

или по эмпирической формуле (4) определить величину входного параметра  $E$ .

Использование параметрических соотношений, предлагаемых в данной работе, может быть полезным для быстрой оценки характеристик рабочей среды СО-ГДЛ с произвольными параметрами.

Поступила 3 IV 1981

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Center R. E., Caledonia G. E. Anharmonic effects in the vibrational relaxation of diatomic molecules in expanding flows.— *Appl. Optics*, 1971, vol. 10, N 8.
2. Гавриков В. Ф., Дронов А. П. и др. Колебательная релаксация окиси углерода в сверхзвуковых потоках.— *Квант. электроника*, 1976, т. 3, № 7.
3. Лосев С. А., Макаров В. Н. Кинетика релаксационных процессов в смеси окиси углерода с инертным разбавителем.— В сб.: Теоретическое исследование процессов в газодинамических лазерах. М.: Изд-во МГУ, 1979.
4. Лосев С. А., Макаров В. Н. и др. Исследование процессов в газодинамическом лазере на ударной трубе большого диаметра.— *ФГВ*, 1973, № 4.
5. Teare J. D., Tayler R. L., von Rosenberg C. W. Observation of vibration-vibration energy pumping between diatomic molecules.— *Nature*, 1970, vol. 225, N 5229.
6. Васильев Н. Я., Марголин А. Д., Маргулис В. М. К теории газодинамического СО<sub>2</sub>-лазера на бинарной смеси.— *ПМТФ*, 1974, № 3.
7. Конев Ю. В., Кочетов И. В., Певгов В. Г., Шарков В. Ф. Анализ кинетических процессов, определяющих параметры СО-лазеров.— *Препринт ИАЭ*, 1977, № 2821.

УДК 533.6.011.8+551.510

### КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ИЗЛУЧЕНИЕ Н<sub>2</sub>О ПРИ УДАРНОМ НАГРЕВЕ СМЕСИ ГАЗОВ НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

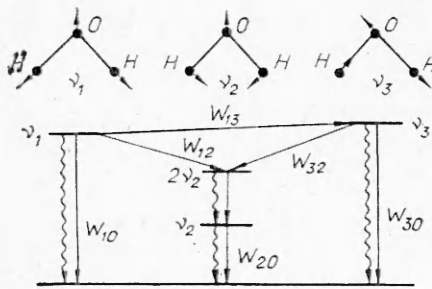
*А. К. Ребров, С. Ф. Чежмарев, Н. М. Чернявина*

*(Новосибирск)*

В последнее время в связи с активным освоением космоса проявляется большой интерес к влиянию полетов космических летательных аппаратов (КЛА) на состояние атмосферы [1, 2]. Это связано с тем, что при полетах КЛА выбрасываются большие количества продуктов сгорания, которые могут осуществлять различное физико-химическое воздействие на атмосферу, причем это воздействие может быть весьма значительным, поскольку в верхних слоях атмосферы даже при расширении продуктов сгорания до объемов с линейным размером в десятки километров их концентрация остается сравнимой с концентрацией атмосферного газа.

КЛА движутся со скоростями порядка нескольких километров в секунду, поэтому в результате газодинамического взаимодействия продуктов сгорания с атмосферным газом происходит их нагрев до температур в несколько тысяч градусов. Для оценки физико-химического взаимодействия эта газодинамическая стадия является очень важной, поскольку при больших температурах физико-химические процессы резко активизируются. Описание газодинамического процесса взаимодействия продуктов сгорания двигателей КЛА с атмосферой является очень сложным и, вообще говоря, зависит от конкретных условий. Однако с точки зрения релаксационных процессов оно имеет одну общую черту. Вследствие малой плотности продукты сгорания быстро перемешиваются с атмосферным газом. При перемешивании происходит быстрая релаксация продуктов сгорания по поступательным степеням свободы, а релаксация по внутренним степеням свободы запаздывает. Такую ситуацию можно моделировать ударным нагревом смеси газов, содержащей релаксирующий по внутренним степеням свободы многоатомный газ.

В данной работе в рамках этой модели рассматривается один из примеров физико-химического взаимодействия: задача о колебательной релаксации молекул Н<sub>2</sub>О в смеси с N<sub>2</sub> за фронтом ударной волны. При малых плотностях релаксация внутренних степеней свободы молекулярных газов носит специфический характер. Специфика заключается в том, что в этом случае релаксационные времена становятся больше времен жизни возбужденных уровней и излучение сильно влияет на процесс релаксации. Следует отметить, что такой характер релаксации практически невоспроизводим в лабораторных условиях.



Ф и г. 1

фиг. 1. Излучение с уровнями  $\nu_1$  и  $\nu_3$ , близких между собой, на основной уровень происходит на длине волны  $\sim 2,7 \mu$ , а с уровня  $\nu_2$  — на длине  $\sim 6,3 \mu$ . Времена жизни уровней  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  равны соответственно  $\tau_1 = 0,59$  с,  $\tau_2 = 0,12$  с,  $\tau_3 = 0,03$  с [3]. Уровни  $\nu_2$  и  $2\nu_2$  можно рассматривать как уровни гармонического осциллятора [4], поэтому время жизни  $2\nu_2$  равно  $(1/2)\tau_2$ .

Колебательная релаксация молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  изучена недостаточно хорошо. Наиболее надежными представляются согласующиеся между собой экспериментальные данные по константам скорости колебательной релаксации воды, полученные в [5], где измерялось излучение паров  $\text{H}_2\text{O}$  при прохождении ударной волны по смеси газов, и в [6], где изучалась релаксация молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  при возбуждении колебательных степеней лазерным импульсом. Результаты этих работ согласуются с теоретическими результатами для колебательной релаксации деформационной моды, полученными в [7, 8]. На основании этих данных, а также данных из [9] в [10] сведены константы скоростей колебательной релаксации для всевозможных переходов энергии между нижними уровнями колебаний молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Отметим, что колебательная релаксация при столкновении молекул воды друг с другом происходит очень быстро. Так, для возбуждения моды  $\nu_2$  с основного на первый колебательный уровень достаточно трех столкновений. По-видимому, это происходит благодаря активному участию в колебательной релаксации вращательных степеней свободы [5].

На фиг. 1 схематично показаны возможные каналы релаксации. Оценки, проведенные для температуры 3500 К, показывают, что наиболее быстро происходят переходы энергии между уровнями:  $(010) \leftrightarrow (000)$ ,  $(100) \leftrightarrow (020)$  и  $(001) \leftrightarrow (020)$ . Константы колебательной релаксации для этих процессов равны:  $\bar{W}_{20}^{\text{H}_2\text{O}} = 3,8 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с,  $\bar{W}_{12}^{\text{H}_2\text{O}} = 6 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с,  $W_{32}^{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с. Константы скорости остальных переходов существенно ниже:  $W_{10}^{\text{H}_2\text{O}} = 1,5 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с,  $W_{30}^{\text{H}_2\text{O}} = 1,5 \cdot 10^{-13}$  см<sup>3</sup>/с,  $\bar{W}_{13}^{\text{H}_2\text{O}} = 1,7 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с. Энергообмен между колебательными уровнями молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в случае, когда партнерами по столкновению являются молекулы  $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{Ar}$ , происходит примерно в 150 раз медленнее, чем обмен колебательной энергии молекул воды между собой [5, 6].

В работе рассматривается колебательная релаксация молекул воды в смеси с  $\text{N}_2$  при общей плотности  $n_0 = 10^7 - 10^{14}$  см<sup>-3</sup>. Оценки показывают, что при  $n_0 \leq 10^{10}$  см<sup>-3</sup> времена релаксации колебательных уровней значительно превышают времена жизни этих уровней (при  $n_0 = 10^{10}$  см<sup>-3</sup> наименьшее время энергообмена — между уровнями  $(100)$  и  $(020)$  — примерно 50 с). Поэтому при этих плотностях процесс релаксации происходит следующим образом: все моды колебаний возбуждаются независимо, переходов между модами нет, а дезактивация идет за счет спонтанного излучения. При  $n_0 \geq 10^{12}$  см<sup>-3</sup> времена колебательной релаксации становятся меньше времен жизни возбужденных уровней, и энергообмен между модами начинает играть существенную роль в процессе колебательной релаксации.

## 1. Строение молекулы $\text{H}_2\text{O}$ и особенности колебательной релаксации.

Молекула воды нелинейна и имеет три основные частоты, соответствующие симметричному  $\nu_1$ , деформационному  $\nu_2$  и асимметричному  $\nu_3$  типам колебаний (фиг. 1). Ограничиваясь температурами порядка 4000 К, будем рассматривать только нижние колебательные уровни с энергиями  $E_1 = 5265$  К,  $E_2 = 2300$  К,  $E_3 = 5409$  К.

Их схема также представлена на

**2. Постановка задачи.** Рассмотрим колебательную релаксацию молекул  $\text{H}_2\text{O}$  за ударной волной, проходящей по смеси газов  $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Как уже отмечалось, молекулы воды при столкновениях друг с другом релаксируют быстро. Чтобы не учитывать колебательную релаксацию во фронте ударной волны, примем, что концентрация паров воды мала ( $\sim 1\%$ ). При данной концентрации времена колебательной релаксации молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{N}_2$  сравнимы с временами колебательной релаксации при столкновениях молекул  $\text{H}_2\text{O}$  друг с другом, поэтому необходимо также учитывать релаксацию  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{N}_2$ . Саму же колебательную релаксацию молекул  $\text{N}_2$  можно не рассматривать, поскольку, как показывают оценки, при  $T_t \sim 3000\text{--}4000$  К для релаксации  $\text{N}_2$  необходимо  $\sim 10^4$  столкновений.

Система уравнений, описывающая поведение газодинамических параметров и заселенность колебательных уровней за фронтом ударной волны, имеет вид

$$\begin{aligned} (m^{\text{H}_2\text{O}} n^{\text{H}_2\text{O}} + m^{\text{N}_2} n^{\text{N}_2}) u &= (m^{\text{H}_2\text{O}} n_0^{\text{H}_2\text{O}} + m^{\text{N}_2} n_0^{\text{N}_2}) u_0, \\ (m^{\text{H}_2\text{O}} n^{\text{H}_2\text{O}} + m^{\text{N}_2} n^{\text{N}_2}) u^2 + (n^{\text{H}_2\text{O}} + n^{\text{N}_2}) k T_t &= (m^{\text{H}_2\text{O}} n_0^{\text{H}_2\text{O}} + m^{\text{N}_2} n_0^{\text{N}_2}) u_0^2 + \\ &+ (n_0^{\text{H}_2\text{O}} + n_0^{\text{N}_2}) k T_{t_0}, \\ (m^{\text{H}_2\text{O}} n^{\text{H}_2\text{O}} + m^{\text{N}_2} n^{\text{N}_2}) u^3/2 + n^{\text{N}_2} u c_p k T_t + n^{\text{H}_2\text{O}} u (c_{pf} k T_t + E_v) &= \\ = (m^{\text{H}_2\text{O}} n_0^{\text{H}_2\text{O}} + m^{\text{N}_2} n_0^{\text{N}_2}) u_0^3/2 + n_0^{\text{N}_2} u_0 c_p k T_{t_0} + n_0^{\text{H}_2\text{O}} u_0 c_{pf} k T_{t_0} - Q, \\ \frac{d\alpha_i}{dt} = n^{\text{H}_2\text{O}} \left[ \sum_j W_{ji}^{\text{H}_2\text{O}} \alpha_j - \left( \sum_j W_{ij}^{\text{H}_2\text{O}} \right) \alpha_i \right] - \frac{\alpha_i}{\tau_i} + n^{\text{N}_2} \left[ \sum_j W_{ji}^{\text{N}_2} \alpha_j - \right. \\ &\left. - \left( \sum_j W_{ij}^{\text{N}_2} \right) \alpha_i \right], \end{aligned}$$

где  $m^{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $m^{\text{N}_2}$  — масса молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{N}_2$ ;  $t$ ,  $u$ ,  $T_t$ ,  $n^{\text{N}_2}$  и  $n^{\text{H}_2\text{O}}$  — время, скорость, температура, плотность  $\text{N}_2$  и плотность  $\text{H}_2\text{O}$  за ударной волной; индексом 0 отмечены соответствующие параметры до волны;  $c_p$  — теплоемкость  $\text{N}_2$ ;  $c_{pf}$  — теплоемкость воды без учета колебательного возбуждения;  $\alpha_i$  — относительная заселенность  $i$ -го колебательного уровня  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\tau_i$  — время жизни  $i$ -го уровня;  $W_{ij}^{\text{H}_2\text{O}}$  — константа скорости перехода энергии с  $i$ -го на  $j$ -й уровень (сверху указан партнер по соударению).

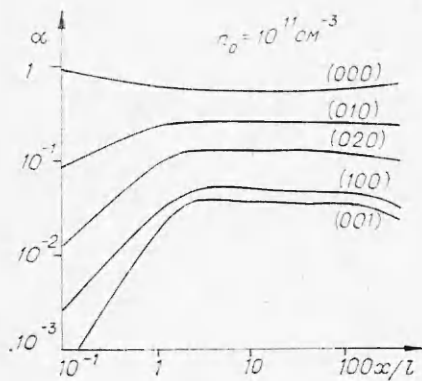
При  $T_t \sim 3000$  К длина пробега кванта  $l_\gamma \sim 10^{17}/n^{\text{H}_2\text{O}}$  [11], а длина свободного пробега молекул  $l \sim 10^{15}/n$ . Оценки характерного размера облака продуктов сгорания дают  $\sim 10^2\text{--}10^3 l$  [12], а длина зоны активной релаксации  $\sim 10 l$ . Такую область можно считать оптически прозрачной. Величина  $Q$  представляет собой потери энергии за счет излучения:  $Q =$

$$= \int_0^x dx \left( \sum_i E_i \frac{\alpha_i}{\tau_i} \right) n^{\text{H}_2\text{O}}, \text{ где } x = \int_0^t u dt, E_i \text{ — энергия } i\text{-го колебательного}$$

уровня, а  $E_v$  — суммарная колебательная энергия:  $E_v = \sum_i E_i \alpha_i$ .

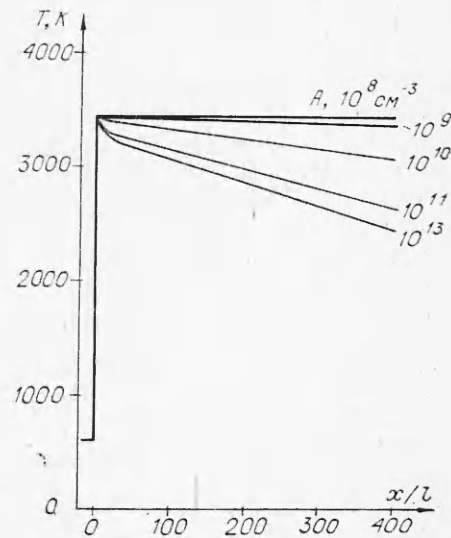
Система уравнений решалась численно. Расчеты проводились в диапазоне плотностей  $n_0 = n_0^{\text{H}_2\text{O}} + n_0^{\text{N}_2} = 10^7\text{--}10^{14}$  см $^{-3}$  для различных температур  $T_{t_0}$  и чисел Маха  $M_0$ . Рассматривались волны не слишком большой интенсивности, такие, чтобы температура смеси за ударной волной не превышала  $3000\text{--}4000$  К и происходило возбуждение преимущественно нижних колебательных уровней. Ниже приводятся типичные результаты расчетов ( $T_{t_0} = 600$  К,  $M_0 = 5$ ).

**3. Обсуждение результатов.** На фиг. 2 приведена картина поведения заселенности колебательных уровней молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  за ударной волной



Ф и г. 2

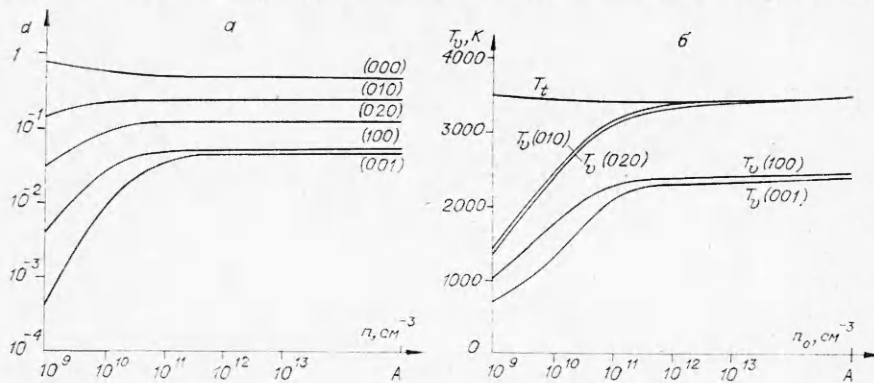
для  $n_0 = 10^{11} \text{ см}^{-3}$ . По оси абсцисс отложено расстояние от фронта ударной волны, нормированное на местную длину свободного пробега. Сразу за фронтом заселенность возбужденных уровней резко растет, а затем при  $x/l \sim 1$  устанавливается некоторое квазистационарное распределение, определяемое балансом колебательной релаксации и излучения. Это квазистационарное распределение со временем медленно изменяется главным образом потому, что температура смеси падает вследствие отвода энергии излучения.



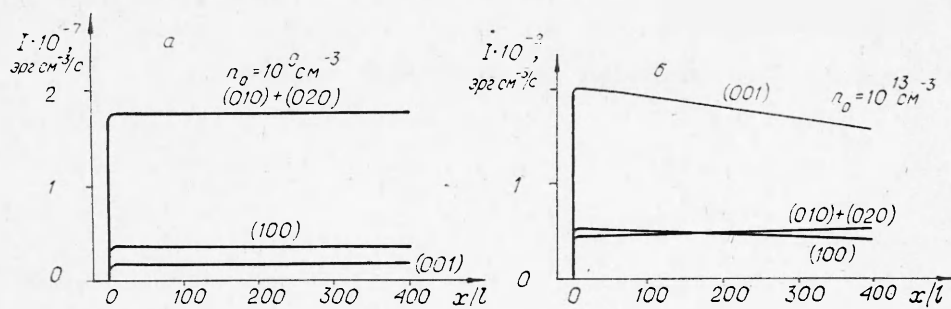
Ф и г. 3

Зависимость температуры от расстояния за фронтом ударной волны приведена на фиг. 3. Буквой *A* отмечен случай, когда излучение отсутствует (будем называть этот случай адиабатическим). Для больших плотностей температура газа уменьшается за ударной волной значительно быстрее, чем для малых. Это связано с тем, что при больших плотностях колебательная релаксация происходит быстро и активно подключается канал стока энергии через уровни  $2\nu_2$  и  $\nu_3$ . Поэтому в данном случае излучается относительно большая доля энергии, чем в менее плотном газе. Скорость газа за фронтом ударной волны в соответствии с законом обращения воздействия уменьшается, однако значительно медленнее, чем температура.

На фиг. 4, *a* показаны зависимости максимальных (по  $x$ ) заселенностей возбужденных уровней и минимальной заселенности основного уровня от начальной плотности смеси. Для иллюстрации на фиг. 4, *б* приведена также зависимость эффективной колебательной температуры  $T_v$  от начальной плотности смеси  $n_0$ . Эффективная колебательная температура опреде-



Ф и г. 4



Ф и г. 5

лялась как температура, соответствующая данной относительной заселенности уровня по бoльцмановскому распределению. При низких плотностях ( $<10^{11}$  см $^{-3}$ ), когда времена колебательной релаксации больше времен жизни соответствующих уровней, влияние излучения на процесс колебательной релаксации велико, уровни сильно обеднены по сравнению с адиабатическим случаем. Эффективная колебательная температура оказывается, естественно, существенно ниже, чем поступательная температура. Отсюда, в частности, следует важный вывод, что при таких плотностях, несмотря на большую поступательную температуру, диссоциация молекул за ударной волной будет маловероятной, поскольку диссоциация происходит каскадным возбуждением молекул на высокие колебательные уровни [13].

Для плотностей  $n_0 = 10^{11}$  см $^{-3}$  и выше заселенности колебательных уровней и колебательная температура стремятся к своим значениям в адиабатическом случае. Это происходит потому, что времена колебательной релаксации становятся малыми по сравнению с временами жизни соответствующих уровней и уровни, обедненные за счет излучения, быстро восстанавливаются при соударениях молекул.

Каналы колебательной релаксации в этих двух предельных случаях малых и больших плотностей различны. При малых плотностях времена межмодовых переходов при столкновениях молекул существенно больше времен жизни возбужденных уровней, поэтому релаксация каждой моды происходит независимо. При больших плотностях наблюдается обратная ситуация, в этом случае преобладающий канал релаксации становится таким: ступенчатое возбуждение моды  $\nu_2$  на уровень (020), затем энергообмен (020)  $\rightarrow$  (004) и излучение (004)  $\rightarrow$  (000). Иллюстрацией различного характера релаксации в этих двух предельных случаях могут служить зависимости для интенсивностей излучения различных мод  $I$  (фиг. 5, а, б). На фиг. 5, а приведены данные для плотности смеси  $n_0 = 10^9$  см $^{-3}$ . Колебательные моды возбуждаются независимо друг от друга, интенсивность излучения на каждой моде пропорциональна заселенности данной моды, поэтому излучение идет с максимальной интенсивностью на моде  $\nu_2$ , обладающей наибольшей величиной  $\alpha_i/\tau_i$ . При плотности  $n_0 = 10^{13}$  см $^{-3}$  (см. фиг. 5, б) характер излучения сильно изменяется. За счет малого времени жизни и сильной связи с другими модами излучает в основном уровень (001), имеющий наименьшее время жизни.

Поступила 20 III 1981

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ребров А. К. Современные проблемы динамики разреженных газов.— В сб.: Неравновесные процессы в потоках разреженного газа. Новосибирск: изд. ИТФ СО АН СССР, 1977.
2. Mendillo M., Forbes J. M. Artificially created holes in the ionosphere.— J. Geophys. Res., 1978, vol. 83, p. 151.
3. Гуди Р. Атмосферная радиация. М.: Мир, 1966.

4. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: ИЛ, 1949.
5. Kung R. T. V., Center R. E. High temperature vibrational relaxation of H<sub>2</sub>O by H<sub>2</sub>O, He, Ar and N<sub>2</sub>.—J. Chem. Phys., 1975, vol. 62, p. 2487.
6. Finzi J., Novis F. E. et al. Vibrational relaxation of water vapor.— J. Chem. Phys., 1977, vol. 67, N 9.
7. Shin H. K. Vibrational relaxation of water at high temperature.— J. Phys. Chem., 1977, vol. 81, N 11.
8. Shin H. K. Vibrational relaxation of water molecules near room temperature.— J. Chem. Phys., 1978, vol. 69, N 3.
9. Blauer J. A., Nickerson G. R. A survey of vibrational relaxation data for processes important to CO<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O infrared plume radiation. AIAA Pap., 1974, N 74-536.
10. Левин В. А., Старик А. М. Колебательный энергообмен в смесях H<sub>2</sub>O—H<sub>2</sub> в ударных волнах.— Изв. АН СССР. МЖГ, 1979, № 1.
11. Берестецкий В. Б., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Релятивистская квантовая теория. Ч. 1. М.: Наука, 1968.
12. Simons G. A. Rarefaction effect in high-altitude rocket plumes.— AIAA J., 1972, vol. 10, N 3.
13. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980.

УДК 532,54 : 541,13

## ЭЛЕКТРИЗАЦИЯ ПРИ ТЕЧЕНИИ В ТРУБЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ С ПРИМЕСЬЮ СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

В. Н. Прибылов, Л. Т. Черный  
(Москва)

В рамках механики сплошной среды [1] исследуется электризация слабопроводящих органических жидкостей. При течении по трубам такие жидкости (например, углеводороды) приобретают некоторый электрический заряд [2—5]. В результате появляется опасность возникновения электрических разрядов и взрывов [4]. Проводимость рассматриваемых жидкостей обусловлена наличием в них незначительного количества примесного электролита, молекулы которого диссоциируют на положительные и отрицательные ионы. Согласно современным представлениям [2—5], электризация органических жидкостей вызывается протекающими на стенках трубы электрохимическими реакциями, в результате которых положительные или отрицательные ионы примесного электролита превращаются в нейтральные молекулы. Задача об электризации жидкости в случае полностью диссоциированного электролита без учета влияния электрического поля рассмотрена в [5]. Электризация слабопроводящей жидкости в случае, когда примесный электролит слабо диссоциирует, причем реакцию диссоциации можно считать равновесной, изучена в [6].

В данной работе рассматривается задача об электризации первоначально незагрязненной слабопроводящей органической жидкости при ламинарном течении в металлической трубе, когда молекулы примесного электролита полностью диссоциированы, а возникающее электрическое поле оказывает существенное влияние на процесс электризации. Коэффициенты диффузии и зарядовые числа положительных и отрицательных ионов предполагаются равными. Кроме того, для определенности считается, что в электрохимических реакциях на стенках трубы участвуют только отрицательные ионы, причем образующиеся нейтральные молекулы присутствуют в избытке по сравнению с ионами. Найденное решение легко обобщается на случай производных зарядовых чисел ионов и электрохимических реакций на стенках трубы с участием ионов обоих сортов.

1. Система дифференциальных уравнений и граничных условий на входе в трубу  $B$  и на стенке  $S$ , описывающая процесс электризации органической жидкости, имеет вид

$$(1.1) \quad \operatorname{div} \left( n_{\pm} \mathbf{u} \pm \frac{ezD}{kT} n_{\pm} \mathbf{E} - D \nabla n_{\pm} \right) = 0,$$

$$\varepsilon \operatorname{div} \mathbf{E} = 4\pi ez (n_{+} - n_{-}), \operatorname{rot} \mathbf{E} = 0, n_{\pm}|_B = n^0,$$

$$\left( \left[ \frac{ezD}{kT} n_{+} \mathbf{E} - D \nabla n_{+} \right] \cdot \mathbf{v} \right) \Big|_S = 0, \left( \left[ -\frac{ezD}{kT} n_{-} \mathbf{E} - D \nabla n_{-} \right] \cdot \mathbf{v} \right) \Big|_S = K (n_{-} - n_w) \Big|_S,$$