

ОБ ИНВЕРСНОЙ ЗАСЕЛЕННОСТИ
МОЛЕКУЛ CO_2 В РАСШИРЯЮЩИХСЯ ПОТОКАХ ГАЗА

Н. А. Генералов, Г. И. Козлов, И. Ю. Селезнева

(Москва)

Численно решена система уравнений гидродинамики совместно с уравнениями кинетики возбуждения колебательных степеней свободы молекул, описывающая процесс истечения из сопла смесей $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{He}$, H_2O . Получено, что при определенных условиях на выходе из сопла возникает инверсная заселенность молекул CO_2 по отношению к переходу $[00^01] - [10^00]$, величина которой зависит как от конфигурации сопла, так и от начальных значений температуры и давления газа. Показано, что для заданной конфигурации сопла существуют оптимальные величины этих параметров, при которых инверсная заселенность молекул CO_2 достигает примерно 10^{15} см^{-3} .

На возможность получения инверсной заселенности колебательных уровней в быстро расширяющихся потоках молекулярного газа, и в частности в смеси $\text{CO}_2 + \text{N}_2$, было указано в работах [1,2]. Теория газодинамических квантовых генераторов разрабатывалась в [3-6]. В этих работах молекулы газа рассматривались как гармонические осцилляторы, обмен энергией между которыми происходит при столкновениях. При расчетах использовалась модель, предложенная в [7] и основанная на предположении о локальном термодинамическом равновесии с некоторой температурой T_i по уровням, которые принадлежат определенному нормальному типу колебаний i .

В [3] изучалась колебательная релаксация системы $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ при истечении из сопла Лавала. Вероятности возбуждения колебательных уровней CO_2 при столкновениях с молекулами N_2 и CO_2 и вероятности обмена квантами между различными модами CO_2 , а также между молекулами N_2 и CO_2 определялись согласно теории Ландау — Теллера, развитой Герцфельдом с сотрудниками [8]. Следует отметить, однако, что в выражении для вероятностей перехода, данном в работе [8], должным образом не учтены ни силы притяжения между молекулами, которые существенно сказываются в области низких температур, ни фактор ориентации молекул при их столкновениях [9].

Важным вопросом в этих задачах является определение вероятности обмена энергией вблизи резонанса. Так, например, эксперимент показывает, что теория Ландау — Теллера не дает правильной температурной зависимости при обмене энергией между колебательными степенями свободы N_2 и асимметричным валентным колебанием CO_2 . В этом случае, согласно [10], вероятность обмена полностью определяется силами притяжения, а не отталкивания, как это предполагается в теории Ландау — Теллера.

В работе [4] проводился расчет колебательной релаксации смесей $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{He}$ при свободном разлете.

В [5], где представлены результаты исследования химической и колебательной релаксации в сверхзвуковых потоках двуокиси углерода, используются выражения для вероятностей, в которых силы притяжения в рамках теории Ландау — Теллера учтены в полной мере, однако величина фактора

ориентации существенно отличается от данных, полученных в [9], которые следует считать, пожалуй, наиболее достоверными.

Для процессов же обмена энергией, близких к резонансному, температурная зависимость вероятностей, представленных в [5], не соответствует экспериментальным данным.

В [6] при расчете поведения системы $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ в расширяющихся потоках использовались только экспериментальные значения вероятностей перехода между уровнями. При этом предполагалось, что обмен квантами между (10^0) и (02^0) состояниями CO_2 , а также между $\text{CO}_2(00^1)$ и N_2 происходит мгновенно.

Результаты расчета [6] не представляют собой систематического исследования колебательной релаксации при расширении газа в сопле; они относятся лишь к одному варианту, когда $T_0 = 1500^\circ \text{K}$ и $p_0 = 10 \text{ атм.}$ Случай $T_0 = 5100^\circ \text{K}$ без учета диссоциации практического значения не имеет.

В данной работе проведено систематическое изучение влияния азота, гелия и паров воды на степень инверсной заселенности (00^1) уровня молекулы углекислого газа, а также ее зависимость от температуры, давления газа и конфигурации сопла. Вероятности процессов возбуждения и дезактивации колебательных уровней молекул CO_2 , N_2 , H_2O в основном взяты из экспериментальных работ.

Рассматривается адиабатическое одномерное течение многокомпонентной смеси релаксирующих газов в сопле специальной конфигурации. Уравнения сохранения массы, количества движения, энергии и уравнение состояния для этого течения имеют вид

$$A(x)\rho u = A_*\rho_* u_* \quad (1)$$

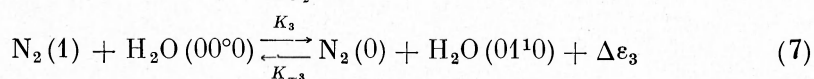
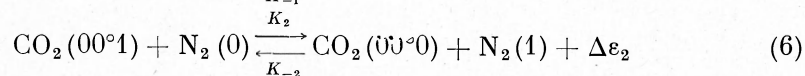
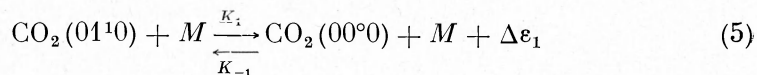
$$\rho u \frac{du}{dx} = - \frac{dp}{dx} \quad (2)$$

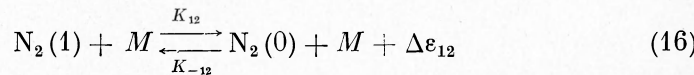
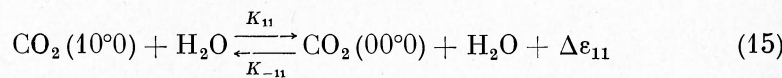
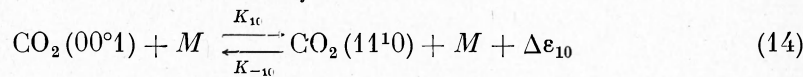
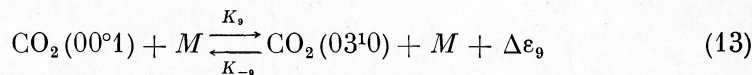
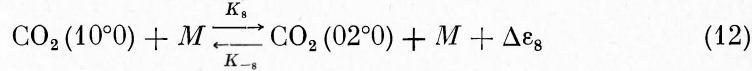
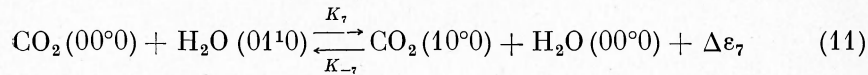
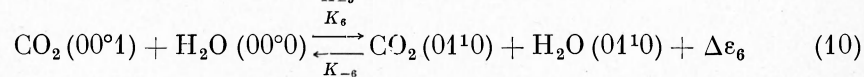
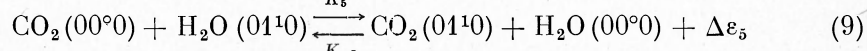
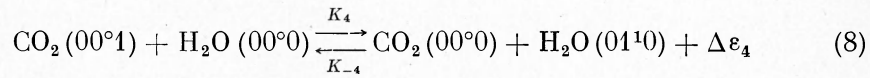
$$\frac{7}{2}kT + \alpha^{(1)} \sum_{i=1}^3 E_i + \alpha_4^{(2)} E_4 + \frac{1}{2}mu^2 = mH_0 \quad (3)$$

$$p = \rho \frac{k}{m} T \quad (4)$$

Здесь ρ , u , T , p — соответственно плотность, скорость, температура и давление; $\alpha^{(s)}$ — молярные доли компонент смеси; $m = \sum_s \alpha^{(s)} m^{(s)}$; $m^{(s)}$ — масса молекулы s -й компоненты; H_0 — удельная энтальпия торможения; E_i — колебательная энергия одной частицы газа. Индексы $s = 1, 2, 3, 4$ относятся к CO_2 , N_2 , He , H_2O соответственно, а индексы $i = 1, 2, 3$ — к симметричному валентному, деформационному и асимметричному валентному типам колебаний молекулы CO_2 ; $i = 4$ обозначает колебательное движение молекулы N_2 . Значения величин в критическом сечении сопла помечены звездочкой.

В данной работе исследуется колебательная релаксация двух смесей $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{He}$, H_2O , для которых предполагается следующая схема реакций:





Здесь M — любая из частиц CO_2 , N_2 , He , H_2O ; $\Delta\varepsilon_j$ — теплота j -й реакции; K_j , K_{-j} — константы скоростей прямой и обратной реакций соответственно ($j = 1, \dots, 12$).

Предполагается, что в ходе развития реакций (5)–(16) существует локальное термодинамическое равновесие внутри колебательных степеней свободы молекул CO_2 , N_2 и H_2O . Это справедливо, поскольку рассматриваются достаточно низкие температуры и нижние колебательные уровни. В этих условиях обмен колебательными квантами внутри каждой моды, протекающий с вероятностями, близкими к единице, обеспечивает существование больцмановского распределения по уровням [11] и, следовательно, наличие колебательной температуры. Колебательные температуры различных мод T_i , вообще говоря, не равны между собой и поступательной температуре T .

Энергия E_i , запасенная в каждом собственном типе колебаний, выражается

$$E_i = \frac{h\nu_i y_i}{1 - y_i}, \quad E_2 = \frac{2h\nu_2 y_2}{1 - y_2^2}, \quad y_i = \exp(-h\nu_i / kT_i)$$

В переменных y_i система релаксационных уравнений принимает вид

$$\frac{dy_1}{dx} = \frac{\rho}{mu} (1 - y_1)^3 (1 - y_2)^2 (1 - y_3) \{ K_7 \alpha^{(4)} [y_5 - y_1 \exp(-\Delta\varepsilon_7 / kT)] - \quad (17)$$

$$- \sum_{s=1}^4 K_8^{(s)} \alpha^{(s)} [y_1 - y_2^2 \exp(-\Delta\varepsilon_8 / kT)] + \sum_{s=1}^4 K_{10}^{(s)} \alpha^{(s)} [y_3 - y_1 y_2 \exp(-\Delta\varepsilon_{10} / kT)] - K_{11} \alpha^{(4)} [y_1 - \exp(-\Delta\varepsilon_{11} / kT)] \}$$

$$\frac{dy_2}{dx} = \frac{\rho}{2mu} (1 - y_1) (1 - y_2)^4 (1 - y_3) \left\{ - \sum_{s=1}^4 K_1^{(s)} \alpha^{(s)} [y_2 - \exp(-\Delta\varepsilon_1 / kT)] + \quad (18)$$

$$\begin{aligned}
& + 2K_5\alpha^{(4)} [y_5 - y_2 \exp(-\Delta\varepsilon_5/kT)] + K_6\alpha^{(4)} [y_3 - y_2 y_5 \exp(-\Delta\varepsilon_6/kT)] + \\
& + 2 \sum_{s=1}^4 K_8^{(s)}\alpha^{(s)} [y_1 - y_2^2 \exp(-\Delta\varepsilon_8/kT)] + 3 \sum_{s=1}^4 K_9^{(s)}\alpha^{(s)} [y_3 - y_2^3 \times \\
& \quad \times \exp(-\Delta\varepsilon_9/kT)] + \sum_{s=1}^4 K_{10}^{(s)}\alpha^{(s)} [y_3 - y_1 y_2 \exp(-\Delta\varepsilon_{10}/kT)] \} \\
\frac{dy_3}{dx} = & \frac{\rho}{mu} (1 - y_1)(1 - y_2)^2 (1 - y_3)^3 \left\{ -K_2\alpha^{(2)} (1 - y_4) [y_3 - y_4 \times \right. \quad (19) \\
& \times \exp(-\Delta\varepsilon_2/kT)] - K_4\alpha^{(4)} [y_3 - y_5 \exp(-\Delta\varepsilon_4/kT)] - K_6\alpha^{(4)} [y_3 - \\
& - y_2 y_5 \exp(-\Delta\varepsilon_6/kT)] - \sum_{s=1}^4 K_9^{(s)}\alpha^{(s)} [y_3 - y_2^3 \exp(-\Delta\varepsilon_9/kT)] - \\
& \left. - \sum_{s=1}^4 K_{10}^{(s)}\alpha^{(s)} [y_3 - y_1 y_2 \exp(-\Delta\varepsilon_{10}/kT)] \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dy_4}{dx} = & \frac{\rho}{mu} (1 - y_4)^3 \left\{ K_2\alpha^{(1)} (1 - y_1)(1 - y_2)^2 (1 - y_3) [y_3 - y_4 \times \right. \quad (20) \\
& \times \exp(-\Delta\varepsilon_2/kT)] - K_3\alpha^{(4)} [y_4 - y_5 \exp(-\Delta\varepsilon_3/kT)] - \\
& \left. - [y_4 - \exp(-\Delta\varepsilon_{12}/kT)] (K_{12}^{(3)}\alpha^{(3)} + K_{12}^{(4)}\alpha^{(4)}) \right\}
\end{aligned}$$

При написании системы уравнений (17) — (20) предполагалось, что плотность молекул, находящихся в колебательном состоянии (m, n, p), описывается соотношением

$$N(m, n, p) = N_{\text{CO}_2} [y_1^m (1 - y_1)] [(n + 1) y_2^n (1 - y_2)^2] [y_3^p (1 - y_3)] \quad (21)$$

а колебательная температура T_5 , соответствующая деформационной моде молекулы H_2O , равна поступательной температуре смеси, так как известно, что вероятность возбуждения колебаний молекулы воды чрезвычайно велика $P_{10} = 126 T^{-3/2}$.

Проведем анализ каждой из 12 реакций (5) — (16), имеющих место в релаксирующих системах $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{He}, \text{H}_2\text{O}$.

1. К числу важнейших реакций относятся процессы релаксации деформационного типа колебаний (5) в столкновениях с $M = \text{CO}_2, \text{He}, \text{N}_2, \text{H}_2\text{O}$. Кинетика возбуждения ν_2 — колебаний молекулы CO_2 в среде двуокиси углерода и гелия достаточно полно исследована в широком интервале температур и с использованием разнообразной методики [12]. Результаты этих исследований для вероятности дезактивации первого колебательного уровня можно аппроксимировать следующими выражениями:

$$P_{10} = 450 T^{-1/2} \exp(-110 T^{-1/3} + 100 T^{-2/3}) \quad (\text{CO}_2 - \text{CO}_2)$$

$$P_{10} = 10 T^{-1/2} \exp(-50 T^{-1/3}) \quad (\text{CO}_2 - \text{He})$$

где P_{10} — вероятность дезактивации первого колебательного уровня одной из трех мод. Процессы возбуждения и дезактивации колебаний CO_2 при столкновениях с N_2 изучены недостаточно полно, результаты разных авторов различны. В данной работе в соответствии с результатами [13] считается, что молекула азота в 3 раза эффективнее молекулы CO_2

$$P_{10} = 1.3 \cdot 10^2 T^{-1/2} \exp(-110 T^{-1/3} + 100 T^{-2/3})$$

Пары воды чрезвычайно эффективны в возбуждении колебаний всех газов, в том числе и двуокиси углерода. Реакция (5) в случае $M = \text{H}_2\text{O}$ исследована достаточно хорошо [12]. Результаты экспериментов показывают, что вероятность P_{10} в случае $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ обладает отрицательной температурной зависимостью

$$P_{10} = 300 T^{3/2}$$

Это выражение для P_{10} по форме очень напоминает P_{10} для системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$.

2. Как уже ранее отмечалось, обмен колебательными квантами между асимметричной валентной модой молекулы CO_2 и молекулой N_2 протекает с вероятностью, температурная зависимость которой не описывается формулой Ландау — Теллера. Шарма и Брау [10] показали, что такое поведение связано с особой ролью притяжения в процессах с малым дефектом энергии. В этих условиях силы притяжения могут в определяющей степени повлиять на величину вероятности процесса. С ростом температуры роль сил притяжения падает, а вклад сил отталкивания еще не достигает заметного влияния, так что при этом суммарная величина вероятности падает. Наконец, в некоторой области температур определяющими становятся силы отталкивания, и вероятность обмена энергией согласно теории Ландау — Теллера возрастает. Отсюда и появляется параболическая зависимость от температуры для вероятности обмена квантами между асимметричным валентным колебанием молекулы CO_2 и молекулой азота. Экспериментальные значения этой вероятности могут быть аппроксимированы параболой типа

$$Q = 4 \cdot 10^{-9} (1100 - T)^2 + 6 \cdot 10^{-4}$$

где Q — вероятность обмена энергией.

3. Деактивация возбужденного азота при соударениях с молекулами воды может происходить как за счет обмена квантами (7), так и путем перехода колебательной энергии N_2 в энергию поступательного движения молекул H_2O (16). Эксперимент [12] показывает, что обмен колебательными квантами между азотом и парами воды происходит с вероятностью, равной

$$Q = 10 \exp(-100T^{-1/3})$$

Скорость этой реакции значительно выше скорости реакции (16), где

$$P_{10} = 5.5 \cdot 10^{-4} \exp(-57T^{-1/3})$$

При малых концентрациях паров воды роль реакции (16) пренебрежимо мала. В системах $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$, которые используются для получения инверсной заселенности при истечении из сопла, концентрация молекул H_2O обычно не превышает 2%.

4. Реакции (8) — (11) экспериментально не изучены. Тем не менее на основании исследований, проведенных в [10] и [14], можно предположить, что первый процесс протекает с вероятностью $Q = 5 \cdot 10^{-2} T^{-1}$, второй и третий — с $Q = 0.2 / T$, а реакция (11) идет с весьма большой вероятностью (кванты симметричного валентного колебания CO_2 и деформационного колебания H_2O близки по величине) $Q = 1 / T$.

5. Вследствие сильного взаимодействия между ν_1 - и ν_2 -колебаниями процесс (12) протекает чрезвычайно быстро. Об этом свидетельствуют эксперименты Родиса с сотрудниками [15]. На основании результатов работ [7, 12, 13] можно считать, что вероятность резонансного обмена (один квант $h\nu_1$ переходит в $2h\nu_2$) описывается зависимостью $Q = 30 / T$.

6. Деактивация асимметричных валентных колебаний молекулы CO_2 может идти по нескольким каналам одновременно. Одним из таких каналов деактивации первого колебательного уровня асимметричного валентного колебания является реакция (13). Экспериментальные результаты по этому процессу в полном объеме собраны в обзоре Тейлора и Биттермана [12]. Из анализа этих результатов следует, что в случае $M = \text{N}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ реакция (13) экспериментально изучена в достаточно широком интервале температур, тогда как в среде гелия она исследовалась только лишь при комнатной температуре. Для $M = \text{He}$ в области температур $T > 300^\circ\text{K}$ вероятность деактивации первого колебательного уровня ν_3 -моды можно экстраполировать по формуле Ландау — Теллера, т. е. представить в виде

$$Q = 10^{-2} \exp(-52 / T^{1/3})$$

В случае $M = \text{N}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ реакция (13) протекает соответственно с вероятностями

$$Q = \frac{8}{T^{1/2}} \exp(-78.5/T^{1/3}), \quad Q = \frac{1}{T^{1/2}} \exp(-57/T^{1/3}), \quad Q = 0.5/T$$

Так же как и для деформационного колебания, деактивация асимметричной валентной моды CO_2 при столкновениях с молекулами происходит с вероятностью, которая обратно пропорциональна температуре. Разница заключается лишь в показателе температуры и абсолютной величине вероятности.

7. Другим каналом деактивации асимметричного валентного колебания молекулы CO_2 является процесс (14), когда один квант ν_3 -моды переходит в два кванта с

частотами ν_1 и ν_2 , а остаток энергии превращается в кинетическую энергию налетающей частицы. Эти процессы экспериментально исследованы в работе Россера и Герри [16] для $M = \text{He}, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ в интервале температур $T = 400 \div 1000^\circ\text{K}$. В среде гелия реакция (14) протекает с вероятностью

$$Q = 0.4 \exp(-80 / T^{1/3} + 60 / T^{2/3})$$

температурная зависимость которой находится в полном соответствии с теорией Ландау — Теллера. Однако система $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, как и прежде, не описывается этой теорией; вероятность процесса во всем температурном интервале остается постоянной $Q = 4 \cdot 10^{-3}$.

Для аналогичных реакций, протекающих в среде азота и двуокиси углерода, экспериментальных данных нет. Однако, вероятно, будет допущена незначительная ошибка, если предположить, что в этих процессах эффективность азота близка к эффективности кислорода, т. е. если допустить $Q = \exp(-80 / T^{1/3} + 60 / T^{2/3})$. Относительно роли CO_2 можно сказать следующее. Во-первых, эффективность молекулы CO_2 не выше эффективности молекулы H_2O , которая в данном случае, как и во всех других реакциях, чрезвычайно велика и, по-видимому, не ниже эффективности молекулы O_2 , поскольку из эксперимента известно, что в среде собственного газа колебательная релаксация протекает быстрее, чем в среде разбавителя той же массы (здесь, конечно, не учитываются радикалы или молекулы, обладающие дипольным моментом). На основании сказанного выше можно предположить, что в системе $\text{CO}_2 - \text{CO}_2$ вероятность процесса (14) будет описываться выражением

$$Q = 2.5 \exp(-80 / T^{1/3} + 60 / T^{2/3})$$

Величина вероятности, видимо, завышена, что приведет к уменьшению инверсии на верхнем лазерном уровне. Однако в системах, которые будут в дальнейшем исследованы, концентрация двуокиси углерода невелика, и поэтому роль этой реакции не будет определяющей.

8. Изучение колебательной релаксации молекул CO_2 в ударных волнах [17] показало, что скорости дезактивации состояний (10^0) и (02^0) близки по величине. Эти исследования проведены в среде собственного газа. По-видимому, можно предположить, что вероятность процессов (15) описывается соотношением типа $P_{10} = 300 / T^{3/2}$.

Реакциями типа $\text{N}_2(1) + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2$ и $\text{CO}_2(00^1) + M \rightarrow \text{CO}_2(00^0) + M$ в этой задаче пренебрегаем, так как дезактивация азота и асимметричного валентного колебания двуокиси углерода с большей вероятностью проходит другими путями, которые учтены в системе (5) — (16).

Численное решение системы уравнений (1) — (4), (17) — (20) проводилось для двух типов смесей $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{He}$ и $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ при разных начальных температурах и давлениях. При этом варьировался также состав газа.

Расчеты проводились для сопла, конфузорная часть которого округлена по радиусу, равному диаметру критического сечения, а изменение площади в диффузорной части сопла описывается функцией

$$A = A_* + \pi (x - x_*)^2 \text{tg}^2 \theta$$

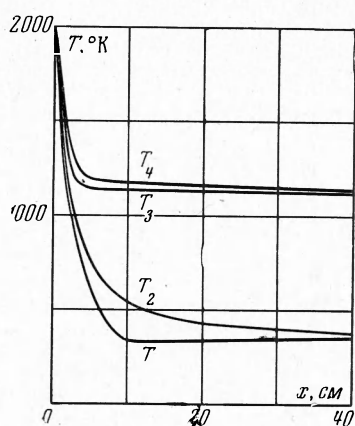
где x_* — расстояние от входа сопла до критического сечения, а θ — пологий угол при вершине конуса, являющегося асимптотой диффузорной части сопла. Расчеты были выполнены для сопла с диаметром критического сечения 8 мм и $\theta = 15^\circ$.

Из расчетов следует, что колебательные температуры симметричной валентной и деформационной мод CO_2 независимо от условий задачи остаются практически одинаковыми по всей длине сопла. Этот результат вполне понятен, так как ν_1 - и ν_2 -моды весьма сильно взаимосвязаны.

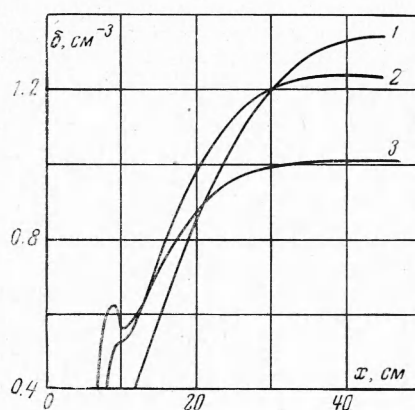
Температуры T_1 и T_2 в ходе расширения газа существенно понижаются, приближаясь к поступательной T , при этом разница между ними в сильной степени зависит от формы сопла. В принципе можно выбрать такое сопло, чтобы в заданном его участке соблюдалось приблизительное равенство $T_1 \approx T_2 \approx T$.

Как показывает расчет, колебательная температура асимметричной валентной моды T_3 мало меняется в процессе расширения газа; существенное изменение имеет место лишь в начальный период расширения. Это можно объяснить, во-первых, недостаточно сильной связью ν_3 -моды с остальными типами колебаний молекулы CO_2 и поступательным движением частиц и, во-вторых, довольно интенсивным обменом квантами с азотом.

Почти резонансный обмен энергией между молекулами CO_2 и N_2 приводит к тому, что температуры T_3 и T_4 по длине сопла остаются близкими по величине. Поскольку вероятность обмена энергией между ν_3 -модой CO_2 и молекулой азота обратно пропорциональна температуре, то с понижением поступательной температуры, т. е. с увеличением степени расширения газа, разность между T_4 и T_3 уменьшается, достигая $20 \div 30^\circ \text{K}$. При этом T_3



Фиг. 1



Фиг. 2

и $T_2 = T_1$ могут отличаться на $600 \div 700^\circ \text{K}$, что приводит к инверсии в заселенности ν_3 -моды относительно заселенности колебательных уровней деформационной моды.

Инверсия в сильной степени зависит от конфигурации сопла. Сопло должно быть таким, чтобы в результате быстрого расширения газа заморозилось асимметричное валентное колебание CO_2 , а симметричный и деформационный типы колебаний могли бы продолжать дезактивироваться еще в течение некоторого времени, соответствующего времени колебательной релаксации в этих условиях. Поэтому оптимальное для получения инверсной заселенности сопло должно состоять из диффузорной части, которая на некотором расстоянии от горла должна переходить в цилиндрический канал. Положение места стыка этих частей зависит от многих условий, но в этом месте сопла температура T и плотность частиц должны быть такими, чтобы асимметричное валентное колебание было замороженным, а дезактивация ν_2 -моды шла еще достаточно интенсивно. Длина цилиндрической части сопла зависит от продолжительности дезактивации нижнего лазерного уровня.

Расчеты проводились для сопла с длиной диффузорной части 10 см, за которой начинался цилиндрический канал. Первая серия расчетов была выполнена для трех значений начальной температуры $T_0 = 1750, 2000, 2250^\circ \text{K}$ и трех значений начального давления $p_0 = 10, 15, 20 \text{ атм}$ смеси 10% CO_2 — 40% N_2 — 50% He . На фиг. 1 приведены графики распределения температуры $T_{1,2,3}$ различных степеней свободы молекул CO_2 , колебательной температуры азота T_4 и поступательной температуры T по

длине сопла, когда $T_0 = 2000^\circ \text{K}$, а $p_0 = 15 \text{ атм}$. Для других значений T_0 графики аналогичны фиг. 1. Из рассмотрения этих графиков следует, что при указанной выше конфигурации сопла на длине порядка 40 см прекращается изменение всех температур, причем $T_{1,2}$ успевает практически сравняться с T . С ростом T_0 разница между $T_{1,2}$ и $T_{3,4}$ увеличивается. Увеличивается также разность в заселенностях асимметричной валентной и деформационной мод $\Delta N = N(00^01) - N(10^0)$ (фиг. 2). Кривые 1, 2, 3 на фиг. 2 относятся к значениям $T_0 = 2250, 2000, 1750^\circ \text{K}$ соответственно. По оси ординат отложена величина $\delta = \Delta N \cdot 10^{-15} \text{ см}^{-3}$. Инверсная заселенность возникает на расстоянии $\sim 8 \text{ см}$ от горла сопла. При $T_0 = 1750^\circ \text{K}$ она появляется раньше, чем при $T_0 = 2000, 2250^\circ \text{K}$. Следует отметить, что для заданной конфигурации сопла существует оптимальная температура, при которой величина ΔN оказывается наибольшей.

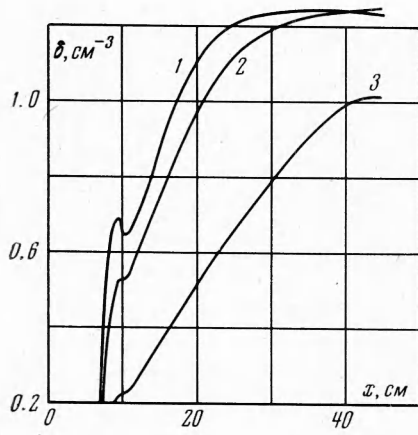
В области $x = 10 \text{ см}$ наблюдается немонотонный ход кривой δ , связанный с переходом гиперболического сопла на цилиндрическую трубу. Действительно, расчет параметров газа в гиперболическом сопле без цилиндрической трубы показывает, что величина ΔN вблизи $x = 10 \text{ см}$ достигает максимума; при дальнейшем расширении газа она начинает падать. Таким образом, вид кривой $\delta(x)$ будет зависеть от места присоединения цилиндра — до максимума или после него. В рассматриваемом случае цилиндр присоединен уже после максимума. Разность в заселенностях v_3 - и v_2 - мод, выраженная в относительных единицах $\Delta N / N_{\text{CO}_2}$, с ростом начальной температуры существенно возрастает, хотя абсолютное значение инверсной заселенности стремится к оптимуму. Это связано с тем, что рост T_0 для заданной конфигурации сопла и постоянного давления сопровождается ростом конечной поступательной температуры газа T и падением его плотности.

На фиг. 3 представлены значения $\delta(x) = \Delta N \cdot 10^{-15} \text{ см}^{-3}$ по длине сопла для $T_0 = 2000^\circ \text{K}$. Кривые 1, 2, 3 относятся соответственно к значениям $p_0 = 20, 15, 10 \text{ атм}$. При $p_0 = 15 \text{ атм}$ величина $\delta(x)$ достигает максимального значения, из чего ясно, что дальнейшее повышение давления не имеет смысла. Действительно, повышение p_0 (при постоянной температуре T_0), с одной стороны, приводит к увеличению числа активных частиц, а с другой — к увеличению скорости дезактивации колебательных уровней молекулы CO_2 . В результате температура $T_{1,2}$ в ходе расширения газа приближается к поступательной, а T_1 и T_3 существенно снижаются по сравнению со случаем $p_0 = 15 \text{ атм}$. Суммарный эффект сводится к уменьшению разницы между $T_{1,2}$ и $T_{3,4}$ при одинаковых значениях поступательной температуры T и, следовательно, к уменьшению величины ΔN .

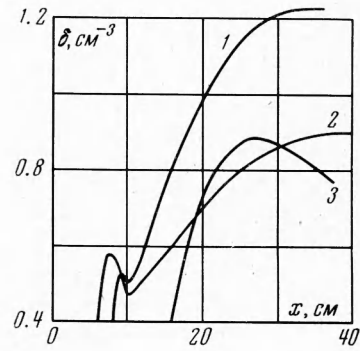
Отношение $\Delta N / N_{\text{CO}_2}$ ведет себя иначе, чем ΔN . При наименьшем давлении достигается наибольшая величина $\Delta N / N_{\text{CO}_2}$. Причина такого поведения $\Delta N / N_{\text{CO}_2}$ заключается в том, что с ростом давления (при $T_0 = \text{const}$) плотность частиц N_{CO_2} увеличивается.

Чтобы выяснить зависимость величины инверсной заселенности ΔN асимметричной моды молекулы CO_2 от соотношения между концентрациями азота и двуокиси углерода, рассматривалась колебательная релаксация смесей 10% CO_2 — 40% N_2 — 50% He , 5% CO_2 — 45% N_2 — 50% He и 20% CO_2 — 30% N_2 — 50% He при одинаковых температуре ($T_0 = 2000^\circ \text{K}$) и давлении ($p_0 = 15 \text{ атм}$). Оказалось, что величина ΔN проходит через оптимум для смесей, близких по составу к 10% CO_2 — 40% N_2 — 50% He (кривая 1 на фиг. 4). Для остальных двух смесей возникает примерно одинаковая инверсность с той лишь разницей, что в смеси с большим содержанием CO_2 (кривая 3) максимальное значение ΔN достигается ближе к горлу сопла, причем $\max \Delta N$ в этом случае носит ярко выраженный характер.

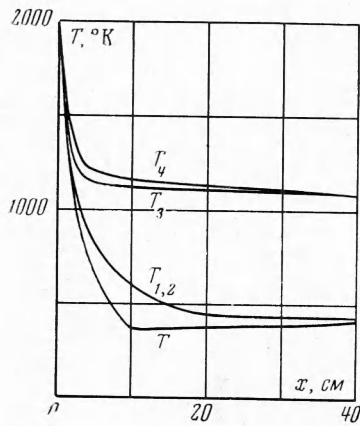
Для смеси 10% CO_2 — 89% N_2 — 1% H_2O расчеты проводились при од-



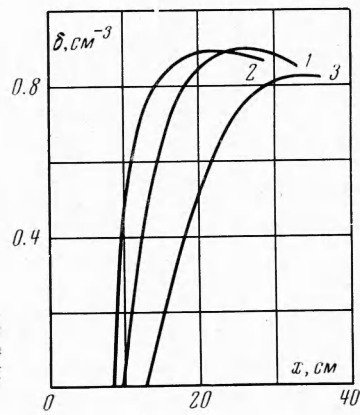
Фиг. 3



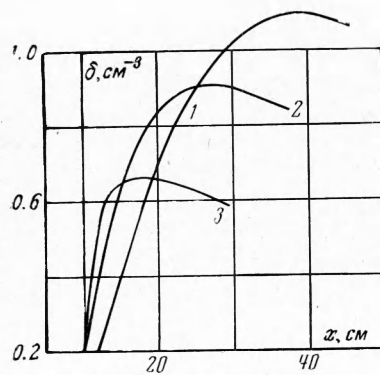
Фиг. 4



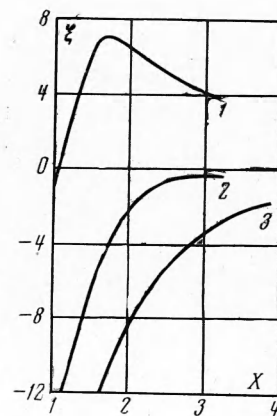
Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8

ном и том же начальном давлении, но при различных температурах $T_0 = 1750, 2000, 2250^\circ \text{К}$. На фиг. 5 представлены профили всех температур для этой смеси по длине сопла при $T_0 = 2000^\circ \text{К}$ и $p_0 = 15 \text{ атм}$. Они мало чем отличаются от соответствующих значений параметров, полученных для смеси $10\% \text{CO}_2 - 40\% \text{N}_2 - 50\% \text{He}$. Подобным образом ведет себя и $\delta = \Delta N \cdot 10^{-15} \text{ см}^{-3}$ в зависимости от x с той лишь разницей, что $\max \delta(x)$ по величине несколько меньше, а инверсная заселенность начинается несколько позже (фиг. 6). Кривые 1, 2, 3 на фиг. 6 относятся соответственно к $T_0 = 2000, 1750, 2250^\circ \text{К}$. Относительная величина инверсной заселенности $\Delta N / N_{\text{CO}_2}$ вдоль сопла качественно имеет много общего с $\Delta N / N_{\text{CO}}$ для смеси $10\% \text{CO}_2 - 40\% \text{N}_2 - 50\% \text{He}$.

Из анализа приведенных выше результатов следует, что воздействие небольших добавок паров воды ($\sim 1\%$) почти аналогично действию значительного количества гелия. Эффект влияния паров воды существенно зависит от их концентрации в смеси. На фиг. 7 представлена зависимость величины инверсной заселенности молекул CO_2 от x для трех различных смесей $10\% \text{CO}_2 - 89,5\% \text{N}_2 - 0,5\% \text{H}_2\text{O}$ (кривая 1), $10\% \text{CO}_2 - 89\% \text{N}_2 - 1\% \text{H}_2\text{O}$ и $10\% \text{CO}_2 - 88\% \text{N}_2 - 2\% \text{H}_2\text{O}$ (кривая 3) при $p_0 = 15 \text{ атм}$ и $T_0 = 2000^\circ \text{К}$. Оказалось, что наибольшая инверсная заселенность наблюдается в смеси с наименьшим содержанием паров воды. Это связано, по-видимому, с тем, что, начиная с некоторой концентрации молекул H_2O , скорость дезактивации верхнего лазерного уровня CO_2 становится заметной величиной в сравнении со скоростью дезактивации деформационного колебания.

Несомненный интерес представляет сравнение данных различных авторов между собой и с результатами настоящей работы. С этой целью был рассмотрен вариант, предложенный Н. Г. Басовым с сотрудниками [3], т. е. система $\text{CO}_2 + \text{N}_2$. Расчет проводился для условий [3] с использованием вероятностей, принятых в данной работе. Результаты расчета представлены на фиг. 8, на которой по оси ординат отложена величина $\xi = \Delta N / N_0 \cdot 10^5$. Если в работе [3] (кривая 1) наблюдалась значительная инверсная заселенность, то по данным [6] (кривая 2) она отсутствует. Настоящая работа еще в большей степени свидетельствует о том, что инверсная заселенность в условиях [3] должна отсутствовать (кривая 3). Дело в том, что в [3] принята, по-видимому, слишком большая скорость дезактивации деформационного типа колебаний молекулы CO_2 , которая не согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, в результате проведенных расчетов показано, что при расширении газовых систем $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{He}$, H_2O в сопле можно получить значительную инверсную заселенность молекул CO_2 , равную примерно 10^{15} см^{-3} , которая существенным образом зависит от конфигурации сопла и начальных параметров. При заданных конфигурации сопла и составе смесей существуют оптимальные режимы по начальной температуре и давлению.

Поступила 26 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Басов Н. Г., Ораевский А. Н. Получение отрицательных температур методом нагрева и охлаждения системы. ЖЭТФ, 1963, т. 44, вып. 5.
2. Конюхов В. К., Прохоров А. М. Инверсная заселенность при адиабатическом расширении газовой смеси. Письма в ЖЭТФ, 1966, т. 3, вып. 11.
3. Басов Н. Г., Михайлов В. Г., Ораевский А. Н., Щеглов В. А. Получение инверсной заселенности молекул в сверхзвуковом потоке бинарного газа в сопле Лавалья. Ж. техн. физ., 1968, т. 38, вып. 12.
4. Бирюков А. С., Гордиец Б. Ф., Шелепин Л. А. Колебательная релаксация и инверсная заселенность уровней CO_2 в нестационарных условиях. ЖЭТФ, 1969, т. 57, вып. 2.

5. Ю щ е н к о в а Н. И., К а л е н о в Ю. А. Химическая и колебательная релаксация в сверхзвуковых потоках двуокиси углерода. Ж. прикл. спектроскопии, 1969, т. 9, вып. 3.
6. A n d e r s o n J. O. Time-dependent analysis of population inversions in an expanding gas. Phys. Fluids, 1970, vol. 13, No. 8.
7. Г о р д и е ц Б. Ф., С о б о л е в Н. Н., Ш е л е п и н Л. А. Кинетика физических процессов в ОКГ на CO₂. ЖЭТФ, 1967, т. 53, вып. 11.
8. H e r z f e l d K. F., L i t o v i t z T. A. Absorption and dispersion of ultrasonic waves. New York — London, Acad. Press., 1959.
9. S h i n K. H. Effect of molecular orientations on vibrational — translational energy transfer. J. Chem. Phys., 1967, vol. 47, No. 9.
10. S h a r m a R. D., B r a u C. A. Energy-transfer in nearresonant molecular collisions due to long-range forces with application to transfer of vibrational energy from ν_3 mode of CO₂ to N₂. J. Chem. Phys., 1969, vol. 50, No. 2.
11. С т у п о ч е н к о Е. В., Л о с е в С. А., О с и п о в А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М., «Наука», 1965.
12. T a y l o r R. L., B i t t e r m a n S. Survey of vibrational relaxation data for processes important in the CO₂ — N₂ laser system. Rev. Mod. Phys., 1969, vol. 41, No. 1.
13. W a l l m a n M. H. Die Einstelldauer der Schwingungswärme in CO₂ in Abhängigkeit von Fremdgaszusätzen und vom Druck. Ann. Phys., 1935, Bd 21, H. 7.
14. R o a c h J. F., S m i t h W. R. Shock-tube study of vibration-vibration energy exchange in N₂ — N₂O mixtures. J. Chem. Phys., 1969, vol. 50, No. 9.
15. R h o d e s C. K., K e l l y M. J., J a v a n A. Collisional relaxation of the 10⁰ state in pure CO₂. J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, No. 12.
16. R o s s e r W. A., G e r r y E. T. De-excitation of vibrationally excited CO₂* (ν_3) by collisions with He, O₂ and H₂O. J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, No. 5.
17. E c k s t r o m D. J., B e r s h a d e r D. Vibrational relaxation studies of the 10⁰ and 02⁰ states of shock-heated CO₂. J. Chem. Phys., 1970, vol. 53, No. 7.