

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР И ПОКАЗАТЕЛЯ УСИЛЕНИЯ  
В ГАЗОДИНАМИЧЕСКОМ СО<sub>2</sub>-ЛАЗЕРЕ С ДОБАВКАМИ СО И NO.  
II. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ  
И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИИ**

*В. М. Дорошенко, Н. Н. Кудрявцев, С. С. Новиков*

*(Москва)*

**Экспериментальная установка.** Измерения колебательных температур и показателя усиления проводились в квазинепрерывном газодинамическом лазере на ударной трубе с соплом на торце секции низкого давления. Внутренний диаметр ударной трубы составлял 74 мм. Использовалось плоское сопло Лавала, сверхзвуковая часть которого состояла из дуги окружности радиусом 90 мм, плавно сопрягающейся с полуокружностью радиусом 2 мм в области критического сечения сопла. Высота критического сечения сопла составляла  $h_* = 1,5$  мм, степень расширения потока  $-h/h_* = 38$ . Измерения проводились непосредственно на выходе из сверхзвукового сопла.

Показатель усиления на длине волны  $\lambda = 10,6$  мкм определялся методом зондирования потока лучом стабилизированного по мощности электроразрядного СО<sub>2</sub>-лазера. Полная мощность излучения пробного лазера измерялась, спустя 0,5—1,0 мс после начала процесса истечения газа. С этой целью перекрывалось излучение пробного лазера с помощью электрооптического модулятора. Одновременно измерялась интенсивность спонтанного излучения газового потока в двух спектральных областях. Оптические системы регистрации интенсивности ИК-излучения представляли собой комбинацию плоского и сферического зеркал. Они фокусировали излучение потока на чувствительном элементе фотосопротивлений.

Необходимые спектральные области выделялись ИК-фильтрами со следующими полосами пропускания: для полосы 2,7 мкм —  $\lambda = 2,9 \pm \pm 0,5$  мкм; 4,3 мкм —  $4,37 + 0,05$  мкм; 4,7 мкм —  $4,75 + 0,4$  мкм; 5,3 мкм —  $5,3 \pm 0,6$  мкм, при измерении показателя усиления на переходе  $00^1 \rightarrow \rightarrow 10^0$  СО<sub>2</sub> —  $10,6 \pm 0,6$  мкм. Кривая пропускания фильтра, используемого в канале интенсивности излучения полосы 4,3 мкм, несколько сдвинута относительно ее центральной части в сторону больших длин волн. Фильтр с такой кривой пропускания выбирался с целью подавления излучения наиболее интенсивных вращательных линий основного колебательного перехода, расположенных в центральной части полосы 4,3 мкм. Согласно [16], коэффициент поглощения в центральных частях этих линий, в условиях резонаторов СО<sub>2</sub>-лазеров, достигает величин, соответствующих полному поглощению падающего излучения на расстояниях 1—5 мм. Поэтому поглощение излучения вращательных линий перехода  $00^1 \rightarrow 00^0$  в пристеночных слоях сверхзвукового потока может оказывать заметное влияние на результаты определения колебательных температур.

При измерениях интенсивности излучения в полосах 4,7 мкм СО и 5,3 мкм NO исследуемое излучение проходило помимо фильтра через кювету со смесью СО<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O при атмосферном давлении. Это полностью устраняло некоторое пропускание излучения полосы 4,3 мкм через фильтры, используемые в каналах измерения интенсивности излучения полос 4,7 и 5,3 мкм.

При калибровке каналов интенсивности ИК-излучения цилиндрический канал ударной трубы с помощью специальной вставки продлевался до смотровых окон. Это позволяло сохранять все элементы оптических систем такими же, как и при измерениях.

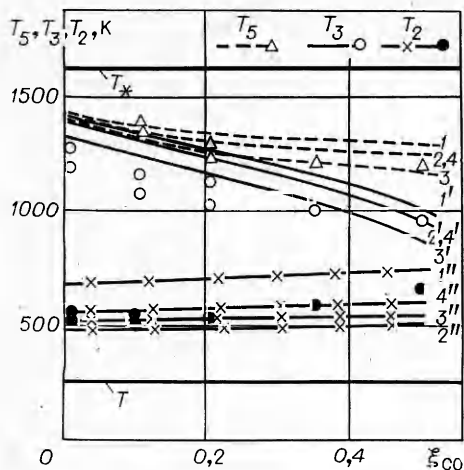


Рис. 1. Колебательные температуры  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  в смеси  $0,1 \text{ CO}_2 + (0,5 - \xi_{\text{CO}}) \text{ N}_2 + \xi_{\text{CO}} \text{ CO} + 0,4 \text{ He}$ ; параметры газа перед соплом:  $p_0 = 9,4 + 0,4$  атм и  $T_0 = 2000 \pm 80$  К;  $T_*$  — температура в критическом сечении сопла.  $T$  — поступательная температура газа на выходе из сопла.

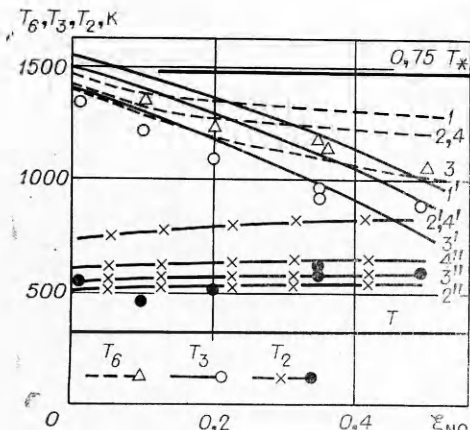


Рис. 3. Колебательные температуры  $\text{NO}$  и  $\text{CO}$  в смеси  $0,1 \text{ CO}_2 + (0,5 - \xi_{\text{NO}}) \text{ N}_2 + \xi_{\text{NO}} \text{ NO} + 0,4 \text{ He}$  при параметрах газа перед соплом  $p_0 = 10,9 + 0,5$  атм и  $T_0 = 2250 + 100$  К.

рис. 1. Видно, что колебательная температура  $\text{CO}$  больше  $T_3$  на 200—250 К. Колебательные температуры окиси углерода и асимметричной моды  $\text{CO}_2$  значительно ниже температуры газа в критическом сечении сопла  $T_*$ . При замене азота на окись углерода отмечается монотонное снижение  $T_3$  и  $T_5$ .

Объединенная мода углекислого газа характеризуется возбуждением, существенно превышающим равновесное; колебательная температура  $T_2$  превышает поступательную температуру газа более чем на 200 К. При повышении концентрации окиси углерода в пределах 0—0,5  $T_2$  увеличивается приблизительно на 200 К.

Результаты теоретического расчета колебательных температур  $\text{CO}$  ( $T_5$ ) или  $\text{NO}$  ( $T_6$ ) и  $\text{CO}_2$  ( $T_3$  и  $T_2$ ) при выборе констант скоростей и ха-

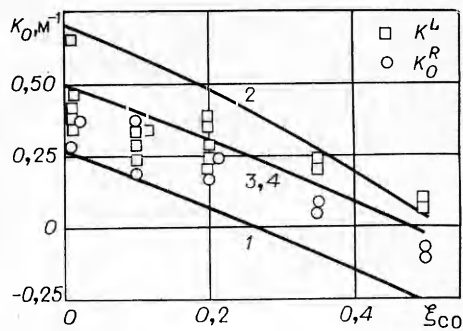


Рис. 2. Показатель усиления в смеси  $0,1 \text{ CO}_2 + (0,5 - \xi_{\text{CO}}) \text{ N}_2 + \xi_{\text{CO}} \text{ CO} + 0,4 \text{ He}$ . Экспериментальные условия соответствуют рис. 1.

$K_O^L$  — результаты измерений показателя усиления методом зондирования пробным лазером;  $K_O^R$  — соответствующие значения, восстановленные для центра линии P20 лазерного перехода  $00^0_1 \rightarrow 10^0_0 \text{ CO}_2$  по измеренным  $T_3$  и  $T_2$ . Нумерация линий соответствует варианту расчета.

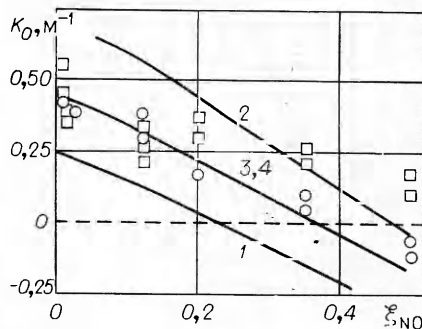


Рис. 4. Показатель усиления в смеси  $0,1 \text{ CO}_2 + (0,5 - \xi_{\text{NO}}) \text{ N}_2 + \xi_{\text{NO}} \text{ NO} + 0,4 \text{ He}$  (обозначения аналогичны рис. 2).

Результаты исследования добавок окиси углерода. Результаты измерений колебательных температур асимметричной ( $T_3$ ) и объединенной ( $T_2$ ) мод  $\text{CO}_2$  и колебательной температуры  $\text{CO}$  ( $T_5$ ) при замене в смеси  $0,1 \text{ CO}_2 + 0,5 \text{ N}_2 + 0,4 \text{ He}$  азота на окись углерода представлены на

рактрных времен, согласно данным, приведенным в [1, табл. 1, 2], представлены на рис. 1, 3 соответственно кривыми 1, 1' и 1''. Цифрами 1—4 на рис. 1 обозначены результаты расчетов колебательной температуры CO (на рис. 3 — NO), 1'—4', 1''—4'' на рис. 1, 3 — результаты расчетов колебательных температур CO<sub>2</sub> — T<sub>3</sub> и T<sub>2</sub> соответственно. Цифровые обозначения кривых на рис. 1—4 определяют варианты выбора констант скоростей релаксационных процессов, описанных ниже.

Из данных рис. 1 видно, что теоретические и экспериментальные зависимости колебательных температур от содержания окиси углерода хорошо коррелируют между собой. Значения теоретически рассчитанных колебательных температур CO<sub>2</sub> на 100—200 К выше экспериментальных величин. Это в большинстве случаев превышает погрешность измерений колебательных температур в данной работе. Расчет T<sub>3</sub> в пределах ошибки измерений совпадает с результатами эксперимента.

Проведены расчеты колебательных температур CO<sub>2</sub> и CO при увеличенных вдвое константах скоростей процессов V — V'-обмена асимметричной и объединенной мод CO<sub>2</sub> (Q<sub>23</sub> · 2) и V — T-релаксации объединенной моды (Q<sub>20</sub> · 2). Результаты представлены на рис. 1—4 кривыми 2 (3 — расчет при Q<sub>23</sub> · 5 и Q<sub>20</sub> · 2). Данные рис. 1 свидетельствуют, что удовлетворительное совпадение экспериментально измеренных и теоретически рассчитанных колебательных температур CO<sub>2</sub> (T<sub>2</sub>) наблюдается при увеличении Q<sub>20</sub> на 30—70% в зависимости от содержания CO. Увеличение Q<sub>23</sub> в 2 и 5 раз позволяет добиться согласия теории и эксперимента в области больших содержаний CO  $\xi_{CO} \geq 0,3$ .

Влияние возможного неконтролируемого содержания в исследуемой смеси паров воды на колебательные температуры CO<sub>2</sub> и CO иллюстрируется на рис. 1—4 кривыми 4. Расчеты проведены для  $\xi_{H_2O} = 1,005$ . В этом варианте расчета T<sub>2</sub> совпадают с данными эксперимента, а теоретические значения T<sub>3</sub> по-прежнему несколько выше.

Таким образом, если принять во внимание имеющиеся неопределенности в значениях констант скоростей релаксационных процессов (см. в [1] ссылки [32, 36]), возможное неконтролируемое содержание в исследуемой смеси малых количеств паров воды и погрешности при измерении колебательных температур, совпадение рассчитанных и измеренных значений колебательных температур CO<sub>2</sub> и CO может считаться удовлетворительным. Исключение составляет расхождение T<sub>3</sub> при  $\xi_{CO} < 0,2$ , которое не может быть объяснено этими факторами.

Результаты измерений и расчета показателя усиления для рассматриваемых смесей представлены на рис. 2. Основываясь на результатах измерений T<sub>3</sub> и T<sub>2</sub>, по интенсивности спонтанного ИК-излучения в полосах 4,3 и 2,7 мкм можно определить показатель усиления в центре вращательной линии лазерного перехода 00°1 → 10°0 углекислого газа

$$K_0^R = \frac{\lambda^2 A}{8\pi} \left( N_{00^\circ 1, J'} - \frac{2J' + 1}{2J + 1} N_{10^\circ 0, J} \right) \frac{a}{\sqrt{\pi} \gamma_L} H(a, 0), \quad (1)$$

где  $A = 0,187 \text{ с}^{-1}$  — вероятность спонтанного излучения на лазерном переходе [2];  $a = \gamma_L \sqrt{\ln 2} / \gamma_D$ ;  $H(a, 0)$  — значение функции Фойгта в центре линии,  $N_{00^\circ 1, J'} = (2J' + 1) N_{CO_2} Q_v^{-1} Q_R^{-1} \exp[-\Theta_3/T_3 - E_r(J')/kT]$ ,  $N_{10^\circ 0, J} = (2J + 1) N_{CO_2} Q_v^{-1} Q_R^{-1} \exp\left[-\frac{\Theta_1}{T_2} - \frac{E_r(J)}{kT}\right]$  — населенности соответствующих колебательно-вращательных уровней;  $N_{CO_2}$  — количество молекул CO<sub>2</sub> в единице объема;  $\Theta_3 = 3380 \text{ К}$ ,  $\Theta_1 = 1997 \text{ К}$  — характеристические температуры колебательных уровней 00°1 и 10°0;  $Q_v$  и  $Q_R$  — соответственно колебательная и вращательная статистические суммы CO<sub>2</sub>;  $E_r(J)$  — вращательная энергия. В данной работе показатель усиления вос-

становивался для наиболее интенсивной линии P20 перехода  $00^{\circ}1 \rightarrow 10^{\circ}0$ , что соответствует  $J' = 19, J = 20$  в (1). Теоретический расчет показателя усиления проводился с использованием рассчитанных значений колебательных температур  $T_3$  и  $T_2$  для центра линии P20 перехода  $00^{\circ}1 \rightarrow 10^{\circ}0$  по соотношению (1).

Используя приведенные выше оценки погрешности в определении  $T_3$  и  $T_2$ , можно установить, что для граничных условий данной работы точность восстановления показателя усиления  $K_0^R$  составляет примерно  $\pm 0,1 \text{ м}^{-1}$ . Потеря чувствительности данного метода определения показателя усиления в области малых значений  $|K_0| \leq 0,1$  связана с уменьшением разности заселенностей лазерных уровней  $N_{00^{\circ}1} - N_{10^{\circ}0}$  до значений, сопоставленных с погрешностью измерений  $N_{00^{\circ}1}$  и  $N_{10^{\circ}0}$ .

Данные рис. 2 подтверждают хорошую корреляцию значений  $K^L$  и  $K_0^R$ , измеренных двумя независимыми методами. Наблюдается монотонное снижение  $K_0$  при замене азота на окись углерода от содержания окиси углерода с  $K_0 = 0,5 \text{ м}^{-1}$  при  $\xi_{\text{CO}} = 0$  до близких к нулевым значениям при  $\xi_{\text{CO}} = 0,5$ .

Результаты теоретического расчета показателя усиления при выборе констант скоростей процессов колебательной релаксации, согласно вариантам 3 и 4, хорошо совпадают с данными измерений. Расчет по варианту 1 дает несколько заниженные значения  $K_0$ , расчет по варианту 2 — завышенные.

Данные рис. 2 показывают относительно слабое влияние на показатель усиления одновременного изменения в одну сторону скоростей релаксации верхнего и нижнего лазерных уровней  $\text{CO}_2$ . Различия результатов расчетов  $K_0$  для вариантов 2—4, характеризующихся существенно отличающимися скоростями релаксационных процессов, приблизительно соответствует ошибке экспериментальных измерений показателя усиления, составляющей  $20 \div 30\%$  [3].

Измерения колебательных температур  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  показали, что снижение усиления при замене азота на окись углерода определяется двумя факторами: увеличением скорости релаксации колебательной энергии молекул  $\text{CO}_2$  ( $\nu_3$ ) в процессе (7)<sup>1</sup> и, следовательно,  $\text{CO}$  и  $\text{N}_2$  при введении в смесь окиси углерода, так как  $Q_{23}(\text{M} = \text{CO}) > Q_{23}(\text{M} = \text{N}_2)$  (см. табл. 2 из [1]), и появлением дополнительного канала релаксации колебательной энергии молекул  $\text{CO}_2(\nu_3)$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}$  (см. формулу (10) в [1]). Эти факторы приводят к снижению колебательных температур  $\text{CO}$   $T_5$  и асимметричной моды  $\text{CO}_2$   $T_3$  и увеличению колебательной температуры объединенной моды  $\text{CO}_2$   $T_2$ .

Экспериментальные и теоретические данные, представленные на рис. 1, 1—4, свидетельствуют о приблизительно одинаковой эффективности молекул  $\text{CO}$  и  $\text{N}_2$  в процессе релаксации объединенной моды углекислого газа (6). Действительно, при замене азота на окись углерода до концентраций  $\xi_{\text{CO}} \approx 0,2$   $T_2$  практически не изменяется. Этот результат согласуется с данными измерений константы скорости  $Q_{20}$  с  $\text{M} = \text{CO}$  (см. в [1] ссылки [60, 61]) и противоречит исследованиям [4], в которых установлено, что величина  $Q_{20}$  при  $\text{M} = \text{CO}$  приблизительно на два порядка больше, чем при  $\text{M} = \text{N}_2$ .

**Результаты исследования добавок окиси азота.** Молекула окиси азота имеет меньший колебательный квант по сравнению с молекулой окиси углерода. Дефект первого колебательного уровня  $\text{NO}$  с первым уровнем асимметричной моды  $\text{CO}_2$  возрастает до  $450 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с молекулой  $\text{CO}$  ( $243 \text{ см}^{-1}$ ). Для молекулы  $\text{NO}$ , так же как и для  $\text{CO}$ , может иметь место квазирезонансный обмен с объединенной модой  $\text{CO}_2$  в (10).

<sup>1</sup> Здесь и дальше нумерация реакций приводится в соответствии с [1].

Результаты измерений колебательных температур NO  $T_6$  и CO<sub>2</sub>  $T_3$  и  $T_2$  при замене азота в смеси  $0,1\text{CO}_2 + 0,5\text{N}_2 + 0,4\text{He}$  на окись азота приведены на рис. 3. Снижение  $T_6$  и  $T_3$  при введении окиси азота более существенное, чем при введении окиси углерода (см. рис. 1, 3). Отмечается увеличение скорости релаксации колебаний CO<sub>2</sub>( $\nu_3$ ), N<sub>2</sub> и NO по сравнению со смесями, содержащими окись углерода. Об этом свидетельствует снижение колебательных температур:  $\Delta T_6 = T_6(\xi_{\text{NO}} = 0) - T_6(\xi_{\text{NO}} = 0,5) \approx 500$  К и  $\Delta T_3 = T_3(\xi_{\text{NO}} = 0) - T_3(\xi_{\text{NO}} = 0,5) \approx 500$  К при замене азота на окись азота по сравнению с соответствующими величинами:  $\Delta T_5 \approx 200$  К и  $\Delta T_3 \approx 300$  К при аналогичной замене азота на окись углерода.

Так же как и в смесях с окисью углерода, расчетные значения  $T_3$  оказываются завышенными на 100–250 К в зависимости от содержания NO. Для корреляции расчетов и экспериментов по определению  $T_3$  необходимо приблизительно пятикратное увеличение константы скорости  $Q_{23}$ . Расчетные значения температуры  $T_6$  совпадают с экспериментом в области концентрации  $\xi_{\text{NO}} \lesssim 0,2$  и превышают на 150–250 К экспериментальные величины при  $\xi_{\text{NO}} \gtrsim 0,2$ .

При последовательной замене N<sub>2</sub> на NO теоретически и экспериментально отмечается увеличение  $T_2$ . Теоретический расчет  $T_2$  также оказывается завышенным (см. рис. 3, 1"). Для совпадения теории и эксперимента необходимо предположить приблизительно двукратное увеличение константы скорости реакции (6)  $Q_{20}$  ( $M = \text{NO}$ ) или наличие в смеси паров воды в количестве  $\xi_{\text{H}_2\text{O}} = 0,005$ .

Результаты измерений и расчета показателя усиления при введении окиси азота представлены на рис. 4. Добавление окиси азота приводит к снижению  $K_0$  с  $\sim 0,4$  см<sup>-1</sup> при  $\xi_{\text{NO}} = 0$  до 0,1–0,15 м<sup>-1</sup> при  $\xi_{\text{NO}} = 0,5$ , что по величине соответствует уменьшению показателя усиления при эквивалентной замене азота на окись углерода. Хорошее согласие с экспериментом дает теоретический расчет  $K_0$  при выборе констант скоростей релаксационных процессов скоростей, согласно вариантам 3 и 4. Выбор значений констант скоростей, согласно варианту 1, дает заниженные значения  $K_0$  в сравнении с экспериментами. Использование констант скоростей варианта 2 приводит к завышению  $K_0$  в области  $\xi_{\text{NO}} \lesssim 0,2$ .

В целом влияние молекул NO на кинетику образования инверсной заселенности в активной среде CO<sub>2</sub> — ГДЛ во многом аналогично влиянию молекул CO. Так же как и молекулы CO, молекулы NO обуславливают уменьшение запаса колебательной энергии верхнего лазерного уровня CO<sub>2</sub>( $\nu_3$ ), N<sub>2</sub>( $\nu$ ) и NO( $\nu$ ) за счет увеличения скорости релаксации этой энергии в процессе  $V - V'$ -обмена (7) в CO<sub>2</sub> и за счет появления дополнительного канала релаксации (10), фактически связывающего антисимметричную и объединенную моды CO<sub>2</sub>. При этом скорость релаксации объединенной моды (6) и, следовательно, нижнего лазерного уровня не увеличивается значительно по сравнению со столкновениями молекул CO<sub>2</sub> с азотом. Отмеченные факторы значительно уменьшают показатель усиления при введении в смесь CO<sub>2</sub>-лазера окиси азота, так же как это имело место при введении окиси углерода.

Относительно расхождения эксперимента и теории в определении колебательных температур можно сделать следующие замечания. В большинстве случаев эти расхождения могут быть объяснены имеющимися неопределенностями в выборе констант скоростей процессов колебательной релаксации многокомпонентной среды CO<sub>2</sub>-лазера или содержанием в смеси малых неконтролируемых количеств молекул воды, существенно ускоряющих процессы колебательной релаксации. Более значительные расхождения, отмеченные в некоторых случаях в данной работе для колебательных температур антисимметричной моды  $T_3$ , по-видимому, могут быть связаны с появлением в активной среде при высоких температурах газа атомарных компонентов, например кислорода, являющихся сильными

дезактиваторами молекулярных колебаний [5]. Возможно также, что объяснение этого расхождения в условиях значительного колебательного возбуждения молекул требует рассмотрения более детальной схемы колебательной релаксации в активной среде CO<sub>2</sub>-лазера, учитывающей появление дополнительных каналов обмена энергий.

Поступила в редакцию  
25/IX 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Дорошенко, Н. Н. Кудрявцев, С. С. Новиков. ФГВ, 1981, 17, 2.
2. А. С. Бирюков, Ю. А. Волков и др. Квантовая электроника, 1976, 3, 1748.
3. Р. И. Солоухин, Ю. А. Якоби. ПМТФ, 1974, 3.
4. M. Levis, L. Bernstein. Aeronaut. Res. Coun. Current. Papers, N 1294, London, 1974.
5. M. I. Buchwald, G. J. Wolga. J. Chem. Phys., 1975, 62, 2828.

### ИНИЦИИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ СВС ИМПУЛЬСНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ЛАЗЕРА

*И. И. Короткевич, Г. В. Хильченко, Г. П. Полунина, Л. М. Видавский*  
(Москва)

Использование лазера для инициирования протекающих в конденсированной фазе реакций позволяет наблюдать особенности механизма инициирования, связанные с воздействием мощных потоков энергии [1, 2]. Подробно исследованные в ряде работ (см., например, [3—5]) реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) являются удобными объектами, поскольку в них сочетаются разнообразные факторы, существенные для изучения процесса инициирования. Помимо теплот реакций и теплофизических характеристик компонентов, на ход процесса могут влиять такие обстоятельства, как плавление компонентов и наличие у продуктов реакций узких или достаточно широких областей гомогенности.

Таблица 1

Характеристики изучавшихся реакций

Номер реакции	Состав		Теплота реакции [6], ккал/моль (Дж/г)	Температура плавления [6], К			T <sub>ад</sub> , К [7]
	исходной смеси	продуктов реакции		металла	неметалла	продукта	
1	Ti+2B	TiB <sub>2</sub>	77,35(4655)	1941	2000*	3123	3190
2	Zr+2B	ZrB <sub>2</sub>	78,4(2908)	2128	2000*	3323	3310
3	Ti+C	TiC	50,0(3494)	1941	—	3054	3210
4	Zr+C	ZrC	49,4(2004)	2128	—	3190	3400
5	Ti+2Si	TiSi <sub>2</sub>	32,0(1284)	1941	1688	1773	1800**
6	Zr+2Si	ZrSi <sub>2</sub>	36,0(1021)	2128	1688	1793	2100**
7	Mo+2Si	MoSi <sub>2</sub>	28,4(782)	2893	1688	2293	1950**

\* Значение определено экспериментально для образца аморфного бора.  
\*\* Рассчитано из данных [8] по методике [7].