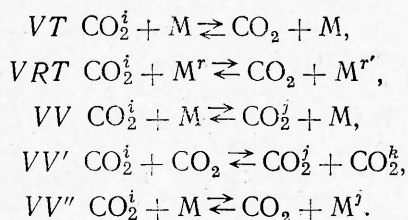


**КИНЕТИКА КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ЭНЕРГООБМЕНА
В УГЛЕКИСЛОМ ГАЗЕ
И ЕГО СМЕСЯХ С ДРУГИМИ ГАЗАМИ**

С. А. Лосев

В последние годы процесс колебательного энергообмена при столкновениях молекул углекислого газа между собой и с другими молекулами и атомами привлек большое внимание исследователей. Это связано с большим кругом приложений, в которых углекислый газ является рабочим телом. Возникающие при этом проблемы часто приводят к необходимости знания вероятностей колебательного энергообмена в газе, содержащем молекулы CO_2 . Обобщенные сведения по этому вопросу приведены в обзоре [1]; среди более поздних обзоров отметим работы [2, 3]. Краткий обзор по этому вопросу имеется в монографии [4] (с. 194). При этом, однако, приходится констатировать, что поток публикуемых работ в этой области столь велик, а нерешенных задач тем не менее остается еще так много, что делает насущным необходимость дальнейшего обобщения полученных результатов по колебательному энергообмену среди молекул углекислого газа; это и является содержанием предлагаемой работы. При этом в отличие от [1—3] рамки этого обзора не ограничены кругом тех партнеров по столкновениям с молекулами CO_2 , которые обычно рассматриваются в лазерных системах на углекислом газе [1, 2] или среди компонент продуктов сгорания ракетных топлив [3].

Перераспределение колебательной энергии в газе, как известно, происходит различными путями; в качестве основных механизмов колебательного энергообмена в углекислом газе можно предложить следующие процессы:



Здесь верхние индексы i, j, k указывают на возбужденное колебательное состояние, индекс $r \rightarrow r'$ отмечает изменение вращательного состояния, VT соответствует колебательно-поступательному обмену, VRT — то же, с существенным участием вращательных степеней свободы, VV — внутримолекулярный колебательно-колебательный энергообмен, VV' — межмолекулярный обмен при столкновении молекул CO_2 (перераспределение колебательной энергии между молекулами углекислого газа) и VV'' — межмолекулярный обмен среди разных молекул. Есте-

венно (и это видно из дальнейшего), что в определенных условиях в трех последних случаях роль вращения молекул также может быть значительной см. [4], § 15). Возможны также и другие процессы обмена (например, $\text{CO}_2^i + \text{M} \rightleftharpoons \text{CO}_2^j + \text{M}^k$ и т.п.).

Прежде чем перейти к детальному рассмотрению отдельных типов процессов колебательного энергообмена в среде углекислого газа, сделаем некоторые общие замечания. Прежде всего это касается общей оценки результатов, которые можно получить в настоящее время с помощью теории столкновений. Подробный анализ этого вопроса, выполненный в обзоре [5] на примере процессов колебательной релаксации двухатомных молекул, убедительно показывает, что современная теория колебательного энергообмена при столкновениях способна **объяснить** почти все полученные экспериментальные результаты, но не в состоянии достаточно точно **предсказать** те величины вероятностей, которые пока не получены в эксперименте¹, но знание которых необходимо. Такое положение указывает на ведущую роль эксперимента в получении количественных сведений по интересующему вопросу. Поэтому далее в обзоре основное внимание уделяется результатам экспериментальных исследований, а относительно теории указывается лишь метод решения и иногда — предлагаемая общая закономерность для обсуждаемой величины.

Перечислим методы экспериментального исследования кинетики колебательного энергообмена, использованные для получения интересующих нас сведений. Наиболее ранние из них связаны с применением акустических методов (изучение поглощения и дисперсии ультразвука в исследуемой смеси газов). В последние годы очень много важных сведений получено с помощью метода лазерной флуоресценции (возбуждения лучом лазера на CO_2), дополненного в ряде работ приемами изучения фазовых характеристик затухания флуоресценции при многократном возбуждении. Заметный успех в определении вероятностей энергообмена достигнут при исследовании поглощения и усиления лазерного излучения в смесях углекислого газа с другими компонентами, а также определенных режимов генерации в этих смесях и ее затухания после выключения накачки. Чрезвычайно плодотворным оказалось применение газодинамических методов: изучение кинетики возбуждения колебаний молекул углекислого газа в ударных волнах (а также дезактивации — при течении в соплах и струях)². Все методы позволили накопить к настоящему времени значительный экспериментальный материал; вместе с тем следует отметить, что большинство работ имеет достаточно общий недостаток. Это связано с тем, что во многих работах в каждом случае зачастую исследуются характеристики заселенностей лишь одного колебательного состояния молекул углекислого газа (или измеряется запас колебательной энергии лишь одного типа колебаний CO_2). Это затрудняет решение вопроса о выделении каналов энергообмена, играющих решающую роль в том или ином эксперименте. Результатом являются значительные систематические погрешности (о чем, в частности, свидетельствуют и наблюдающиеся иногда большие различия между данными разных авторов, особенно при использовании разной методики). Это указывает на то, что некоторые из рассматриваемых авторами процессов на самом деле более сложны, нежели предполагается при обработке первичного экспериментального материала. Случайные погрешности эксперимента, как правило, меньше

¹ Некоторые примеры в этом отношении приводятся ниже.

² В таблицах для краткости каждому из перечисленных методов присвоено обозначение: А — акустический метод, Ф — метод лазерной флуоресценции и фазовый метод, Л — методы изучения поглощения, усиления и генерации лазерного излучения, Г — газодинамический метод (ударная волна и течение разрежения).

систематических и составляют (в среднеквадратичном представлении) не более 20—50%.

В настоящем обзоре не рассматриваются вопросы, связанные с вращательной и поступательной релаксацией, поскольку предполагается, что равновесие по этим степеням свободы молекул устанавливается за время, заметно меньше того, которое представляет основной интерес при рассмотрении целого ряда прикладных задач.

В качестве количественных характеристик кинетики колебательного энергообмена в дальнейшем будем рассматривать значения времени колебательной релаксации τ_{VT} для колебательно-поступательного обмена и константы скорости k_{ij} для колебательно-колебательного обмена между указанными типами колебаний или колебательными состояниями. Конечно, конкретные значения этих величин связаны с видом релаксационных уравнений, в которые они входят в виде коэффициентов. Для VT -обмена соответствующий член в правой части релаксационного уравнения наиболее просто записывается в предположении модели гармонического осциллятора (см. [6])

$$(d\varepsilon_i/dt)_{VT} = (\bar{\varepsilon}_i - \varepsilon_i) p / \tau_{VT}, \quad (1)$$

где ε_i — текущее значение колебательной энергии i -го типа колебаний; $\bar{\varepsilon}_i$ — то же, в состоянии теплового равновесия; p — давление газа. Выражение (1) усложняется при учете ангармоничности, однако при рассмотрении обсуждаемых здесь экспериментальных результатов влиянием ангармоничности обычно пренебрегают¹. При резонансном VV -обмене изменение колебательной энергии линейно зависит от разности значений запасов энергии в резонирующих типах колебаний

$$(d\varepsilon_i/dt)_{VV}^{\text{рез}} = p k_{ij}^{\text{рез}} (\varepsilon_j - \varepsilon_i). \quad (2)$$

Сложнее обстоит дело при описании нерезонансного VV -обмена, когда соответствующие выражения для скорости обмена становятся нелинейными. В достаточно общем виде релаксационные уравнения для описания кинетики колебательного энергообмена с участием многоатомных молекул при наличии вырожденных типов колебаний (именно такой и является молекула углекислого газа) записаны, например, в работе [8]; в необходимых случаях конкретный вид той или иной записи уравнения обсуждается ниже в тексте обзора. Отметим, что разноеобразие применяемых форм релаксационных уравнений для нерезонансного VV -обмена также является источником (и иногда очень значительным) систематических погрешностей, поскольку нередко из текста работы неясно, какому уравнению соответствует полученная характеристика энергообмена. В частности, отсутствие развернутой записи релаксационных уравнений (для нерезонансного VV -обмена) затрудняет в этом отношении использование обзора [1] (по-видимому, авторы [1] опирались на уравнения, записанные в [9]). Приводимые здесь значения времени релаксации τ_{VT} имеют размерность с·атм (т.е. приведены к атмосферному давлению газа — партнера молекулы CO_2), а значения константы скорости обмена k_{ij} — с⁻¹·атм⁻¹. Газокинетическое сечение столкновений в углекислом газе при $T=300$ К соответствует скорости TT -обмена около $6 \cdot 10^9$ с⁻¹·атм⁻¹.

В некоторых работах при рассмотрении кинетики колебательной релаксации, в частности с участием углекислого газа (см., например, [9, 10]), для количественной характеристики скорости обмена выражают все данные эксперимента в величинах вероятностей, т.е. относят скорость обмена к сечению столкновения. Очевидно, что такая процедура имеет определенный смысл лишь с целью проведения сравнения с ре-

¹ Обсуждение влияния ангармоничности на величину τ_{VT} проведено в [7].

результатами динамической теории, и совершенно не оправдана тогда, когда предполагают использовать данные опытов в расчетах каких-либо макроскопических устройств и процессов, скажем газодинамических лазеров и т. п. Действительно, поскольку первичный экспериментальный материал во всех рассматриваемых здесь случаях получен для макроскопических условий в газе и поэтому сразу выражается в величинах времени релаксации или константы скорости обмена, то и применять его в дальнейших расчетах следует в этих же величинах, не допуская «двойного» пересчета: сначала к вероятностям (или сечениям обмена) и затем — временам релаксации и константам скорости обмена, ибо такая процедура не только усложняет расчеты, но и может быть также источником систематических погрешностей из-за неточностей в используемых при пересчете данных.

Обмен между симметричными типами колебаний

Анализ кинетики колебательной релаксации в углекислом газе начнем с наиболее быстрых процессов обмена между симметричными валентными (ν_1) и деформационными (ν_2) колебаниями. Большая скорость этого процесса связывается с ферми-резонансом между уровнями этих типов колебаний.

К сожалению, эксперименты, в которых измерялась скорость обмена $10^{10} \rightleftharpoons 02^{10}$, вплоть до последнего времени приводят к результатам, которые отличаются друг от друга на два порядка:

$k_{12}, \text{с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	Ссылка	$k_{12}, \text{с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	Ссылка
$3 \cdot 10^8$	[11]	$1,1 \cdot 10^8$	[15]
$7 \cdot 10^6$	[12]	$1,7 \cdot 10^6$	[16]
$1 \cdot 10^7$	[13]	$2,3 \cdot 10^8$	[17]
$8 \cdot 10^5$	[14]		

Очевидно, это связано со сложностью интерпретации исследуемых процессов, которые обладают очень большой скоростью, приближающейся к скорости вращательной релаксации. Отмечаемое различие не позволяет в настоящее время сделать однозначного вывода по этому вопросу. Если обратиться к результатам теории, то здесь можно выделить два подхода к решению задачи о квазирезонансном обмене колебательной энергией. Первый из них связан с известной теорией Шварца—Славского—Герцфельда (SSH), в которой основную роль играют короткодействующие силы отталкивания [18, 19] (см. [6, 20]). Конкретные расчеты скорости обмена $10^{10} \rightleftharpoons 02^{10}$ на основе этой теории выполнил Сиббер [21], который нашел, что при $T=300 \text{ К}$ эта скорость должна составлять около $5 \cdot 10^7 \text{с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. Шарма [22] рассмотрел другой подход к проблеме, учитывающий дальнедействующие силы притяжения (мультипольное взаимодействие при квазирезонансе) и возможность перехода части энергии во вращение, что способствует приближению к резонансу. Это более чем на порядок увеличивает скорость обмена (до $8 \cdot 10^8 \text{с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$) и превышает известные данные опыта.

Таким образом, теория в том и другом варианте склоняется к большим значениям вероятности обмена $\nu_1 \rightleftharpoons \nu_2$. Если это действительно так и константа скорости k_{12} обмена $\nu_1 \rightleftharpoons \nu_2$ выше, чем $10^7 \text{с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, то во многих задачах можно полагать, что симметричные типы колебаний молекулы CO_2 находятся в относительном равновесии. Тогда, вводя для характеристики запаса колебательной энергии в каждом типе колебаний CO_2 величину колебательной температуры T_i (полагая больцмановским распределение молекул по уровням для данного типа колебаний CO_2 , i -обозначает тип колебаний), придем к равенству $T_1 = T_2$. Если

$k_{12} < 10^7 \text{ с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, то следует отказаться от этого равенства. При детальном анализе тонкой структуры спектра усиления в CO_2 -лазерах, когда требуется достаточно высокая точность, нарушение равенства T_1 и T_2 и учет конечной скорости обмена $v_1 \rightleftharpoons v_2$, судя по данным [11—17], могут оказаться очень важными. Для достаточно грубых оценок обычно полагают $T_1 = T_2$, это допущение также будет часто использоваться в дальнейшем. Отметим, что детальный анализ взаимодействия симметричных типов колебаний CO_2 с учетом появления ангармоничности при этом взаимодействии [23], приводит к выводу, что введение различных значений T_1 и T_2 лишено смысла: если эти температуры существуют, то они одинаковы.

Таким образом, учет конечной скорости обмена $v_1 \rightleftharpoons v_2$ имеет смысл проводить одновременно с отказом от больцмановского распределения по уровням, т. е. в модели, которая учитывает каждый колебательный уровень и переходы между ними отдельно («уровневая» кинетика). Наиболее важен такой подход при анализе процессов в смесях с малым содержанием углекислого газа. К сожалению, сведения о вероятностях обмена между отдельными уровнями, которые необходимы для решения такой задачи, крайне ограничены и мало надежны.

Для проведения оценочных расчетов можно опираться на результаты теоретических работ. Пример значений констант скорости обмена между всеми нижними уровнями v_1 - и v_2 -типов колебаний CO_2 (при столкновениях $\text{CO}_2 - \text{CO}_2$), отнесенных к величине константы скорости обмена $01^1 0 \rightleftharpoons 00^0 0$, при $T = 1000 \text{ К}$ дан на рис. 1. Константы получены на основе теории SSH с учетом ферми-резонанса [24]. Уровни, расщепленные в результате ферми-резонанса, соединены сплошной линией. Отметим большую вероятность переходов, при которых меняется лишь значение квантового числа l на величину $\Delta l = 2$, и чрезвычайно малую вероятность двухквантовых переходов и переходов $\Delta l = 3$ ($\Delta l > 2$).

Значения констант скорости многих других процессов обмена (в том числе и обмена типа VV') между отдельными уровнями молекулы CO_2 в зависимости от температуры, вычисленные на основе указанной теории, приведены в обзоре [3].

Колебательно-поступательный обмен

Основным каналом колебательно-поступательного энергообмена для молекул углекислого газа является переход $01^1 0 \rightleftharpoons 00^0 0$. Вероятность VT -обмена с другими типами колебаний намного меньше. Для перехода $10^0 0 \rightleftharpoons 00^0 0$, как видно из рис. 1, это следует из результатов теории, поскольку фактически, с учетом ферми-резонанса, речь идет о двухквантовом переходе. Еще меньше вероятность перехода $00^0 1 \rightleftharpoons 00^0 0$ (см. следующий раздел обзора).

На рис. 2 и в табл. 1 представлена сводка результатов экспериментального исследования колебательно-поступательного обмена в углекислом газе при столкновениях с различными атомами и молекулами. Графический материал на рис. 2 дан в координатах Ландау—Теллера

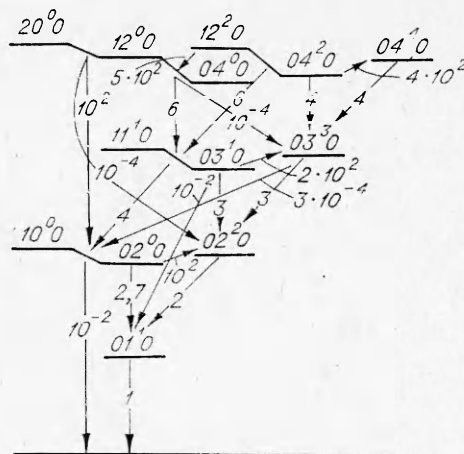


Рис. 1. Относительные значения вероятности переходов (числа около стрелок) между указанными колебательными состояниями симметричных (валентного и деформированного) типов колебаний молекул углекислого газа при $T = 1000 \text{ К}$.

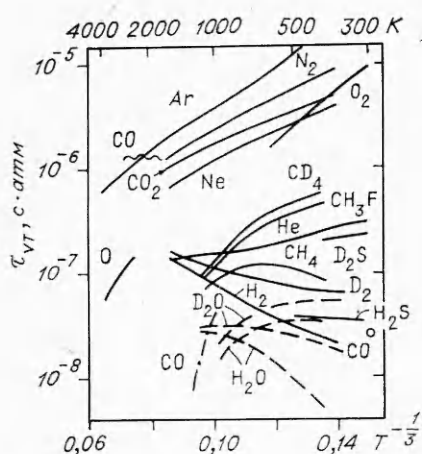


Рис. 2. Сводка усредненных измеренных значений времени колебательно-поступательной релаксации для деформационного типа колебаний молекулы углекислого газа. Методы измерения и ссылки на авторов указаны в табл. 1. Для [25, 26, 48] учтен вклад всех колебаний в VT-обмен (полное время VT-обмена CO₂).

(логарифм времени релаксации в зависимости от $T^{-1/2}$ [49]), поскольку именно эта теория (адиабатическое приближение с учетом короткодействующих сил отталкивания в классическом, квазиклассическом или квантовомеханическом рассмотрении задачи столкновения) позволяет объяснить общие закономерности для вероятности VT-обмена. При этом, как известно, $\lg \tau$ растет с увеличением $T^{-1/2}$ (в первом приближении линейно). Именно такая зависимость наблюдается при столкновениях молекул CO₂ с атомами инертных газов, некоторыми простейшими гомоядерными двухатомными молекулами, молекулами CO₂. Для других многоатомных молекул вероятность VT-обмена намного выше (время релаксации τ_{VT} мало). Для молекул H₂O, D₂O, H₂, D₂ в ряде экспериментальных работ обнаружена обратная зависимость времени релаксации τ_{VT} от $T^{-1/2}$.

Одна из первых попыток теоретического объяснения такой зависимости для случая столкновений CO₂—H₂O была предпринята в работе [50], где для объяснения экспериментальных фактов взято представление о наличии сильного поля притяжения между CO₂ и H₂O (так называемое «химическое» взаимодействие). Шилдс и Беркс [43], сравнивая результаты измерений для CO₂—H₂O и CO₂—D₂O, пришли к выводу, что получающееся в опытах различие несовместимо с высказанной ранее гипотезой; опираясь на приближенное решение квазиклассической задачи столкновения, они нашли, что результаты эксперимента можно объяснить вкладом вращения молекулы H₂O. Наконец, Шарма [51] обобщил теорию квазирезонансного обмена и учел слабые дальнедействующие силы вследствие взаимодействия дипольного и квадрупольного моментов молекулы H₂O, дипольного момента оптического перехода (010 → 000) CO₂ и постоянного квадрупольного

Таблица 1

Партнер	Метод	Ссылка	Партнер	Метод	Ссылка
He, Ne, Ar	Г	[25, 26]		Г	[25]
He	А	[27]	CO ₂	Г + Л	[39, 94]
He	А	[28]		А	[29, 30]
N ₂	Г	[26]		Г	[40]
	А	[29, 30]	H ₂ O, D ₂ O	А	[41—43]
O ₂	А	[29, 31]		Л	[38, 44]
H ₂ , D ₂	Г	[26, 32, 33]	H ₂ S, D ₂ S	А	[45, 46]
	А	[34, 35]	CH ₄ , CD ₄	Г	[47]
CO	Г	[36]	CH ₃ F		
	А	[37]	O	Г	[48]
	Л	[38]			

момента CO_2 . Он показал, что быстрый VT-обмен при столкновениях $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ и обратную зависимость $\lg \tau_{VT}$ от $T^{-1/2}$ можно количественно описать квазирезонансным обменом между деформационным типом колебаний молекулы CO_2 и вращательными состояниями молекулы H_2O (квазиклассическое решение в приближении теории возмущений).

В экспериментах Балсьюза [44], для H_2O и D_2O была обнаружена противоположная (обыч-

ная) зависимость τ_{VT} от температуры (рис. 3), согласующаяся с более поздними измерениями [38] и с численными расчетами Мариота [52], который провел решение системы квантовомеханических уравнений для амплитуд вероятностей переходов по целому набору каналов (учитывалось пять колебательных состояний молекулы углекислого газа) с межмолекулярным потенциалом, наиболее реально воспроизводящим истинное взаимодействие. Мариот отказался от применения теории возмущений и рассматривал сильное взаимодействие, т. е. учитывал обратное воздействие рассеивающего объекта на характеристики взаимодействующей с ним системы. Мариот, однако, не учитывал вращение молекул H_2O . Отмеченное здесь в определенной мере подтверждает высказанную во введении мысль о том, что современная теория в состоянии в том или ином приближении объяснить любой (даже противоположный) экспериментальный результат; конечно, это связано со значительной сложностью теоретического рассмотрения обсуждаемых вопросов.

Обратная зависимость $\lg \tau_{VT}$ от $T^{-1/2}$ для столкновений с H_2 и D_2 также нашла удовлетворительное объяснение в теории Шарма [53] аналогично описанному выше случаю столкновения $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$. В [53] рассматривалась квазиклассическая задача столкновения гармонического осциллятора с жестким ротатором и учитывался квазирезонансный переход колебаний CO_2 во вращение H_2 . Как в случае столкновений с молекулами воды, так и при столкновениях с водородом, замена водорода на дейтерий приводит к уменьшению вероятности VT-обмена. Аналогичное влияние изотопной замены отмечается и в других случаях.

Важными партнерами по столкновениям с молекулой углекислого газа являются атомы O и молекулы CO, которые появляются в газе при диссоциации CO_2 и в некоторых других случаях. Для столкновений $\text{CO}_2\text{—O}$ значения τ_{VT} для высоких значений температур получены с помощью ударной трубы в работе Центера [48]; оказалось, что атомы кислорода примерно на порядок более эффективны, нежели атомы аргона. К сожалению, до сих пор нет необходимой ясности в величине эффективности молекулы CO. Существующие сведения по этой молекуле расположены в разных концах графика на рис. 2, причем трудно сделать какой-либо выбор между ними. Конечно, несколько неожиданно, что эффективность CO в VT-обмене CO_2 на много порядков выше эффективности N_2 и O_2 . Этот пример указывает на настоятельную необходимость проведения дальнейших экспериментальных исследований.

Обмен между антисимметричным и симметричными типами колебаний

Основным методом, с помощью которого получены почти все сведения о вероятности дезактивации первого возбужденного уровня 00⁰1 антисимметричного типа колебаний, является метод лазерной флуорес-

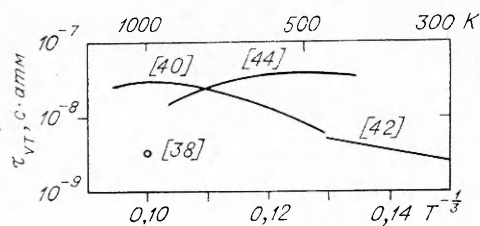


Рис. 3. Результаты измерения времени колебательно-поступательной релаксации молекулы углекислого газа при столкновениях $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$.

ценции. К сожалению, интерпретация этих результатов осложнена отсутствием, как правило, сведений о состоянии продуктов реакции. В том случае, когда дезактивирующим партнером молекулы CO_2 является двухатомная и тем более многоатомная молекула с небольшим дефектом резонанса относительно уровня 00^01 — весьма вероятен процесс VV'' -обмена, т. е. межмолекулярной передачи колебательной энергии. Разделение процессов VV -, VV' - и VV'' -обмена может быть неоднозначным, тогда иногда просто говорят о скорости дезактивации 00^01 -состояния CO_2 . Тем не менее, для некоторых приложений очень важно выделить составляющую этого процесса, связанную с обменом между ν_3 - и ν_1 -, ν_2 -типами колебаний CO_2 , т. е. внутримолекулярным VV -обменом. Некоторые авторы пытаются достигнуть этого, варьируя условия эксперимента (прежде всего состав смесей), однако возможность систематической погрешности при этом полностью не исключается.

Особенность метода лазерной флюоресценции, существенно упрощающая представление результатов измерений, состоит в том, что такой эксперимент проводится в условиях, когда колебательное состояние ν_1 - и ν_2 -типов колебаний CO_2 находится практически в равновесии с поступательным движением, т. е. $T_1 = T_2 = T$. Нетрудно установить (см., например, [8]), что изменение запаса колебательной энергии третьего антисимметричного типа колебаний CO_2 за счет VV -обмена с симметричными колебаниями следует простому соотношению

$$(d\varepsilon_3/dt)_{32} = pk_{32}^0(\bar{\varepsilon}_3 - \varepsilon_3), \quad (3)$$

где нижний индекс 32 указывает направление VV -обмена в молекуле CO_2 , а верхний индекс 0 отмечает условия этого обмена ($T_1 = T_2 = T$). Сводка полученных результатов измерения k_{32}^0 для тех случаев, когда удалось достаточно надежно выделить дезактивацию 00^01 -состояния CO_2 , связанную с внутримолекулярным VV -обменом, представлена на рис. 4 и в выводе:

Партнер	Ссылка	Партнер	Ссылка
He	[54—57]	Cl_2	[61]
Ne, Ar, Kr, Xe	[56]	CO	[60, 62, 63]
N_2	[54, 57, 58]	NO	[61]
O_2	[55, 57, 60]	H_2O	[64]
H_2	[56, 61]	CO_2	[57, 61, 64]
D_2	[56, 62]	HCl, DCl, HF, DF	[65]

Работы выполнены по методу лазерной флюоресценции, усовершенствованием которого является фазовый метод [54, 60, 64].

Данные на рис. 4 отложены в виде зависимости логарифма константы скорости обмена k_{32}^0 от $T^{-1/2}$. Имеется в виду большая роль адиабатического механизма обмена при учете близкодействующих сил отталкивания (теория SSH). Действительно, для большинства партнеров по столкновению с молекулой CO_2 обнаруживается качественное согласие с предсказываемым этой теорией характером возрастания вероятности обмена $\nu_3 \rightleftharpoons \nu_1$, ν_2 с температурой, в том числе и для таких молекул, как H_2 и CO. Однако количественное согласие между выводами SSH-теории и экспериментальными данными удается получить лишь при введении в теорию многочисленных поправок (типа стерических множителей, учитывающих ориентацию молекул при столкновении, влияние ангармоничности, кориолисовых сил и т. п.); этого можно добиться и подбирая другие параметры (например, несколько меняя характеристики межмолекулярного потенциала взаимодействия). Более корректный подход к решению этой задачи продемонстрирован в работе Шина [66], который учел вращение молекулы углекислого газа и получил лучшее количественное согласие с экспериментом. С другой стороны, до сих пор

пока еще нет полного объяснения большой величины k_{32}^0 для водорода: наблюдаемую величину трудно объяснить влиянием вращения, поскольку результаты измерений для различных модификаций водорода оказались очень близкими [67].

Зависимость $\lg k_{32}^0$ от $T^{-1/2}$ для таких партнеров, как H_2O и NO , меняет свой знак, что указывает на смену механизма VV -обмена¹. Теория Шарма—Брау (см. работы [68, 69]), учитывающая дальнедействующие силы мультипольного взаимодействия, в определенной мере позволяет объяснить обратную температурную зависимость для вероятности рассматриваемого VV -обмена при низких температурах. При повышении температуры с увеличением относительной скорости столкновений возрастает роль близкодействующих сил отталкивания и происходит переход к адиабатическому механизму SSH-теории.

Большой интерес представляет скорость VV -обмена при столкновениях с молекулами галогеноводородов, поскольку такие смеси применяются в химических лазерах обменного типа. Эксперимент (см. рис. 4) указывает наличие обратной температурной зависимости для константы скорости этого обмена (либо слабой зависимости k_{32}^0 от T в случае HCl , DCl). Опираясь на решение динамической задачи столкновения в рамках классической механики в работе [25a], можно объяснить появление такой зависимости влиянием колебательно-вращательного обмена и сил притяжения.

В ряде других работ (например, [9, 70]) колебательный обмен между ν_3 - и ν_1 -, ν_2 -типами колебаний CO_2 исследовался в условиях, когда тепловое равновесие между симметричными типами колебаний и поступательным движением молекул отсутствовало² ($T_2 \neq T$). Тейлор и Биттерман [9] изучали этот процесс для столкновений CO_2-N_2 , а Боррел и Милворд [70] — для CO_2-CO ; в этих исследованиях газ нагревался ударной волной, распространяющейся в ударной трубе. Отсутствие указанного равновесия значительно усложняет интерпретацию результатов эксперимента и делает ее неоднозначной. Действительно при $T_2 \neq T$ релаксационное уравнение обмена $\nu_3 \rightleftharpoons \nu_1, \nu_2$ становится нелинейным и его конкретный вид зависит от того, по каким каналам (через какие колебательные состояния ν_1 и ν_2) происхо-

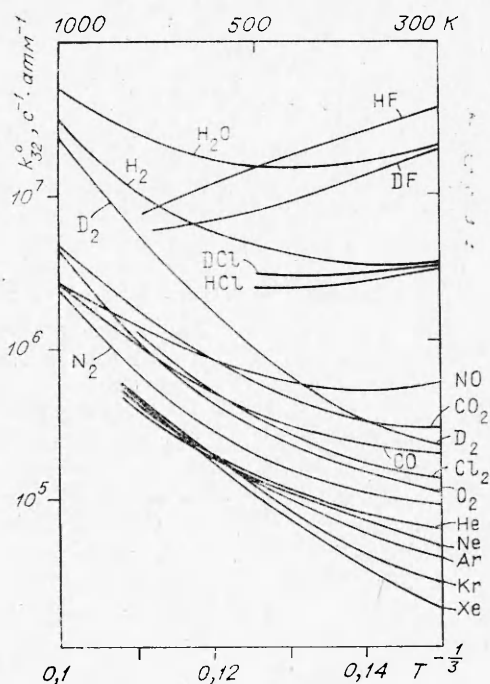


Рис. 4. Сводка усредненных измеренных значений константы скорости колебательного обмена между антисимметричными и симметричными типами колебаний молекулы углекислого газа (в линеаризованном релаксационном уравнении) при столкновении с различными молекулами.

¹ При анализе VV -обмена для столкновений CO_2-H_2O мы опирались на результаты работы А. Н. Варгина и др. [64] и проведенное ими обсуждение экспериментальных данных предыдущих работ.

² Здесь и в дальнейшем, если не оговорено обратное, предполагается, что $T_1 = T_2$, так что для характеристики колебательного состояния симметричных типов колебаний CO_2 достаточно указывать лишь одно из этих двух значений T_1 .

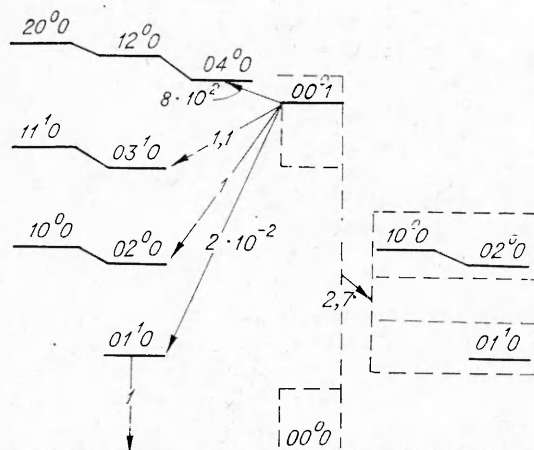


Рис. 5. Относительные значения вероятности дезактивации состояния $00^0 1$ при VV-обмене (слева) и VV'-обмене (справа) при $T=1000$ K.

обмена можно сделать, опираясь на результаты SSH-теории [24]. Теоретические значения вероятностей переходов, способствующих рассеянию уровня $00^0 1$, указаны на рис. 5, величины вероятностей отнесены к вероятности VT-перехода $01^1 0 \rightarrow 00^0 0$ при этой же температуре. Из рисунка видно, что наиболее предпочтительными каналами VV-обмена в рассматриваемых условиях являются переходы $00^0 1 \rightarrow 11^1 0$, $03^1 0$ и $00^0 1 \rightarrow 10^0 0$, $02^0 0$. Роль этих каналов меняется с температурой (рис. 6, расчет проведен по данным обзора [3]). Каждому каналу в релаксационном уравнении соответствует нелинейный член типа

$$(d\varepsilon_3/dt)_{001 \rightarrow 0n0} = pk_{001 \rightarrow 0n0} [\varepsilon_2^n (1 + \varepsilon_3) e^{(\theta_3 - n\theta_2)/T} - \varepsilon_3 (1 + \varepsilon_2)^n], \quad (4)$$

где колебательная энергия ε_i выражена через среднее число квантов, приходящихся на данный тип колебаний с учетом вырождения ($\varepsilon_i = [\exp(\theta_i/T_i) - 1]^{-1}$); n — номер уровня ν_2 -типа колебаний CO_2 ; θ_i — соответствующие значения характеристической колебательной температуры. Отсутствие достоверных сведений о вкладе каждого канала заставляет отказаться от простого суммирования (4) по всем переходам и приводит к мысли об условном выделении лишь одного ведущего канала VV-обмена. Тогда (4) следует переписать так, что

$$(d\varepsilon_3/dt)_{32} = pk_{32}^{(n)} [\varepsilon_2^n (1 + \varepsilon_3) e^{(\theta_3 - n\theta_2)/T} - \varepsilon_3 (1 + \varepsilon_2)^n], \quad (4a)$$

где $k_{32}^{(n)}$ уже является константой полной скорости VV-обмена между ν_3 - и ν_1 -, ν_2 -типами колебаний CO_2 , протекающего только через переход $001 \rightarrow 0n0$. Нетрудно видеть, что при $T_2 = T$ (4a) сводится к (3), причем

$$k_{32}^{(n)} = k_{32}^0 (1 - e^{-\theta_2/T})^n / (1 - e^{-\theta_3/T}). \quad (5)$$

В качестве ведущего канала VV-

дит этот обмен. К сожалению, в работах [9, 70] этот вопрос никак не обсуждается и не анализируется, что заставляет с осторожностью подходить к использованию этих результатов. Неравенство $T_2 \neq T$ реализуется и во многих других важных случаях (течение в соплах, струях и т.п.). Поэтому рассмотрим этот вопрос более внимательно.

Как указывалось, до сих пор в опытах не удалось установить вполне определенно, каким образом происходит VV-обмен с состоянием $1^0 0^0 1$. Оценку роли того или иного канала энерго-

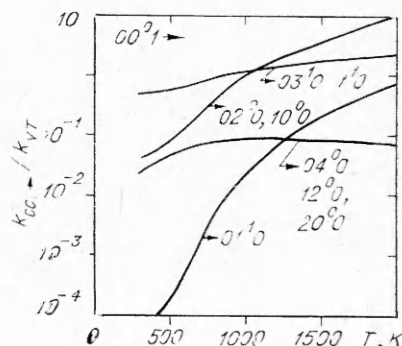


Рис. 6. Относительные значения вероятности дезактивации состояния $00^0 1$ в зависимости от температуры газа.

¹ Попытку разделения каналов дезактивации состояния $00^0 1$, предпринятую в [71], трудно считать достаточно убедительной.

обмена наиболее часто во многих работах принимают переход $001 \rightarrow 030$ (см., например, [8, 10, 72, 73, 79]), так что $n=3$. Другими авторами предложены еще более простые модели VV -обмена для молекулы CO_2 . Среди них большое распространение получило предложение Андерсона [74] линейризовать правую часть (4а) путем разложения в ряд по ϵ_3 около равновесного состояния $T_2=T$; формально это приводит к выражению типа (3). Наконец, в расчетах применяется и такая модель, когда всегда полагают $T_2=T$ и оставляют лишь одну релаксирующую степень свободы (см. [75]).

Схематическое изображение описанных моделей приведено на рис. 7, где к нижним колебательным уровням добавлено первое возбужденное колебательное состояние N_2 , часто рассматриваемое во многих прикладных задачах. В первых четырех моделях (верхняя схема на рис. 7), отличающихся друг от друга ведущим переходом $001 \rightarrow 0n0$, также учтена и возможность неравновесного VV' -обмена с молекулой N_2 (см. следующий раздел). В остальных моделях, обозначенных соответственно буквами А и Б, предполагается, что молекулы N_2 находятся в тепловом равновесии с антисимметричным типом колебаний CO_2 . Последняя модель энергообмена наиболее проста.

Различие между результатами применения той или иной модели определяется решаемой задачей. Примером этому служат результаты расчета неравновесного течения в плоском клиновидном сопле с 30-градусным углом раскрытия (рис. 8, 9). На рис. 8 указано распределение значений T_3 в зависимости от степени расширения потока S/S_* (S_* — площадь критического сечения сопла) для неразбавленного углекислого газа. На рис. 9 отложены значения коэффициента усиления k в охлаждающей смеси. Расчет величины k проведен по соотношениям, приведенным в [79]. Числа и буквы около кривых соответству-

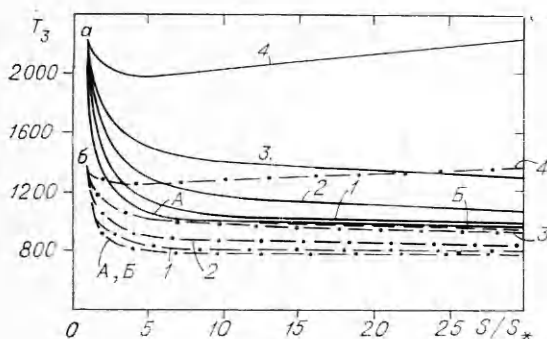


Рис. 8. Расчетные значения распределения колебательной температуры T_3 для различных моделей энергообмена (см. рис. 7) и одинаковых газодинамических характеристик в охлаждающемся потоке углекислого газа в зависимости от степени расширения при $h_* = 0,5$ мм.

а) $T_0 = 2500$ К, $p_0 = 5$ атм; б) $T_0 = 1500$ К, $p_0 = 5$ атм.

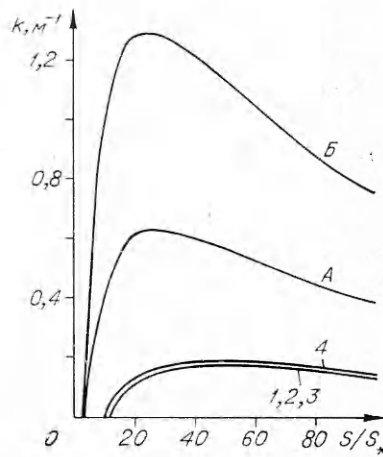


Рис. 9. Расчетные значения распределения коэффициента оптического усиления в охлаждающей смеси 10% $\text{CO}_2 + 40\%$ $\text{N}_2 + 50\%$ He для различных моделей энергообмена и одинаковых газодинамических характеристик в зависимости от степени расширения ($T_0 = 2000$ К, $p_0 = 5$ атм) при $h_* = 0,5$ мм.

ют моделям энергообмена, принятым в расчетах; значение k_{32} и принятые газодинамические характеристики течения во всех случаях были одинаковыми. Предполагалось, что течение газа изоэнтропическое и описывается адиабатой с постоянным отношением удельных теплоемкостей, равным 1,4.

Из приведенных результатов видна разная мера чувствительности различных величин при использовании той или иной модели VV'-обмена: если изменение канала в первых четырех моделях ($n=1\div 4$) в основном влияет на величину T_3 , то переход к моделям А и Б существенно меняет T_2 .

Энергообмен с другими молекулами

Одним из первых вопросов, возникающих при рассмотрении проблем колебательного энергообмена между молекулами углекислого газа и другими молекулами, является вопрос о том, какие именно степени свободы и какие состояния участвуют в таком VV''-обмене. Наиболее простым решением этого вопроса является близость к резонансу тех или иных состояний в сталкивающихся молекулах. С этой точки зрения при столкновениях $\text{CO}_2\text{—N}_2$, $\text{CO}_2\text{—CO}$, $\text{CO}_2\text{—HCl}$ наиболее вероятен обмен с участием ν_3 -типа колебаний CO_2 , при столкновениях $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2\text{—O}_2$ — обмен с участием ν_1, ν_2 -типов колебаний CO_2 . Так, согласно [77], для столкновений $\text{CO}_2\text{—CO}$ константа скорости VV''-обмена k_{2M} на два порядка меньше, чем k_{3M} (как и прежде, здесь нижний числовой индекс указывает на тип колебаний CO_2 , участвующий в обмене; буква м говорит о том, что в обмене участвуют другие частицы).

Обмен $\text{CO}_2(\nu_2)$ с молекулой H_2O вследствие очень быстрой VT-дезактивации H_2O фактически сводится к процессу VT-обмена CO_2 под

воздействием молекул H_2O ; этот процесс рассмотрен выше. Для обмена $\text{CO}_2(\nu_2) \rightleftharpoons \text{O}_2(\nu)$ Басс [31], исследуя поглощение ультразвука в этих смесях, нашел, что k_{2M} равна $1,6 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ при $T=300 \text{ К}$, $2,1 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ при $T=450 \text{ К}$ и $2,5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ при $T=600 \text{ К}$.

Большинство других результатов получено для VV''-обмена с состоянием 00⁰1 молекулы CO_2 ; сводка и перечень этих результатов приведены на рис. 10 и в табл. 2. Прежде всего следует отметить различие в результатах экспериментов, в частности, для обмена $\text{CO}_2(\nu_3) \rightleftharpoons \text{N}_2(\nu)$ при высоких температурах.

Возникающая вследствие этого разница в величине коэффициента усиления в смеси 10% $\text{CO}_2 + 40\% \text{ N}_2 + 50\% \text{ He}$, охлаждающейся в сверхзвуковом сопле (см. предыдущий раздел), составляет около 10% при $T_0=2500^\circ$ и $p_0=5 \text{ атм}$, при

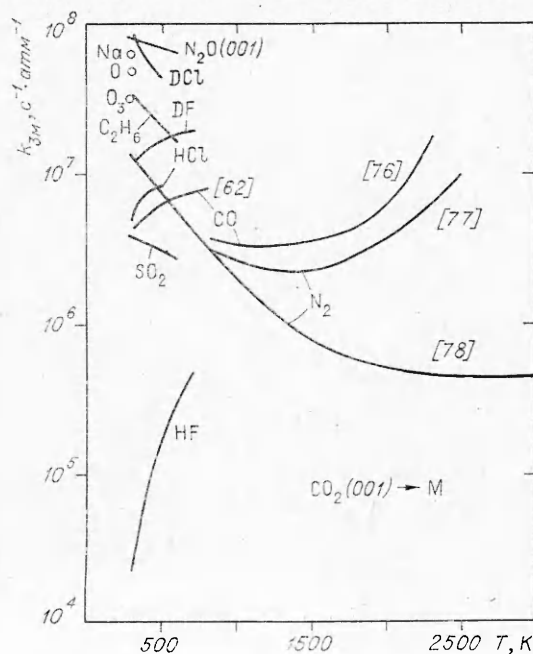


Рис. 10. Сводка усредненных измеренных значений константы скорости колебательного VV''-обмена между состоянием 00⁰1 молекулы CO_2 и молекулами, указанными на графике, а также скорости дезактивации этого состояния при столкновениях с атомами O и Na. Методы измерения и ссылки на авторов указаны в табл. 2.

Таблица 2

Партнер	Метод	Ссылка	Партнер	Метод	Ссылка
N ₂	Г	[78, 77]	HCl, DCl, HF		
	Ф	[58, 63]	DF	Ф	[65, 81, 82]
	Л	[44, 80]	N ₂ O	Ф	[63]
CO	Г	[76]	SO ₂	Г	[83]
	Ф	[62, 63]	C ₂ H ₆	Г	[83]
	Л	[80]	O ₃	А	[84]
			O	—	[85]
			Na	Л	[86]

более низких значениях T_0 это различие уменьшается. В смесях с большим содержанием азота и более высоких начальных температурах указанное различие будет более значительным.

Эксперимент указывает (см. рис. 10) на наличие (по крайней мере, при не слишком высоких температурах) обратной зависимости вероятности обмена от температуры для всех молекул, кроме данных [62] для CO¹. Как уже указывалось, Шарма и Брау [69] объяснили наличие такой зависимости для квазирезонансного обмена $\text{CO}_2(\nu_3) \rightleftharpoons \text{N}_2(\nu)$ определяющим влиянием дальнедействующих сил притяжения с учетом наведенного дипольного момента CO₂ и квадрупольного момента N₂. Динамическая задача столкновения решалась в квазиклассическом рассмотрении с учетом возможности вращения молекул CO₂ и N₂; авторы получили прекрасное совпадение с результатами опытов при $T \leq 1000$ К. С другой стороны, подобная теория с дополнительным учетом короткодействующих сил [62] неплохо объясняет и противоположную зависимость вероятности от температуры, наблюдаемую для $\text{CO}_2(\nu_3) \rightleftharpoons \text{CO}(\nu)$. Это еще раз подтверждает высказанную во введении мысль о современном состоянии теории колебательного энергообмена. Судя по данным [76], не исключено, что дальнейшие эксперименты приведут к пересмотру указанной зависимости $k_{3\text{м}}$ для столкновений CO₂—CO. Обратная температурная зависимость для экзотермического направления процессов VV'-обмена с молекулами галогеноводородов получила хорошее количественное объяснение в теории Диллона и Стефенсона [87], которые существенным образом учитывали вращение молекул галогеноводородов и более точные потенциалы взаимодействия. Подробный анализ проблем, возникающих при рассмотрении столкновений с галогеноводородами, и методов их решения содержится в обзоре [5]. Для повышенных значений температуры можно ожидать более значительного вклада короткодействующих сил отталкивания, учет которых, согласно SSH-теории, в условиях квазирезонансного обмена приводит к пропорциональному росту вероятности обмена с температурой. Этим воспользовались авторы [77] для объяснения своих результатов изучения обмена $\text{CO}_2(\nu_3) \rightleftharpoons \text{N}_2(\nu)$ при $T > 1000$ К. Аналогично можно объяснить и результаты опытов [76] для обмена $\text{CO}_2(\nu_3) \rightleftharpoons \text{CO}(\nu)$.

Данными, приведенными на рис. 10, далеко не исчерпываются все результаты изучения скорости дезактивации 00⁰1-состояния молекулы CO₂. Опираясь на метод лазерной флюоресценции, группе исследователей (Мур, Стефенсон и др.) удалось получить немало сведений в

¹ Такая же зависимость имеет место и для VV'-обмена с молекулами галогеноводородов, если рассматривать процесс обмена в экзотермическом направлении (колебательные кванты молекул HF, DF и HCl превышают величину кванта для перехода 00⁰1→00⁰0 CO₂).

этой области для смесей CO_2 с углеводородами, галоидозамещенными производными метана, целым рядом других многоатомных молекул, галогеноводородами, а также многими дейтерозамещенными молекулами и другими изотопами. Приводим для сведения перечень ряда исследованных ими смесей вместе с указанием других работ:

Партнеры	Ссылки
$^{15}\text{N}_2$, ^{15}NO , ^{13}CO , $^{13}\text{CO}_2$, $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{15}\text{N}_2\text{O}$	[63, 88]
OD	[89]
HD, HDO, D_2O	[56, 90]
HCl, DCl, HBr, DBr, HI, DI	[81]
CH_4 , C_2H_4 , CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br , CH_3I , BCl_3 , SF_6	[91]
C_2H_6 , C_3H_8 , C_5H_{12} , C_6H_{14}	[92]
CD_4 , CD_2H_2 , CD_3Cl , CD_3I , C_2D_2 , CD_2CH_3 , C_2D_4	
$(\text{CN})_2$, HCN, CH_3CN , H_2Se , CS_2 , OCS	[92]
ONF, COF_2 , O_3	[93]

Отметим, что упомянутая выше теория Шарма — Брау и в этом случае позволяет дать объяснение наблюдаемой обратной температурной зависимости для константы скорости дезактивации 00^01 -состояния CO_2 при столкновениях с SF_6 , некоторыми углеводородами и другими молекулами [90]¹.

Заключение

Одним из важных вопросов, возникающих при использовании обсуждаемых здесь результатов, является проблема применимости этих данных в условиях, отличных от условий, при которых они получены. Так, уже давно обсуждался вопрос о том, можно ли использовать значения времени колебательной релаксации (при VT-обмене), полученные в опытах с ударными волнами и характеризующие кинетику колебательного возбуждения (τ_v), при описании дезактивации колебаний (τ_d) в охлаждающихся потоках газа в соплах. Основанием для такого беспокойства послужили результаты некоторых опытов по изучению дезактивации двухатомных молекул в соплах, объясненные влиянием ангармоничности (история этого вопроса излагается, например, в [7]). Как указано в [7], для двухатомных молекул эту проблему следует считать решенной так, что τ_d совпадает с τ_v с точностью до множителя менее 2—3.

Измерение величины τ_d для течения углекислого газа [94] подтвердило этот вывод и для трехатомных молекул типа CO_2 . В высказываниях ряда авторов поднимается вопрос о значительном влиянии различной степени отклонения от вращательного равновесия [95] и нарушения максвелловского распределения по поступательным степеням свободы молекул [96] на измеряемые характеристики колебательного энергообмена, что затруднило бы переход, скажем, от исследования «в кюветах» (например, акустическими методами и методами лазерной флуоресценции) к применению этих данных для описания течения в соплах и струях. Отметим в связи с этим, что точность измерения рассматриваемых здесь констант скорости колебательного энергообмена, как правило, невелика, поэтому возможные различия в распределении молекул по вращательным и поступательным степеням свободы в разных условиях едва ли будут заметны. Точное количественное решение этой задачи, относящейся к области так называемой «неравно-

¹ Поправка к теоретическим значениям этой работы дана в [92].

весной» кинетики, естественно, представляло бы определенный интерес. Для подтверждения возможности применения данных, полученных «в кювете» по методу лазерной флюоресценции, к описанию течения охлаждающегося углекислого газа в сверхзвуковом потоке, сошлемся на результаты непосредственного измерения величины T_3 в потоке [97], которая хорошо совпадает с расчетными значениями, полученными из указанных выше данных.

Подводя итог, можно констатировать, что в изучении колебательного энергообмена с участием молекул углекислого газа проделана значительная работа и получены многие интересные результаты, однако еще столь же немало и «белых пятен», заполнение которых настоятельно требуется многими насущными нуждами современной техники. С точки зрения проведения дальнейших экспериментов в этой области необходимо, в частности, такое развитие техники и методики эксперимента (применение ИК-приборов высокого разрешения, чувствительных приемников, поиск новых методов регистрации и т. п.), которое позволило бы получить более детальные сведения о различных колебательных состояниях, участвующих в обмене молекул.

Институт механики
МГУ

Поступила в редакцию
27/X 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. R. L. Taylor, S. Bitterman. Rev. Modern Physics, 1969, 41, 1, 26.
2. R. L. Kerber, N. Cohen, G. Emanuel. IEEE J. Quant. Electronics, 1973, QE-9, 1, 94.
3. J. A. Blauer, G. B. Nickerson. AIAA Paper, No. 74-536, N. Y., 1974.
4. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кинетика и механизм газозависимых реакций. М., «Наука», 1974.
5. S. Ormonde. Rev. Modern Physics, 1975, 47, 1, 193.
6. Е. В. Ступоченко, С. А. Лосев, А. И. Осипов. Релаксационные процессы в ударных волнах. М., «Наука», 1965.
7. С. А. Лосев. Труды IV Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М., «Наука», 1975.
8. А. С. Бирюков, Б. Ф. Гордиев. ПМТФ, 1972, 6, 29.
9. R. L. Taylor, S. Bitterman. VII-th International Symposium Shock Tube. Toronto, 1969, p. 577.
10. Н. А. Генералов, Г. И. Козлов, И. К. Селезнева. ПМТФ, 1971, 5, 24.
11. C. K. Rhodes, M. J. Kelly, A. Javan. J. Chem. Phys., 1968, 48, 5730.
12. R. J. Carbone, W. J. Wittenman. IEEE J. Quant. Electronics, 1969, QE-5, 442.
13. K. Bulthuis, G. J. Ponsen. Chem. Phys. Lett., 1972, 14, 613.
14. W. A. Rosser, E. Hoag, E. T. Gerry. J. Chem. Phys., 1972, 57, 10, 4153.
15. E. E. Stark. Appl. Phys. Letters, 1973, 23, 6, 335.
16. E. R. Murrey, C. H. Kruger, M. Mitchner. J. Chem. Phys., 1975, 62, 2, 388.
17. R. R. Jacobs, K. J. Pettipiece, S. J. Thomas. Phys. Rev., 1975, A11, 1, 54.
18. R. N. Schwartz, Z. I. Slawsky, K. F. Herzfeld. J. Chem. Phys., 1952, 20, 10, 1591.
19. K. F. Herzfeld, T. A. Litovitz. Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves, N. Y., Acad. Press, 1959.
20. Е. Е. Никитин. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М., «Химия», 1970.
21. K. N. Seeber. J. Chem. Phys., 1971, 55, 10, 5077.
22. R. D. Sharma. J. Chem. Phys., 1968, 49, 5195.
23. А. А. Ликальтер. ПМТФ, 1975, 3, 8.
24. K. F. Herzfeld. J. Chem. Phys., 1967, 47, 2, 743.
25. C. Simpson, T. Chaudler, A. C. Strawson. J. Chem. Phys., 1969, 51, 2214.
- 25a. H. K. Shin. J. Chem. Phys., 1972, 57, 3484.
26. C. Simpson, T. Chaudler. Proc. Roy. Soc., 1970, A317, 265.
27. J. Lewis, F. D. Shields. J. Acoust. Soc. Amer., 1967, 41, 100.
28. T. L. Cottrell, M. A. Day. Chem. Soc. (London). Spec. Publ., 1966, 20, 253.
29. K. M. Merrill, R. C. Amme. J. Chem. Phys., 1969, 51, 844.
30. F. D. Shields, C. C. Warf, H. E. Bass. J. Chem. Phys., 1973, 58, 9, 3837.
31. H. E. Bass. J. Chem. Phys., 1973, 58, 11, 4783.
32. C. Simpson, J. M. Simmie. Proc. Roy. Soc., 1971, A325, 197.

33. M. Huetz-Aubert, M. P. Chevalier. *Compt. Rend. Sci. Paris*, 1973, **276B**, 211.
34. T. G. Winter. *J. Chem. Phys.*, 1963, **38**, 2761.
35. S. W. Behen, H. L. Rothwell, R. C. Amme. *Chem. Phys. Lett.*, 1971, **8**, 3, 318.
36. Y. Sato, S. Tsuchiya. *J. Phys. Soc. Jap.*, 1972, **33**, 1120.
37. I. Metter. *Phys. Z. Sowjetunion*, 1937, **12**, 233.
38. M. C. Gower, A. I. Carswell. *J. Appl. Phys.*, 1974, **45**, 9, 3922.
39. D. J. Eckstrom, D. Bershader. *J. Chem. Phys.*, 1972, **57**, 2, 632.
40. M. I. Buchwald, S. H. Bauer. *J. Phys. Chem.*, 1972, **76**, 22, 3108.
41. A. Eucken, E. Numann. *Z. Physik. Chem.*, 1937, **B36**, 163.
42. J. W. Lewis, K. P. Lee. *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1965, **38**, 813.
43. F. D. Shields, J. A. Burks. *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1967, **43**, 3, 510.
44. K. Bulthuis. *J. Chem. Phys.*, 1973, **58**, 12, 5786.
45. F. D. Shields. *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1968, **45**, 481.
46. F. D. Shields, G. P. Carney. *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1970, **47**, 5, 1269.
47. P. M. Walsh, S. H. Bauer. *J. Phys. Chem.*, 1973, **77**, 8, 1078.
48. R. E. Center. *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**, 7, 3523.
49. Л. Д. Ландау, Э. Теллер. *Собр. трудов Л. Д. Ландау*. Т. 1. М., «Наука», 1969, с. 181.
50. B. Widom, S. H. Bauer. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1670.
51. R. D. Sharma. *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 2, 810.
52. R. Marriott. *Proc. Phys. Soc. London*, 1966, **88**, 83.
53. R. D. Sharma. *J. Chem. Phys.*, 1969, **50**, 2, 919.
54. А. С. Бирюков, В. К. Конюхов и др. *ЖЭТФ*, 1974, **66**, 4, 1248.
55. W. A. Rosser, E. T. Gerry. *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, 2286.
56. J. C. Stephenson, R. E. Wood, C. B. Moore. *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 7, 3097.
57. Y. V. Chalapati Rao, V. Subba Rao, D. Ramachandra Rao. *Chem. Phys. Lett.*, 1972, **17**, 4, 531.
58. W. A. Rosser, A. D. Wood, E. T. Gerry. *J. Chem. Phys.*, 1969, **50**, 11, 4, 4996.
59. П. И. Домнин. *Вестн. ЛГУ*, 1972, **22**, 79.
60. А. Н. Варгин, В. В. Гогохия и др. *Квантовая электроника*, 1975, **2**, 6, 1331.
61. W. A. Rosser, E. T. Gerry. *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 4131.
62. W. A. Rosser, R. D. Sharma, E. T. Gerry. *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 3, 1196.
63. J. C. Stephenson, C. B. Moore. *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 3, 1295.
64. А. Н. Варгин, В. В. Гогохия и др. *ЖТФ*, 1975, **45**, 3, 604.
65. R. A. Lucht, T. A. Cool. *J. Chem. Phys.*, 1974, **60**, 3, 1026.
66. H. K. Shin. *Chem. Phys. Lett.*, 1968, **2**, 8, 629.
67. H. J. Kolker. *Chem. Phys. Lett.*, 1971, **10**, 5, 498.
68. R. D. Sharma, C. A. Brau. *Phys. Rev. Letters*, 1966, **19**, 1273.
69. R. D. Sharma, C. A. Brau. *J. Chem. Phys.*, 1969, **50**, 2, 924.
70. P. Borrel, G. E. Millward. *J. Chem. Phys.*, 1972, **57**, 1, 462.
71. T. Cannemeijer, M. H. De Vasconcelos. *Physica*, 1971, **53**, 77.
72. Н. Г. Басов, В. Г. Михайлов и др. *ЖТФ*, 1968, **38**, 12, 2031.
73. S. A. Munjee. *Phys. Fluids*, 1972, **15**, 3, 506.
74. J. D. Anderson. *Phys. Fluids*, 1970, **13**, 8, 1983.
75. Л. С. Красицкая, А. П. Напартович, В. Ф. Шарков. *Теплоф. выс. темп.*, 1973, **11**, 6, 1155.
76. D. J. Seery. *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 1, 631.
77. R. L. Taylor, S. Bitterman. *J. Chem. Phys.*, 1969, **50**, 4, 1720.
78. G. Kamimoto, H. Matsui. *Trans. Japan Soc. Aeron. Space Sci.*, 1970, **13**.
79. С. А. Лосев, В. Н. Макаров. *Квантовая электроника*, 1974, **1**, 7, 1633.
80. B. M. Christophe, A. A. Offenberger. *Canad. J. Phys.*, 1972, **50**, 4, 368.
81. J. C. Stephenson, J. Finzi, C. B. Moore. *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 11, 5214.
82. H. Guegen, I. Ardati a. o. *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, 1971, **272B**, 19, 1139.
83. I. V. Rao, M. Tyagaraju a. o. *10-th International Shock Tube Symp.*, Kyoto, 1975.
84. C. W. von Rosenberg, A. Lowenstein. *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**, 5, 2751.
85. J. W. Gramp, J. D. Lambert. *Chem. Phys. Lett.*, 1973, **22**, 1, 146.
86. R. C. Benson, D. J. Benard, R. E. Walker. *J. Chem. Phys.*, 1974, **61**, 5, 1652.
87. T. A. Dillon, J. C. Stephenson. *J. Chem. Phys.*, 1973, **58**, 5, 2056.
88. J. C. Stephenson, R. E. Wood, C. B. Moore. *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**, 10, 4790.
89. Н. Г. Басов, А. С. Башкин и др. *Письма в ЖЭТФ*, 1972, **16**, 10, 551.
90. D. F. Heller. C. B. Moore. *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**, 1005.
91. J. C. Stephenson, C. B. Moore. *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**, 5, 2333.
92. J. C. Stephenson, R. E. Wood, C. B. Moore. *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 10, 4813.
93. T. A. Cool, J. R. Airey. *Chem. Phys. Lett.*, 1973, **20**, 67.

94. А. Б. Британ, С. А. Лосев и др. Труды Ин-та механики МГУ. № 41. М., Изд. МГУ 1975.
95. Б. А. Борзенко, Н. В. Карелов и др. Второй всесоюзный симпозиум по физике газовых лазеров. Сб. тезисов. Новосибирск, 1975.
96. В. К. Конюхов. Второй всесоюзный симпозиум по физике газовых лазеров. Сб. тезисов. Новосибирск, 1975.
97. И. А. Жосул, Ю. П. Земляных и др. Труды Ин-та механики МГУ. № 41, М., изд. МГУ, 1975.

УДК 536.46+662.2

ГОРЕНИЕ И ПОГАСАНИЕ БАЛЛИСТИТНОГО ПОРОХА ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОГО ДИАМЕТРА

А. А. Зенин, О. И. Лейпунский, С. В. Писковский, В. М. Пучков

Известно, что распространение горения конденсированных взрывчатых веществ и порохов прекращается при уменьшении диаметра цилиндрического образца до некоторого предельного значения $d_{кр}$. Это явление впервые было объяснено Я. Б. Зельдовичем нарушением устойчивости распространения пламени вследствие увеличения теплотерь из зоны реакции благодаря теплоотдаче в стенки трубки [1, 2]. При больших теплотерях в зоне горения газа происходит срыв (невозможность горения) [1]. В [2] было показано, что при горении конденсированных веществ большие теплотери приводят к потере устойчивости горения, а граница возможности стационарного режима горения не достигается. Скорость горения на пределе устойчивости должна уменьшаться в $\sqrt{e}$ раз по сравнению с адиабатической (см. также [3]).

Выводы работы [2] сделаны для веществ с температурой поверхности T_n , не зависящей от начальной температуры, и узкими зонами реакций по сравнению с зонами прогрева. При горении безгазовых систем теплотери, как показано в [4, 5], могут приводить как к срыву горения, так и к потере устойчивости (в зависимости от величины начальной температуры T_0 и температурного коэффициента скорости горения β). Для баллиститных порохов $T_n = f(T_0)$ [6]. Учет переменной T_n в рамках схемы [2] сделан в работе [7]. Показано, что неустойчивость стационарного режима наступает раньше, чем его срыв, причем существуют два предела неустойчивости, вызванной теплотерями — колебательный и экспоненциальный (в порядке возрастания теплотерь). Для модели узких зон реакции в газовой фазе получены выражения для $d_{кр}$ на обоих пределах неустойчивости как функции параметров зон горения. Проведено также сравнение экспериментальных результатов для горения некоторых ВВ с теорией.

Обычно в литературе для горения конденсированных веществ с критическим диаметром приводятся экспериментально определенные значения $d_{кр}$ и $u_{кр}$. Наиболее полно эти результаты для различных внешних условий представлены в работах [8, 9]. Однако в литературе отсутствуют данные по параметрам зон горения конденсированных веществ при $d \rightarrow d_{кр}$.

Настоящая работа предпринята с целью заполнить этот пробел и сравнить предсказания работ [2, 3, 7] с поведением реального пороха. Для пороха Н получены распределения температур по зонам горения при $d \rightarrow d_{кр}$ и давлениях 1—10 атм. При давлении 1 атм варьиро-