

УДК 533.6.011.8 + 621.375.826

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА  
РАСЧЕТНОЙ МОДЕЛИ СО<sub>2</sub>-ГДЛ НА ПРОДУКТАХ ГОРЕНИЯ  
ДЛЯ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР ТОРМОЖЕНИЯ

Н. В. Евтухин, С. В. Куликов, М. Е. Соловьева  
(Черноголовка)

Особенностью рабочих сред СО<sub>2</sub>-ГДЛ на продуктах горения является многокомпонентность их состава. Быструму развитию лазеров данного типа [1,2] во многом способствуют численные расчеты. В [3—5] описана численная модель газодинамического СО<sub>2</sub>-лазера на продуктах горения С, Н, О, N-топлива и проведено сравнение рассчитанных и измеренных коэффициентов усиления слабого сигнала  $k_0$  при температурах торможения  $T_0 = 1100—1800$  К. Выбор коэффициента усиления в качестве критерия достоверности расчетов обусловлен тем, что  $k_0$  просто и надежно измеряется и является одним из основных параметров активной среды лазера. Показано, что в этом диапазоне  $T_0$  расчетная модель, выбранные константы скоростей пригодны для количественного описания характеристик СО<sub>2</sub>-ГДЛ со сложными рабочими средами в достаточно широкой области изменения давления торможения  $p_0$ , состава сред и условий расширения потока.

С увеличением  $T_0$ , по крайней мере, до 2500 К эффективность СО<sub>2</sub>-ГДЛ растет [1, 2, 6]. Поэтому необходимо провести расчеты лазерных характеристик при высоких  $T_0$  в широком диапазоне составов рабочих сред. Возникает вопрос, насколько достоверны результаты таких расчетов. Уравнения кинетики колебательного энергообмена, приведенные в [3], верны и при температурах 1800—2500 К, так как заселены по-прежнему преимущественно нижние колебательные уровни рассматриваемых молекул. Однако многие константы скоростей колебательного энергообмена, используемые в [3—5], в частности константы скоростей дезактивации верхнего и нижнего лазерных уровней СО<sub>2</sub>, измерены при 300—1000 К и экстраполированы на более высокие температуры. Варьирование значений многих констант скоростей при высоких  $T_0$  слабо влияет на величину рассчитанного коэффициента усиления [4, 7]. Это, вероятно, обусловлено тем, что колебательные температуры молекул рабочей среды при течении в трансзвуковой области первоначально близки к поступательной, а затем происходит быстрое падение температуры потока, причем изменение запаса колебательной энергии азота за данное короткое время, как правило, невелико. (И оно тем меньше, чем уже горло и больше угол раскрытия сопла. Такие условия характерны для профилированных сопел минимальной длины с большими степенями расширения потока  $A/A_*$ , которые используются при высоких  $T_0$ .) Инерсная заселенность обычно начинает возникать при поступательной температуре, значительно меньшей  $T_0$ . Для получения правильного результата необходимо, чтобы используемые константы скоростей обеспечивали равновесие между колебательными и поступательными степенями свободы при высоких температурах потока и имели достаточно верные значения во время формирования инверсной заселенности. Окончательный ответ на этот вопрос должно дать сравнение расчетов с экспериментом, что и является целью данной работы.

Подобное сравнение для численных моделей колебательной кинетики, аналогичных описанной в [3—5], проведено в [7,8] и получено цеплохое соответствие результатов расчетов и измерений  $k_0$  при высоких  $T_0$ . Но в [7] рассматривалось течение через щель тройной смеси СО<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, а в [8] исследовалось течение смеси СО<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и O<sub>2</sub> через клиновидное сопло с относительной большой высотой горла и малым углом раскрытия, т. е. при практически не интересных условиях расширения. Этим и обусловлены низкие величины полученных в [8] коэффициентов усиления. Таким образом, результаты [7, 8] еще не позволяют сделать вывод о достоверности расчетов лазерных характеристик СО<sub>2</sub>-ГДЛ на продуктах горения при высоких  $T_0$ .

Изучение литературы показало, что для  $T_0 > 1800$  К к настоящему времени практически не проведены измерения  $k_0$  при требуемых в этом случае условиях расширения сложных рабочих сред. Можно отметить лишь работу [9]. Однако и в ней исследованы среды, содержащие в основном СО<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и O<sub>2</sub>, и использованы профилированные сопла со степенью расширения, недостаточно большой для высоких  $T_0$ .

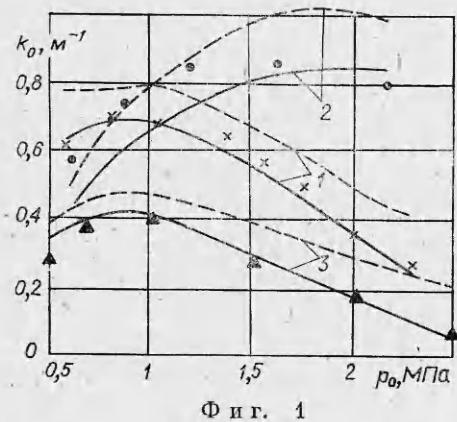
В данной работе выполнены измерения и расчеты  $k_0$  при температурах торможения вплоть до 2400 К для ряда многокомпонентных сред, охватывающих почти все

пределные случаи рабочих сред для CO<sub>2</sub>-ГДЛ на продуктах горения, и изучено течение сред через профилированное сопло с довольно большой степенью расширения.

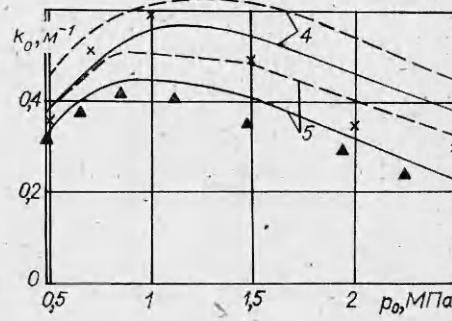
1. Эксперименты проводились на установке ГДЛ, работающей в квазистационарном режиме [4, 5, 10—12]. Для получения высокотемпературных рабочих сред с заданными химическим составом и температурой использовалась методика, основанная на сжигании в изохорных условиях модельных топливных смесей из C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> [11]. Максимальные температуры  $T_{\max}$ , которые достигались в результате сгорания этих смесей в камере, вычислялись по измеряемым в опытах значениям максимального давления. После разрыва мембранны, отделяющей камеру сгорания от соплового блока, продукты сгорания расширялись через плоское профилированное сопло минимальной длины (с угловой точкой) с высотой горла  $h = 3 \cdot 10^{-4}$  м,  $A/A_* = 50$  и шириной 0,4 м. Зондирование активных сред осуществлялось на расстоянии 0,053 м вниз по потоку от горла сопла непрерывным электроразрядным лазером, работающим на переходе P18 полосы 00<sup>01</sup>—10<sup>00</sup> молекулы CO<sub>2</sub>. В каждом опыте снималась зависимость  $k_0$  от  $p_0$ ,  $T_0$ , которые изменялись по адиабатическому закону в процессе истечения среды из камеры сгорания. Это позволяло по известной величине  $p_0$  находить  $T_0$ . Эффект теплоотдачи в стенки камеры сгорания, которым уже нельзя пренебрегать при высоких  $T_0$ , учитывался путем увеличения эффективного показателя адиабаты в  $1 + (S/S_*)St$  раз [13]. Здесь,  $S$ ,  $S_*$  — площади поверхности теплообмена и критического сечения сопла, St — число Стантона. На фиг. 1, 2 представлены измеренные в опытах величины  $k_0$  (на фиг. 1 крестиками показаны величины  $k_0$ , полученные в опыте 1, кружками — в опыте 2, треугольниками — в опыте 3; на фиг. 2 крестиками показаны  $k_0$ , полученные в опыте 4, треугольниками — в опыте 5). Составы используемых топливных модельных смесей (в мольных %), начальные давления в камере перед поджигом смесей  $p_n$ , полученные в термодинамических расчетах температуры горения смесей в изохорных условиях  $T_p$  и  $T_{\max}$ , представлены в табл. 1. Параметры торможения и равновесные составы рабочих сред (в мольных %) в моменты измерения  $k_0$  представлены в табл. 2. Видно, что в течение каждого опыта состав продуктов сгорания меняется слабо. Рабочие среды, полученные в опытах 2—5, содержат по сравнению со средой, используемой в опыте 1, соответственно больше N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, O<sub>2</sub>.

Анализ показал, что полная ошибка в измерении  $k_0$  составляла примерно 0,1 м<sup>-1</sup> на всех уровнях измеряемой величины. Ошибка в измерении  $p_0$  не превышала 5%, а в определении  $T_0$  — 10%.

2. Метод расчета описан в работах [3—5]\*. Так как вычисления проводились для  $T_0 < 2500$  К, то химические процессы в потоке не учитывались [3, 5]. Ввиду появления в продуктах сгорания при высоких  $T_0$



Фиг. 1



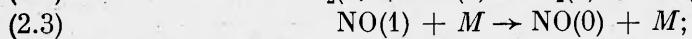
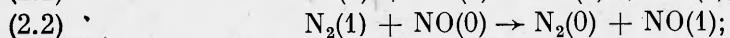
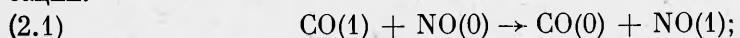
Фиг. 2

\* Во всех расчетах учитывалась  $V - T$ -релаксация паров воды.

Таблица 1

Номер опыта	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	p <sub>H</sub> · 10 <sup>-5</sup> , Па	T <sub>p</sub> , К	T <sub>max</sub> , К
1	5,0	—	3,6	10,2	—	6,3	74,9	4,1	2500	2500
2	2,2	—	8,9	—	17,7	—	71,2	4,5	2150	2100
3	3,4	13,6	—	13,0	—	6,2	63,8	4,3	2500	2490
4	2,9	3,8	25,7	—	19,4	—	48,2	3,9	2500	2350
5	3,9	6,6	—	26,5	—	0,5	62,5	4,3	2500	2390

NO и OH рассмотрены дополнительные каналы колебательной релаксации:



В расчетах использовались измеренные в [14] для каналов (2.1), (2.2) вероятности колебательного энергообмена:

$$p^{(2.1)} = \exp(1,7 \cdot 10^{-3}T - 9,7),$$

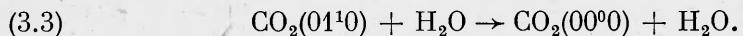
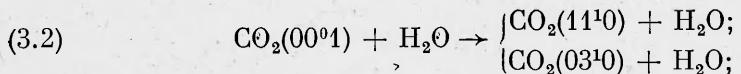
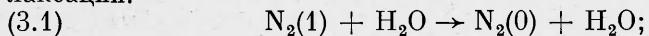
$$p^{(2.2)} = 10^{(3,8 \cdot 10^{-4}T - 4,14)}.$$

Таблица 2

Номер опыта	p <sub>0</sub> · 10 <sup>-5</sup> , Па	T <sub>0</sub> , К	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>	NO	H <sub>2</sub>	OH
1	23,0	2400	16,1	6,0	66,6	10,5	—	—	0,6	—
	20,3	2310	16,2	6,0	66,6	10,4	—	—	0,7	—
	17,7	2220	16,3	6,0	66,7	10,4	—	—	0,7	—
	15,5	2130	16,3	5,9	66,7	10,4	—	—	0,7	—
	13,7	2045	16,3	5,9	66,7	10,3	—	—	0,8	—
	10,5	1886	16,4	5,8	66,7	10,2	—	—	0,9	—
	8,0	1734	16,5	5,7	66,7	10,1	—	—	1,0	—
	6,2	1590	16,7	5,6	66,7	10,0	—	—	1,1	—
2	22,3	2000	10,7	2,0	85,1	2,1	—	—	0,1	—
	16,5	1800	10,7	2,0	85,1	2,0	—	—	0,1	—
	12,2	1640	10,7	2,0	85,1	2,0	—	—	0,1	—
	8,8	1480	10,8	2,0	85,1	2,0	—	—	0,2	—
	6,3	1320	10,8	1,9	85,1	1,9	—	—	0,2	—
3	25,3	2440	10,0	17,1	68,1	3,6	—	—	1,0	0,1
	20,3	2260	10,1	17,1	68,2	3,5	—	—	1,1	—
	15,2	2070	10,2	17,0	68,2	3,3	—	—	1,1	—
	10,1	1820	10,4	16,9	68,2	3,2	—	—	1,3	—
	7,1	1630	10,6	16,7	68,2	3,0	—	—	1,5	—
	5,1	1470	10,8	16,4	68,2	2,8	—	—	1,7	—
4	25,3	2345	8,3	4,4	63,8	21,4	—	—	2,0	—
	20,3	2197	8,4	4,3	63,8	21,4	—	—	2,1	—
	15,2	2020	8,6	4,2	63,8	21,2	—	—	2,2	—
	10,1	1796	8,8	3,9	63,8	21,0	—	—	2,4	—
	7,1	1626	9,1	3,7	63,8	20,7	—	—	2,7	—
5	5,1	1468	9,4	3,4	63,8	20,4	—	—	3,0	—
	22,7	2300	8,7	10,8	65,3	0,1	13,6	1,2	—	0,3
	19,8	2200	8,8	10,9	65,4	—	13,7	1,0	—	0,2
	15,0	2024	8,8	10,9	65,6	—	13,9	0,6	—	0,1
	11,3	1890	8,8	11,0	65,7	—	14,0	0,4	—	0,1
	8,6	1700	8,8	11,0	65,8	—	14,2	0,2	—	—
	6,5	1560	8,8	11,0	65,9	—	14,2	0,1	—	—
6	4,9	1430	8,8	11,0	65,9	—	14,2	0,1	—	—

Здесь  $T$  — температура,  $K$ . Вероятности  $V$  —  $T$ -релаксации рассчитывались по теории Шварца, Славского и Герцфельда [15]. Вычисленные коэффициенты усиления показаны на фиг. 1,2 сплошными кривыми. Видно, что во всех случаях получено хорошее соответствие между результатами расчетов и экспериментов.

3. В [8] даны отличающиеся от использованных выше значения констант скоростей  $k^{(i)}$  для важных в  $\text{CO}_2$ -ГДЛ каналов колебательной релаксации:



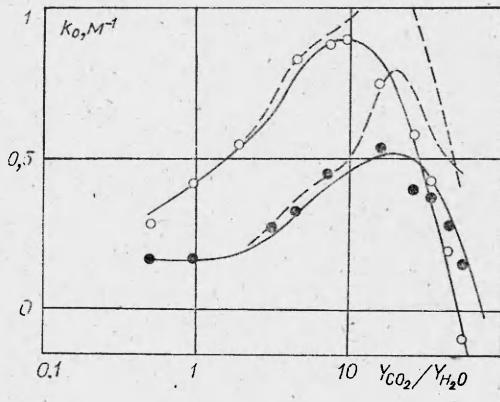
Приведенная в [8] величина  $k^{(3.1)}$  очень низка ( $< 3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3/\text{с}$ ), что, по-видимому, является следствием опечатки;  $k^{(3.3)} = 1,449 \cdot 10^6/T \text{ Па}^{-1} \times \times \text{с}^{-1}$  занижена при  $T > 600 \text{ K}$ , а  $k^{(3.2)} = 2,898 \cdot 10^2 (1 - \exp(-\theta_3/T))^3 / [1 - \exp(-\theta_3/T)] \text{ Па}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  занижена при  $T > 820$  и завышена при  $T < 800 \text{ K}$  по сравнению с данными в п. 2 величинами соответствующих констант скоростей \* (в выражении для  $k^{(3.2)}$   $\theta_2$  и  $\theta_3$  — характеристические колебательные температуры деформационной и асимметрической мод  $\text{CO}_2$ ). Следует отметить, что значения  $k^{(3.3)}$  из [8] соответствуют результатам расчетов [16].

Выполнены расчеты с константами скоростей  $k^{(3.2)}$ ,  $k^{(3.3)}$  из работы [8]. Вместо используемых в п. 2 значений константы скорости канала (3.1) в данных расчетах полагалась следующая зависимость  $k^{(3.1)}$  от  $T$ :

$$(3.4) \quad k^{(3.1)} = \exp(4,29 - 28,78T^{-1/3}) / [1 - \exp(-\theta_4/T) \text{ Па}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}].$$

Здесь  $\theta_4$  — характеристическая колебательная температура азота. Данная зависимость  $k^{(3.1)}$  от  $T$  следует из экспериментальных работ [17—21] и близка к предложенным в [24, 22]\*\*. Она дает более низкие значения  $k^{(3.1)}$  при  $T \geq 1000 \text{ K}$ .

Первоначально данные константы скоростей апробированы на результатах экспериментов [24], которые, по-видимому, наиболее надежны. В этих экспериментах зависимость  $k_0$  от концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  измерялась на расстояниях 0,063 и 0,143 м от горла сопла. Расчеты выполнены при  $p_0 = 12,0 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ,  $T_0 = 1540 \text{ K}$  для случая течения тройных сред с мольной долей азота  $Y_{\text{N}_2} = 0,7$  через профилированное сопло минимальной длины с  $h = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ м}$  и  $A/A_* = 30$ . Полученные  $k_0$  изображены на фиг. 3 штриховой кривой, а черными и белыми кружками показаны измеренные в [24]  $k_0$  на расстояниях 0,143 и 0,063 м соответственно. Видно, что при малых концентрациях  $\text{H}_2\text{O}$  ( $Y_{\text{CO}_2}/Y_{\text{H}_2\text{O}} > 15$ ) рассчитанные величины  $k_0$  намного больше измеренных. Причина этого в значениях  $k^{(3.3)}$  при  $T < 800 \text{ K}$ . Так, если заменить зависимость  $k^{(3.3)}$  от  $T$  из [8] на использованную в п. 2 (см. [4, 5]), оставив значения остальных констант скоростей неизменными, то



Фиг. 3

\* Приведенная в работе [8] на фиг. 4 кривая 2 не соответствует данной в [4] зависимости  $k^{(3.3)}$  от температуры.

\*\* В работе [22] подобная зависимость  $k^{(3.1)}$  от  $T$  изображена на рис. 4, но приведенное аналитическое выражение, используемое затем в [2], этому не соответствует, а описывает результаты, представленные в [23].

достигается, как и в [4, 5], хорошее соответствие с экспериментом (см. сплошные кривые на фиг. 3).

Поэтому при сравнении с результатами эксперимента, описанного в п. 1, в расчетах использовались значения  $k^{(3.2)}$  из [8],  $k^{(3.1)}$  задавалась формулой (3.4), а остальные константы скоростей, в том числе и  $k^{(3.2)}$ , такие же, как в п. 2. Вычисленные в данном случае  $k_0$  показаны на фиг. 1, 2 штриховыми кривыми. Видно, что при этом получается худшее, чем ранее, соответствие с результатами эксперимента, особенно при высоких  $T_0 = 1700-2400$  К.

Следовательно, используемые в п. 2 константы скоростей колебательного энергообмена пригодны и для  $T_0 = 1800-2400$  К, по крайней мере, при течении многокомпонентных рабочих сред через профилированные сопла с большими  $A/A_*$  и малыми  $h$ . Данные константы скоростей позволяют в этом случае лучшим образом описать релаксационный процесс в потоке, чем рассмотренные в п. 3.

Авторы выражают благодарность А. П. Геничу за участие в обсуждении полученных результатов и помочь при написании работы.

Поступила 25 V 1981

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лосев С. А. Газодинамические лазеры. М.: Наука, 1977.
2. Anderson J. D. Gasdynamic laser: an introduction. N. Y.—San Francisco—London: Academic Press, 1976. Рус. пер. Андерсон Дж. Газодинамические лазеры: введение. М.: Мир, 1979.
3. Васильев В. М., Куликов С. В., Скребков О. В. О расчете химически и колебательно неравновесного течения многокомпонентного газа через сопло. — ПМТФ, 1977 № 4.
4. Генич А. П., Евтиюхин Н. В. и др. Расчеты коэффициентов усиления многокомпонентных рабочих сред в  $\text{CO}_2$ -ГДЛ на продуктах горения. — ПМТФ, 1979, № 1.
5. Евтиюхин Н. В., Куликов С. В., Васильев В. М., Генич А. П., Манелис Г. Б., Скребков О. В. Исследование коэффициентов усиления многокомпонентных рабочих сред в  $\text{CO}_2$ -ГДЛ на горении. — В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций. Черноголовка, 1977.
6. Cassady P. E., Pindroh A. L., Newton J. F. Performance potential of advanced GDL concepts. — AIAA J., 1979, vol. 17, N 8. Рус. пер. Кассади П. Э., Пиндр А. Л., Ньютон Дж. Ф. Потенциальные возможности перспективных схем газодинамического лазера. — Ракеты, техника и космонавтика, 1979, т. 17, № 8.
7. Волков А. Ю., Демин А. И. и др. Анализ данных по константам колебательной релаксации в смесях  $\text{CO}_2-\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}$  и оптимизация газодинамического  $\text{CO}_2$ -лазера. — Труды ФИАН СССР им. Лебедева, 1979, т. 113, с. 150.
8. Британ А. Б., Старик А. М. Исследование колебательно неравновесного течения в клиновидном сопле смеси  $\text{CO}_2-\text{N}_2-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ . — ПМТФ, 1980, № 4.
9. Козлов Г. И., Иванов В. Н. и др. Газодинамический лазер на горении углеродо-воздушных смесей. — ЖЭТФ, 1975, т. 68, вып. 5.
10. Евтиюхин Н. В., Генич А. П. и др. Коэффициенты усиления многокомпонентных рабочих сред в  $\text{CO}_2$ -ГДЛ на продуктах горения. — Квант. электроника, 1978, т. 5, № 5.
11. Евтиюхин Н. В., Генич А. П., Манелис Г. Б. Моделирование рабочих составов для газодинамического  $\text{CO}_2$ -лазера на горении. — ФГВ, 1978, т. 14, № 4.
12. Евтиюхин Н. В. Газодинамический  $\text{CO}_2$ -лазер на продуктах горения смесей  $\text{C}_2\text{H}_2-\text{CO}-\text{N}_2\text{O}-\text{N}_2$ . — Квант. электроника, 1980, т. 7, № 12.
13. Евтиюхин Н. В. О влиянии теплоотдачи в стенку на термодинамические параметры рабочей среды перед соплом при  $St \ll 1$ . — ТВТ, 1981, № 2.
14. Taylor R. L., Camac M., Feinberg R. M. Measurements of vibrational-vibrational coupling in gas mixtures. — In: 11th Sympos. Combust., Univ. Calif. 1966, p. 49.
15. Herzfeld K. F., Litovitz T. A. Absorption and dispersion of ultrasonic waves. N. Y.—L.: Academic Press, 1959.
16. Sharma R. D. Vibrational relaxation of  $\text{CO}_2$  by  $\text{H}_2\text{O}$ . — J. Chem. Phys., 1971, vol. 54, p. 870.
17. Von Rosenberg C. W., Bray K. N. C., Pratt N. H. Shock tube vibrational relaxation measurements:  $\text{N}_2$  relaxation by  $\text{H}_2\text{O}$  and the  $\text{CO}_2-\text{N}_2$   $V-V$  rate. — J. Chem. Phys., 1972, vol. 56, N 7.
18. Evans L. B. Vibrational relaxation in moist nitrogen. — J. Acoust. Soc. Amer., 1972, vol. 51, N 1, pt 2.
19. Henderson M. C., Herzfeld K. F. et al. Thermal relaxation in nitrogen with wet carbon dioxide as impurity. — J. Acoust. Soc. Amer., 1969, vol. 45, N 1.
20. Huber P. W., Kantrowitz A. Heat-capacity lag measurements in various gases. — J. Chem. Phys., 1947, vol. 15, N 5.

21. Зуев А. П., Ткаченко Б. К. Определение времени релаксации уровня ( $v = 1$ )  $N_2$  при наличии паров воды.— Изв. высш. учебн. заведений. Сер. Физика, 1978, № 6.
22. Anderson J. D. The effect of kinetic rate uncertainties on gasdynamic laser performance. AIAA Paper, 1974, N 74—126.
23. Taylor R. L., Bitterman S. Survey of vibrational relaxation data for processes important in the  $CO_2-N_2$  laser system.— Rev. Modern Physics., 1969, vol. 41, N 1.
24. Meinzer R. A. Experimental gasdynamic laser studies.— AIAA J., 1972, vol. 10, N 4. Рус. пер. Майцер Р. А. Экспериментальное исследование газодинамического лазера.— Ракетн. техника и космонавтика, 1972, т. 10, № 4.

УДК 539.196.5

## ВЛИЯНИЕ ТОКА КВАНТОВ НА РЕЛАКСАЦИЮ СПАРЕННЫХ МОД МОЛЕКУЛ $CO_2$

*B. N. Файзулаев*

*(Москва)*

В [1] выяснены основные особенности квазистационарного распределения молекул  $CO_2$  по уровням спаренных мод, связанные с резонансом Ферми. Рассмотрение велось в рамках триноровской модели колебательной кинетики в приближении нулевого тока квантов через мультиплеты. Дальнейший анализ, проведенный в [2] для двухмодовой системы ангармонических осцилляторов, показал, что это приближение допустимо лишь при слабом перевозбуждении колебаний. В [3] найдено решение задачи о релаксации ангармонических осцилляторов с учетом тока квантов, возбуждающего  $V-V$ -обмен в неравновесных условиях.

Цель данной работы — провести более детальное исследование колебательной кинетики спаренных мод  $CO_2$ , используя метод [3]. Рассматриваемый пример интересен не только спецификой проявления ангармонизма в колебательных системах с резонансом Ферми, но и с практической точки зрения в связи с возможностью создания газодинамических лазеров (ГДЛ) на переходах между уровнями спаренных мод  $CO_2$  [4—6].

1. Напомним, что спаренными принято называть симметричное продольное  $v_1$  и дважды вырожденное изгибное  $v_2$  типы колебаний молекулы  $CO_2$ . В гармоническом приближении вследствие кратности частот  $\omega_1 = 2\omega_2$  они образуют единую симметричную моду, уровни энергии которой  $E_v = v\omega$  вырождены с весом  $g_v = (v + a)(v + b)/4$ , где  $\omega = \omega_2$ ,  $v = 2v_1 + v_2$  (нижним индексом отмечен тип колебания),  $a = b = 2$ , если  $v$  четное;  $a = 1$ ,  $b = 3$ , если  $v$  нечетное. Ангармонизм колебаний приводит к расщеплению случайно вырожденных уровней  $(v_1v_2^l0)$  с одинаковым колебательным моментом  $l$  (резонанс Ферми). В результате возникает мультиплетная структура уровней спаренных мод  $CO_2$ . Энергия расщепления мультиплетов  $\Delta E_v$  зависит от колебательного числа  $v$  и в наиболее интересной для рассмотрения нижней части спектра  $v = 2—5$  составляет 1—3  $W$ , где  $W = 51 \text{ см}^{-1}$  — постоянная ферми-взаимодействия. Из-за небольшой по сравнению с  $\omega = 667 \text{ см}^{-1}$  величины  $\Delta E_v$  (это не единственная причина) характерные скорости нерезонансного  $V-V$ -обмена и (внутренних)  $V-T$ -переходов в мультиплетах оказываются значительно выше соответствующей (внешним)  $V-T$ -переходам между соседними мультиплетами. Наличие такой шкалы скоростей  $V-T$ - и  $V-V$ -процессов дает возможность использовать для группы нижних мультиплетов триноровскую модель заселения уровней [7, 8]. В квазиравновесном приближении ей отвечает следующий вид функции распределения молекул  $CO_2$  по уровням спаренных мод [1]:

$$(1.1) \quad N_{v\beta} = g_\beta \exp[-v\omega/T_1 - (E_{v\beta} - \omega v)/T],$$

где  $N_{v\beta}$  — относительная населенность;  $E_{v\beta}$  — энергия;  $g_\beta$  — статистический вес уровня ( $v\beta = (v_1v_2^l0)$  или иначе  $\beta$ -компоненты мультиплета с колебательным числом  $v = 2v_1 + v_2$ ; причем  $g_\beta = 1$ , если  $l = 0$ , и  $g_\beta = 2$ , если  $l \neq 0$ );  $T_1$  — колебательная температура.

Это распределение является аналогом триноровского для одномодовых ангармонических осцилляторов, однако по виду существенно отличается.