

определяющим необходимые и достаточные условия гашения, соответствует предсказаниям теории. Все спады  $p(t)$ , при которых порох продолжал гореть, расположены выше кривой, определяющей достаточные условия гашения. Спады  $p(t)$ , которые вызвали погасание, расположены ниже кривой, определяющей необходимые условия гашения.

В заключение авторы выражают глубокую признательность В. Б. Либровичу за обсуждение работы.

*Институт химической  
физики АН СССР,  
Москва*

*Поступила в редакцию  
18/XII 1975*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.
2. И. Г. Ассовский. ФГВ, 1973, 9, 6, 874.
3. А. Г. Истратов, В. Б. Либрович, В. Б. Новожилов. ПМТФ, 1964, 3, 139.
4. А. Фридман. Уравнения с частными производными параболического типа. М., «Мир», 1968.
5. И. Г. Ассовский, А. Г. Истратов, В. Б. Либрович. ПМТФ, 1971, 6, 57.
6. В. Н. Маршаков, О. И. Лейпунский. ФГВ, 1969, 5, 3.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ УРОВНЯ 001 МОЛЕКУЛЫ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В НЕРАВНОВЕСНОМ ПОТОКЕ СМЕСЕЙ $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2(\text{He})$

*Н. Н. Кудрявцев, С. С. Новиков, И. Б. Светличный*

Использование теоретических моделей колебательно-вращательных полос позволяет на основе измерения интенсивности излучения в полосе 4,3 мкм рассчитывать колебательную температуру  $T_3$  антисимметричной моды колебаний молекулы углекислого газа при расширении в сопле Лавала газовых смесей, содержащих  $\text{CO}_2$ . При этом существенно, что нет необходимости ограничиваться случаем оптически тонкого слоя излучающего газа.

В данной работе на ударной трубе с соплом на торце исследована зависимость температуры  $T_3$  молекулы углекислого газа в расширяющихся потоках смесей  $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2(\text{He})$  от давления и температуры в предсопловом объеме.

Измерение колебательной температуры избранных типов колебаний молекулы и определение населенности отдельных колебательных уровней представляет значительный интерес для исследований кинетики колебательной релаксации в лазерно-активных газовых смесях и в химических реакциях с участием колебательно-возбужденных молекул.

Определение колебательной температуры и исследование релаксационных процессов в смесях, содержащих молекулы  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , при расширении в сверхзвуковом сопле, а также в ударных волнах для случая оптически тонких слоев проведено в [1—3]. Для обеспечения малой оптической толщины излучающего газа в [1] исследовалось излучение слабого обертона молекулы  $\text{CO}$ , а в [2] с этой же целью при исследовании колебательной релаксации  $\text{CO}_2$  в расширяющемся потоке использовалось сопло с большой степенью расширения.

При истечении из сопла смесей  $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{He} (\text{H}_2\text{O})$  возможно образование инверсии населенностей между колебательными уровнями 001—100 молекулы углекислого газа [4, 5]. В этом случае выполняется соотношение  $T_2 \gg T_1 \approx T_2 \approx T_1 \approx T$ , где  $T_1, T_2, T_3$  — соответственно температуры симметричного, деформационного и антисимметричного типов колебаний молекулы  $\text{CO}_2$ ;  $T_r$  и  $T$  — вращательная и поступательная температуры. Степень расширения потока при течении в сверхзвуковом сопле лазерно-активной смеси выбирается исходя из условий образования инверсии. При этом слой газа для колебательно-вращательных полос  $\Delta v_3 = 1$  ( $v_1, v_2, v_3$  — соответственно колебательные квантовые числа симметричной, деформационной и антисимметричной моды) может не быть оптически тонким, а выделение слабых обертонов затруднительно ввиду наличия интенсивных полос в этой же области спектра.

Для создания потока колебательно-неравновесного газа использовалась экспериментальная установка, состоящая из ударной трубы с клиновидным соплом в конце секции низкого давления, подробно описанная в [6]. Сопло имело высоту критического сечения 1 мм, ширину 80 м и полуугол раскрытия  $15^\circ$ . Давление  $p_0$  и температура  $T_0$  за отраженной ударной волной перед соплом рассчитывались по экспериментально измеренной скорости падающей ударной волны [7].

Инфракрасное (ИК) излучение исследуемого газа, проходя через окно из сульфида цинка, коллиматорную щель и фильтр, попадало на чувствительный элемент фотосопротивления на основе германия, легированного золотом и работающего при температуре жидкого азота. Коллиматорная щель располагалась на расстоянии 42 мм от плоскости критического сечения сопла, что соответствовало степени расширения потока, равной 23. В опытах использовался дисперсионный фильтр с центром полосы пропускания на длине волны  $\lambda_{\text{max}} = 4,6$  мкм и полушириной полосы 0,6 мкм. Сигнал с фотосопротивления после предварительного усиления подавался на осциллограф С1-22. Временное расширение схемы составляло менее 50 мкс.

Типичная осциллограмма приведена на рис. 1 (смесь  $0,1 \text{ CO}_2 + 0,85 \text{ N}_2 + 0,05 \text{ H}_2$ ;  $T_0 = 1750 \text{ K}$ ,  $p_0 = 5,3$  атм); 1 — запись временных интервалов, равных 0,1 мс, 2 — запись сигнала с фотосопротивления, регистрирующего излучение в диапазоне  $4,6 \pm 0,6$  мкм. Повышенный уровень интенсивности ИК-излучения на временном интервале  $t < 0,2 - 0,3$  мс после начала истечения обусловлен процессами установления стационарного режима работы сопла [8]. Далее интенсивность ИК-излучения близка к постоянной на временном интервале 0,5—1 мс после начала истечения, что соответствует режиму стационарного расширения. При вычислениях использовалось среднее значение величины сигнала на этом интервале. Спад интенсивности ИК-излучения, вероятно, обусловлен подмешиванием толкающего газа в «горячую пробку».

Интенсивность излучения в колебательно-вращательной полосе может быть записана в виде [9—11]

$$I_{\Delta\omega} = AI^0(\lambda_0, T), \quad (1)$$

где  $A = \int_{\Delta\omega} (1 - e^{-K\omega^X}) d\omega$  — интегральное поглощение;  $I^0$  — средняя в пределах ширины полосы  $\Delta\omega$  интенсивность излучения черного тела при температуре, равной колебательной температуре излучающей моды;

$K_\omega$  — коэффициент поглощения;  $X$  — оптическая длина пути;  $\omega = \lambda^{-1}$  — волновое число;  $\lambda$  — длина волны излучения;  $\omega_0, \lambda_0$  — соответствующие значения в центре полосы. Предполагается, что интенсивность излучения черного тела мало меняется на ширине колебательно-вращательной полосы. В отсутствие перекрытия вращательных линий  $K_\omega$  — быстро меняющаяся функция частоты.

Приведем необходимые для вычислений сведения из теории моделей полос колебательно-вращательных переходов [9, 11—13]. Обозначим  $\beta = 2\pi\gamma_L/d$ ,  $u = S \cdot X/2\pi\gamma_L$  ( $\gamma_L$  — лоренцовская полуширина вращательной линии,  $d$  — расстояние между центрами линий в полосе,  $S$  — интегральный показатель поглощения вращательной линии). Лоренцовская полуширина вращательных линий в полосах молекул CO и CO<sub>2</sub> для значений давления и температуры, реализующихся при расширении в сопле ( $p \approx 5 \cdot 10^{-2}$  атм,  $T \approx 300$  К), приблизительно равна  $3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$  [14].

Принимая  $d \approx 1 \text{ см}^{-1}$ , получим  $\beta \approx 2 \cdot 10^{-2}$ . Колебательно-вращательную полосу в этих условиях можно аппроксимировать рядом узких неперекрывающихся вращательных линий, расстояние между которыми много больше их ширины. В данных условиях можно пренебречь перекрытием вращательных линий различных колебательных переходов в молекулах CO<sub>2</sub> и CO, обуславливающих излучение в спектральной области 4—5 мкм.

Пользуясь моделью, в которой рассматриваются равноотстоящие вращательные линии одинаковой интенсивности [9], для безразмерного интегрального поглощения можно получить выражение

$$\bar{A} = A/\Delta\omega = \text{erf} [\pi/2\beta L(u)] \approx 1 - \exp[-\beta L(u)]^2, \quad (2)$$

где  $L(u)$  — функция Ладенбурга — Райхе. Для вычисления использовались формулы:  $L(u) = u[1 + (\pi/2u)^{5/4}]^{-2/5}$ ,  $u < 3$  [14];  $L(u) = [2/\pi u]^{1/2}$ ,  $u \geq 3$  [12].

Использование модели равноотстоящих вращательных линий с экспоненциальным распределением интенсивности в полосе приводит, согласно [15], к незначительному занижению величины  $A$  для условий эксперимента в данной работе. Вычисления по статистической модели [12] и модели равноотстоящих линий дают совпадающий результат при отсутствии перекрытия вращательных линий (т. е. при  $\beta \rightarrow 0$ ). В используемых моделях предполагается лоренцовский контур вращательных линий.

Будем полагать, что все вращательные линии в полосе имеют одинаковые столкновительные ( $\gamma_L$ ) и доплеровские ( $\gamma_D$ ) полуширины, причем  $\gamma_L \neq \gamma_D$ . Столкновительная полуширина вращательных линий в полосе 4,3 мкм молекул углекислого газа в смесях CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, согласно [14], равна  $0,067 \text{ атм}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $T = 293$  К. Величина  $\gamma_L$  в полосе 15 мкм молекулы CO<sub>2</sub> при уширении азотом измерена в [16] и составляет  $0,064 \text{ атм}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Более тщательно исследованы столкновительные полуширины в полосе 001—100. При CO<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>—N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>—He-столкновениях соответствующие значения равны [16]: 0,0832, 0,0695 и  $0,0576 \text{ атм}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Поскольку полученные в [14, 16, 17] величины  $\gamma_L$  при CO<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>-столкновениях достаточно близки и в исследуемых смесях основным компонентом является азот, то для всех переходов внутри антисимметричной моды CO<sub>2</sub> полагаем  $\gamma_L = 0,07 \text{ атм}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Используя теоретическую зависимость столкновительной полуширины от температуры [9], получим

$$\gamma_L = 0,07p \cdot (T_0/T)^{0,5}, \quad T_0 = 293 \text{ К}. \quad (3)$$

Допплеровская полуширина вычислялась по формуле

$$\gamma_D = \omega_0 \cdot (2RT \ln 2/\mu)^{0,5}, \quad (4)$$

где  $R$  — газовая постоянная;  $\mu$  — молекулярный вес газовой смеси.

В опытах данной работы давление расширившегося газа составляет  $\sim (1 \div 5) \cdot 10^{-2}$  атм. Из расчетов по (3) и (4) следует, что столкновительная и доплеровская полуширины в полосе 4,3 мкм молекулы  $\text{CO}_2$  имеют один порядок величины, поэтому контур линии определяется совместным действием доплеровского и столкновительного механизмов уширения. В [12] показано, что при  $u \gg 1$  поглощение определяется в основном крыльями линий, которые имеют лоренцовскую форму. В этом случае для безразмерного интегрального поглощения изолированной спектральной линии можно получить [10]:

$$\bar{A} = \beta L(u) [1 - (1 - 1,5a^{-2})(8u)^{-1} + 0(u^{-2})], \quad (5)$$

где  $a = \gamma_L/\gamma_D$ . Вычисления по (5) показывают, что при  $a \geq 1$  и  $u \gg 1$  можно пренебречь вкладом доплеровского механизма уширения линий при вычислении интегрального поглощения.

Основной вклад в суммарное излучение в полосе 4,3 мкм при умеренных значениях  $T_3$  вносит колебательно-вращательная полоса 001—000 молекулы  $\text{CO}_2$ . Взаимодействие различных типов колебаний молекулы углекислого газа обуславливает появление дополнительных вращательных линий в полосе 4,3 мкм, соответствующих переходам  $v_1v_21 \rightarrow v_1v_20$  ( $v_1, v_2 \neq 0$ ). Поэтому интегральное поглощение  $A_0$  перехода  $v_1v_21 \rightarrow v_1v_20$  вычислялось по эмпирическим формулам, предложенным в [10] в предположении выполнения равенства  $T_2 = T_1 = T_r = T$ :

$$A_0 = F_2 \sqrt{p_e X} - BF_3 \text{ при } BF_3 < A_0 < F_3(2 - B);$$

$$B = \frac{F_2^2 p_e}{4F_1 F_3}; \quad p_e = [(p_{N_2} + 1,3p_{\text{CO}_2})/p_0]^{0,8}. \quad (6)$$

Здесь  $p_{\text{CO}_2}$  и  $p_{N_2}$  — соответственно парциальные давления поглощающего ( $\text{CO}_2$ ) и уширяющего ( $N_2$ ) газов,  $F_1 = 110 \text{ см}^{-1} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{м}^2$ ,  $F_2$  и  $F_3$  — эмпирические коэффициенты, зависящие от поступательной температуры. Интегральное поглощение  $A$  в полосах, соответствующих переходам  $00v_3 + 1 \rightarrow 00v_3$  ( $v_3 > 0$ ), рассчитывалось по формуле (2) в предположении бoльцмановского распределения внутри антисимметричной моды с  $T_3$ . При отсутствии перекрывания вращательных линий суммарное интегральное поглощение переходов с  $\Delta v_3 = 1$  определяется суммой  $A_i$  по всем полосам, дающим вклад в излучение, и является функцией колебательной температуры  $T_3$ . Суммирование проводилось по полосам, для которых выполнялось неравенство  $A_{v_3} > 0,1A_0$ . В условиях данной работы вклад полос со значениями  $v_3 > 2$  оказывался несущественным.

Использовались следующие значения параметров полосы 4,3 мкм молекулы углекислого газа, необходимые для расчетов величин  $A_i$ . Ширина колебательно-вращательной полосы  $\Delta\omega = \Delta\omega(T)$  рассчитывалась согласно [9] и составляла  $105 \text{ см}^{-1}$  при  $T = 293 \text{ К}$ . В модели равноинтенсивных линий  $S = \alpha d/\Delta\omega$ , где  $\alpha$  — интегральный показатель поглощения всей полосы,  $d$  — среднее расстояние между вращательными линиями в полосе, которое для переходов  $00v_3 + 1 \rightarrow 00v_3$  полагалось равным соответствующему значению перехода 001—000, составляющему  $0,8 \text{ см}^{-1}$  [9]. В гармоническом приближении  $\alpha_{v_3} = \alpha_0 (v_3 + 1) \exp\left(-\frac{\theta_3}{T_3} v_3\right)$ , где  $\alpha_0$  — интегральный показатель поглощения перехода 000—001,  $\alpha_0(T) = \alpha_0(T = 293 \text{ К}) T_0/T$ ,  $\alpha_0(T = 293 \text{ К}) = 2700 \text{ атм}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$  [9].

Система фильтр — фотоспротивление калибровалась при регистрации излучения глобара с яркостной температурой  $T_e = 1380\text{K}$ . Величина измеряемого сигнала  $L$  может быть представлена в виде

$$L \sim I^0(\lambda_e, T_e) \int_0^{\infty} \varphi(\lambda) \psi(\lambda) d\lambda, \quad (7)$$

где  $\psi(\lambda)$  — кривая пропускания системы фильтр — фотоспротивление,  $\psi(\lambda_{\max}) = 1$ ,  $\lambda_{\max} = 4,6$  мкм;  $I^0(\lambda, T_e) = I^0(\lambda_e, T_e) \varphi(\lambda)$  — интенсивность излучения глобара;  $I^0(\lambda_e, T_e)$  — максимальное значение интенсивности излучения, находящееся на длине волны  $\lambda = 2,1$  мкм.

Для определения функции  $\psi(\lambda)$  система фильтр — фотоспротивление освещалась излучением, выделяемым из спектра глобара монохроматором спектрографа ИКС-21. Ширина выделяемого спектрального интервала составляла 0,1 мкм. В результате численного интегрирования получено значение  $\int_0^{\infty} \varphi(\lambda) \psi(\lambda) d\lambda = 0,27$  мкм. Приблизительно такая же величина была получена при вычислении функции  $\psi(\lambda)$  по кривой пропускания фильтра, определенной по спектрометру ИКС-21 при ширине выделяемого спектрального интервала 0,01 мкм в предположении постоянства чувствительности фотоспротивления в спектральном интервале, соответствующем кривой пропускания фильтра.

Вычислив отношение  $L_{21}$  сигнала с фотоспротивления при измерении в опытах к сигналу при калибровке, записанных по формулам (1) и (7), для определения колебательной температуры  $T_3$  можно получить выражение

$$T_3 = \theta_3 \left\{ \ln \left[ \frac{S_{21} \Omega_{21}}{L_{21}} \cdot \frac{2c_1 \eta \psi(\lambda_0) A}{\lambda_0^3 I^0(\lambda_e, T_e) \int_0^{\infty} \varphi(\lambda) \psi(\lambda) d\lambda} \right] \right\}^{-1}, \quad (8)$$

где  $\theta_3 = 3380\text{K}$  — характеристическая температура уровня 001;  $S_{21}, \Omega_{21}$  — соответственно отношение площадей излучающих поверхностей, телесных углов оптической схемы в режиме измерения и при калибровке;  $\eta$  — коэффициент, учитывающий поглощение в окнах;  $c_1$  — первая константа излучения в законе Вина. Предполагалось, что чувствительность системы фильтр — фотоспротивление постоянна на ширине полосы 4,3 мкм молекулы  $\text{CO}_2$ .

Поскольку  $A = A(T_3)$ , для определения величины  $T_3$ , согласно (8), необходима итерационная процедура. В качестве нулевого приближения полагалось  $A = A_0$  и вычислялось соответствующее значение  $T_3^0$ . Вычисления прекращались, когда разность  $T_3^i - T_3^{i-1}$ , определенная на основе двух последовательных итераций, не превышала 25 К.

В данной работе исследовано влияние добавок молекулярного водорода к смеси  $\text{CO}_2 + \text{N}_2$  на условия «замораживания» антисимметричного типа колебаний молекулы углекислого газа при истечении этих смесей из сопла и изменении в широком диапазоне давления  $p_0$  и температуры  $T_0$  в предсопловом объеме<sup>1</sup>.

Состав исследованных смесей и диапазон изменения величин  $p_0$  и  $T_0$  приведены в табл. 1. Добавление водорода к бинарной смеси  $\text{CO}_2 + \text{N}_2$  улучшает условия дезактивации деформационного типа колебаний

<sup>1</sup> Усиление излучения с длиной волны  $\lambda = 10,6$  мкм в расширяющемся потоке тройной смеси  $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2$  при фиксированных значениях  $p_0 = 5,3; 13,5; 20$  атм и  $T_0 = 1550, 1700, 1790\text{K}$  изучено в работах [18, 19].

Таблица 1

Номер смеси	Состав смеси	$p_0$ , атм	$T_0$ , К
1	0,1 CO <sub>2</sub> +0,9 N <sub>2</sub>	6,0±1,5	1000—2400
2	0,1 CO <sub>2</sub> +0,89 N <sub>2</sub> +0,01 H <sub>2</sub>	6,0±1,5	1000—2400
3	0,1 CO <sub>2</sub> +0,85 N <sub>2</sub> +0,05 H <sub>2</sub>	6,0±1,5	1000—2400
4	0,1 CO <sub>2</sub> +0,8 N <sub>2</sub> +0,1 H <sub>2</sub>	6,0±1,8	800—3000
5	0,1 CO <sub>2</sub> +0,7 N <sub>2</sub> +0,2 H <sub>2</sub>	6,0±1,5	1000—2400
6	0,1 CO <sub>2</sub> +0,8 N <sub>2</sub> +0,1 H <sub>2</sub>	8÷13	800—3000
7	0,1 CO <sub>2</sub> +0,8 N <sub>2</sub> +0,1 H <sub>2</sub>	13÷25	800—3000

[20] и, следовательно, нижнего лазерного уровня. Оценки, полученные при использовании константы скорости дезактивации уровня 001 молекулы CO<sub>2</sub> водородом [21, 22], показывают, что при содержании водорода в количестве более 10—15% следует ожидать существенного уменьшения населенности уровня 001. В [18] отмечено снижение величины коэффициента усиления при концентрациях водорода более 10%.

На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости величины  $T_3$  от температуры  $T_0$  в предсопловом объеме для смесей, содержащих водород в количестве 0, 1, 5, 10 и 20%. Нумерация кривых на рис. 2 и 3 соответствует номеру смеси в табл. 1. Штриховой линией на рис. 2 и 3 показана температура в критическом сечении сопла  $T_* = 2T_0/(\gamma+1)$ , где

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \Big|_{T-T_0}, \quad c_p, c_v — \text{теплоемкости смеси газов.}$$

Для всех смесей, за исключением состава, содержащего 20% водорода, наблюдается монотонный рост колебательной температуры с увеличением температуры в «горячей пробке». Значения  $T_3$  ниже температуры в критическом сечении  $T_*$ . Величина разности  $T_* - T_3$  растет как при увеличении  $T_0$ , так и при повышении концентрации молекулярного водорода в смеси.

Наибольшие значения  $T_3$  наблюдаются при расширении бинарной смеси (см. рис. 2, 1). Величина  $T_3$  в этом случае незначительно отличается от  $T_*$  при  $T_0 < 1500$  К. Если температура в «горячей пробке» заключена в интервале 1500—2100 К,  $T_* - T_3 = 100 \div 200$  К.

Добавление 1% водорода вызывает незначительное уменьшение  $T_3$  по сравнению с бинарной смесью во всем исследованном диапазоне и

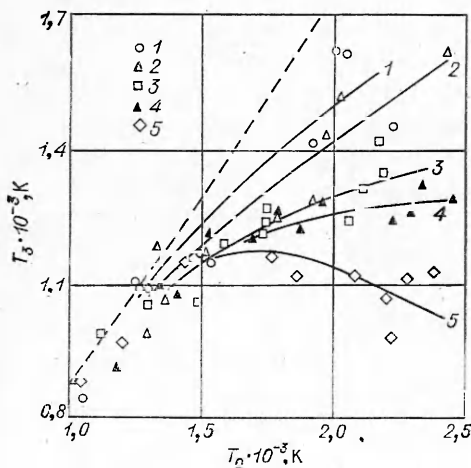


Рис. 2.

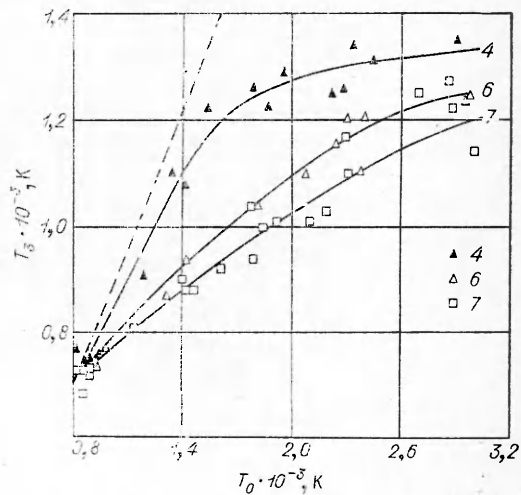


Рис. 3.

значений  $T_0$ . Для смеси, содержащей 5% водорода, значительное снижение колебательной температуры имеет место при  $T_0 > 1700$  К. В смеси  $0,1\text{CO}_2 + 0,1\text{H}_2 + 0,8\text{N}_2$   $T_3$  растет с увеличением  $T_0$  до значений  $T_3 \approx 1300$  К при  $T_0 \approx 1800$  К, оставаясь затем практически постоянной в температурном интервале  $1800 \leq T_0 \leq 2500$  К. Для смеси, содержащей 20% водорода,  $T_3$  растет с увеличением  $T_0$ , достигая максимального значения  $\sim 1150$  К при  $T_0 = 1600 \div 1800$  К. Дальнейшее увеличение  $T_0$  приводит к монотонному спаду  $T_3$ .

При  $T_0 < 1300$  К для смесей с содержанием водорода до 20% разность  $T_0 - T_3$  не превышает 100 К. Увеличение  $T_0 - T_3$  с ростом  $T_0$ , по-видимому, связано с уменьшением времени колебательной релаксации антисимметричной моды  $\text{CO}_2$  при повышении температуры.

Зависимость величины колебательной температуры  $T_3$  от  $T_0$  при различных значениях давления в предсопловом объеме для смеси, содержащей 10%  $\text{H}_2$ , приведена на рис. 3. Наблюдается рост значений колебательной температуры  $T_3$  с увеличением  $T_0$  при давлениях в «горячей пробке» 6–20 атм. Если  $p_0 = 6 \pm 1,8$  атм,  $T_3$  растет с увеличением  $T_0$  до 1400–1500 К, незначительно отличаясь от температуры в критическом сечении. Дальнейшее увеличение  $T_0$  до 3000 К меняет мало  $T_3$  (примерно на  $100^\circ$ ). При повышении давления  $p_0$  выше 10 атм колебательная температура растет при увеличении  $T_0$ , но значения  $T_3$  существенно ниже температуры в критическом сечении, а также значений  $T_3$ , полученных при давлении в предсопловом объеме, равном  $6 \pm 1,8$  атм. Если в предсопловом объеме  $T_0 \geq 2300$  К, а  $p_0 \geq 5$  атм, необходимо учитывать химические превращения в исходной смеси согласно реакции



Определение равновесного состава в предсопловом объеме проводилось на основе констант равновесия, приведенных в [7]. Интегральное поглощение  $A$  вычислялось для молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  в соответствии с их равновесной концентрацией в предположении равенства колебательной температуры  $\text{CO}$  и  $T_3$ . Вычисления величин  $A$  для молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  аналогичны. Значение  $A_0$  перехода  $1 \rightarrow 0$  рассчитывалось по эмпирической формуле (6). Величины  $A_i$  ( $i > 1$ ) определялись по соотношению (2). Используются значения  $\Delta\omega(T=293\text{ К}) = 220\text{ см}^{-1}$ ,  $d = 3,9\text{ см}^{-1}$ ,  $\alpha_0(T=293\text{ К}) = 260\text{ с}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$  [9],  $\gamma_L = 0,06p(T_0/T)^{0,5}$ ,  $T = 293\text{ К}$  [14].

Водород в количестве пяти и более процентов существенно уменьшает заселенность антисимметричной моды при  $T_0 > 1500$  К и  $p_0 > 5$  атм. Наиболее сильно этот эффект начинает сказываться при  $T_0 \geq 2000$  К, что может быть обусловлено помимо увеличения скорости колебательной релаксации изменением химического состава смеси. В ходе реакции (10) в исходной смеси появляются конечные ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и промежуточные (например, атомы  $\text{H}$ ) продукты реакции, эффективно дезактивирующие колебания  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  [1, 20].

Были проведены измерения колебательной температуры в смеси состава  $0,1\text{CO}_2 + 0,4\text{N}_2 + 0,5\text{He}$ , обычно используемой в газодинамических лазерах. Результаты представлены в табл. 2. Более низкие значения  $T_3$  по сравнению с бинарной смесью и смесями, содержащими водород, могут быть обусловлены снижением температуры в критическом сечении сопла из-за увеличения  $\gamma$ . В табл. 2 приведены также колебательные температу-

Таблица 2

$T_0$ , К	$p_0$ , атм	$K_{-1}$ , м <sup>-1</sup>	$T_3^K$ , К	$T_3$ , К
960	4,1	0,2	770	840
1240	6,2	0,4	860	940
1300	6,8	0,5	900	970
1310	6,9	0,4	870	1000
1380	7,5	0,4	870	940
1440	8,3	0,46	880	970
1500	8,6	0,45	880	990
1520	8,7	0,57	920	990
1550	9,2	0,4	860	970
1550	9,2	0,42	870	1010
1640	9,9	0,51	900	1040
1660	10,1	0,55	920	1030

ры уровня 001 молекулы  $\text{CO}_2$  ( $T_3^K$ ), вычисленные на основе экспериментально измеренного коэффициента усиления излучения  $K$  в предположении выполнения равенства  $T_2=T_1=T_r=T$  [6, 23]. Методика расчета описана в [6].

Представляет интерес сравнение значений колебательных температур, полученных из измерений интенсивности ИК-излучения в полосе 4,3 мкм молекулы  $\text{CO}_2$  и определенных на основе измерений коэффициента усиления излучения  $\text{CO}_2$ -лазера. В этих методах предполагается равенство поступательной и колебательных температур симметричной и деформационной мод. Поскольку в предположении  $T_2=T_1=T$  заселенность нижнего лазерного уровня занижена, то величина  $\bar{T}_3^K$  представляет оценку колебательной температуры  $T_3$  снизу. Расчет величины интегрального поглощения дает заниженное значение  $A$  в том же предположении ( $T_2=T_1=T$ ) и, следовательно, оценку величин  $T_3$  сверху, так как поглощение, соответствующее переходам  $v_1v_2v_3+1 \rightarrow v_1v_2v_3$ , оказывается не полностью учтенным.

В диапазоне исследованных температур ( $1000 \leq T_0 \leq 1700$  К) значения  $T_3$  превышают  $T^K$  примерно на 100 К. Поэтому можно предположить, что для смеси состава  $0,1\text{CO}_2+0,4\text{N}_2+0,5\text{He}$  температура нижнего лазерного уровня близка к поступательной. Малое отличие величин  $T_3$  и  $T_3^K$ , определенных двумя независимыми методами, свидетельствует о корректности сделанных предположений для условий эксперимента в данной работе.

Институт химической физики  
АН СССР, Москва

Поступила в редакцию  
3/II 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. W. Von Rosenberg, R. L. Taylor, I. D. Teare. J. Chem. Phys., 1971, **54**, 5, 1967.
2. Н. Е. Евтюхин, С. А. Лосев и др. ПМТФ, 1973, 6.
3. R. Taylor, M. Samas. 11-th. Symp. (Intern.) on Combustion, p. 49, 1967; R. Taylor, S. Bitterman. J. Chem. Phys., 1969, **50**, 1720.
4. Н. Г. Басов, В. Г. Михайлов и др. ЖТФ, 1968, **38**, 12.
5. В. К. Конюхов, И. В. Матросов и др. Письма в ЖЭТФ, 1969, **10**, 2.
6. Н. Н. Кудрявцев, С. С. Новиков, И. Б. Светличный. ПМТФ, 1974, 5.
7. А. Гейдон, И. Герл. Ударная труба в химической физике высоких температур. М., «Мир», 1966.
8. В. Н. Крошко, Р. И. Солоухин, Н. А. Фомин. ФГВ, 1973, **9**, 3.
9. С. С. Пеннер. Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов. М., ИЛ, 1963.
10. Д. К. Эдвардс, Л. К. Глэссен и др. Тр. амер. о-ва инж.-мех., сер. С., Теплопередача, 1967, **89**, 3.
11. К. Тьен.— В сб.: Успехи теплопередачи. М., «Мир», 1966.
12. Р. Гуди. Атмосферная радиация. М., «Мир», 1969.
13. Д. Эдвардс. Тр. амер. о-ва инж.-мех., серия С, Теплопередача, 1969, **91**, 2.
14. R. M. Huffaker. J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer, 1968, **8**, 87.
15. В. С. Матвеев. Ж. приклад. спектроскопии, 1970, **XII**, 3.
16. L. D. Kaplan, D. F. Eggers. J. Chem. Phys., 1956, **25**, 876.
17. В. В. Данилов, Э. П. Кругляков, Е. В. Шунько. ПМТФ, 1972, 6.
18. А. Б. Британ, С. А. Лосев, О. П. Шаталов. Квантовая электроника, 1974, **1**, 12, 2620.
19. I. Rom, I. Stricker. Acta Astronautica, 1974, **1**, 1101.
20. R. L. Taylor, S. Bitterman. Rev. Mod. Phys., 1969, **41**, 1.
21. I. S. Stephenson, R. E. Wood, C. B. Moore. J. Chem. Phys., 1971, **54**, 3097.
22. W. A. Rosser, E. T. Gerry. J. Chem. Phys., 1971, **54**, 4131.
23. P. Avizonis, D. Dean, R. Grotbeck. Appl. Phys. Lett., 1973, **23**, 7, 375.