

12. Kantrowitz A., Huber P. W. Heat-capacity lag measurements in various gases.— J. Chem. Phys., 1947, v. 15, N 5.
13. Захаров А. Ю., Турчанинов В. И. STIFF-программа для решения жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений.— Инструкция ИПМ АН СССР, 1977.
14. Millikan R. C., White D. R. Vibrational energy exchange between N_2 and CO. The vibrational relaxation of nitrogen.— J. Chem. Phys., 1963, v. 39, N 1.
15. Center R. E., Newton J. F. Vibrational relaxation of N_2 by H_2O .— J. Chem. Phys., 1978, v. 68, N 8.
16. Зуев А. П., Ткаченко Б. К. Определение времени релаксации уровня ($v = 1$) N_2 при наличии паров воды.— Изв. вузов. Физика, 1978, т. 193, № 6.
17. Грицинин С. И., Косый И. А. и др. Динамика колебательного возбуждения и нагрева азота в процессе и после импульсного СВЧ-разряда.— ТВТ, 1984, т. 22, № 4.

Поступила 26/VII 1985 г.

УДК 533.6.011.8

ВРАЩАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ АЗОТА В СВОБОДНОЙ СТРУЕ АРГОНА

А. Е. Беликов, Г. В. Дубровский, А. Е. Зарвин, Н. В. Карелов,
В. А. Павлов, П. А. Сквородко, Р. Г. Шарафутдинов

(Новосибирск)

Столкновительный обмен энергией вращательного движения молекул интенсивно исследуется теоретически и экспериментально. Это связано как с традиционными задачами о дисперсии и поглощении ультразвука, термотранспирации и определении коэффициентов переноса, так и с сравнительно новыми — расчет кинетики заселенностей вращательных уровней в молекулярных газовых лазерах, определение механизмов излучения космических лазеров, а также с другими задачами, где важны сведения не так о скоростях передачи вращательной энергии всей системы в целом, как о заселенностях отдельных квантовых состояний.

К настоящему времени для описания кинетики заселенностей вращательных уровней в расширяющихся потоках использовался только гидродинамический способ описания [1—4], хотя хорошо известно, что характерные времена установления равновесия по поступательным и вращательным степеням свободы для большинства газов сравнимы, что ставит под сомнение применимость этого способа. Более того, в этих работах использовался параметрический вид зависимостей микроскопических констант скорости от температуры и квантовых чисел с параметрами, подбираемыми из эксперимента. Поэтому такое сравнение экспериментов и расчетов не позволяет выявить возможность использования гидродинамического способа описания и сделать выбор констант скорости. Наглядно трудность выбора того или иного вида констант продемонстрирована в [4]. Описание экспериментальных данных, полученное в указанных работах, может, скорее, рассматриваться как компактное их представление, но не как теоретическое описание.

Более последовательно сравнение теории с экспериментом может быть проведено при независимом расчете констант скорости методами теории рассеяния. В данной работе сделана попытка осуществления этого подхода на примере столкновительной пары азот — аргон, выбор которой связан с возможностью исключения из рассмотрения вращательно-вращательных переходов и использования метода электронно-пучковой диагностики, позволяющего получать подробную информацию о заселенностях вращательных уровней азота. Кроме того, для пары азот—аргон к настоящему времени выполнено достаточно большое количество расчетов сечений вращательно неупругих столкновений, что позволяет оценить достоверность использованных констант скорости. В качестве газодинамического объекта, в котором наблюдается неравновесный процесс, выбрано ядро свободной струи аргона с малой примесью азота. В ядре струи, течение в котором, как известно [5], соответствует истечению газа в вакуум, очень быстро падают плотность газа и частота столкновений, поэтому изменение внутренней энергии не успевает следить за уменьшением поступательной температуры — происходит задержка релаксационного процесса вплоть до его замораживания на достаточном удалении от среза сопла.

Цель данной работы — сравнение экспериментальных данных по кинетике заселенностей вращательных уровней на оси струи с рассчитанными по модели вращательной релаксации, что дает возможность оценить справедливость как выбранной модели релаксационного процесса, так и использования констант скорости.

1. Уравнения кинетики. В гидродинамическом приближении [6] для одномерного стационарного течения в трубке тока при учете только вращательно-поступательного энергообмена малой примеси азота в аргоне

система кинетических уравнений имеет вид

$$(1.1) \quad u \frac{dN_k}{dx} = n_{\text{Ar}} \sum_{\Delta k} \{ [K_{k+\Delta k, k} N_{k+\Delta k} - K_{k, k+\Delta k} N_k] - [K_{k, k-\Delta k} N_k - K_{k-\Delta k, k} N_{k-\Delta k}] \},$$

где x — расстояние вдоль трубки тока; u — скорость газа; n_{Ar} — числовая плотность аргона; $N_k = n_k / \sum n_k$ — относительная заселенность k -го вращательного уровня; K_{ij} — микроскопические равновесные константы скорости. Из-за строгого запрета столкновительных переходов между орто- и парамодификациями азота разрешены переходы только с четными значениями Δk . Поэтому система уравнений (1.1) распадается на две не связанные между собой системы для четных и нечетных уровней.

В соответствии с принципом детального равновесия система уравнений (1.1) преобразуется:

$$u \frac{dN_k}{dx} = n_{\text{Ar}} \sum_{\Delta k} \left\{ K_{k+\Delta k, k} \left[N_{k+\Delta k} - N_k \left(\frac{N_{k+\Delta k}}{N_k} \right)_t \right] - K_{k, k-\Delta k} \left[N_k - N_{k-\Delta k} \left(\frac{N_k}{N_{k-\Delta k}} \right)_t \right] \right\}.$$

Величина

$$\left(\frac{N_{k+\Delta k}}{N_k} \right)_t = \frac{2(k+\Delta k)+1}{2k+1} \exp \left[-\Delta k(2k+\Delta k+1) \frac{\Theta}{T_t} \right]$$

представляет собой отношение заселенностей вращательных уровней молекул при равновесном их распределении с температурой, равной поступательной температуре газа T_t . Здесь $\Theta = 2,878 \text{ K}$ — вращательная постоянная нулевого колебательного уровня азота. Предполагалось, что распределения плотности, скорости и поступательной температуры вдоль оси струи за осесимметричным звуковым соплом такие же, как при расширении совершенного газа с отношением теплоемкостей $\gamma = C_p/C_v = 5/3$. Зависимости $u(x)$, $n(x)$, $T_t(x)$ находились путем численного решения системы газодинамических уравнений аналогично [7]. Далее предполагалось, что в дозвуковой части сопла имеет место равновесие между поступательными и вращательными степенями свободы, а на геометрическом срезе сопла число Маха, вычисленное по равновесной скорости звука, равно единице. Расчет начинался от среза сопла, где задавалось равновесное распределение молекул по вращательным уровням. При расчете учитывались 56 вращательных уровней. Остальные детали расчета даны в [4].

2. Сечения и константы скоростей. При теоретическом анализе эффективности вращательных переходов в молекулах приходится сталкиваться с решением следующих задач: аппроксимацией потенциала взаимодействия, выбором метода расчета сечений и построением аналитических аппроксимаций констант скоростей в достаточно широком интервале изменения квантовых чисел и температуры газа, охватывающем интервал изменения этих величин в эксперименте. Все это делает весьма трудной задачу получения окончательных («рабочих») формул для констант скоростей и объясняет тот факт, что, во-первых, число практически реализуемых формул крайне невелико, во-вторых, они требуют тщательного сопоставления друг с другом и проверки, даже если исходный теоретический метод расчета сечений допускает строгую оценку своей точности.

Потенциал взаимодействия в системе $N_2 + \text{Ar}$ представлен в виде

$$(2.1) \quad W(R, \gamma) = W_0(R) + W_2(R) \cos^2 \gamma,$$

где R — расстояние между атомом Ar и центром масс молекулы N_2 ; γ — угол между осью ротатора и линией, соединяющей атом с центром масс молекулы; функции $W_{0,2}(R)$ определялись в одном случае по методу,

предложенному в [8], а в другом — путем сопоставления (2.1) с численными расчетами потенциальных поверхностей [9]. В результате получены аппроксимации (в атомной системе единиц)

$$(2.2) \quad W_0(R) = W_2(R) = Ce^{-\alpha R}, \quad C = 1,8 \cdot 10^5, \quad \alpha = 2,9;$$

$$(2.3) \quad W_k(R) = \varepsilon_k \left[\left(\frac{\sigma_k}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_k}{R} \right)^6 \right], \quad \varepsilon_0 = 2 \cdot 10^{-3}, \quad \sigma_0 = 5,8, \quad \varepsilon_2 = 6 \cdot 10^{-4}, \\ \sigma_2 = 7,2, \quad k = 0, 2.$$

Для расчета эффективности вращательного взаимодействия использовано выражение полного сечения в виде интеграла по параметру удара b от «профиля неупругого рассеяния» (бесселева аппроксимация) [10]:

$$(2.4) \quad \sigma_{jj'}(E) = 2\pi \left(\frac{2j+1}{2j'+1} \right)^{1/2} \left(\frac{E-E_*}{E} \right)^{1/2} \int_0^\infty db b I_{\frac{\Delta j}{2}}^2 \left[\frac{F(R_0(b))}{\hbar} \right].$$

Здесь j, j' — начальное и конечное вращательные квантовые числа; $\Delta j = |j - j'|$; E_* — дефект резонанса; R_0 — модуль радиуса-вектора точки наибольшего сближения частиц. Выражение (2.4) выведено из строгого квазиклассического представления T -оператора в переменных угол — действие в первом порядке теории возмущений для классического приращения действия [11]. При его получении и последующих выражений для F использованы упрощающие предположения: не учитывалось влияние ротатора на относительное движение (приближение внешней силы), учитывались только плоские конфигурации ротатора, при вычислении $W_2[R(t)]$ вблизи точки наибольшего сближения использовалась прямолинейная траектория движения $R(t)$ [12]. В этих предположениях аргумент функции Бесселя в (2.4) запишем как

$$F = - \int_{-\infty}^{+\infty} dt \frac{W_2[R(t)]}{2} \cos 2\hat{v}t,$$

где $\hat{v} = \frac{v+v'}{2} = B_e(j+j'+1)$ — средняя невозмущенная частота вращения ротатора (B_e — вращательная постоянная молекулы); $R^2(t) = X^2(t) + Y^2(t)$; $X(t) = R_0$; $Y(t) = \hat{v}t$.

В рамках указанных выше предположений функция F для потенциала W_2 Леннарда — Джонса (2.3) вычислялась в явном виде

$$F = F^> - F^<, \quad F^{\cong} = \frac{\sqrt{\pi} W_2^{\cong}(b) \eta^{S^{\cong}+1}}{\Gamma\left(S^{\cong} + \frac{1}{2}\right) \hat{v} 2^{S^{\cong}+1}} K_{S^{\cong}}(\eta),$$

$$W_2^{\cong}(R) = \varepsilon_2 \left(\frac{\sigma_2}{R} \right)^{2S^{\cong}+1}, \quad \eta = \frac{2\hat{v}b}{\hat{v}}, \quad S^< = \frac{5}{2}, \quad S^> = \frac{11}{2}.$$

Здесь $K_q(x)$ — функция Макдональда; $\Gamma(x)$ — гамма-функция. Далее в расчете учитывалась только притягивающая часть потенциала, а в окрестности точки b_0 , где функция Бесселя имеет главный максимум, использована степенная аппроксимация для $F(\eta)$. Вычисления проведены в явном виде и дали простые аналитические формулы

$$(2.5) \quad F = C_1 \frac{\sqrt{\pi}}{2^{15/4}} \mu^{3/4} \hat{v}^{1/2} \hat{E}^{-3/4} b^{-9/2}, \quad C_1 = \frac{\varepsilon_2}{4} \sigma_2^{2S^<+1},$$

$$\sigma_{jj'}(E) = 2\pi \sigma_* \left[\frac{E-E_*}{E} \frac{2j'+1}{2j+1} \right]^{1/2} \frac{(j+j'+1)^{2/9}}{\hat{E}^{1/3}} \frac{\Gamma\left(\frac{\Delta j}{2} - 0,2\right)}{\Gamma\left(\frac{\Delta j}{2} - 1,4\right)}$$

($\hat{E} = (E + E')/2$ — средняя энергия, μ — приведенная масса).

Таблица 1

№ п/п	E, К	σ					Модель потенциала	Метод	Формула	Источник	
		k									
		2	4	6	8	10					
1	300	22,3	19,1	12,7	4,9		(2.2)	СС	(2.4)	[15]	
2		26,8	9,7	1,3	0,06					[16]	
3		26,8	10,7	6,6	2,4						
4		26,7	22,8	10,1	1,16					СС	[17]
5		22,6	23,5	10,4	1,25						[17]
6		59,1	15,2	0,32						СС	[17]
7		58,2	2,07	0,03							[17]
8	300	1,27	0,52	0,28	0,16	0,31			(2.6)	[18]	
9		1,6	0,21	0,014							
1	450	17,5	14,0	12,4	6,1	1,96	(2.2)	СС	(2.4)	[15]	
2		24,2	15,1	3,7	0,4	0,02				[16]	
3		19,4	9,7	6,3	2,8	1,75				(2.5)	
1	618	16,0	13,4	11,8	4,5	0,58	(2.2)	СС	(2.4)	[15]	
2		20,5	18,1	7,1	1,3					[16]	
3		17,8	9,0	6,1	3,0	2,02				(2.5)	
1	768	15,7	11,4	10,8	5,7	1,15	(2.2)	СС	(2.4)	[15]	
2		17,9	18,3	9,96	2,57	0,35				[16]	
3		16,66	8,49	5,79	2,85	2,06				(2.5)	

После усреднения по максвелловскому распределению сечений (2.5) получена формула для равновесных констант скорости:

$$(2.6) \quad K(j \rightarrow j', T) = \left(\frac{8}{\pi\mu}\right)^{1/2} (kT)^{0,2} \sigma_* e^{-\Theta_* I} (\Theta_*),$$

$$\text{где } \Theta_* = \frac{B_e [(j' + 1)j' - (j + 1)]}{kT}; \quad I_*(\Theta_*) = 0,9314(1 + 1,24\Theta_*)^{0,3}.$$

Значение постоянной σ_* дано ниже. В диапазоне параметров эксперимента

$$I(\Theta_*) = 0,9314(1 + 1,24\Theta_*)^{0,3}.$$

Рабочая формула в системе СИ

$$K(j \rightarrow j', T) = 1,224 \cdot 10^{17} T^{0,3} \left(\frac{2j' + 1}{2j + 1}\right) \frac{\Gamma\left(\frac{\Delta j}{2} - 0,2\right)}{\Gamma\left(\frac{\Delta j}{2} + 1,4\right)} e^{-\Theta_* I} (\Theta_*).$$

3. Сравнение расчетов течений и констант с другими данными.

При сравнении сечений, полученных различными методами, следует принимать во внимание существенную роль потенциальной поверхности на указанные величины. В работах, с которыми производилось сравнение, использовались две модели потенциальной поверхности — короткодействующая (SR-модель) [13] и длиннодействующая (LR-модель) [14].

В табл. 1 проведено сравнение сечений переходов из $j = 0$ в j' в единицах 10^{-16} см² при четырех значениях энергии поступательного движения. При расчете сечений по упрощенной формуле (2.5) значение σ_* подбиралось из условия совпадения с расчетами [16] при $T = 300$ К для перехода $0 \rightarrow 2$ ($\sigma_* = 1,9$). Здесь же в строках 8 и 9 проведено сравнение констант скорости при поступательной температуре 300 К. Константы даны в единицах 10^{-10} см³/с. Видно, что выбор потенциальной поверхности при том же методе расчета определяет как величину полного сечения, так и его зависимость от Δj (строки 4—7).

Упрощенная формула (2.5) дает более резкое уменьшение сечения с ростом Δj при 300 К, чем формула (2.4) и метод сильной связи (СС). Константы скорости по формуле (2.6) при $T_t = 300$ К для перехода $0 \rightarrow 2$ близки по величине к данным [18], однако спад по Δj в [18] более крутой, чем по (2.6). В целом порядок констант скорости и сечений, использованный в настоящей работе, совпадает с литературными данными.

4. Методика эксперимента. Эксперименты выполнены на газодинамической установке низкой плотности Института теплофизики СО АН СССР, оснащенной электронно-пучковой диагностикой для измерения плотности газа и заселенности вращательных уровней молекул азота. Подробное описание установки дано в [19], а методика электронно-пучковых измерений — в [20].

Откачка газодинамической установки осуществлялась паромасляными и криогенными насосами. Уровень давления фонового газа во всех измерениях не превышал 0,4 Па, что дает возможность пренебречь его пронижением на ось струи.

Газовыми источниками служили осесимметричные звуковые сопла с диаметром на срезе $\bar{d}_* = 5,11$ и 15,0 мм. Форкамера сопла располагалась на омическом нагревателе, представляющем две коаксиальные кварцевые трубки, в небольшом зазоре между которыми навита подогреваемая токком нихромовая спираль. Исследуемый газ поступал в форкамеру через этот же зазор, нагреваясь при его прохождении. Температура газа в форкамере измерялась платино-платино-родиевой термопарой, расположенной вблизи сопла. Измерение давления торможения осуществлялось U-образными манометрами, заполненными кремнийорганической жидкостью, а также образцовыми вакуумметрами ВО-1227 с классом точности 0,25. Кроме термометрических измерений температура торможения определялась расходным методом и по измерениям плотности оптическим и рентгеновским электронно-пучковыми методами.

При постоянном расходе через сопло температура торможения нагретого газа может быть вычислена из соотношения

$$T_{02} = \left(\frac{p_{02}}{p_{01}} \right)^2 T_{01},$$

где p_0 , T_0 — давление и температура торможения; индексом 1 обозначены параметры газа при комнатной температуре торможения, а 2 — нагретого газа. Это соотношение получено в предположении отсутствия влияния вязкости и теплообмена в докритической части сопла.

Предполагая, что отношение плотностей на оси свободной струи n/n_0 не зависит от величины температуры торможения, получим

$$T_{02} = \left(\frac{n_1}{n_2} \right) \left(\frac{p_{02}}{p_{01}} \right) T_{01}.$$

Отношение плотностей холодного и нагретого газа n_1/n_2 на постоянном расстоянии от среза сопла измерялось по оптическому и рентгеновскому излучению, возбужденному пучком электронов.

5. Результаты экспериментов и сравнение с расчетами. Условия экспериментов сведены в табл. 2. Для оценки влияния пограничного слоя в сопле, по данным [21], приведены значения чисел $Re_0 = \rho_0 a_0 \bar{d}_*/\mu_0$, вычисленные по параметрам торможения. Примеры результатов измерений и расчетов представлены на рис. 1 и 2 в виде интенсивностей вращательных линий первой отрицательной системы полос $I_{k'}$, нормированных на произведение интенсивности первой линии на число k' (k' — вращательное квантовое число в $N_2^+ B^2 \sum_u^+$, $v'=0$ состоянии), в зависимости от приведенного расстояния x/\bar{d}_* . Расчетные значения интенсивностей линий получены по формуле

$$I_{k'} = P_{k'k''} \sum \overline{P_{kk'}} N_{k'}$$

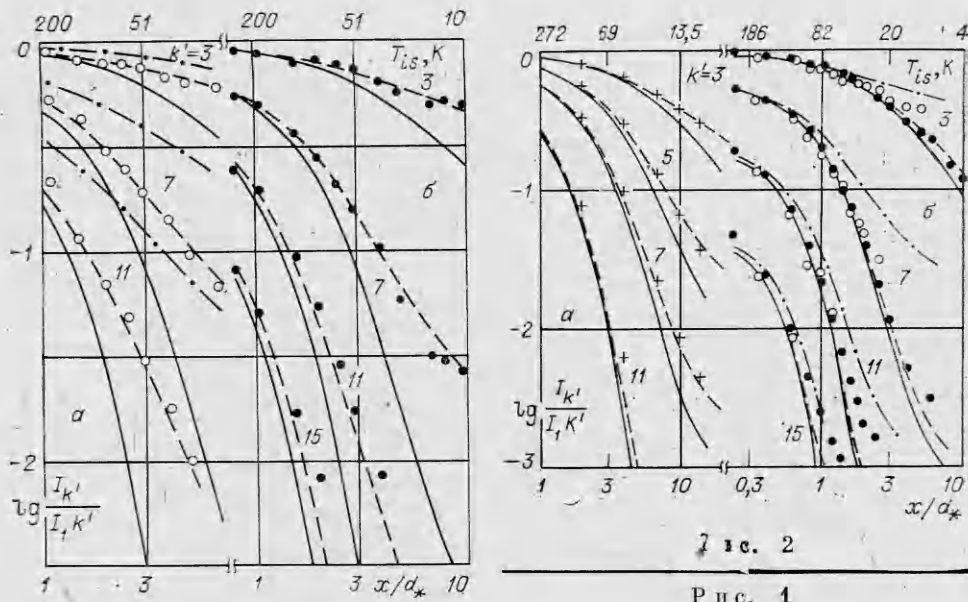


Рис. 1

где $P_{b'k'}$ — факторы Хенля — Лондона излучения ($B^2\Sigma \rightarrow x^2\Sigma$); $P_{kk'}$ — вероятности вращательных переходов из k в k' при $x^1\Sigma, v=0 \rightarrow B^2\Sigma, v'=0$ электронном переходе, инициированном электронами пучка. Значения $P_{kk'}$ взяты из [20]. Заселенности уровней в $x^1\Sigma, v=0$ состоянии находились решением системы кинетических уравнений (1.2) с константами скоростей в виде (2.6). Сплошными линиями на рисунках даны расчеты равновесного изэнтропического течения с $\gamma = 5/3$, штрихпунктирная линия — расчет в пренебрежении всеми переходами при столкновениях $N_2 + Ar$, кроме $\Delta k = \pm 2$, точками — экспериментальные данные. На рис. 2, б светлые точки — режим 4, а темные — режим 5. Сверху на рисунках нанесены расчетные значения поступательной температуры.

В целом как расчетные, так и экспериментальные результаты соответствуют современным представлениям о кинетике вращательной релаксации в расширяющемся газе: в начальной стадии расширения интенсивности линий (следовательно, заселенности уровней в $x^1\Sigma$ состоянии) близки к равновесным значениям. Отклонение от равновесия, вызванное быстрым охлаждением газа и уменьшением частоты столкновений при уменьшении плотности, постепенно увеличивается по мере роста расстояния от среза сопла. С высокой температурой торможения ближе всего к равновесному течению находятся данные с максимальным $p_0 d_*$ (режим 3, рис. 2, а), а наиболее неравновесные распределения возникают при ми-

Таблица 2.

Режим	T_0, K					$p_0 \frac{d_*}{m}$	Re_0	M_t	$(x/d_*)_t$			d_*, mm	$n_{N_2} + n_{Ar}$	Рисунок	
	Расходный мс-тод	По измерениям плотности опти-ческим методом		Термометра	Величина, при-нятая в расчете				По формуле из [21]	$P_B > 0,3$ (по формуле (7.4))	$P_B > 0,3$ ($\sigma = 4.0 \cdot 10^{-16} cm^2$)				n_{N_2}
		По измерениям плотности опти-ческим методом	По измерениям плотности рент-геновским мето-дом												
1	730	958	—	890	730	6,65	378	10,5	6,2	2	3,5	5,11	0,06	1, а	
2	730	879	931	835	730	12,24	700	13,5	8,85	3	9	5,11	0,05	1, б	
3	990	1140	1160	1040	990	96,7	3500	25,8	24,2	7	10	5,11	0,05	2, а	
4				293	293	1,22	274	8,4	4,5	1,2	3	15	0,04	2, б	
5				293	293	18,6	4190	25	21,8	5,5	10	15	0,06	2, б	

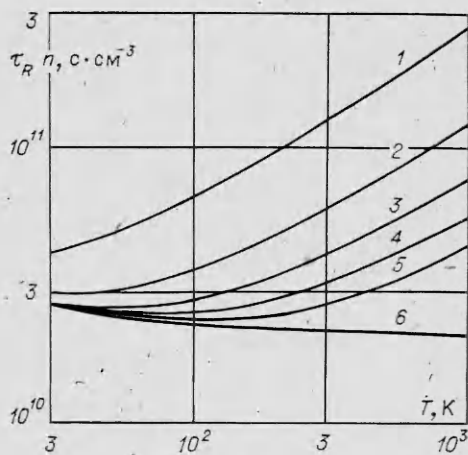
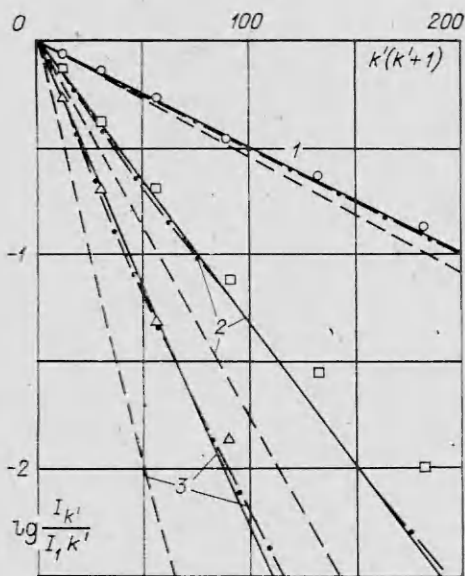


Рис. 4

Рис. 3

нимальном $p_0 d_*$ (режим 1, рис. 1, а). Наблюдается удовлетворительное согласие между расчетом и экспериментом на нижних уровнях, хотя надо отметить, что чем выше вращательный уровень, тем больше отлчия расчета от эксперимента.

Нет согласия между теорией и экспериментом при комнатной температуре торможения. Теория предсказывает более неравновесные распределения заселенностей, чем они есть в эксперименте. По оценкам на основании расчетов при различных $n_0 d_*$ скорость релаксационного процесса для нижних уровней ($k < 7$), предсказываемая теорией, в 3—4 раза ниже, чем в эксперименте. Сравнение теории и эксперимента при комнатной температуре торможения выполнено в том же самом интервале поступательных температур в потоке, что и при повышенных температурах торможения, поэтому указанные отлчия не связаны с величинами констант скорости и с различной предысторией расширения при достижении тех же самых значений поступательных температур газа в нагретом виде и с комнатной температурой торможения, в чем убеждают расчеты при различных $p_0 d_*$ (см. рис. 1 и 2). Причины столь существенного отлчия между теорией и экспериментом при комнатной температуре торможения не ясны, и можно только предполагать о неучтенной в модели вращательной релаксации роли ван-дер-ваальсовых молекул.

Вклад многоквантовых переходов ($\Delta k > 2$) в описании кинетики заселенностей показан на рис. 1, а, где выполнено сравнение расчетов с учетом только переходов на $\Delta k = \pm 2$ (штрихпунктирные кривые) и с учетом всех переходов (штриховые).

Роль переходов с $\Delta k > 2$ значительна и наиболее существенна для течений, далеких от равновесия. Для течений, близких к равновесным, отлчия в расчетах с $\Delta k = \pm 2$ с расчетами, учитывающими все переходы, незначительны.

6. Время вращательной релаксации. Анализ расчетных распределений заселенностей уровней показывает, что они близки по виду к больцмановским, что подразумевает возможность их приближенного описания единой вращательной температурой. Пример таких распределений приведен на рис. 3 для трех расстояний от среза сопла при $T_0 = 800$ К и $p_0 d_* = 13,6$ Нм⁻¹, линии 1 — $x/d_* = 1,01$, $T_t = 217$ К, $T_R = 239$ К; 2 — $x/d_* = 2,95$, $T_t = 57$ К, $T_R = 81$ К; 3 — $x/d_* = 6,8$, $T_t = 18$ К, $T_R = 41,5$ К.

Штриховые кривые — распределения интенсивностей линии при больцмановском распределении в $X^1\Sigma$, $v = 0$ состоянии, штрихпунктир-

ные — результаты расчета системы кинетических уравнений, точки — эксперимент, а сплошные — расчеты вращательной температуры по релаксационному уравнению

$$(6.1) \quad u \frac{dT_R}{dx} = \frac{T_{is} - T_R}{\tau_R}.$$

Время вращательной релаксации рассчитывалось для случая малых отклонений от равновесия по константам скорости (2.6) аналогично [4]. Из рис. 3 видно, что для расчета кинетики заселенностей приближенно может быть использована единая вращательная температура не только для малых отклонений от равновесия, но и для значительных.

Вклад отдельных каналов в величину времени вращательной релаксации показан на рис. 4, где даны расчеты $n\tau_R$ с учетом только двухквантовых переходов ($\Delta k = +2$), двух- и четырехквантовых и т. д. (кривые 1—6 соответственно). Видно, что роль многоквантовых переходов наиболее существенна при высоких температурах и постепенно уменьшается по мере уменьшения температуры. Аналогично влияние многоквантовых переходов и на кинетику заселенностей — чем ниже температура в потоке, тем менее существенно влияние многоквантовых переходов.

Необходимо отметить, что приближенное описание кинетики заселенностей уровней с помощью вращательной температуры — следствие вида констант. Для другого набора констант скорости подобное описание может отсутствовать [4].

7. Анализ. При сравнении теории с экспериментом сделаны следующие предположения: несущественность влияния примеси как на газодинамические параметры, так и на кинетику заселенностей уровней; несущественность возбуждения колебательных степеней свободы; справедливость гидродинамического приближения при описании динамики неравновесного газа; справедливость изэнтропических соотношений течения одноатомного газа для осевой трубки тока; правильность выбора расходного метода для определения температуры торможения. Кратко проанализируем каждое из сделанных предположений.

Эксперименты, выполненные при комнатной температуре торможения, постоянном $p_0 d_* = 65 \text{ Нм}^{-1}$ и различной молярной долей азота, показали, что при доле азота, меньшей 0,07, кинетика заселенностей в пределах погрешности измерений не зависит от количества азота в смеси. Молярная доля азота в смеси во всех приведенных экспериментах не превышала 0,06. Расчеты с учетом этого количества примеси при отношении теплоемкостей для смеси

$$\frac{\gamma}{\gamma-1} = C_1 \frac{\gamma_1}{\gamma_1-1} + C_2 \frac{\gamma_2}{\gamma_2-1}$$

(C_i, j_i — молярная доля и отношение теплоемкостей компонент) также подтвердили несущественность ее влияния на газодинамические параметры и распределения заселенностей уровней.

При максимальной в данной работе температуре торможения (1000 К) отношение заселенностей первого колебательного уровня в $\bar{X}^1\Sigma$ состоянии к заселенности нулевого равно 0,04. При теоретическом расчете интенсивностей линий пренебрегалось этим вкладом. Оценим по максимуму, насколько это справедливо. Интенсивности излучения вращательных линий полосы 00 ($v' = 0, v'' = 0$) связаны с заселенностями уровней в $\bar{X}^1\Sigma$ состоянии соотношением

$$I_{k'k''} = C \left(q_{00} \sum_k P_{kk'}^{v=0} N_k^{v=0} + q_{10} \sum_k P_{kk'}^{v=1} N_k^{v=1} \right),$$

где первый член учитывает возбуждение электронным ударом из нулевого, а второй — из первого колебательного уровня в $\bar{X}^1\Sigma$ состоянии; q_{00} и q_{10} — вероятности электронно-колебательных переходов из $\bar{X}^1\Sigma, v$ в $B^2\Sigma, v'$, а $P_{kk'}$ — вероятности электронно-колебательно-вращательных

переходов в том же электронном переходе. В константу C входят все величины, не зависящие от k, k', v . Предположим, что колебательная релаксация азота заморожена при температуре торможения, q_{00} и q_{10} равны факторам Франка — Кондона [22], а $P_{kk'}^{v=1} = P_{kk'}^{v=0}$. Взяв величины $P_{kk'}^{v=1}$ такими же, как в [20], получим, что вклад от возбуждения из первого колебательного уровня в интенсивности отдельных вращательных линий меньше 0,4% и им можно пренебречь во всем исследованном температурном интервале.

При теоретическом описании предполагалось, что нарушение максвелловского распределения скоростей поступательного движения молекул несущественно и для описания динамики неравновесного газа справедливо гидродинамическое приближение с замедленной релаксацией [6], использующее микроскопические равновесные константы скорости. Однако хорошо известно, что характерные времена установления поступательной и вращательной релаксации сравнимы. Оценим для каждого из экспериментов расстояние от среза сопла, на котором возможно нарушение поступательного равновесия. Сначала сделаем это на основе эмпирической формулы из [21] по величине локального числа Кнудсена [23]. За начало нарушения поступательного равновесия примем точку, где при равновесном изэнтропическом расширении достигается предельное число Маха [21]

$$M_t = 1,17Kn_*^{-(\gamma-1)/\gamma}.$$

Здесь Kn_* — число Кнудсена, определяемое по длине свободного пробега в критическом сечении сопла. ГазокINETическое сечение для аргона рассчитывалось по формуле

$$(7.1) \quad \sigma = \pi(2,99)^2(1 + 142/T)10^{-20} \text{ [м}^2\text{]}.$$

Значение M_t и расстояния, где оно достигается при равновесном расширении, даны в табл. 2. При получении второй оценки будем считать, следуя [23], что нарушение поступательного равновесия начинается при локальном числе Кнудсена $P_V \geq 0,3$. При расчете P_V газокINETическое сечение бралось либо по формуле (7.1), либо постоянным ($\sigma = 40 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$). Хотя оценки дают достаточно большой разброс, но во всех экспериментах с повышенной температурой торможения начало нарушения поступательного равновесия наступает существенно ниже по потоку, чем начало нарушения больцмановского распределения в той области расстояний от сопла, где проводилось сравнение теории и эксперимента. Следовательно, предположение о применимости гидродинамического приближения для этих условий можно считать справедливым. Для экспериментов с комнатной температурой торможения, согласно оценкам, начало нарушения поступательного равновесия наблюдается там же, где начинается отклонение от вращательно-поступательного равновесия.

При теоретическом описании кинетики заселенностей уровней предполагалось, что зависимости плотности, скорости и поступательной температуры от координаты вдоль оси струи определяются системой уравнений изэнтропического расширения одноатомного газа. Причем при расчете в качестве начальных условий принято, что плоская поверхность с $M = 1$ находится в геометрическом критическом сечении сопла. Это предположение для всего потока в ядре струи несправедливо. Теоретически [24] и экспериментально [21, 24] показано, что поверхность с $M = 1$ не плоская и коэффициент расхода сильно зависит от формы дозвуковой части сопла. В частности, для отверстия в тонкой стенке (наш случай близок к этому) он приближается к 0,856 [24]. В этих же работах отмечено, что форма дозвуковой части сопла несущественно изменяет течение на оси струи. Измерения заселенностей уровней, выполненные при комнатной температуре торможения методом комбинационного рассеяния [25] и электронным пучком [26], хорошо подтверждают изэнтропический расчет для оси струи, по крайней мере, с расстояний $x/d_* > 0,8$. Подтверждени-

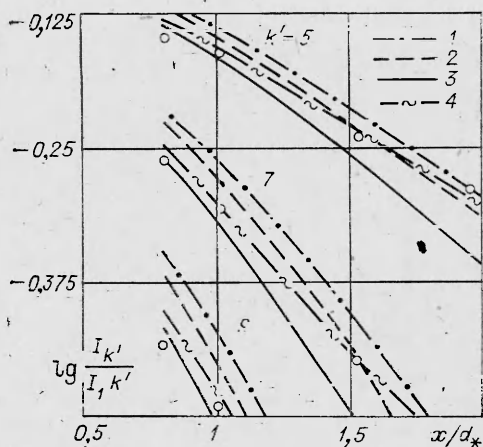


Рис. 5

> 100 [21] (все значения Re_0 в данной работе выше указанного).

Как видно из табл. 2, значения температур торможения, определенных различными методами, не совпадают: наиболее высокие T_0 вычислены из измерений плотности по оптическому и рентгеновскому излучению, минимальные — расходным методом. Это отличие значений T_0 уменьшается при увеличении Re_0 . При сравнении теории с экспериментом за расчетные величины T_0 приняты значения расходного метода. Обоснуем этот выбор. На рис. 5 для режима 2 построены интенсивности линий с $k' = 5, 7, 9$ для близких расстояний от среза сопла (точки). Выбор этих линий сделан по той причине, что на близких к срезу расстояниях заселенности соответствующих уровней незначительно отличаются от равновесных, но они достаточно чувствительны к T_0 . Кривые 1—3 — расчеты равновесного течения с температурой торможения 907 (среднее по измерениям плотности), 835 (термопара) и 730 К (расход) соответственно, 4 — расчет неравновесного течения с $T_0 = 730$ К. Как видно из этого сравнения, значения 907 и 835 К завышены, так как они предсказывают $I_{k'}$ в потоке более высокие, чем дает эксперимент. Наиболее близки к реальным температуры торможения, полученные расходным методом. Еще более убедительным выглядит правильность выбора T_0 по данным расходного метода для максимального $p_0 d_*$ (режим 3).

В этом эксперименте вблизи среза сопла наблюдается равновесие, и расчет удовлетворительно совпадает с экспериментом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rabitz H., Lam S.-H. Rotational energy relaxation in molecular hydrogen.— J. Chem. Phys., 1975, v. 63, N 8.
2. Koura K. Rotational distributions of N_2 in free jet and shock wave.— In: Rarefied Gas Dynamics: 11th Intern. Symp. Proc. Paris; Commissariat a L'Energie atomique, 1979, v. 2.
3. Варгин А. Н., Ганина Н. А. и др. Вращательная релаксация молекулярного азота в свободно расширяющейся струе.— ПМТФ, 1979, № 3.
4. Сквородко П. А., Шарафутдинов Р. Г. Кинетика заселенностей вращательных уровней в струе азота.— ПМТФ, 1981, № 5.
5. Achkenas H., Sherman F. S. The structure and utilization of supersonic free jets in low density wind tunnels.— In: Rarefied Gas Dynamics: 4th Intern. Symp. Proc. N. Y.— L.: Acad. Press, 1966, v. 2.
6. Осипов А. И. Динамика неравновесного газа.— ТВТ, 1974, т. 9, вып. 6.
7. Сквородко П. А. Вращательная релаксация при расширении газа в вакуум.— В кн.: Динамика разреженных газов. Новосибирск: ИТФ СО АН СССР, 1976.
8. Nyeland C., Billing G. D. Approximative treatments of rotational relaxation.— Chem. Phys., 1979, v. 40, N 1.
9. Lee S., Kim Y. S. Study of the Ar — N_2 interaction. II. Modification of the electron gas model potential at intermediate and large distances.— J. Chem. Phys., 1979, v. 70, N 11.

10. Дубровский Г. В., Павлов В. А., Мухаметзянов Р. Э. Вращательное возбуждение двухатомных молекул при столкновении с атомами.— ИФЖ, 1984, т. 22, № 2.
11. Дубровский Г. В., Вьюненко Л. Ф. Теория колебательно-вращательного возбуждения двухатомных молекул в рамках обобщенного эйконального метода.— ЖЭТФ, 1981, т. 80, вып. 2.
12. Мухаметзянов Р. Э., Павлов В. А. Об аналитических аппроксимациях сечений и констант скоростей для случая $R - T$ -релаксации в газах.— Вестн. ЛГУ. Математика, механика, астрономия, 1983, № 19.
13. Pattengil M. D., Bernstein R. B. Surprisal analysis of classical trajectory calculations of rotationally inelastic cross sections for the Ar — N₂ system, influence of the potential energy surface.— J. Chem. Phys., 1976, v. 65, N 10.
14. Alexander M. H. Close-coupling studies of the orientation dependence of rotationally inelastic collisions.— J. Chem. Phys., 1977, v. 67, N 6.
15. Pack R. T. Close coupling test of classical and semiclassical cross sections for rotationally inelastic Ar — N₂ collisions.— J. Chem. Phys., 1975, v. 62, N 8.
16. Павлов В. А., Дубровский Г. В., Мухаметзянов Р. Э. Расчет сечения и константы скорости вращательного возбуждения для системы Ar — N₂.— ТВТ, 1983, т. 21, № 5.
17. Cross R. J. Exponential time-dependent perturbation theory in rotationally inelastic scattering.— J. Chem. Phys., 1983, v. 79, N 3.
18. De Pristo A. E., Rabitz H. Scaling theoretic deconvolution of bulk relaxation data: state-to-state rates from pressure broadened line widths.— J. Chem. Phys., 1978, v. 68, N 4.
19. Борзенко Б. Н., Карелов Н. В. и др. Экспериментальное исследование заселенности вращательных уровней молекул в свободной струе азота.— ПМТФ, 1976, № 5.
20. Беликов А. Е., Зарвин А. Е. и др. Электронно-пучковая диагностика азота: многоквантовые вращательные переходы при возбуждении.— ПМТФ, 1984, № 3.
21. Anderson J. B. Molecular beams from nozzle sources.— In: Molecular Beams and Low Density Gas Dynamics. N. Y.: Marsel Dekker, 1974.
22. Muntz E. P. Static temperature measurements in a flowing gas.— Phys. Fluids, 1962, v. 5, N 1.
23. Зарвин А. Е., Шарафутдинов Р. Г. Вращательная релаксация в переходном режиме свободных струй азота.— ПМТФ, 1981, № 6.
24. Мельников Д. А., Пирумов У. Г., Сергиенко А. А. Сопла реактивных двигателей.— В кн.: Аэромеханика и газовая динамика. М.: Наука, 1976.
25. Luijks G., Stolte S., Reuss J. Molecular beam diagnostics by Raman scattering.— Chem. Phys., 1981, v. 62.
26. Беликов А. Е., Зарвин А. Е. и др. Нарушение больцмановского распределения заселенностей вращательных уровней в свободных струях азота.— ПМТФ, 1984, № 1.

Поступила 9/VII 1985 г.

УДК 533.92 :541, 11

ХИМИЧЕСКИ НЕРАВНОВЕСНЫЙ МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ ПОГРАНИЧНЫЙ СЛОЙ ПЛАЗМЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗОВ СО ЩЕЛОЧНОЙ ПРИСАДКОЙ

М. С. Бенилов, Б. В. Рогов, И. А. Соколова, Г. А. Турский
(Москва)

В связи с анализом работы ряда технических устройств возникает задача о расчете характеристик химически неравновесного течения продуктов сгорания углеводородного топлива со щелочными присадками в пограничном слое на охлаждаемой поверхности. Удовлетворительное решение этой задачи требует в общем случае построения модели с учетом детальной химической кинетики. Построению такой модели и посвящена данная работа.

1. Постановка задачи. Рассмотрим стационарное дозвуковое ламинарное плоское или осесимметричное обтекание охлаждаемого тела химически реагирующей однетемпературной стехиометрической смесью продуктов сгорания углеводородного топлива в воздухе, возможно, обогащенном кислородом с присадкой легкоионизирующегося металла (калия). Будем полагать, что число Рейнольдса набегающего потока достаточно велико и обтекание происходит в режиме вязкого пограничного слоя. Число Маха набегающего потока считается малым, и изменением температуры и давления в невязкой области пренебрегается; предполагается, что тело отстоит достаточно далеко от зоны горения, так что в набегающем потоке успевает установиться химическое (в том числе ионизационное) равнове-