

тепла (скрытой теплоты парообразования) происходит и при конденсации газа. В [15] показано, что изменение распределений параметров потока при стационарном расширении газа (скорости, плотности, давления и поступательной температуры) происходит в этих двух случаях качественно одинаковым образом. Нет оснований считать, что в нестационарном случае эта аналогия нарушится.

Максимальная массовая доля конденсата при расширении газа обычно не превышает 20—30%. В этом случае в поток выделяется энергия, примерно равная энергии, запасенной в колебательных степенях свободы в рассмотренных в работе условиях ($T_1 = 2000$ К).

Таким образом, влияние конденсации на течение газа качественно можно проследить по представленным выше результатам для течения колебательно релаксирующего газа, причем максимальное влияние по порядку величины не будет превосходить отличия в распределениях параметров потока для равновесного течения от «замороженного».

Авторы благодарны П. А. Сквородко за полезные обсуждения.

Поступила 29 VIII 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусев В. И. К вопросу о запуске сверхзвуковых сопел.—Инж. журн., 1961, № 1.
2. Чекмарев С. Ф. Неуставившееся радиальное расширение газа в затопленное пространство от внезапно включенного стационарного источника.—ПМТФ, 1975, № 2.
3. Набоко И. М., Белавин В. А. и др. Исследование нестационарной структуры потока при истечении ударно-нагретого газа.—ПМТФ, 1973, № 5.
4. Еремин А. В., Кочнев В. А. и др. Нестационарные процессы при запуске сильно недорасширенных струй.—ПМТФ, 1978, № 1.
5. Лосев С. А. Газодинамические лазеры. М.: Наука, 1977.
6. Самарский А. А., Попов Ю. П. Разностные схемы газовой динамики. М.: Наука, 1975.
7. Коган М. Н. Динамика разреженного газа. М.: Наука, 1967.
8. Сквородко П. А. Колебательная релаксация в свободной струе углекислого газа.—В сб.: Некоторые задачи гидродинамики и теплообмена. Новосибирск: изд. ИТФ СО АН СССР, 1976.
9. Camac M. CO₂ relaxation processes in shock waves. BSD-TDR-64-96 Research Report, 194, 1964.
10. Агафонов В. П., Вертушкин В. К. и др. Неравновесные физико-химические процессы в аэродинамике. М.: Машиностроение, 1972.
11. Ладыженский М. Д. Об истечении взякого газа в пустоту.—ПММ, 1962, № 4.
12. Кондрашов В. Е., Поляничев А. И., Фетисов В. С. Отражение волн разрежения от центра при адиабатическом разлете газового шара в пустоту.—Изв. АН СССР. МЖГ, 1974, № 5.
13. Зельдович Я. Б., Райзнер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Физматгиз, 1963.
14. Седов Л. И. Методы подобия и размерности в механике. М.: Наука, 1972.
15. Жаркова Н. Г., Проккоев В. В. и др. Эффекты неравновесной конденсации и колебательной релаксации при сверхзвуковом расширении углекислого газа. Химическая физика процесса горения и взрыва. Кинетика химических реакций. Черноголовка: изд. ОИХФ АН СССР, 1977.

УДК 533.6.011.8

КИНЕТИКА ЗАСЕЛЕННОСТЕЙ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ В СВОБОДНОЙ СТРУЕ АЗОТА

*П. А. Сквородко, Р. Г. Шарафутдинов
(Новосибирск)*

Вращательно-поступательная релаксация при сверхзвуковом расширении происходит с нарушением больцмановского распределения по вращательным уровням. Это установлено экспериментально с помощью различных методик: электронного пучка [1—3], тлеющего разряда [4], магнитного резонанса в молекулярном пучке [5], лазерного излучения [6].

Теоретическое описание процесса вращательной релаксации должно основываться на решении кинетического уравнения Больцмана для газа с внутренними степенями свободы [7], однако этот подход не применяется в практических расчетах как вследствие известных трудностей решения этого уравнения, так и из-за отсутствия сведений о сечениях $R-R$ - и $R-T$ -процессов. К настоящему времени для описания кинетики заселенностей вращательных уровней использовался только гидродинамический подход, состоящий в решении системы кинетических уравнений относительно заселенностей, причем в работах этого направления [8–10] процесс вращательной релаксации рассматривался при заданном поле газодинамических параметров (линейная задача). Значения констант скорости вращательной релаксации, необходимые для гидродинамического способа описания, находились путем решения задачи о динамике столкновения $H_2 + H_2$ [8] и $N_2 + N_2$ [10] или же задавались интуитивно [9]. В [10], где рассматривалась вращательная релаксация азота в свободно расширяющейся струе, препрерглагалось всеми столкновительными переходами, кроме двухквантовых $\Delta k = \pm 2$ (т. е. минимально возможных с учетом орто- и парамодификаций азота). Проведенное в [10] сравнение с экспериментом обнаружило разногласие между расчетом и данными электронно-пучковых измерений.

Цель данной работы — теоретическое описание результатов электронно-пучковых измерений заселенностей вращательных уровней молекул азота в струе, истекающей в вакуум.

1. Эксперимент. Экспериментальные данные, использованные в настоящей работе, получены на газодинамической установке низкой плотности Института теплофизики СО АН СССР (стенд ВС-4) [11], оснащенной электронно-пучковой диагностикой [12]. Газовыми источниками служили осесимметричные звуковые сопла. Температура торможения во всех экспериментах была комнатной (290–300 К). Уровень давления фонового газа не превышал 0,25 Па, так что влияние проникающих из фона молекул на измерения было пренебрежимо мало и течение в ядре струи было таким же, как при истечении в вакуум [3]. Эксперименты состояли в измерении на оси струи спектров первой отрицательной системы полос азота, возбужденных пучком электронов. Подробно результаты измерений представлены в [13].

2. Расчет заселенностей вращательных уровней. В гидродинамическом приближении система кинетических уравнений для заселенностей вращательных уровней молекул имеет следующий вид [8]:

$$(2.1) \quad \frac{dn_i}{dt} + n_i Vu = n^2 \sum_{j,l,m} [N_l N_m K_{l,m,i,j} - N_i N_j K_{i,j,l,m}],$$

где u — скорость газа; n_i — числовая плотность молекул в i -м вращательном состоянии; $n = \sum_i n_i$ — числовая плотность молекул газа; $N_i = n_i/n$ — относительная заселенность i -го вращательного уровня; $K_{l,m,i,j}$, $K_{i,j,l,m}$ — микроскопические константы скорости [14] для бинарного столкновения $(i, j) \rightarrow (l, m)$ с вращательными квантовыми числами i, j, l, m . В дальнейшем предполагается, что константа скорости $K_{i,j,l,m}$ не зависит от значений j и m и равняется нулю, когда $j \neq m$, т. е. одна из сталкивающихся молекул является бесструктурной частицей. Учет переходов с $j \neq m$ ($R-R$ -переходы), проведенный в [9], показал, что их роль относительно невелика. В этом случае для одномерного стационарного течения в трубке тока система кинетических уравнений (2.1) принимает вид

$$(2.2) \quad u \frac{dN_k}{dx} = n \sum_{\Delta k} \{ [K_{k+\Delta k,k} N_{k+\Delta k} - K_{k,k+\Delta k} N_k] - \\ - [K_{k,k-\Delta k} N_k - K_{k-\Delta k,k} N_{k-\Delta k}] \},$$

где x — расстояние вдоль трубки тока. Здесь индексы i, l заменены на стандартный индекс k для гомоядерной двухатомной молекулы. Из-за строгого запрета столкновительных переходов между орто- и парамодифи-

кациями азота [15] разрешены переходы только с четными значениями Δk . Поэтому система уравнений (2.2) распадается на две не связанные между собой системы для четных и нечетных номеров уровней k . Для азота относительные ядерные кратности вырождения вращательных уровней $g(k)$ равны 2/3 и 1/3 соответственно для орто-(k четно) и пара-(k нечетно) модификаций [15]. В соответствии с принципом детального равновесия систему уравнений (2.2) запишем в виде

$$(2.3) \quad u \frac{dN_k}{dx} = n \sum_{\Delta k} \left\{ K_{k+\Delta k, k} \left[N_{k+\Delta k} - N_k \left(\frac{N_{k+\Delta k}}{N_k} \right)_t \right] - K_{k, k-\Delta k} \left[N_k - N_{k-\Delta k} \left(\frac{N_k}{N_{k-\Delta k}} \right)_t \right] \right\},$$

где величина

$$\left(\frac{N_i}{N_j} \right)_t = \frac{(2i+1)}{(2j+1)} \exp \left\{ [j(j+1) - i(i+1)] \frac{\Theta}{T_t} \right\}$$

представляет собой отношение заселеностей при равновесном (больцмановском) распределении молекул по вращательным уровням с температурой, равной поступательной температуре газа T_t . Здесь $\Theta = 2,878$ К — вращательная постоянная азота.

Система уравнений (2.3) использовалась для описания кинетики заселеностей вращательных уровней молекул азота на оси свободной струи за осесимметричным звуковым соплом. Задача решалась в линейной постановке. Зависимости $u(x)$, $n(x)$, $T_t(x)$ находились путем численного решения системы газодинамических уравнений:

$$(2.4) \quad \rho u A = \text{const} = G, \quad 3,5RT_t + u^2/2 = \text{const}, \\ \rho u du + dp = 0, \quad p = \rho RT_t,$$

где $R = k_B/m$ — газовая постоянная; p — давление; $\rho = mn$ — плотность; A — площадь трубы тока; k_B — постоянная Больцмана; m — масса молекулы. Зависимость $A(x)$ табулировалась на основании двумерного расчета течения совершенного газа с отношением удельных теплоемкостей $\gamma = 1,4$ [16]. После приведения системы уравнений (2.3) к безразмерному виду можно установить, что для данного набора констант скорости зависимости $N_k(x/d_*)$ будут одинаковыми при постоянных значениях двух определяющих параметров — температуры торможения T_0 и произведения давления в форкамере p_0 на диаметр среза сопла d_* . Расчеты проводились для $T_0 = 290-300$ К, $13,3 \leqslant p_0 d_* [\text{Па} \cdot \text{мм}] \leqslant 10^4$. Предполагалось, что в дозвуковой части сопла имеет место равновесие между поступательными и вращательными степенями свободы, а на срезе сопла число Маха по равновесной скорости звука равно единице. Расчет начинался непосредственно от среза сопла, где задавалось равновесное распределение молекул по вращательным уровням:

$$(2.5) \quad N_k = \frac{(2k+1) g(k) \exp [-k(k+1)\Theta/T_*]}{\sum_k (2k+1) g(k) \exp [-k(k+1)\Theta/T_*]},$$

где T_* — температура на срезе сопла, причем $T_* = 2T_0/(\gamma + 1)$. Учитывалось 28 вращательных уровней (с нулевого на 27-й), в соответствии с этим в системе уравнений (2.3) константы скорости $K_{k+\Delta k, k}$ полагались равными нулю для значений $k + \Delta k \geqslant 29$.

Применялась следующая процедура численного решения системы уравнений (2.3). Сначала вычислялись газодинамические параметры n_2 , u_2 , T_{t2} в точке $x_2 = x_1 + h$ (h — шаг счета вдоль оси струи) путем реше-

ния системы уравнений (2.4). Уравнение движения аппроксимировалось при этом следующим образом [16]:

$$G(u_2 - u_1) + \frac{A_1 + A_2}{2} (p_2 - p_1) = 0,$$

после чего система (2.4) может быть приведена к квадратному уравнению относительно u_2 . Из двух значений скорости выбиралось решение, соответствующее сверхзвуковому течению. Здесь и ниже индексом 1 обозначены известные величины в точке x_1 , индексом 2 — искомые в точке x_2 . Затем находилось решение системы уравнений (2.3), которая аппроксимировалась с помощью следующей неявной разностной схемы второго порядка точности:

$$(2.6) \quad \frac{N_{k2} - N_{k1}}{h} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{n_1}{u_1} \sum_{\Delta k} F(N_1, T_{t1}) + \frac{n_2}{u_2} \sum_{\Delta k} F(N_2, T_{t2}) \right\},$$

где через $F(N, T_t)$ обозначен член, стоящий в фигурных скобках в уравнениях (2.3), а через N — вектор заселеностей. Поскольку величина F зависит от заселеностей линейно, система разностных уравнений (2.6) может быть приведена к системе линейных алгебраических уравнений относительно неизвестных заселеностей в точке x_2 (точнее, к двум системам для уровней с четными и нечетными номерами). Эти системы уравнений решались с помощью соответствующей стандартной процедуры. Изложенная схема расчета обеспечивает устойчивый счет при любых значениях параметра $p_0 d_*$.

С целью повышения точности сравнение расчетных результатов с экспериментальными проводилось для величин интенсивностей линий первой отрицательной системы полос азота, которые по известным значениям заселеностей вычислялись согласно модели [17]:

$$\bar{\tau}_{k'} = \left(N_{k'-1} \frac{k'}{2k' - 1} + N_{k'+1} \frac{k' + 1}{2k' + 3} \right) \frac{k'}{2k' + 1}.$$

3. Сравнение расчета с экспериментом. Для того чтобы произвести сравнение расчета с экспериментом, необходимо знание констант скорости вращательной релаксации. К настоящему времени для столкновений молекул азота в литературе имеются сведения только об эффективных вероятностях двухквантовых переходов ($\Delta k = \pm 2$) [18]:

$$P_{k+2,k} = \frac{\sigma_i}{\sigma_e} = \frac{193}{\sqrt{T_t}} \frac{1}{\alpha (10 + \alpha^2)^2} \frac{(k+2)(k+3)(2k+3)^2}{2k+5} \times \\ \times \exp \left[-3 \left(\frac{6,882 (2k+3)}{\alpha \sqrt{T_t}} \right)^{2/3} \left\{ 1 + \exp \left[\frac{\Theta (2k+3)}{T_t} \right] \right\}^{2/3} \right]$$

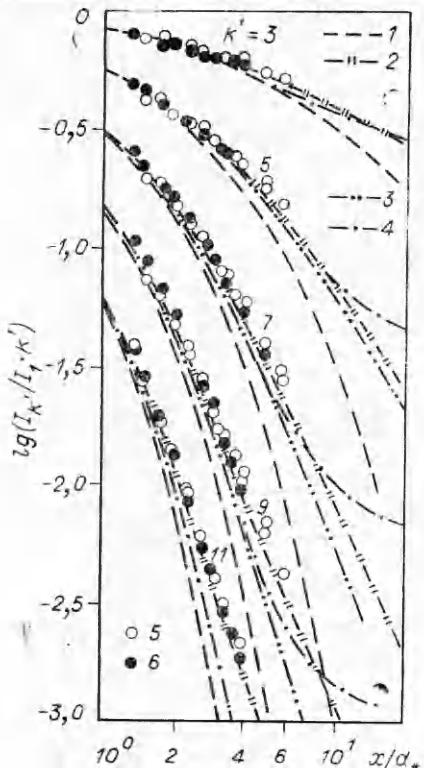
где σ_i , σ_e — полные эффективные сечения неупругих и упругих столкновений соответственно; α — параметр потенциала. Переход от эффективных вероятностей к константам скорости может быть произведен по формуле

$$(3.1) \quad K_{k+2,k} = c P_{k+2,k} \sigma_g \bar{v}_i$$

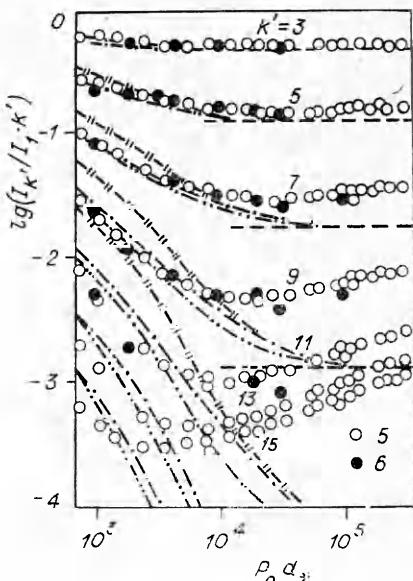
где $\bar{v} = (16k_B T_t / \pi m)^{1/2}$ — средняя скорость относительного движения; $c = \sigma_e / \sigma_g$; σ_g — газокинетическое сечение, которое вычислялось по формуле Сазерленда:

$$(3.2) \quad \sigma_g = \pi (3,22)^2 (1 + 105/T_t) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2.$$

Свободные параметры α и c подбирались путем сравнения расчетов с экспериментальными результатами, полученными при $p_0 d_* = 8 \cdot 10^3$ Па·мм



Ф и г. 1



Ф и г. 2

и $T_0 = 295$ К. Эти условия экспериментов соответствуют незначительной роли процесса конденсации на заселенность уровней [19], но в то же время отклонения плотности и поступательной температуры от изэнтропической

значений этих величин вследствие влияния релаксационных процессов и вязкости в сопле [20] также невелики. Подбор параметров α и c привел к значениям $\alpha = 3$ и $c = 10$, при которых расчет и эксперимент удовлетворительно согласуются, как это видно на фиг. 1, где приведены зависимости интенсивностей вращательных линий $I_{k'}$ для нечетных уровней $k' = 3$ до $k' = 11$. Точками на фиг. 1 обозначены экспериментальные данные ($5 - d_* = 5,12$ мм, $6 - d_* = 15$ мм), линиями — расчетные. Кривая 1 — значения $I_{k'}$ при бульмановском распределении в $X^{\Sigma}v = 0$ состоянии с поступательной температурой T_t , кривая 2 — теоретический расчет с константами скоростей, задаваемыми формулой (3.1), который в дальнейшем будет называться двухквантовой моделью вращательной релаксации. Там же приведены расчетные данные по первой и второй многоквантовым моделям (кривые 3, 4 соответственно). Описание этих моделей будет дано ниже.

Как показывает сравнение расчетов и экспериментов, выполненное на фиг. 2 (обозначения на фиг. 2 те же, что и на фиг. 1), для $x/d_* = 5$ и $T_0 = 290$ К при $p_0 d_* > 8 \cdot 10^3$ Па·мм теоретические данные двухквантовой модели существенно ближе к значениям при равновесном течении (на фиг. 2 они даны горизонтальными отрезками штриховых линий), чем эксперимент. Причем это отличие тем больше, чем выше значение вращательного квантового числа, и может быть отнесено к эффектам неравновесной конденсации [19].

Разногласие расчетных и экспериментальных данных наблюдается и при меньших $p_0 d_*$, т. е. для тех условий, когда эффекты конденсации в потоке незначительны, по крайней мере, для большинства вращательных уровней. Указанное разногласие увеличивается с уменьшением $p_0 d_*$, так как расчет по двухквантовой модели предсказывает более медленную скорость релаксационного процесса, чем в эксперименте.

Задача нахождения констант скорости из экспериментальных данных по заселенностиям уровней для модели двухквантовых переходов является задачей с числом неизвестных констант $K_{k+2,k}$, равных числу уравнений (система (2.3)). Поэтому продемонстрированное на фиг. 2 несоответствие между расчетом по модели двухквантовых переходов и экспериментом, кроме эксперимента с $p_0d_* = 8 \cdot 10^3$ Па·мм, свидетельствует о необходимости учета переходов с $\Delta k > 2$. Об этом же говорят и квантовомеханические расчеты сечений неупругих столкновений $N_2 + Ar$ [21]. В литературе пока отсутствуют сведения о константах скорости вращательной релаксации при столкновениях $N_2 + N_2$, а система уравнений кинетики (2.3) не может быть однозначно разрешена относительно констант скорости многоквантовых переходов, как это можно сделать для модели двухквантовых переходов.

Для задания констант многоквантовых переходов была использована информационная теория [22]. Формулы для констант скорости использовались в таком же виде, как для сечений в этой теории. В обозначениях данной работы формула для вычисления констант дезактивации имеет вид

$$(3.3) \quad K_{k+\Delta k,k} = K_{k+\Delta k,k+\Delta k-2} \frac{\Phi(k, \Delta k)}{\Phi(k, 2)} \frac{(2k+1)}{2(k+\Delta k)-3},$$

где $\Phi(k, \Delta k) = (T_t + E_{k+\Delta k} - E_k)^{1/2} \exp\left(-c_1 \frac{E_{k+\Delta k} - E_k}{T_k + E_{k+\Delta k}}\right).$

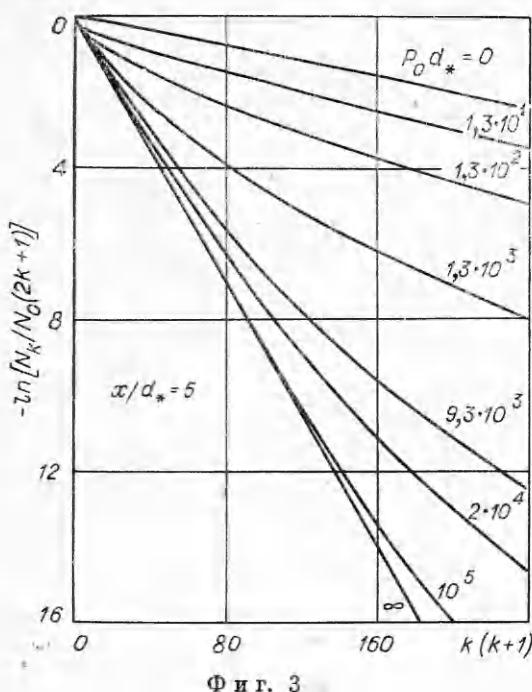
Здесь c_1 — подгоночный фактор, а $E_i = i(i+1)\Theta$. Константы двухквантовых переходов вычислялись по формуле (3.1) при $\alpha = 3$. Наилучшее совпадение теоретических и экспериментальных данных получено при $c_1 = 4$. На фиг. 1, 2 расчеты по этой модели вращательной релаксации (первая многоквантовая) обозначены цифрой 3. В отличие от модели двухквантовых переходов эта модель дает описание экспериментальных данных в диапазоне $p_0d_* = 10^3 - 8 \cdot 10^3$ Па·мм.

Столь же удовлетворительное описание экспериментов было получено и для другого набора констант скорости вращательной релаксации, в частности для констант дезактивации, задаваемых в виде [23]

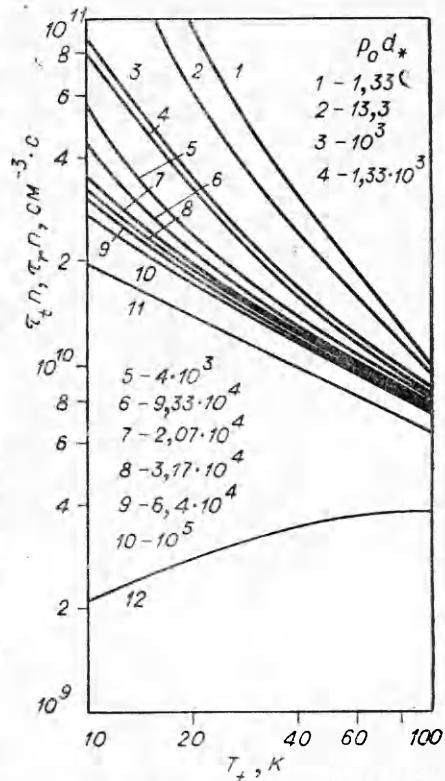
$$(3.4) \quad K_{k+\Delta k,k} = B \exp\left(-[c_2 \frac{E_{k+\Delta k} - E_k}{T_t}]\right),$$

с подгоночными параметрами B и c_2 . Эту модель будем называть второй многоквантовой. В результате подбора получены значения $B = 7,39 \times 10^{-11}$ см³·с⁻¹ и $c_2 = 0,35$, при которых экспериментальные данные, приведенные на фиг. 2, при $p_0d_* < 8 \cdot 10^3$ Па·мм описываются этой моделью так же хорошо (кривая 4), как и расчетами по первой многоквантовой модели. Аналогичное описание экспериментов имеет место и при других значениях x/d_* .

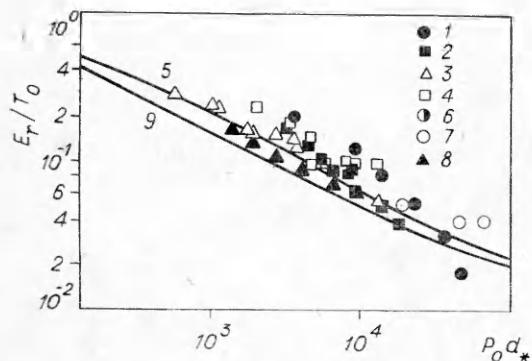
На фиг. 3 даны расчетные распределения заселенностей вращательных уровней для $x/d_* = 5$ и $T_0 = 300$ К при различных p_0d_* в координатах $\ln(N_k/N_0(2k+1)) - k(k+1)$. В этих координатах Больцмановское распределение с температурой T_r представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона, равным $-\Theta/T_r$. Там же даны распределения, соответствующие равновесному ($p_0d_* = \infty$) и «замороженному» ($p_0d_* = 0$) течениям. На фиг. 3 заселенности нечетных уровней в соответствии со статистическими весами орто- и парамодификаций увеличены вдвое. Видно, что для всех p_0d_* заселенности четных и нечетных уровней описываются единими гладкими зависимостями от $k(k+1)$. Эволюция распределений от равновесного к «замороженному» происходит через последовательность небольцмановских распределений, т. е. распределений, для которых не может быть введена вращательная температура. Указанная эволюция рас-



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

вращательным уровням, достаточно знать закономерности релаксации вращательной энергии $E_r = \sum_h \Theta k(k+1) N_h$. Рассмотрим вопрос о применимости релаксационного уравнения

$$(4.1) \quad \frac{dE_r}{dt} = u \frac{dE_r}{dx} = \frac{E_r(T_t) - E_r}{\tau_r}$$

для описания полученных выше расчетных результатов для E_r . В уравнении (4.1) τ_r — время релаксации. Основываясь на расчетных зависимостях $N_h(x)$ и, следовательно, зная зависимости $E_r(x)$, для каждой точки x из уравнения (4.1) вычисляли величину τ_r . Для набора констант скорости (3.4) соответствующие результаты в виде зависимостей $n\tau_r(T_t)$ приведены на фиг. 4 для 10 значений $p_0 d_*$ и обозначены цифрами 1—10. Цифрой 11 отмечена зависимость $n\tau_r^l(T_t)$, полученная непосредственно из системы уравнений (2.3) для случая бесконечно малого отличия между поступательной и вращательной температурами ($T_r - T = \epsilon \rightarrow 0$) путем разложения правых частей уравнений (2.3) по степеням ϵ с учетом членов $\sim \epsilon$. В этом

пределении, которая наблюдается для любых x/d_* , типична для экспериментов в свободных струях [3].

4. Релаксация вращательной энергии. Для решения широкого круга газодинамических задач вместо детальной информации, содержащейся в функции распределения молекул по

случае для E_r , может быть получено уравнение (4.1) с $\tau_r = \tau_r^i$. Аналогичная процедура вычисления τ_r^i применялась ранее в [24] для модели двухквантовых переходов. Как видно на фиг. 4, для каждого значения T_t наблюдается заметный рост величины $n\tau_r$, с уменьшением p_0d_* , т. е. с увеличением отклонения от равновесия между вращательными и поступательными степенями свободы. Это свидетельствует о том, что величина $n\tau_r$, зависит от распределения молекул по вращательным уровням и, следовательно, уравнение (4.1), строго говоря, не может дать описания E_r , адекватного системе кинетических уравнений (2.3). Характер зависимости $n\tau_r$ от распределения заселенностей определяется набором констант скорости вращательной релаксации и газодинамическим процессом. Отметим в этой связи, что в работе [9] указан специальный набор констант, для которого эквивалентное время релаксации не зависит от распределения молекул по вращательным уровням. Однако в общем случае такая зависимость есть, и, следовательно, релаксационное уравнение (4.1) может применяться для приближенного описания релаксации вращательной энергии лишь в ограниченном диапазоне определяющих параметров (p_0d_* , T_0 , x/d_*). Цифрой 12 на фиг. 4 обозначена зависимость произведения плотности газа на среднее время между столкновениями молекул

$$n\tau_r = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi m}{k_B T_t}} \frac{1}{\sigma_g},$$

где σ_g дается выражением (3.2). Как видно, в температурном интервале 10—100 К величина $z_r = \tau_r/\tau_t$ растет с уменьшением T_t от 2—3 при $T_t = 100$ К до 10—100 и более при $T_t = 10$ К.

На фиг. 5 приведены результаты измерений E_r , выполненные различными методами: по энергобалансу в молекулярном пучке [25—27] — точки 1, 2, 4 соответственно, электронным пучком в молекулярном пучке [28] — точки 3. Точками 6—8 обозначены результаты [13]: 6 — $x/d_* = 66,1$, $T_0 = 290$ К; 7 — $x/d_* = 66,1$, $T_0 = 295$ К; 8 — $x/d_* = 38$, $T_0 = 295$ К. Среди экспериментальных данных в общем наблюдается согласие, хотя электронно-пучковые измерения дают меньшие значения E_r , чем молекулярно-пучковые. Экспериментальные результаты [13] хорошо согласуются с данными [28], где электронно-пучковые измерения были выполнены в молекулярном пучке, выделенном из струи, т. е. при плотностях, существенно более низких, чем при измерениях в струе, следовательно, при меньшем эффекте вторичных электронов. Совпадение данных по E_r служит дополнительным к изложенным в [13] основанием для пре-небрежения влиянием вторичных электронов. На фиг. 5 приведены также расчетные зависимости $E_r(p_0d_*)$ в точке $x/d_* = 100$ (величина E_r в рассматриваемом диапазоне p_0d_* «замораживается» на расстояниях $x/d_* \leq 30$ —40). Кривая 5 получена из решения системы кинетических уравнений (2.3) с константами (3.4), 9 — результат решения уравнения (4.1) с временем релаксации τ_r^i . Как видно, кинетический расчет удовлетворительно согласуется с экспериментом, в то время как релаксационное уравнение приводит к результатам, более низким (на 20—30%).

Продемонстрированная выше неоднозначность нахождения констант скорости вращательной релаксации на основании результатов измерений заселенностей уровней носит принципиальный характер, отражая некорректность соответствующей обратной задачи. Однако, какими бы ни оказались истинные значения констант скорости, основные закономерности вращательной релаксации в свободной струе молекулярного газа останутся в силе.

1. Сверхзвуковое расширение газа в вакуум сопровождается нарушением больцмановского распределения заселенностей вращательных уровней.

2. В кинетике вращательной релаксации существенную роль играют многоквантовые $R - T$ -переходы ($\Delta k = \pm 4, \pm 6$ и т. д.).

3. Время релаксации вращательной энергии зависит от распределения молекул по вращательным уровням, поэтому величина z_r , получаемая в результате обработки экспериментов в рамках релаксационного уравнения (4.1), не является физической характеристикой газа. Это обстоятельство может быть причиной значительного разброса имеющихся в литературе [26] значений z_r , даже полученных одним и тем же методом.

Поступила 2 X 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Marrone P. V. Temperature and density measurements in free jets and shock waves.— *Phys. Fluids*, 1967, vol. 10, N 3.
2. Robben F., Talbot L. Experimental study of the rotational distribution function of nitrogen in a shock wave.— *Phys. Fluids*, 1966, vol. 9, N 4.
3. Борзенко Б. Н., Карелов Н. В. и др. Экспериментальное исследование заселенности вращательных уровней молекул в свободной струе азота.— ПМТФ, 1976, № 5.
4. Орлова З. Т. Исследование заселенности вращательных уровней молекул азота, возбужденных электронным ударом в потоках разреженного газа с большими градиентами параметров.— ТВТ, 1973, т. 11, вып. 6.
5. Verberne J., Ozier I. et al. Molecular beam magnetic resonance study of infra- and intermolecular effects in H_2 in high rotational states.— *Mol. Phys.*, 1978, vol. 35, N 6.
6. Bergmann K., Heftet U., Hering P. Molecular beam diagnostics with internal state selection: velocity distribution and dimer formation in a supersonic Na/Na₂ beam.— *Chem. Phys.*, 1978, vol. 32, N 1.
7. Осипов А. Н. Динамика неравновесного газа.— ТВТ, 1971, т. 9, вып. 6.
8. Rabitz H., Lam S.-H. Rotational energy relaxation in molecular hydrogen.— *J. Chem. Phys.*, 1975, vol. 63, N 8.
9. Koura K. Rotational distributions of N₂ in free jet and shock wave.— In: *Rarefied Gas Dynamics*, 11th Intern. Symp. Proc. Vol. 2. Paris, 1979.
10. Варгин А. Н., Ганина Н. А. и др. Вращательная релаксация молекулярного азота в свободно расширяющейся струе.— ПМТФ, 1979, № 3.
11. Бочкарев А. А., Великанов Е. Г. и др. Газодинамические установки низкой плотности.— В кн.: Экспериментальные методы в динамике разреженных газов. Новосибирск: изд. ИТФ СО АН СССР, 1974.
12. Бочкарев А. А., Косинов В. А. и др. Измерение параметров газового потока с помощью пучка электронов. Там же.
13. Беликов А. Е., Карелов Н. В. и др. Измерения с помощью пучка электронов. Роль вторичных процессов при возбуждении $B^2\Sigma$ состояния иона азота.— В кн.: Диагностика потоков разреженного газа. Новосибирск: изд. ИТФ СО АН СССР, 1979.
14. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1975.
15. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М.: ИЛ, 1949.
16. Сквородко П. А. Вращательная релаксация при расширении газа в вакуум.— В кн.: Динамика разреженных газов. Новосибирск: изд. ИТФ СО АН СССР, 1976.
17. Muntz E. P. Static temperature measurements in a flowing gas.— *Phys. Fluids*, 1962, vol. 5, N 1.
18. Варгин А. Н., Ганина Н. А. и др. Расчет вероятностей вращательных переходов двухатомных молекул при столкновении с тяжелыми частицами.— ПМТФ, 1975, № 2.
19. Karelov N. V., Rebrov A. K., Sharafutdinov R. G. Population of rotational levels of nitrogen molecules at nonequilibrium condensation in free jets.— In: *Rarefied Gas Dynamics*, 11th Intern. Symp. Proc. Vol. 2. Paris, 1979.
20. Ashkenas H., Sherman F. S. The structure and utilization of supersonic free jets in low density wind tunnels.— In: *Rarefied Gas Dynamics*, 4th Intern. Symp. Proc. Vol. 2. N. Y.— L.: Acad. Press, 1966.
21. Pack R. T. Clouise coupling test of classical and semiclassical cross sections for rotationally inelastic Ar + N₂ collisions.— *J. Chem. Phys.*, 1975, vol. 62, N 8.
22. Levine R. D., Bernstein R. B. et al. Surprisal analysis and probability matrices for rotational energy transfer.— *J. Chem. Phys.*, 1976, vol. 64, N 2.
23. Polanyi J. C., Woodall K. B. Mechanism of rotational relaxation.— *J. Chem. Phys.*, 1972, vol. 56, N 4.
24. Ганина Н. А. Исследование вращательной релаксации при расширении газа. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук. М.: МИФИ, 1978.
25. Buck U., Pauly H. et al. Molecular beams from free jet expansions of molecules and mixed gases.— In: *Rarefied Gas Dynamics*, 9th Intern. Symp. Proc. Vol. 2. DFVLR-Press, Germany, 1974.

26. Gallagher R. J., Fenn J. B. A free jet study of the rotational relaxation of molecular nitrogen from 300–1000 K. Там же. Vol. 1, p. B 19.
27. Brusdeylins G., Meyer H. D. Speed ratio and change of internal energy in nozzle beams of polyatomic gases.— In: Rarefied Gas Dynamics, 11th Intern. Symp. Proc. Vol. 2. Paris, 1979.
28. Poulsen P., Miller D. R. The energy balance and free jet expansions of polyatomics.— In: Rarefied Gas Dynamics, 10th Intern. Symp. Proc., pt 2. N. Y.: AIAA Publ., 1977.

УДК 541.124/128

НЕРАВНОВЕСНОЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ МОЛЕКУЛ ЗА ФРОНТОМ УДАРНОЙ ВОЛНЫ В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

С. В. Добкин, Э. Е. Сон

(Москва)

Процесс колебательного возбуждения молекул за ударными волнами обычно протекает следующим образом [1]: на расстоянии порядка нескольких длин свободного пробега молекул кинетическая энергия поступательного движения молекул преобразуется в энергию хаотического движения, что приводит к увеличению температуры газа за фронтом ударной волны. Далее происходит обмен энергией между колебательными и поступательными степенями свободы молекул. Вследствие быстрого $V - V$ -обмена устанавливается больцмановское распределение молекул по колебательным уровням с температурой T_V , которая в процессе колебательного возбуждения монотонно возрастает от значения, равного температуре газа, втекающего во фронт ударной волны T_0 , до значения поступательной температуры T_1 за фронтом ударной волны. Описанный процесс колебательного возбуждения за фронтом ударной волны будем называть «равновесным».

В работе [2] было показано, что при распространении ударной волны по легкому газу с малой примесью тяжелого газа длина поступательной релаксации тяжелых молекул примерно в m_G/m_L раз больше, чем легких (m_G и m_L — массы тяжелого и легкого компонентов). Этот эффект связан с тем, что доля энергии, передаваемой при столкновении тяжелой частицы с легкой, мала, поэтому требуется большое число столкновений для торможения тяжелой частицы.

Проанализируем качественно явления, происходящие при торможении молекулы, состоящей из атомов с массами m_H и m_F в среде частиц с массой m_L ($m_H \gg m_F \geq m_L$). Этот случай относится, например, к распространению ударной волны в гелии или аргоне с малой примесью молекул UF_6 .

Скорости газа до и после фронта ударной волны и температуры однотипного газа связаны соотношениями

$$\frac{U_1}{U_0} = \frac{M_0^2 + 3}{4M_0^2}, \quad \frac{T_1}{T_0} = \frac{5}{16} M_0^2 \left(1 - \frac{1}{5M_0^2} \right) \left(1 + \frac{3}{M_0^2} \right),$$

где $M_0 = U_0/a_0$; a_0 — скорость звука в газе до фронта ударной волны. Размер зоны поступательной релаксации легких частиц (ширина фронта ударной волны) $l_L \sim (n_L \sigma_{LL})^{-1}$, тяжелых молекул $l_G \sim (m_G/m_L) l_L$ (n_L — концентрация легких частиц за фронтом, σ_{LL} — сечение упругого рассеяния), поэтому за фронтом ударной волны существует большая область, где тяжелые молекулы обладают кинетической энергией направленного движения, которая при столкновении с атомами может приводить к коле-