

поперечного ввода газа должны располагаться в окрестности критического сечения сопла. Поскольку глубина проникновения для данной формы отверстия определяется отношением скоростных напоров, а обеспечить высокое значение  $pu$  или  $pu^2$  для рабочего газа трудно из-за относительно малого количества вводимого газа ( $\leq 20\%$ ) и большого числа отверстий ввода (к тому же вспомогательный газ имеет максимальный скоростной напор в критическом сечении сопла), то необходимую глубину проникновения струи рабочего газа можно обеспечить перемещением точки ввода в дозвуковую или сверхзвуковую область сопла вблизи критического сечения, использованием соответствующей формы дозвуковой части сопла, а также выбором формы отверстия.

На рис. 4 показаны профили концентрации  $CO_2$ , измеренные в выходном сечении сопла при вводе  $CO_2$  через круглые отверстия на разных расстояниях от критического сечения сопла и через отверстия различной формы. Кривая 1 — ввод через круглые отверстия  $d=1$  мм в критическом сечении сопла, 2, 3, 4 — ввод в дозвуковой области сопла на расстоянии  $\sim 2$  мм от критического сечения соответственно через круглые отверстия  $d=1$  мм, поперечные и продольные щели. Видно, что продольные щели (отношение сторон 5:1) обеспечивают большую глубину проникновения и близкое к равномерному распределение  $CO_2$  в сверхзвуковом потоке на выходе из сопла.

Поступила в редакцию  
5/VII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Г. Басов, А. Н. Ораевский, В. А. Щеглов. ЖТФ, 1970, 40, 1.
2. I. Milewski, M. Brunn et al. Bull. Acad. Polon. Sci., 1972, 20, 4.
3. B. R. Bronfin, L. R. Voedeker, J. P. Cheyer. Appl. Phys. Lett., 1970, 16, 5.
4. V. N. Croshko, R. I. Soloukhin, P. Wolanski. Optics Communications, 1972, 6, 3.
5. В. Н. Крошко, Р. И. Солоухин, Н. А. Фомин. ФГВ, 1974, 10, 4.
6. Н. Н. Остроухов, Б. К. Ткаченко. Квантовая электроника, 1978, 5, 4.
7. R. Borghi, A. F. Carrega et al. Appl. Phys. Letters, 1973, 22, 12.
8. Турбулентное смешение газовый струй. Под ред. Г. Н. Абрамовича. М., Наука, 1974.
9. R. Borghi, M. Charpenel. Astronautica Acta, 1972, 17, 4, 5.
10. D. A. Russell, S. E. Neice, P. H. Rose. AIAA J., 1975, 13, 5.
11. P. E. Cassady, J. F. Newton, P. H. Rose. AIAA J., 1978, 16, 4.
12. А. В. Крауклис, В. Н. Крошко и др. ФГВ, 1976, 12, 5.
13. В. С. Авдеевский, К. И. Медведев, М. П. Полянский. Изв. АН СССР, МЖТ, 1970, 5.
14. S. V. Patankar, D. K. Basu, S. A. Alpay. Transactions of ASME, J. of Fluids Engineering, 1977, 99, 758.
15. J. A. Schetz, A. Padhye. AIAA J., 1977, 15, 10.
16. Б. Г. Ефимов, Л. А. Заклязьминский. ФГВ, 1979, 15, 1.
17. P. Hoffmann, H. Hügel, W. Schall. AIAA J., 1977, 15, 10.

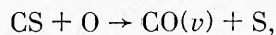
### СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ $CO$ В СЕРОУГЛЕРОДНОМ ПЛАМЕНИ

В. А. Дудкин

(Москва)

Инфракрасные спектры сероуглеродного пламени изучались в [1—5] в связи с проблемой получения стимулированного излучения при химических реакциях. В [1, 2] выяснено, что в зоне химической реакции пламени газовой смеси  $CS_2-O_2$  при низких давлениях имеет место не-

равновесное распределение молекул по колебательным уровням. В работе [3] исследовано влияние различных добавок на спектры излучения молекул CO в зоне химической реакции и вычислены сечения передачи энергии при колебательном обмене между молекулами добавок и CO. В [4, 5] исследовалось распределение по колебательным уровням молекул CO, возникающих в элементарном акте



где CO( $v$ ) — колебательно-возбужденная молекула.

В работах [1—5] главной или побочной задачей являлось определение относительных заселенностей колебательных уровней молекул CO по спектрам излучения. Решение этой задачи осложняется взаимным перекрытием полос колебательно-вращательных переходов с различных колебательных уровней. В [6] подробно описана методика учета перекрытия полос, основанная на численном расчете с помощью ЭВМ спектральных интенсивностей излучения отдельных полос и нахождения их суммарного излучения по заданным молекулярным константам, вращательной температуре газа и ширине аппаратной функции регистрирующего спектрального прибора. В результате расчета могут быть получены коэффициенты, характеризующие относительный вклад в излучение полос с различными колебательными числами на заданных частотах. После этого определение относительных концентраций CO( $v$ ) сводится к решению системы линейных уравнений, в правой части которых фигурируют экспериментально полученные относительные интенсивности излучения CO на тех же частотах.

В данной работе показано, что для высокой температуры газовой среды ( $T \geq 2000$  К) в сероуглеродном пламени и при умеренных давлениях ( $p < 0,1$  атм) методика обработки спектров для нахождения колебательного распределения молекул CO может быть значительно упрощена. Рассматриваются колебательно-вращательные полосы излучения молекул CO в обертоном, в спектральной области 2,3—2,8 мкм. Используются известные формулы, описывающие структуру спектров (см., например, [7]) двухатомных молекул

$$E_{v,j} = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \left[ B_e - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \right] j(j+1) - \frac{4B_e^3}{\omega_e^2} j^2(j+1)^2, \quad (1)$$

$$E_{v,j} - E_{v-2,j-1} = 2\omega_e - 2\omega_e x_e(2v-1) + [2B_e - \alpha_e(2j+2v-1)]j - \frac{16B_e^3}{\omega_e^2} j^3. \quad (2)$$

Формула (1) описывает положение энергетического уровня молекулы с колебательным квантовым числом  $v$  и вращательным числом  $j$ , а формула (2) дает спектр  $R$ -ветви на переходе в обертоном. Согласно [6], молекулярные константы для CO имеют следующие значения:  $\omega_e = 2169,826$  см<sup>-1</sup>,  $\omega_e x_e = 13,295$  см<sup>-1</sup>,  $B_e = 1,931285$  см<sup>-1</sup> и  $\alpha_e = 0,017535$  см<sup>-1</sup>.

Из (2) следует, что при больших значениях  $j$  существует капт, коротковолновая граница которого соответствует значению  $j_{\max}$ , которое с точностью до единицы равно

$$j_{\max} = [2B_e - \alpha_e(2v-1)]/4\alpha_e. \quad (3)$$

Подстановка числовых значений констант в (2), (3) показывает, что  $j_{\max} = 54-50$  для  $v = 2-10$ , а смещение капта на шкале частот от основной частоты  $E_{v,1} - E_{v-2,0}$  составляет величину порядка 100 см<sup>-1</sup>.

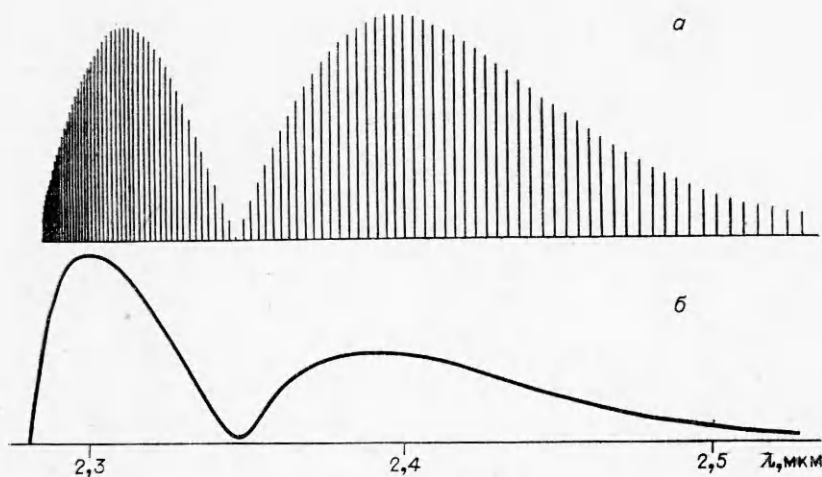


Рис. 1. Распределение относительной интенсивности в колебательной полосе излучения молекул  $\text{CO } 2 \rightarrow 0$  при  $T = 2000 \text{ K}$ . а) без учета аппаратной функции спектрального прибора; б) треугольная аппаратная функция спектрального прибора с шириной  $10 \text{ см}^{-1}$ .

При низких температурах газовой среды и в условиях равновесия по вращательным степеням свободы молекул  $\text{CO}$  (которое обычно выполняется) вращательные переходы со значениями  $j \approx 40-70$  дают ничтожный вклад в общее излучение полос, так что излучения спектральных линий в области канта практически не наблюдается. Однако с повышением температуры газовой среды до  $2000 \text{ K}$  и выше именно это излучение определяет положение максимума интенсивности в спектре  $R$ -ветви.

Если положение максимума  $R$ -ветви излучения регистрируется с хорошей точностью (при ширине спектра  $R$ -ветви  $\sim 100 \text{ см}^{-1}$  спектральная ширина щелей регистрирующего прибора  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ ), то можно зарегистрировать, что при повышении температуры положение максимума  $R$ -ветви сдвигается в сторону канта (рис. 1).

Максимум интенсивности излучения приходится на линии с  $j \approx 19,20$  а на распределении, регистрируемом при спектральной ширине щели  $10 \text{ см}^{-1}$ , максимум интенсивности  $R$ -ветви соответствует  $j \geq 30$ . Это происходит потому, что при заданной спектральной ширине аппаратной функции  $\Delta\nu$  регистрируемое одновременно число вращательных линий в области канта гораздо больше, чем, например, при  $j = 10$ . Расчет показывает, что в спектральный интервал  $10 \text{ см}^{-1}$  в области канта попадает порядка 30 вращательных линий: для перехода  $2 \rightarrow 0$  от  $j_1 = 35$  до  $j_2 = 65$ , а для перехода  $10 \rightarrow 8$  от  $j_1 = 31$  до  $j_2 = 65$ . Вдали от канта число регистрируемых линий на интервале  $10 \text{ см}^{-1}$  на порядок меньше.

Для оценки относительной доли энергии, сосредоточенной в канте в этих условиях, следует найти при различных  $T$  величину  $I_K/I$ , определяемую из относительного распределения интенсивности в  $R$ -ветви (см., например, [7]), следующим образом:

$$I_K/I = \frac{\sum_{j=j_1}^{j_2} j \exp\left[-\frac{B_v j(j+1)}{kT}\right]}{\sum_{j=1}^{\infty} j \exp\left[-\frac{B_v j(j+1)}{kT}\right]} \quad (4)$$

При  $T > 1000 \text{ K}$  с точностью  $2-3\%$  суммирование можно заменить ин-

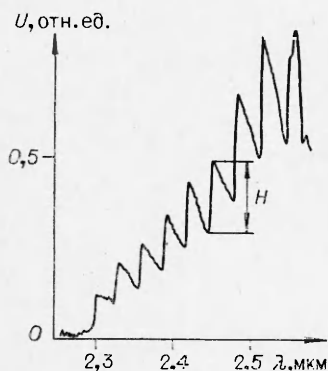


Рис. 2. Спектр излучения молекул CO в зоне химической реакции газовой смеси  $\text{CS}_2\text{-O}_2$ ; расход сероуглерода 0,032 г/с, расход кислорода 0,075 г/с, давление в камере 6,8 торр.

тегрированием по  $j$ , после чего может быть получено простое выражение

$$I_{R/I} = e^{-\frac{Bv j_1(j_1+1)}{kT}} - e^{-\frac{Bv j_2(j_2+1)}{kT}}. \quad (5)$$

Если бы излучение в  $R$ -ветви имело равномерное распределение в полосе  $100 \text{ см}^{-1}$ , то на спектральный интервал  $10 \text{ см}^{-1}$  в области канта пришлось бы 10% излучаемой энергии.

В условиях Больцмановского равновесия по вращательным уровням из (5) следует, что 10% энергии в области кантов  $R$ -ветвей будет сосредоточено при газовой температуре  $T = 1300\text{--}1500 \text{ К}$ . При повышении  $T$  до  $2000\text{--}2500 \text{ К}$  относительный вклад излучения в области канта возрастает в 1,5–2,5 раза, так что в излучении  $R$ -ветви появляется характерный пик. На рис. 2 приведена запись спектра излучения сероуглеродного пламени<sup>1</sup>, содержащая пики  $R$ -ветвей. В экспериментах использовалась помещенная в вакуумную камеру горелка с продольным размером 25 см, по своему типу тождественная описанной в [8], с отдельной подачей реагентов в реакционный объем. Излучение от пламени, стабилизированного на горелке, модулировалось обтюратором и фокусировалось линзой на входную щель монохроматора фирмы «Мак-Персон» с дифракционной решеткой 200 штрихов на миллиметр, ширина входной и выходной щелей была одинакова. Приемником служило фотосопротивление PbS, расположенное за выходной щелью монохроматора. Спектральная ширина щелей в области  $\lambda \sim 2,3 \text{ мкм}$  составляла  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ .

Запись спектра на рис. 2 содержит пики  $R$ -ветвей колебательных переходов молекул CO начиная с  $2 \rightarrow 0$  и кончая  $10 \rightarrow 8$ . В более длинноволновой части спектры сильно искажались из-за поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  в атмосфере, а также вследствие излучения  $\text{CO}_2$  ( $\lambda > 2,7 \text{ мкм}$ ) из реакционной горелки. Как показала регистрация спектральной характеристики источника непрерывного спектра типа «черного тела», при длине пути анализируемого луча в атмосфере от источника излучения до приемника порядка 5 м существенные искажения начинаются от  $\lambda = 2,6 \text{ мкм}$ .

Сущность упрощенной методики сводится к тому, что относительные интенсивности излучения находят по разности сигналов в максимуме  $R$ -ветви и ближайшем к нему минимуме. На рис. 2 для перехода  $7 \rightarrow 5$  приведена величина  $H$ , которая и определяет вклад полосы  $7 \rightarrow 5$  в результирующую интенсивность излучения на данной частоте. В дальнейшем зависимость параметров от частоты для простоты заменим индексом  $\nu$ , характеризующим зависимость от квантового числа  $\nu$ .

Поскольку в области канта  $R$ -ветви излучают много линий, то можно считать, что имеет место излучение непрерывного спектра, и характеризовать излучение средней яркостью  $B_\nu$  в интервале, определяемом спектральной шириной щели  $\Delta\nu_\nu$ ,

$$H_{\nu, \nu-2} = CB_\nu \Delta\nu_\nu \epsilon_\nu, \quad (6)$$

где  $C$  — некий коэффициент пропорциональности, не зависящий от длины волны;  $\epsilon_\nu$  — спектральная чувствительность приемника. Спектральную яркость  $B_\nu$ , определяющую интенсивность излучения в канте  $R$ -вет-

<sup>1</sup> Эксперименты проведены автором в Калифорнийском технологическом институте.

ви, можно найти следующим образом:

$$B_v = KA_{v, v-2} N_v (I_R/I)_v, \quad (7)$$

где  $K$  — постоянный множитель;  $A_{v, v-2}$  — вероятности радиационных переходов в обертоме, которые известны (см. [3]);  $N_v$  — искомая заселенность колебательного уровня;  $I_R/I$  — определяется формулой (5). Отсюда получим<sup>2</sup>

$$\frac{H_{v, v-2}}{H_{2,0}} = \frac{A_{v, v-2}}{A_{2,0}} \cdot \frac{N_v}{N_2} \cdot \frac{\Delta v_1}{\Delta v_2} \cdot \frac{\varepsilon_v}{\varepsilon_2} e^{\frac{\alpha_{ср} j_{ср} (j_{ср} + 1) (v-2)}{kT}}. \quad (8)$$

Если при работе ширины щелей монохроматора сохраняются постоянными, как это было в настоящих экспериментах, то вследствие изменения величины линейной дисперсии ширина аппаратной функции  $\Delta v$  меняется с длиной волны. Изменением спектральной чувствительности приемника можно было пренебречь (см. данные о PbS в [9]). В общем случае, зная как меняется линейная дисперсия спектрального прибора в зависимости от длины волны, можно находить отношение концентраций CO на различных колебательных уровнях по формуле (8). В настоящем случае при использовании дифракционной решетки в условиях, близких к нормальному падению света на нее, оставалась постоянной спектральная ширина щели  $\Delta \lambda$ , выраженная в длинах волн. Это значит, что фигурирующая выше величина  $\Delta v_v \approx \Delta \lambda \cdot v^2$  уменьшалась в длинноволновой части спектра, так что в диапазоне длин волн от 2,3 до 2,6 мкм относительное изменение составляет 30%. Это изменение компенсируется экспоненциальным множителем, который при  $T = 2000$  К,  $v = 2 \div 10$  возрастает примерно на 20%, так что относительные заселенности с точностью порядка 10% находились просто из соотношения

$$N_v/N_2 = H_{v, v-2}/H_{2,0} \cdot A_{2,0}/A_{v, v-2}. \quad (9)$$

Для обоснования упрощенной методики экспериментальные данные обрабатывались по методике [6] и сравнивались с результатами, полученными с использованием формулы (9). В таблице приведено сопоставление результатов для спектра, приведенного на рис. 2. Видно, что средний относительный разброс результатов составляет  $\sim 10\%$ , что сопоставимо с точностью определения  $N_v/N_2$ , которая в основном зависит от отношения сигнал — шум при записи спектра.

Предложенная методика позволяет значительно упростить обработку экспериментальных результатов и может быть применена для исследований не только сероуглеродного пламени, но и других высокотемпературных газовых сред, содержащих CO, в которых высоколежащие колебательные уровни CO заселены неравновесно.

Таблица относительных заселенностей колебательных уровней молекулы CO

Колебательный уровень	Методика	Упрощенная методика	Различие результатов, %
2	1,0	1,0	—
3	0,385	0,333	13,5
4	0,224	0,179	20,0
5	0,133	0,128	3,8
6	0,107	0,100	6,5
7	0,077	0,080	4,0
8	0,110	0,093	15,5
9	0,096	0,086	10,0
10	0,065	0,060	7,7

Поступила в редакцию  
4/VI 1979

<sup>2</sup> Величину  $j_{ср}$  следует определять как  $j_{ср} = (j_1 + j_{max})/2 \approx 41-43$  для более точного учета вида аппаратной функции, которая при равных спектральных ширинах входной и выходной щелей близка к треугольной.

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. Hancock, I. W. M. Smith. Chem. Phys. Lett., 1969, 3, 573.
2. K. D. Foster, G. H. Kimbell. J. Chem. Phys., 1970, 53, 2539.
3. G. Hancock, I. W. M. Smith. Appl. Opt., 1971, 10, 1827.
4. G. Hancock, R. A. Ridley, I. W. M. Smith. Trans. Far. Soc. II, 1972, 68, 2417.
5. J. W. Hudgens, J. T. Gleaves, J. D. McDonald. J. Chem. Phys., 1976, 64, 2528.
6. K. P. Horn, P. E. Oettinger. J. Chem. Phys., 1971, 54, 3040.
7. Г. Герцберг. Спектры и строение двухатомных молекул. М., ИЛ, 1949.
8. В. А. Дудкин, В. Б. Рухин. ПТЭ, 1974, 3, 200.
9. Справочник по лазерам. Под ред. А. М. Прохорова. Т. 2. М., Сов. радио, 1978.

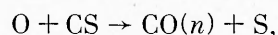
## КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В СИСТЕМЕ СВЕРХВОЗБУЖДЕННЫХ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

*Т. В. Быстрова*

(Москва)

Изучение релаксационных процессов, протекающих в молекулярных лазерах с химической накачкой, представляет интерес в связи с принципиальной возможностью использования таких систем в качестве мощных источников когерентного излучения. Особое место среди химических лазеров занимает лазер на горении смеси  $\text{CS}_2 + \text{O}_2$ , в котором в качестве активной среды используются колебательно-возбужденные молекулы CO, образующиеся непосредственно в результате элементарного химического акта цепного механизма окисления сероуглерода.

Экспериментальные данные по образованию колебательно-возбужденных молекул  $\text{CO}(n)$  в химической реакции [3]



$$k_n = 3,82 \cdot 10^{-10} \exp(-965/TK) \text{ см}^3/\text{с}, \quad Q_n = 84,7 \text{ ккал/моль} \quad (1)$$

показывают наличие высокой степени инверсной заселенности. В большинстве случаев распределение молекул по колебательным уровням имеет максимум при  $n = 13$  и становится исчезающе малым при  $n < 5$  и  $n > 20$ . Такое распределение соответствует тому, что 70% и более выделившегося в реакции тепла переходит в колебательные степени свободы (около тринадцати квантов на молекулу).

Константы скоростей образования молекул  $\text{CO}(n)$  в колебательных состояниях

$$k_n(n) = f^0(n)k_n,$$

где  $f^0(n)$  — найденное из эксперимента распределение возбужденных молекул, нормированное к единице.

На вид функции распределения принципиальное влияние оказывают релаксационные процессы. С точки зрения получения когерентного излучения оптимальной является ситуация, когда скорость образования возбужденных молекул превышает скорости релаксационных процессов. Высокая скорость химической накачки может быть обеспечена подачей необходимого числа активных центров в реагирующую смесь. Подобные условия реализуются, например, при импульсном фотолизе смеси  $\text{CS}_2 + \text{O}_2$  [4], импульсном электрическом разряде [5] и в лазерах с предварительной диссоциацией [6]. Константа скорости химического образования колебательно-возбужденных молекул CO по каналу (1) очень велика (при поступательной температуре смеси  $T_0 = 300 \text{ К}$  и концент-