \frac{P_{20}}{\varepsilon_2^0}$, а с другой стороны, изменения числа молекул в антисимметричной моде CO_2 . Поскольку $\gamma \ll \frac{P_{3\Sigma}}{x_{\text{CO}_2}}$, до завершения процесса охлаждения в изменения температуры вносит существенный вклад нагрев из-за трехквантового распада, поэтому в режиме малых интенсивностей $t_{\max} \sim P_{3\Sigma}^{-1}$.

2. Зависимость глубины охлаждения от интенсивности возбуждающего излучения характеризуется линейным участком (2.6) при $\gamma \ll P_{3\Sigma}/x_{\text{CO}_2}$, P_{20}/ε_2^0 и выходом на стационарный уровень в режиме насыщения ($\gamma \gg P_{3\Sigma}/x_{\text{CO}_2}$, P_{20}/ε_2^0). Изучение на основании урав-

$I-3$ соответственно) и тех же уравнений, но с учетом приближения (2.1) (кривая б) для $x_{\text{CO}_2} = 0,01$.

Особенность смесей с малым содержанием CO_2 состоит в значительном различии величин скоростей релаксационных процессов $p_{3\Sigma} \ll p_{20}$, поэтому может иметь место режим «промежуточного» насыщения, подробно рассмотренный в работе [3] для атмосферы. В этом случае ($2p_{20}/\varepsilon_2^0 \gg \gamma \gg p_{3\Sigma}/x_{\text{CO}_2}$, что соответствует $I \simeq 2 \cdot 10^5 \text{ Вт/см}^2$) из (2.7) следует

$$(2.8) \quad \Delta T(t) \simeq \frac{N_0 E_{010} \varepsilon_2^0}{2\rho c_p R T} \left[-\left(1 - e^{-\gamma x_{\text{CO}_2} t}\right) + \frac{\gamma x_{\text{CO}_2}}{p_{20}} \times \right. \\ \left. \times \left(1 - e^{-p_{20} t}\right) + \left(1 + \frac{\Delta E}{E_{010}}\right) \frac{p_{3\Sigma} t}{2} \right], \\ \Delta T_{\text{max}} \simeq \frac{N_0 E_{010} \varepsilon_2^0}{2\rho c_p R T} \left[-1 + \frac{p_{3\Sigma}}{2\gamma x_{\text{CO}_2}} \left(1 + \frac{\Delta E}{E_{010}}\right) \left(1 + \ln \frac{2\gamma x_{\text{CO}_2}}{p_{3\Sigma} \left(1 + \frac{\Delta E}{E_{010}}\right)}\right) \right].$$

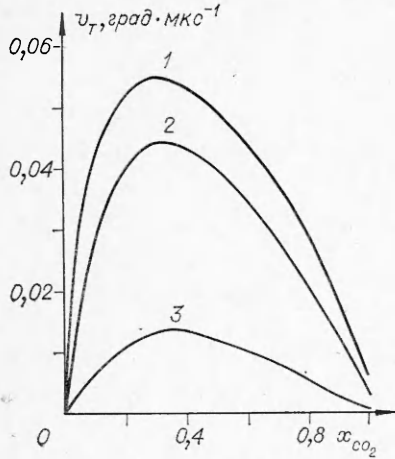
Формула (2.8) преобразуется в соответствующую формулу работы [3] при заменах $p_{3\Sigma} \rightarrow P_{30} + \delta P_{20}$, $p_{20} \rightarrow \frac{2g}{1+g} P_{10}$, $x_{\text{CO}_2} \rightarrow \delta$, $2E_{010} = E_1$, $E_{010} + \Delta E = E_2 - E_1$, где P_{10} , P_{20} , P_{30} — вероятности столкновительной дезактивации уровней $\text{CO}_2(010)$, $\text{CO}_2(001)$ и $\text{N}_2(v=1)$ соответственно; δ — отношение парциальных концентраций CO_2 и N_2 ; g — статистический вес уровня $\text{CO}_2(020)$ [3]. Таким образом, «термодинамическая» модель на границе области своей применимости дает результаты, согласующиеся с поуровневым рассмотрением эффекта кинетического охлаждения. При этом заметим, что из-за большего роста с температурой газа вероятности трехквантового распада ($p_{3\Sigma}$) по сравнению со скоростью $V-T$ -релаксации (p_{20}) условие $2p_{20}/\varepsilon_2^0 \gg \gamma \gg p_{3\Sigma}/x_{\text{CO}_2}$ нарушается и при $T_0 \gg 600 \text{ К}$ режим «промежуточного насыщения» перестает существовать.

Изучение зависимостей параметров охлаждения от x_{CO_2} и I показало, что наибольшая глубина охлаждения смеси $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ при $T_0 = 300 \text{ К}$ реализуется в режиме насыщения в смесях с малым содержанием CO_2 ($x_{\text{CO}_2} \leq 0,01$) и составляет $\Delta T_{\text{max}} \simeq 0,8 \text{ К}$, причем длительность возбуждающего светового импульса должна быть не менее чем $t_{\text{max}}(x_{\text{CO}_2} = 0,01; I = I_n) \sim 100 \text{ мкс}$.

3. Влияние длительности светового импульса на охлаждение газа.

Все приведенные выше результаты получены для $I(t) = I_0 \begin{cases} 1, & t > 0, \\ 0, & t < 0. \end{cases}$ Расчеты для светового импульса конечной длительности τ_n ($I(t) = I_0 \begin{cases} 1, & 0 < t < \tau_n, \\ 0, & t < 0 > \tau_n \end{cases}$) показали, что его часть при $\tau_n > t_{\text{max}}(x_{\text{CO}_2}, I)$ (где t_{max} — время достижения максимальной глубины в длинном импульсе) не ведет к дополнительному охлаждению, а при $\tau_n < t_{\text{max}}$ глубина охлаждения меньше, чем в длинном импульсе излучения. Поэтому, чтобы реализовать наибольшее для данной смеси охлаждение без излишних энергетических затрат, надо иметь $\tau_n \simeq t_{\text{max}}$.

На фиг. 4 приведены зависимости $v_T = \Delta T_{\text{max}}/t_{\text{max}}$ от концентрации CO_2 при различных интенсивностях возбуждающего излучения $I = I_n$; $10^{-1} I_n$ и $10^{-2} I_n$ (кривые 1—3 соответственно). Во-первых, величину v_T можно трактовать как среднюю скорость охлаждения смеси импульсом



Фиг. 4

увеличении длительности возбуждающего прямоугольного импульса ($\tau_{\text{и}} > t_{\text{max}}(x_{\text{CO}_2}^*, I_{\text{н}})$) максимум глубины охлаждения будет достигаться в смеси с меньшей x_{CO_2} , величину этой концентрации можно оценить из уравнения $\tau_{\text{и}} \simeq t_{\text{max}}(x_{\text{CO}_2})$. Во-вторых, величину v_T можно интерпретировать как коэффициент использования световой энергии прямоугольного импульса длительностью $\tau_{\text{и}} = t_{\text{max}}(x_{\text{CO}_2})$ для охлаждения смеси. Тогда из фиг. 4 следует, что энергетические затраты на получение фиксированной величины кинетического охлаждения минимальны в смеси с $x_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}_2}^*$ и малых интенсивностях излучения ($I \leq 10^4$ Вт/см²). Напомним, что наибольшая глубина охлаждения реализуется в смеси с $x_{\text{CO}_2} \leq 0,01$ в режиме насыщения, но из-за величины $I_{\text{н}} t_{\text{max}}(I_{\text{н}}, x_{\text{CO}_2} = 0,01)$ энергия светового импульса большая, а из-за малого поглощения излучения смесью с низкими концентрациями CO_2 эта энергия используется неэффективно. Компромиссный случай получения значительных глубин охлаждения, например 50% от $\Delta T_{\text{max}}(I_{\text{н}}, x_{\text{CO}_2} = 0,01) \simeq 0,8\text{K}$, при невысоких энергиях светового импульса длительностью $\tau_{\text{и}} = t_{\text{max}}(x_{\text{CO}_2})$ осуществляется при $x_{\text{CO}_2} \sim 0,1$ и $I \sim 10^5$ Вт/см².

3. Влияние начальной температуры смеси $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ на кинетическое охлаждение. Изучение эффекта при $T_0 = 300$ К показало, что глубина охлаждения пропорциональна величине $\varepsilon_2^{0,2}$, которая с точностью до постоянного коэффициента равна населенности нижнего уровня $\text{CO}_2(100)$ перехода, поглощающего излучение 10,6 мкм. Поэтому увеличение населенности этого уровня при повышении температуры смеси газов должно привести к росту глубины охлаждения под действием излучения.

На основании исходных (1.1) — (1.4) и линеаризованных (1.5) — (1.7) уравнений проведено численное изучение температурных зависимостей параметров кинетического охлаждения. А для режима насыщения ($\gamma \gg \gg p'_{3\Sigma}/x_{\text{CO}_2}, p'_{20}/\varepsilon_2^0$) получено аналитическое решение

$$(3.4) \quad \Delta T(t) = \frac{N_0 x_{\text{CO}_2} E_{010} \varepsilon_2^0}{\rho c_p R T} \left[- \frac{(1+gf)(1+n)f}{(1-f)^2 n} \left(1 - e^{-A p'_{20} \frac{1-f}{n+f} n t} \right) + \right. \\ \left. + \frac{fn(1-gn) A p'_{20}}{(f+n)^2 \gamma x_{\text{CO}_2}} \left(1 - e^{-\gamma x_{\text{CO}_2} \frac{n+f}{n} t} \right) + \frac{(1+g)f}{1-f} A p'_{20} t \right];$$

излучения длительностью $\tau_{\text{и}} < t_{\text{max}}(x_{\text{CO}_2}, I)$. Тогда из поведения кривых на фиг. 4 можно сделать вывод, что зависимость глубины охлаждения от x_{CO_2} для короткого светового импульса длительностью $\tau_{\text{и}} \leq t_{\text{max}}(x_{\text{CO}_2}^*, I_{\text{н}})$ ($x_{\text{CO}_2}^* \simeq 0,3$ соответствует абсциссе максимумов кривых $v_T(x_{\text{CO}_2})$) и произвольной временной формы будет иметь вид, аналогичный зависимости $v_T(x_{\text{CO}_2})$. Это подтверждается результатами экспериментов работы [7] и численных расчетов для $I(t) = I_0 e^{-t/\tau_{\text{и}}}$ и $I(t) = I_0 \begin{cases} 1, & 0 < t < \tau_{\text{и}}, \\ 0, & t < 0, t > \tau_{\text{и}}, \end{cases}$ где $\tau_{\text{и}}$ удовлетворяет неравенству $\tau_{\text{и}} \leq t_{\text{max}}(x_{\text{CO}_2}^*, I_{\text{н}})$. При

$$(3.2) \quad \Delta T_{\text{max}} \simeq \frac{N_0 x_{\text{CO}_2} E_{010} \varepsilon_2^0}{\rho c_p R T} \frac{(n+f)}{n(1-f)^2} \left\{ - \frac{(1+gf)(1+n)f}{n+f} + (1+g)f \left[1 + \ln \frac{(1+gf)(1+n)}{(1+g)(f+n)} \right] \right\};$$

$$(3.3) \quad t_{\text{max}} \simeq \frac{(n+f)}{n(1-f) A p'_{20}} \ln \frac{(1+gf)(1+n)}{(1+g)(f+n)},$$

где

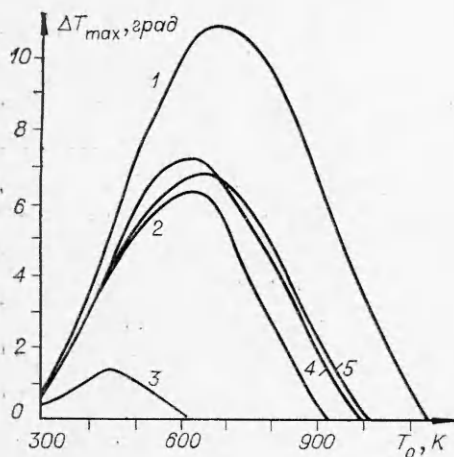
$$f = \frac{p'_{3\Sigma} \delta}{p'_{20} x_{\text{CO}_2}}; \quad n = \frac{p'_{3\Sigma}}{2 A p'_{20}}; \quad g = \frac{\Delta E}{A E_{010}}.$$

На фиг. 5, 6 приведены температурные зависимости максимальной глубины охлаждения и времени ее достижения в режиме насыщения, полученные при $x_{\text{CO}_2} = 0,1$ из исходных уравнений (1.1) — (1.4) (кривая 4) и формул (3.2), (3.3) (кривая 5), а из линеаризованных уравнений (1.5) — (1.7) при $x_{\text{CO}_2} = 0,01; 0,1$ и $0,4$ (кривые 1—3 соответственно).

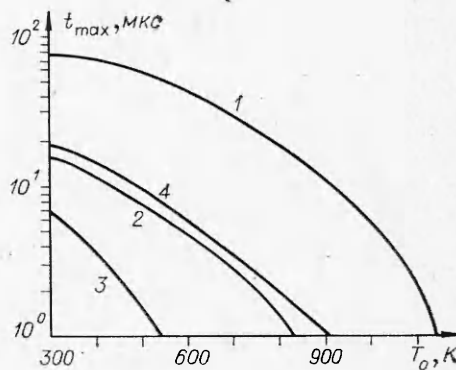
Такое поведение глубины охлаждения объясняется тем, что с ростом температуры, с одной стороны, возрастает запас колебательных квантов ε_2^0 , что ведет к увеличению охлаждения, а с другой стороны, скорость $V - T$ -релаксации растет медленнее, чем скорость трехквантового распада, обуславливающего нагрев. В результате этого кинетическое охлаждение имеет максимум в своей температурной зависимости и граничную температуру, выше которой эффект отсутствует. Необходимые условия для существования явления кинетического охлаждения можно получить из положительности выражения (3.3) для t_{max} и отрицательности показателя экспоненты первого члена (3.1). Они принимают вид

$$(3.4) \quad \left(\frac{p'_{3\Sigma}}{p'_{20}} - \frac{2 A E_{010}}{\Delta E} \right) < 0, \quad \left(\frac{p'_{3\Sigma}}{p'_{20}} - \frac{x_{\text{CO}_2}}{\delta} \right) < 0.$$

Причем для смесей с большим содержанием CO_2 при граничной сверху температуре изменяется знак первой из формул (3.4), которая характеризует соотношение потоков энергии, ведущих к нагреву и охлаждению газов. Температурная зависимость вероятностей релаксации $p_{3\Sigma}$ и p_{20}



Ф и г. 5



Ф и г. 6

показывает, что существует граница эффекта и со стороны низких температур. Времена достижения максимального охлаждения и его существования с ростом температуры монотонно убывают, как и времена колебательной релаксации p_{32}^{-1} и $p_{3\sigma}^{-1}$, что повышает эффективность использования световой энергии для кинетического охлаждения.

Следует также отметить, что при температурах $T \geq 700$ К вероятность p_{32} двухквантового распада состояния $\text{CO}_2(001)$ в чистом углекислом газе становится соизмеримой с вероятностью $p_{3\sigma}$ [14]. Однако в настоящее время, видимо, отсутствуют прямые эксперименты по отдельному измерению вероятностей p_{32} , $p_{3\sigma}$ в смесях $\text{CO}_2 - \text{N}_2$, что не позволяет строго учесть влияния двухквантового распада в рассматриваемой задаче. Поэтому, ограничиваясь ситуацией, когда $p_{3\sigma} = p_{32}$, провели расчет параметров охлаждения. При этом оказалось, что для температурных зависимостей глубины охлаждения (см. фиг. 5) величина максимумов уменьшилась не более чем на 10%. В формулах (3.1) — (3.4) в этом случае величину ΔE необходимо заменить выражением

$$\Delta E \left(1 + \frac{E_{001} - 2AE_{010}}{\Delta E} \frac{p_{32}}{p_{3\sigma}} \right).$$

В результате проведенных расчетов температурной зависимости эффекта было установлено, что принципиально наибольшая глубина охлаждения в смеси $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ при общем давлении 1 атм достигается в режиме насыщения при $x_{\text{CO}_2} \leq 0,01$ и температуре $T_0 \simeq 700$ К и составляет $\Delta T_{\text{max}} \simeq 10$ К. Кроме того, показано, что явление кинетического охлаждения может существовать только в конечном интервале температур.

Авторы выражают благодарность В. М. Гордиенко за полезные обсуждения.

Поступила 19 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Wood A. D., Camac M., Gerry E. T. Effects of 10,6 μ laser induced air chemistry on the atmospheric refractive index. — Appl. Opt., 1971, vol. 10, p. 1877.
2. Breig E. L. Limitation on the atmospheric thermal effects for high-power CO_2 laser beams. — J. Opt. Soc. Amer., 1972, vol. 62, p. 518.
3. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Хохлов Р. В. Об охлаждении газа при прохождении мощного излучения CO_2 -лазера через атмосферу. — ЖТФ, 1974, т. 44, № 5.
4. Aoki T., Katayama M. Impulsive optic-acoustic effect of CO_2 , SF_6 and NH_3 molecules. — Japan. J. Appl. Phys., 1974, vol. 10, p. 1303.
5. Gebhart F. G., Smith D. C. Kinetic cooling of a gas by absorption of CO_2 laser radiation. — Appl. Phys. Lett., 1972, vol. 20, p. 429.
6. Aung H., Nagai K., Katayama M. Cooling in CO_2 , $\text{CO}_2 - \text{N}_2$, $\text{CO}_2 - \text{He}$ gases at absorption of Q-switch laser radiation. — J. Phys. Soc. Japan, 1974, vol. 37, p. 137.
7. Гордиенко В. М., Горшков В. А., Панченко В. Я., Сухоруков А. П. Кинетическое охлаждение смеси газов $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ излучением CO_2 -лазера. — ЖЭТФ, 1977, т. 73, вып. 3 (9).
8. Ахманов С. А., Гордиенко В. М., Панченко В. Я. Термализация молекулярного газа при резонансном возбуждении лазерным излучением. — Изв. высш. учеб. заведений. Физика, 1977, № 11.
9. Бирюков А. С., Гордиец Б. Ф. Кинетические уравнения релаксации колебательной энергии в смеси многоатомных газов. Препринт ФИАН, № 32, 1972.
10. Варгин А. Н., Гогохия В. В., Конохов В. К., Луковников А. И. К модели кинетического охлаждения углекислого газа. — Квант. электроника, 1978, т. 5, № 6.
11. Moore C. V., Wood R. E., Hu B.-L., Yardley J. T. Vibrational energy transfer in CO_2 lasers. — J. Chem. Phys., 1967, vol. 46, p. 4222.
12. Бирюков А. С., Кулагин Ю. А., Шелепин Л. А. О влиянии галогеноводородов на работу газодинамического CO_2 -лазера. Препринт ФИАН, № 105, 1975.
13. Солоухин Р. И., Фомин Н. А. Резонансное 10,6 мкм поглощение CO_2 за фронтом ударной волны. — ПМТФ, 1977, № 1.
14. Лосев С. А. Газодинамические лазеры. М., Наука, 1977.