

**О РАЗДЕЛЕНИИ ИЗОТОПОВ
ПРИ НЕРАВНОВЕСНЫХ РЕАКЦИЯХ
ОКИСЛЕНИЯ МОЛЕКУЛ АЗОТА В СВЕРХЗВУКОВЫХ СОПЛАХ**

*В. М. Акулинцев, Н. М. Горшунов, Ю. П. Нецименко
(Москва)*

Эффект разделения изотопов в ходе химических реакций, протекающих в термодинамически неравновесных условиях, о котором впервые сообщалось в [1], в последние годы многократно исследовался в теоретических и экспериментальных работах [2—5]. В экспериментах колебательное возбуждение молекул реагента (N_2 или CO), необходимое для заселения верхних колебательных уровней молекул тяжелым изотопом и для преодоления энергетического порога реакции, создавалось в электрическом разряде. Измеренные в последних работах [2—3] коэффициенты разделения изотопов азота в продуктах реакции ($K_{NO} = 1,02—1,5$) оказались значительно меньшими, чем предсказывает теория. Указывалось, что причиной низкого разделительного эффекта могут быть неселективные каналы наработки окислов азота в разряде, связанные с ионизацией, диссоциацией и электронным возбуждением молекул электронами. Представляется возможным значительно уменьшить роль неселективных каналов наработки NO, используя для получения колебательно-возбужденного реагента равновесный нагрев азота с последующим его охлаждением в сверхзвуковом сопле.

В [4] расчетным путем показано, что реакции окисления колебательно-возбужденных молекул азота при не слишком высоких поступательных температурах начинают протекать только после установления квазистационарного распределения молекул N_2 по колебательным уровням, причем выход реакции, коэффициент разделения K_{NO} и время установления квазистационарного распределения молекул по колебательным уровням τ_v растут с понижением поступательной температуры. Следовательно, при разделении изотопов азота в ходе реакций окисления, протекающих в сверхзвуковом потоке, последний желательно расширять лишь до тех пор, пока τ_v остается меньше времени течения газа в сверхзвуковой части сопла.

Цель данной работы — исследование количественной зависимости выхода реакции окисления азота в сверхзвуковом потоке и соответствующих значений K_{NO} от параметров торможения потока и геометрии сопла.

Предполагается, что равновесно нагретый до температуры T_0 при давлении p_0 азот истекает через сверхзвуковое сопло с заданной геометрией и на расстоянии a от критического сечения к потоку подмешивается частично диссоциированный кислород. Смешение предполагалось мгновенным. Считалось, что поток кислорода много меньше потока азота, поэтому при подмешивании термодинамические и газодинамические свойства основного потока не меняются. Газ считался идеальным, поток одномерным. Эффектами вязкости и теплопроводности пренебрегали. Для определения параметров, характеризующих разделение изотопов в ходе реакций окисления колебательно-возбужденных молекул в сверхзвуковом потоке, необходимо решить систему уравнений релаксационной и химической кинетики. При составлении уравнений предполагали, что концентрации молекул NO, N_2O , NO_2 , N_2O_4 , O_3 на несколько порядков меньше концентрации молекул N_2 и O_2 , так что их влиянием на релаксационную кинетику пренебрегали. Учитывали колебательно-колебательный обмен между молекулами $N^{14}N^{14}(V)$, $N^{14}N^{15}(V)$, $O_2(V)$ и колебательно-поступательную релаксацию этих молекул самих на себе и на атомах N и O. Химические реакции между компонентами смеси, записанные в виде $K = AT^n e^{-E/RT}$ см³/(моль·с), приведены в табл. 1. Таким образом, система дифференциальных уравнений для определения заселенностей коле-

Таблица 1

№ п/п	Реакция	lg A	n	E, ккал	ΔT, К	Ссылка
1	$N + O_2 \rightarrow NO + O$	13,00	0	7,5	300—3000	[11]
2	$N + NO \rightarrow N_2 + O$	13,44	0	0,5	280—1900	[11]
3	$N + N + Ar \rightarrow N_2 + Ar$	14,70	0	-1	90—611	[12]
4	$N + O + N_2 \rightarrow NO + N_2$	16,83	-0,5	0	300	[13]
5	$N + O + O_2 \rightarrow NO + O_2$	16,29	-0,5	0	300	[13]
6	$N + O_3 \rightarrow NO + O_2$	11,53	0	0	300	[14]
7	$N + N_2O \rightarrow NO + N_2$	$\geq 13,70$	0	0	298	[11]
8	$N + NO_2 \rightarrow N_2O + O$	12,67	0	0	298	[11]
9	$N + NO_2 \rightarrow NO + NO$	12,55	0	0	298	[11]
10	$N + NO_3 \rightarrow N_2 + O_2$	$\leq 12,43$	0	0	298	[11]
11	$N + NO_3 \rightarrow N_2 + O + O$	11,83	0	0	298	[11]
12	$N + N + N_2 \rightarrow N_2 + N_2$	14,70	0	-1	90—6400	[11]
13	$N + N + N_2O \rightarrow N_2 + N_2O$	15,34	0	0	298	[11]
14	$O + O + Ar \rightarrow O_2 + Ar$	21,95	-2,9	0	196—327	[14]
15	$O + O + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$	17,41	-0,93	0	300—7500	[11]
16	$O + O + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	15,99	-0,41	0	300—6000	[11]
17	$O + NO + Ar \rightarrow NO_2 + Ar$	15,00	0	-1,5	200—500	[15]
18	$O + NO + O_2 \rightarrow NO_2 + O_2$	21,43	-2,04	0	212—2300	[11]
19	$O + NO + N_2 \rightarrow NO_2 + N_2$	15,18	0	-1,9	200—500	[15]
20	$O + NO + N_2O \rightarrow NO_2 + N_2O$	15,79	0	-1,2	298—473	[15]
21	$O + O_3 + Ar \rightarrow O_3 + Ar$	12,52	0	-2,3	180—1000	[11]
22	$O + O_3 + N_2 \rightarrow O_3 + N_2$	12,97	0	-1,7	303—863	[11]
23	$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	13,09	0	-1,09	300—1000	[11]
24	$O + O_2 + O_3 \rightarrow O_3 + O_3$	13,78	0	-0,6	343—373	[11]
25	$O + NO \rightarrow NO_2 + h\nu$	12,39	-2,01	0	212—3750	[15]
26	$O + NO_2 + N_2 \rightarrow NO_3 + N_2$	17,00	0	0	300	[11]
27	$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	12,79	0	4,31	269—409	[16]
28	$O + N_2O \rightarrow N_2 + O_2$	10,48	0	14,5	876—1031	[17]
29	$O + N_2O \rightarrow NO + NO$	11,00	0	15,5	876—1031	[11]
30	$O + N \rightarrow NO + h\nu$	7,72	-0,35	0	300—1300	[11]
31	$O_3 + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2$	12,65	0	18,8	343—373	[11]
32	$N_2 + O_2 \rightarrow NO + NO$	24,96	-2,5	128,5	1400—4300	[11]
33	$NO_2 + NO_3 \rightarrow NO + NO + O_2$	12,61	0	26,91	473—1020	[11]
34	$NO_2 + NO_3 \rightarrow NO_3 + NO$	11,89	0	23,90	473—703	[11]
35	$N + O + Ar \rightarrow NO + Ar$	15,47	0	0	300	[11]
36	$NO + O_2 + NO_3 \rightarrow NO_3 + NO_2$	7,32	0	-1,0	473—703	[11]
37	$NO + N_2O \rightarrow NO_2 + N_2$	14,30	0	50,0	1500—2200	[11]
38	$N_2O + N_2 \rightarrow N_2 + O + N_2$	13,10	0	44,0	1300—1950	[18]
39	$NO_3 + NO_3 \rightarrow NO_2 + NO_3 + O_2$	12,41	0	7,70	550—1100	[11]
40	$NO_2 + NO_3 + N_2 \rightarrow N_2O_4 + N_2$	13,23	0	1,70	250—350	[15]
41	$NO_2 + NO_2 \rightarrow N_2O_4$	11,70	0	0	298	[15]
42	$O_3 + NO_2 \rightarrow NO_3 + O_2$	10,86	0	4,90	220—340	[15]
43	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	11,83	0	2,45	198—322	[11]
44	$O + NO_3 \rightarrow NO + O_2$	13,04	0	0,60	280—550	[15]

бательных уровней молекул $N^{14}N^{14}$, $N^{14}N^{15}$, O_2 и концентраций химических реагентов имеет следующий вид:

$$(1) \quad \frac{dM(V)}{dx} = \left(\frac{dM(V)}{dx} \right)_{VV} + \left(\frac{dM(V)}{dx} \right)_{VT} + \left(\frac{dM(V)}{dx} \right)_{хим} + \\ + \frac{M(V)}{\rho} \frac{d\rho}{dx}, \frac{dR}{dx} = \left(\frac{dR}{dx} \right)_{хим} + \frac{R}{\rho} \frac{d\rho}{dx},$$

где $M = N^{14}N^{14}$, $N^{14}N^{15}$, O_2 ; $R = N^{14}O$, $N^{15}O$, $N^{14}O_2$, $N^{15}O_2$, $N^{14}N^{14}O$,

$N^{14}N^{15}O$, $N^{14}O_3$, $N^{15}O_3$,
 $N^{14}N^{14}O_4$, $N^{14}N^{15}O_4$, O_3 ,
 N^{14} , N^{15} , O , Ar ; $V=0$,
 1, ..., 18.

Выражение для члена $\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dx}$ можно получить из уравнений сохранения и уравнения состояния для идеального газа [4].

На фиг. 1 изображен геометрический профиль сопла, исследуемого при расчете параметров разделения изотопов азота. Сопло состоит из трех участков: сферического, конического и цилиндрического.

При проведении расчетов мы старались придать им практическую целенаправленность, вследствие чего вынуждены были накладывать определенные ограничения на параметры торможения и геометрию сопла. Ориентируясь на данные работы [6], мы обычно полагали $p_0 < 10^7$ Па, $T_0 < 2500$ К, $l/d^* = 1000$, $d^* = 1$ мм. Здесь l — длина сопла; d^* — диаметр критического сечения.

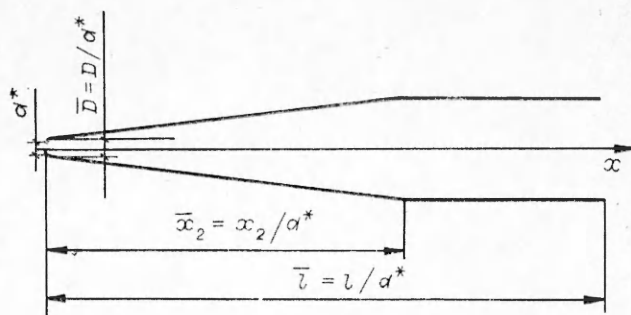
Решение системы уравнений (1) проводили численным интегрированием по методу Гира [7]. Среднее время расчета одного варианта на ЭВМ ЕС-1033 составляло около 30 мин. В результате расчета находили значения заселенностей изотопных модификаций молекул N_2 и O_2 по колебательным уровням, значения концентраций химических компонентов, а также температуры T , давления p , плотности ρ и скорости v в зависимости от координаты по оси сопла x . Параметры разделения K_{NO} и K_{NO_2} основных продуктов химических реакций NO и NO_2 определяли следующим образом:

$$K_{NO} \equiv ([N^{15}O]/[N^{14}O])/K_0, \quad K_{NO_2} \equiv ([N^{15}O_2]/[N^{14}O_2])/K_0,$$

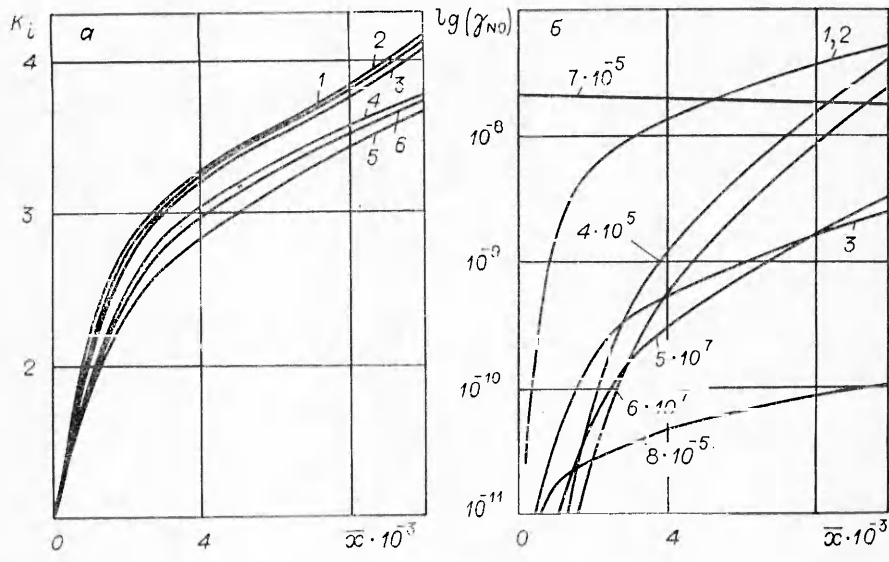
где $K_0 = 1/273$ — природное соотношение между изотопами N^{15} и N^{14} . Аналогично определяли параметры разделения K_N , K_{N_2O} , K_{NO_3} , $K_{N_2O_4}$.

На фиг. 2, а, б приведено распределение параметров разделения K_i и молярных долей химических реагентов γ_i вдоль оси сопла при $T^* = 1500$ К, $p^* = 37 \cdot 10^5$ Па, $[N_2]_0 = 99,604\%$, $[O_2]_0 = 0,198\%$, $[O]_0 = 0,198\%$, $\bar{a} = 5$, $\bar{D} = 3,8$, $\bar{x}_2 = 400$, $\alpha = 0,1^\circ$ (1 — NO; 2 — N; 3 — NO₂; 4 — N₂O; 5 — NO₃; 6 — N₂O₄; 7 — O; 8 — O₃). Индекс * относится к параметрам в критическом сечении. Как видно из фиг. 2, за время течения газа в сопле параметры разделения не достигают своих максимальных значений вследствие того, что характерное время выстраивания квазиравновесных функций распределения по колебательным уровням изотопных модификаций молекул азота превышает характерное время течения газа в сопле. Поскольку τ_V уменьшается с увеличением колебательной и поступательной температур, а коэффициент разделения при этом падает, то это может приводить к неоднозначным зависимостям параметров разделения от температуры торможения и геометрии сопла.

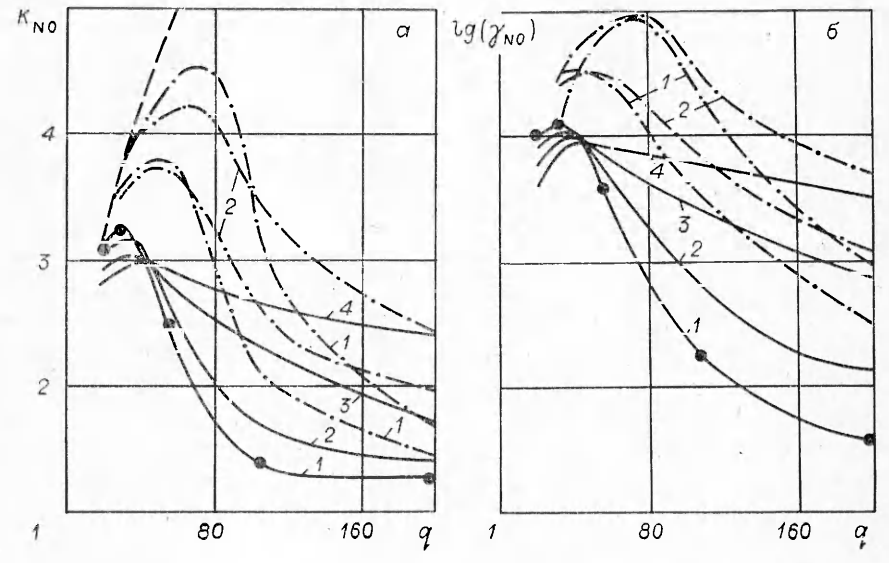
На фиг. 3, а, б приведены зависимости K_{NO} и $\lg(\gamma_{NO})$ от степени расширения сопла $q = S/S^*$ для различных значений длины конической расширяющейся части \bar{x}_2 (1 — 50; 2 — 200; 3 — 500; 4 — 1000) при $T^* = 2000$ К, $p^* = 37 \cdot 10^5$ Па, $[N_2]_0 = 97,672\%$, $[O_2]_0 = 0,194\%$, $[O]_0 = 0,194\%$, $[O_3]_0 = 1,94\%$, $\bar{a} = 5$, $\bar{D} = 3,8$. Характерно, что для фиксированных параметров торможения азота и заданной полной длины сопла имеется оптимальная степень расширения, при которой коэффициент разделения K_{NO} и выход реакции по NO γ_{NO} одновременно достигают максимальных значений. Существование максимумов объясняется тем, что, с од-



Ф и г. 1



Ф и г. 2



Ф и г. 3

ной стороны, при увеличении q уменьшается поступательная температура газа, что приводит к увеличению K_{NO} и γ_{NO} , а, с другой стороны, снижение поступательной температуры и давления обуславливает «замораживание» релаксационных и химических процессов. Таким образом, повышение степени расширения сопла сверх оптимальной эквивалентно уменьшению эффективной длины сопла.

При малых степенях расширения ($q \leq 50$) величины K_{NO} и γ_{NO} слабо зависят от длины расширяющего участка и лишь незначительно увеличиваются с уменьшением \bar{x}_2 . При $q > 50$ уменьшение \bar{x}_2 ведет к существенному уменьшению K_{NO} и γ_{NO} . Отметим, что для сопла длиной $l = 1$ м максимальные значения $K_{NO} \approx 3,2$ и $\gamma_{NO} \approx 1,3 \cdot 10^{-5}$ достигаются при $q \approx 30$, что соответствует поступательной температуре газа в сопле $T = 370$ К. Для сравнения со стационарным случаем на фиг. 3 штриховой линией нанесена зависимость K_{NO} от начальной поступательной температуры, соответствующей поступательной температуре газа в цилиндрической части сопла. Начальная колебательная температура при-

нималась равной 2000 К. Видно, насколько параметры разделения не успевают «дорасти» до своих максимальных значений. С увеличением давления торможения (штрихпунктирные линии; $p_0 = 17,5 \cdot 10^6$; $35 \cdot 10^6$ Па) параметры разделения приближаются к своим максимально возможным значениям и оптимальные значения q смещаются в область больших значений.

Результаты, приведенные выше, получены при фиксированном начальном составе газа. Чтобы выяснить, насколько сильно начальный состав газа влияет на параметры разделения, была проведена серия расчетов с изменением состава газа для следующей геометрии сопла: $\bar{D} = 3,8$, $\bar{x}_2 = 400$, $\alpha = 0,1^\circ$, $\bar{a} = 5$. Давление в критическом сечении $p^* = 37 \cdot 10^5$ Па, начальная температура подмешиваемого диссоциированного кислорода $T_{O_2} = 500$ К. Результаты расчета сведены в табл. 2, где в колонках 2—4 приведен начальный состав газа в процентном соотношении по объему, в колонках 6—13 приведены параметры разделения для двух температур $T^* = 1500$ и 2000 К. Как следует из табл. 2, изменение состава подмешиваемого газа мало влияет на коэффициенты разделения, так как в рамках сделанных нами предположений при этом не происходит существенного изменения в термодинамических параметрах потока, которые определяют формирование функций распределения, а следовательно, и коэффициент разделения изотопов азота. Следует заключить, что содержание атомарного кислорода в подмешиваемом газе в большей степени влияет на параметры разделения, чем содержание кислорода или озона. Это объясняется как высокой химической активностью атомарного кислорода и его участием в селективном цепном процессе наработки окиси азота $O + N_2(V) \rightarrow NO + N$, $O_2(V) + N \rightarrow NO + O$, так и сильной релаксацией азота и кислорода на атомах кислорода [4].

Увеличение относительной доли атомарного кислорода ведет к уменьшению коэффициента разделения K_{NO} , а выход реакции по NO при этом проходит через оптимум. Значительное уменьшение (на несколько порядков) выхода реакции по NO в случае подмешивания к азоту чистого озона легко понять, если учесть, что в этом случае цепной процесс наработки окиси азота лимитируется процессом распада озона с образованием молекулярного и атомарного кислорода, который при низких температурах происходит малоэффективно.

Таблица 2

№ пп	$T^* = 1500$ К						$T^* = 2000$ К					
	$[N_2]_0, \%$	$[O]_0, \%$	$[O_2]_0, \%$	$[O]_0^+, \%$	$[O]_0^-, \%$	$[NO]_0, \%$	K_{NO}	$[NO_2]_0, \%$	K_{NO_2}	$[NO]_0, \%$	K_{NO}	$[NO_2]_0, \%$
1	99,6126	0,1978	0,1978	0,1978	0,1982	4,08	4,02	4,8520 · 10 ⁻⁶	3,08	8,5325 · 10 ⁻¹	3,05	8,0388 · 10 ⁻⁴
2	99,8018	—	—	—	—	4,15	3,78	2,8246 · 10 ⁻¹³	3,34	1,0553 · 10 ⁻⁷	3,10	5,3819 · 10 ⁻⁸
3	99,8018	0,1982	—	0,1982	—	4,08	4,01	4,9427 · 10 ⁻⁶	3,08	8,3931 · 10 ⁻¹	3,05	8,1259 · 10 ⁻⁴
4	97,8027	4,9730	0,1943	0,1943	—	4,03	3,97	4,2876 · 10 ⁻⁶	3,06	9,1295 · 10 ⁻¹	3,03	6,7616 · 10 ⁻⁴
5	99,7821	0,1981	0,0198	0,0198	—	4,19	3,91	3,3455 · 10 ⁻¹	3,26	4,4550 · 10 ⁻¹	3,09	4,3532 · 10 ⁻⁶
6	99,7821	0,0198	0,0198	0,0198	—	4,08	4,02	4,9161 · 10 ⁻⁶	3,07	8,3854 · 10 ⁻¹	3,05	8,0947 · 10 ⁻⁴
7	97,8027	0,1943	0,1943	0,1943	—	3,67	3,67	2,8526 · 10 ⁻⁶	2,89	1,0015 · 10 ⁻³	2,88	6,9826 · 10 ⁻⁴
8	97,6729	0,1939	0,1939	0,1939	1,9393	4,06	3,97	3,9105 · 10 ⁻⁷	3,08	1,0932 · 10 ⁻³	2,98	6,4237 · 10 ⁻⁵

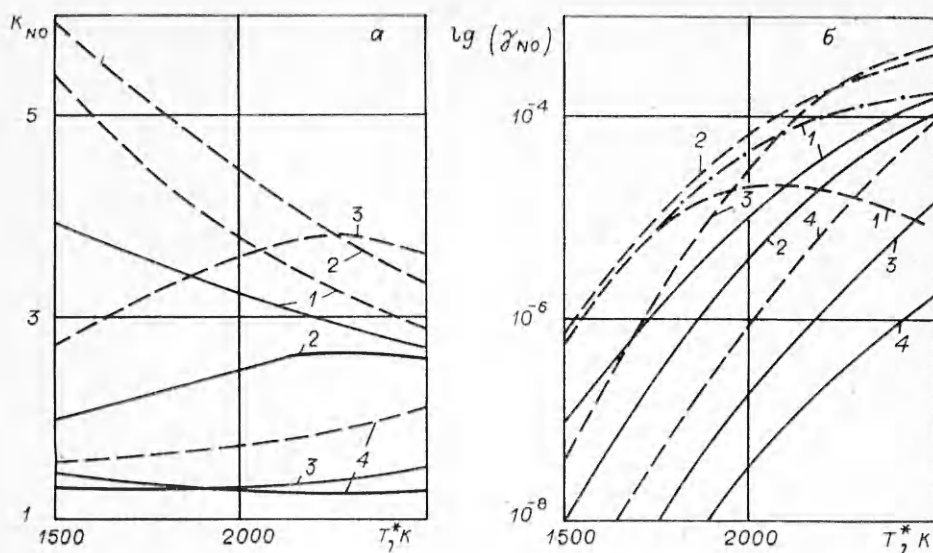
Таблица 3

\bar{x}_2	K_{NO}			γ_{NO}		
	$T_{K_{O_2}}$ 500	1000	2000	500	1000	2000
50	2,52	2,52	2,49	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$5,05 \cdot 10^{-6}$	$5,09 \cdot 10^{-6}$
100	2,64	2,64	2,65	$5,92 \cdot 10^{-6}$	$5,96 \cdot 10^{-6}$	$6,20 \cdot 10^{-6}$
200	2,74	2,74	2,73	$6,77 \cdot 10^{-6}$	$6,65 \cdot 10^{-6}$	$6,95 \cdot 10^{-6}$
500	2,85	2,85	2,86	$7,92 \cdot 10^{-6}$	$7,96 \cdot 10^{-6}$	$8,17 \cdot 10^{-6}$
750	2,90	2,91	2,92	$8,71 \cdot 10^{-6}$	$8,72 \cdot 10^{-6}$	$8,95 \cdot 10^{-6}$
1000	2,94	2,95	2,95	$9,28 \cdot 10^{-6}$	$9,31 \cdot 10^{-6}$	$9,50 \cdot 10^{-6}$

Для выяснения влияния колебательного возбуждения молекулярного кислорода на параметры разделения были проведены расчеты для случаев $T_{O_2} = 1000$ и 2000 К. Остальные условия при этом соответствовали условиям фиг. 3 при $q = 50$. Для удобства сравнения результаты расчетов при $T_{O_2} = 500; 1000; 2000$ К сведены в табл. 3. Видно, что колебательная температура кислорода практически не влияет на коэффициент разделения K_{NO} и лишь выход реакции по NO незначительно (не более 3%) возрастает с увеличением T_{O_2} от 500 до 2000 К.

В данной работе была принята модель мгновенного смешения. На самом же деле полное перемешивание потоков происходит на некотором расстоянии от сечения подмешивания. Безусловно, это может сказаться на результатах расчета. Для оценки влияния конечной скорости смешения потоков на параметры разделения были проделаны расчеты, где изменялось расстояние от критического сечения до точки подмешивания \bar{a} . Точками на фиг. 3 показаны значения K_{NO} при $\bar{a} = 100$. Видно, что перенос в разумных пределах точки подмешивания мало влияет на конечный результат расчета. Физически это объясняется тем, что коэффициент разделения K_{NO} и выход реакции по NO γ_{NO} в основном определяются формированием функций распределения изотопных модификаций молекул на верхних колебательных уровнях ($V \geq 10$), которое происходит главным образом в конечной части сопла. При этом предполагалось, что подмешивание кислорода происходит в поток N_2 , в котором поступательная температура азота достаточно низка, чтобы неселективные процессы наработки окислов азота были неэффективны.

В работе [4] получена зависимость параметров разделения изотопов азота в продуктах окисления колебательно-возбужденных молекул азота при пониженных поступательных температурах при протекании реакции в замкнутом постоянном объеме. Согласно [4], значение K_{NO} увеличивается с уменьшением начальной колебательной температуры при фиксированной начальной поступательной температуре, а выход реакции по NO при этом падает. Многочисленные расчеты параметров разделения изотопов азота при течении газа в сверхзвуковом сопле конечной длины, проведенные в данной работе, показали, что в этом случае однозначной зависимости между начальной температурой газа и коэффициентом разделения K_{NO} не наблюдается. Это хорошо иллюстрируется приведенными на фиг. 4 зависимостями K_{NO} и γ_{NO} от критической температуры T^* при различных степенях расширения q (1 — 30; 2 — 50; 3 — 100; 4 — 200). Длина конического участка $\bar{x}_2 = 50$, сплошные линии соответствуют $p^* = 37 \cdot 10^5$ Па, штриховые — $18,5 \cdot 10^6$ Па. Остальные параметры те же, что на фиг. 3. Видно, что в зависимости от геометрии сопла значения K_{NO} либо уменьшаются с увеличением T^* , либо увеличиваются. При малых степенях расширения, когда τ_V близко ко времени течения газа в сопле, зависимость K_{NO} от T^* однозначна и аналогична зависимости, приведенной в [4]. При увеличении давления с уменьшением τ_V характер зависимости K_{NO} от T^* может измениться (см. кривые 2).



Ф и г. 4

В отличие от зависимости коэффициента разделения от критической температуры зависимость выхода реакции от T^* однозначна. При увеличении T^* значение γ_{NO} увеличивается. Немонотонная зависимость $\lg(\gamma_{\text{NO}})$ от T^* при $q = 30$ и $p^* = 18,5 \cdot 10^6$ Па объясняется доокислением NO с переходом в NO_2 при повышенных давлениях и температурах. В этом случае в отличие от других, приведенных на фиг. 4, основным продуктом химической реакции являются молекулы NO_2 . Штрихпунктирной линией показан суммарный выход реакции по $\text{NO} + \text{NO}_2$.

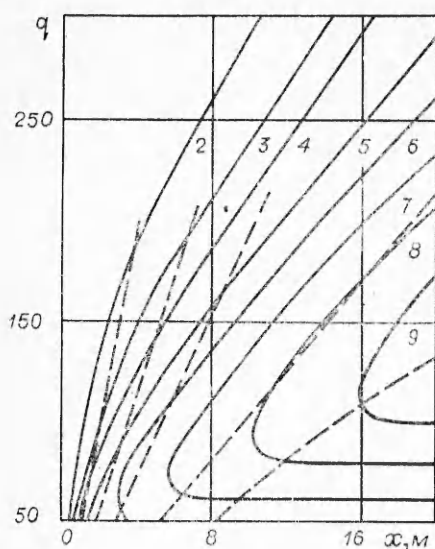
При выборе рабочей температуры следует учесть, что обычно интерес представляет не только получение изотопов с заданной степенью обогащения, но и получение достаточного количества продукта. Следовательно, при $p^* = 37 \cdot 10^5$ Па целесообразно работать при $T^* = 2300\text{--}2500$ К и степени расширения $q = 30\text{--}50$. При снижении температуры до 1500 К значение K_{NO} увеличивается (для $q = 30$) всего на 30 %, тогда как выход уменьшается в $\sim 10^3$ раз.

В общем случае для каждой конкретной установки в зависимости от ее технических возможностей и поставленной цели может быть найден свой диапазон рабочих температур.

При наложенных нами ограничениях на параметры торможения газа и длину сопла наилучшие результаты, которые могут быть получены в этих условиях, составляют $K_{\text{NO}} \simeq 3,2$ при $\gamma_{\text{NO}} \simeq 1,3 \cdot 10^{-5}$. Для увеличения параметров разделения следует увеличивать давление торможения и длину сопла с целью уменьшения $\tau_{\text{т}}$ по сравнению с временем течения газа в сопле. Как показали расчеты, увеличение p_0 до $35 \cdot 10^6$ Па при $T^* = 2000$ К позволяет поднять K_{NO} до 4,5 и выход γ_{NO} до 10^{-4} .

На фиг. 5 в координатах (q, l) изображены линии, соответствующие $K_{\text{NO}} = \text{const}$ при $T^* = 1670$ К, $p^* = 92,5 \cdot 10^5$ Па, $\bar{x}_2 = 50$, $\bar{D} = 3,8$, $\bar{a} = 5$. Отметим, что под степенью расширения q понимается эффективная степень расширения с учетом поправки на толщину вытеснения. Оценка толщины вытеснения проводилась по полуэмпирическим формулам [6] для турбулентного пограничного слоя, поскольку число Рейнольдса $\text{Re} \simeq 10^7$.

На фиг. 5 штриховые линии являются графиками зависимости длины сопла l от степени расширения q при условии, что расход газа G_{δ} через погранслоем толщиной δ равен расходу газа в ядре потока G_e . Область слева от этой линии соответствует $G_e > G_{\delta}$, справа $G_e < G_{\delta}$. Расчет средне-



Ф и г. 5

погранслоя увеличивается расстояние от критического сечения сопла до сечения, где $G_e = G_\delta$. Возможность таким образом увеличения длины сопла при давлении торможения $p_0 = 17,5 \cdot 10^6$ Па, температуре $T_0 = 2000$ К, длине сопла $l = 16$ м, степени расширения $q = 100-150$ и диаметре критического сечения $d^* = 4$ мм позволяет достигать значений $K_{NO} = 8-9$ при выходе реакции $\gamma_{NO} \approx 8 \cdot 10^{-5}$.

массовой температуры в пограничном слое $\langle T \rangle = \int_0^\delta T dG / \int_0^\delta dG$ в сечении сопла, где $G_e = G_\delta [8-10]$, показал, что для сопел с $q = 50-200$ $\langle T \rangle$ превышает температуру в ядре потока в 1,5-2,5 раза. Поскольку с повышением поступательной температуры выход реакции и коэффициент разделения резко падают, это дает основание считать, что погранслоем при условии $G_e \geq G_\delta$ не влияет на параметры разделения.

Различные штриховые линии на фиг. 5 соответствуют различным диаметрам критического сечения сопла (слева направо $d^* = 1; 1,5; 2; 3; 4$ мм). Как видно из фиг. 5, с пропорциональным увеличением поперечных размеров сопла вследствие уменьшения относительной толщины

Поступила 12 X 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. Басов Н. Г., Белезов Э. М. и др. Разделение изотопов в химических реакциях, протекающих в термодинамически неравновесных условиях. — Письма в ЖЭТФ, 1974, т. 19, вып. 6.
2. Manuccia T. J., Clark M. D. Enrichment of N^{15} by chemical reactions in a glow discharge at 77 K. — Appl. Phys. Lett., 1976, vol. 28, N 7.
3. Акулищев В. М., Горшунев Н. М. и др. Анализ изотопного состава окислов азота, полученных в сверхзвуковом воздушном потоке. — Химия высоких энергий, 1978, т. 12, № 6.
4. Акулищев В. М., Горшунев Н. М., Пещищенко Ю. П. Расчет параметров разделения изотопов при реакциях окисления колебательно-возбужденных молекул азота в воздушном потоке. — Химия высоких энергий, 1979, т. 13, № 6.
5. Долшина В. П., Орасвский А. П. и др. Изотопный состав колебательно-возбужденных молекул азота и окиси углерода. — ЖТФ, 1978, т. 48, вып. 5.
6. Бурке А. Ф., Бирд К. Д. Применение конических и профилированных сопел в гиперзвуковых установках. — В кн.: Современная техника аэродинамических исследований при гиперзвуковых скоростях. М.: Машиностроение, 1965.
7. Gear C. W. DIFSUB for solution of ordinary differential equations. — Comm. of ACM, 1971, vol. 14, N 3.
8. Шрив Р. П., Богданов С. М. Аэродинамическая труба непрерывного действия, использующая азот в качестве рабочего газа, с графитовым подогревателем, рассчитанная на скорость потока до $M = 20$. — В кн.: Современная техника аэродинамических исследований при гиперзвуковых скоростях. М.: Машиностроение, 1965.
9. Абрамович Г. П. Прикладная газовая динамика. М.: Наука, 1969.
10. Дейнберг Дж. Е. Использование зонда, измеряющего равновесную температуру, для измерения температуры в пограничном слое при гиперзвуковых скоростях. — В кн.: Современная техника аэродинамических исследований при гиперзвуковых скоростях. М.: Машиностроение, 1965.
11. Кондратьев В. П. Константы скорости газозоных реакций. Справочник. М.: Наука, 1971.
12. Clyne M. A. A., Stedman D. H. Rate of recombination of nitrogen atoms. — J. Phys. Chem., 1967, vol. 71, N 9.
13. Campbell I. M., Thrush B. A. The association of oxygen atoms and their combination with nitrogen atoms. — Proc. Roy. Soc., 1967, vol. A296, N 1445.

14. Трое Ю., Вайсер Х. Мономолекулярный распад небольших молекул. — В кн.: Физическая химия быстрых реакций. М.: Мир, 1976.
15. Snelling D. R. The ultraviolet flash photolysis of ozone and the reactions of $O(^1D)$ and $O_2(^1\Sigma_g^+)$. — Can. J. Chem., 1974, vol. 52, N 2.
16. McCrumb J. L., Kaufman F. Kinetics of the $O+O_3$ reaction. — J. Chem. Phys., 1972, vol. 57, N 3.
17. Westenberg A. A., Roscoe J. M., Dehaas N. Rate measurements on $N+O_2(^1\Delta_g) \rightarrow NO+O$ and $H+O_2(^1\Delta_g) \rightarrow OH+O$. — Chem. Phys. Lett., 1970, vol. 7, N 6.
18. Lipka W. H., Milks D., Matula R. A. Nitrous oxide decomposition and its reaction with atomic oxygen. — Combust. Sci. and Technol., 1973, vol. 6, N 5.

УДК 539.196.5

ОСОБЕННОСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ СИСТЕМЫ НИЖНИХ УРОВНЕЙ МОЛЕКУЛЫ CO_2

Б. В. Егоров, В. Н. Комаров
(Жуковский)

С помощью численных расчетов и аналитических решений изучается колебательная релаксация системы нижних уровней молекулы CO_2 . Рассмотрение ведется на основе поуровневой кинетики в диапазоне начальных давлений и поступательных температур, характерных для ряда экспериментальных работ, в которых определялась скорость энергообмена между симметричными продольными и деформационными колебаниями. Выявлена немонотонность поведения заселенностей колебательных уровней со временем и указаны области их изменения, в которых возможно определение констант скоростей энергообмена по отдельным каналам релаксации.

1. Ввиду сильного ферми-резонанса между симметричными и деформационными колебаниями молекул CO_2 оказывается нарушенной эквидистантность энергетического спектра уже для самых низших уровней. Это ведет к ангармоничности колебаний и является причиной большой скорости колебательного обмена между модами ν_1 и ν_2 , где ν_1 — обозначение симметричных валентных, ν_2 — симметричных деформационных колебаний. Экспериментальные исследования выявили существенный разброс (более чем на два порядка) величины константы скорости этого обмена, на что неоднократно указывалось в литературе (см., например, [1]). Теоретические расчеты скорости обмена на основе теории Шварца — Славского — Герцфельда [2, 3] приводят к большим ее значениям. Расчеты на основе учета дальнедействующих сил притяжения в борновском приближении [4] дают значение вероятности перехода колебательной энергии между модами ν_1 и ν_2 на порядок большее, чем в [2]. Большие теоретические значения вероятности обмена между модами ν_1 , ν_2 как будто бы позволяют предположить локальное равновесие между симметричными и деформационными колебаниями. Однако в ряде экспериментальных работ получены столь низкие значения вероятности этого обмена, что от предположения о локальном равновесии приходится отказаться.

В [5] на основании обработки целого ряда экспериментальных работ был предложен набор констант энергообмена для системы нижних уровней молекулы CO_2 . При этом, однако, были сделаны предположения, которые значительно упростили релаксационный процесс, например, заранее предполагалось, что процесс обмена между ферми-возмущенными уровнями протекает с наибольшей скоростью. С целью исключения ряда априорных предположений о кинетике процессов обмена между модами ν_1 и ν_2 в данной работе были проведены расчеты заселенностей отдельных колебательных уровней молекулы CO_2 на основе поуровневой кинетики с учетом всех основных каналов релаксации и при использовании теоретических значений вероятностей переходов, взятых из [3, 4].

2. На фиг. 1 представлена схема колебательных уровней молекулы CO_2 , рассматриваемых в дальнейшем. Цифрой I обозначен энергетический уровень, отвечающий удвоенному значению энергии уровня 01^10 , т. е.