

26. М. А. Мешков, Ю. А. Щербина. V Всесоюз. съезд по теоретической и прикладной механике. Аннотации докладов. Алма-Ата, 1981.
27. Н. В. Кислов. Докл. АН СССР, 1980, 255, 1.
28. Г. Бейтмен, А. Эрдейн. Высшие трансцендентные функции. М.: Наука, 1978.
29. Р. В. Хемминг. Численные методы. М.: Наука, 1972.
30. P. A. Antonia, A. Prabhu, S. E. Stephenson. J. Fluid Mech., 1975, 72, 3.
31. A. D. Birch, D. R. Brown et al. J. Fluid Mech., 1978, 88, 3.
32. I. Ebrahimi, R. Günther, F. Haberda. Forsch.-Lugwes., 1977, 43, 2.
33. J. E. Carter. AIAA Paper, 1974, N 583.

УДК 621.378.3

## ХИМИКО-ГАЗОДИНАМИЧЕСКИЙ CO<sub>2</sub>-ЛАЗЕР НА ПРОДУКТАХ РЕАКЦИИ РЕКОМБИНАЦИИ CO + O + M

В. В. Ковтун, С. С. Новиков, И. Б. Светличный  
(Москва)

Согласно [1], в экзотермической ( $\Delta E \approx 125$  ккал/моль) реакции рекомбинации  $CO + O + M$  возможно значительное возбуждение колебательных степеней свободы образующихся молекул  $CO_2$ . В расчете, проведенном в работе [2], рассмотрена возможность реализации инверсии заселенностей в системе уровней молекул  $CO_2$ -продуктов реакции рекомбинации, протекающей в условиях газодинамического лазера (ГДЛ). Автором сделано предположение о том, что весь тепловой эффект реакции  $\Delta E$  выделяется в колебательные степени свободы и эта энергия распределена равномерно по колебательным модам молекул  $CO_2$ . Это предположение о динамике реакции и процесса колебательного энергообмена в системе уровней молекул  $CO_2$  соответствует наиболее благоприятным условиям для реализации химической накачки в ходе реакции рекомбинации  $CO + O + M$ .

В работе [3] при спектроскопических исследованиях стационарного пламени  $CO + O_2$  (при давлении  $p \approx 40$  торр) зарегистрировано неравномерное распределение молекул  $CO_2$  по колебательным степеням свободы (с преимущественным заселением объединенной моды  $CO_2$ ). Сложность расчетов динамики трехчастичной реакции  $CO + O + M$ , отсутствие экспериментальных данных о распределении теплового эффекта реакции по внутренним степеням свободы молекул  $CO_2$  требуют поиска и обоснований условий, в которых рекомбинация приходила бы к реализации инверсии заселенностей лазерных уровней молекул  $CO_2$ .

Для реализации химической накачки лазерных уровней молекул  $CO_2$  ( $\lambda = 10,6$  мкм) условия эксперимента должны обеспечивать, с одной стороны, достаточную скорость образования колебательно-возбужденных молекул  $CO_2$  в ходе трехчастичной реакции рекомбинации  $CO + O + M$ , с другой стороны, препятствовать их быстрой дезактивации в ходе релаксационных процессов. Химическая накачка возможна, если выполняется соотношение  $\tau_{хим}/\tau_{рел} \lesssim 1$ , где  $\tau_{хим} = (k[CO][M])^{-1}$  — характерное время химической реакции  $CO + O + M$ ;  $\tau_{рел}$  — характерное время релаксации колебательного возбуждения молекул  $CO_2$ . Величина  $\tau_{хим}$  в реакционной зоне составляет  $\tau_{хим} \sim 0,7$  мкс при  $p \approx 15$  атм и  $T \approx 2000$  К. Оценки  $\tau_{рел}$  при тех же экспериментальных условиях проведены с использованием релаксационной схемы Андерсона [4]:  $\tau_{рел} = \Delta E/\Theta \cdot \tau_1 \approx 2,3$  мкс, где  $\tau_1$  — характерное время релаксации объединенной моды молекул  $CO_2$ ;  $\Delta E$  — величина энергии, выделяющейся в колебательные степени свободы  $CO_2$  в ходе элементарного акта рекомбинации  $CO + O + M$ ;  $\Theta$  — величина кванта диформационной моды  $CO_2$ .

Зависимость скорости трехчастичной реакции рекомбинации от плотности частиц в реакционной зоне определяется соотношением  $k \sim p^3$ , а скорости релаксации  $k_{рел} \sim p^2$ , поэтому выполняется соотношение

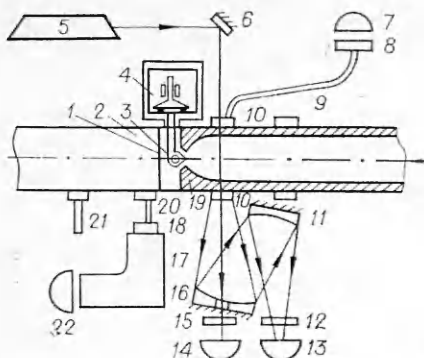


Рис. 1.

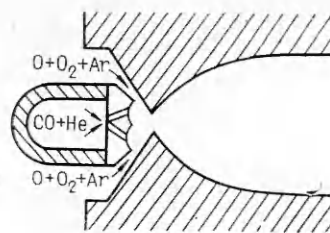


Рис. 2.

$\tau_{\text{хим}}/\tau_{\text{рел}} \sim p^{-1}$ . Из приведенных оценок видно, что соотношение характерных времен  $\tau_{\text{хим}}/\tau_{\text{рел}} \lesssim 1$  будет выполнено, если давление в реакционной зоне составляет  $\geq 15$  атм. Для сохранения колебательного возбуждения продуктов реакции — молекул  $\text{CO}_2$  — необходимо обеспечить настолько быстрое снижение температуры и плотности, чтобы происходило «замораживание» дезактивационных процессов в системе.

Методика смесительного ГДЛ [4] позволяет создать необходимые для химической накачки термодинамические условия в реакционной зоне и в охлаждающемся при расширении через сопло потоке продуктов реакции. Эта методика также дает возможность контролировать протяженность зоны реакции и, следовательно, полноту протекания химических и релаксационных процессов в системе.

В данной работе эксперименты выполнены на установке типа импульсного газодинамического лазера на ударной трубе с плоским соплом на торце (рис. 1). Основные конструктивные элементы установки: быстродействующий электромагнитный клапан 4, аналогичный используемому в [5], и инжектор — центральное тело 3 цилиндрической формы с осью, параллельной щели сопла. В области 2 за отраженной ударной волной при частичной диссоциации молекул  $\text{O}_2$  в смеси начального состава  $0,4\text{O}_2 + 0,6\text{Ar}$  происходило образование атомарного кислорода  $\text{O}$ . Изменение давления в области 2 контролировалось пьезодатчиком 21, установленным вблизи торца ударной трубы. После разрыва предсопловой диафрагмы 1 равновесный поток  $\text{O} + \text{O}_2 + \text{Ar}$  поступал в зону смешения, где перемешивался с другим реагентом (смесь  $\text{CO} + \text{He}$ ), истекающим из полости клапана 4 через инжектор 3. Конфигурация зоны, в которой происходит перемешивание потоков и химические реакции в системе, определяется профилем боковой поверхности цилиндрического инжектора и геометрии дозвуковой части сопла (рис. 2). Конфигурация зоны смешения и расположения отверстий инжектора определяют длительность перемешивания потоков и время пребывания газа в этой зоне.

В экспериментах использовалось профилированное сопло 19 с профилем, описанным в [6]. Параметры сопла: высота критического сечения  $h_* \approx 1,0$  мм, полуугол раскрытия  $\alpha \approx 42^\circ$ , степень расширения потока  $A/A_* \approx 23$ . В работе [5] установлено, что время, в течение которого режим истечения газа из клапана остается стационарным, составляет  $\sim 0,2$  с. Длительность существования стационарных условий в «горячей» пробке за отраженной ударной волной в смеси  $\text{O}_2 + \text{Ar}$  значительно меньше —  $\tau_0 \approx 0,15 \div 0,30$  мс. Поэтому запуск электромагнитного клапана был синхронизирован с приходом ударной волны к торцу ударной трубы таким образом, чтобы формирование потока, инжектируемого из полости канала, происходило с опережением на 200—300 мкс момента разрыва предсопловой диафрагмы.

В экспериментах использовалось профилированное сопло 19 с профилем, описанным в [6]. Параметры сопла: высота критического сечения  $h_* \approx 1,0$  мм, полуугол раскрытия  $\alpha \approx 42^\circ$ , степень расширения потока  $A/A_* \approx 23$ . В работе [5] установлено, что время, в течение которого режим истечения газа из клапана остается стационарным, составляет  $\sim 0,2$  с. Длительность существования стационарных условий в «горячей» пробке за отраженной ударной волной в смеси  $\text{O}_2 + \text{Ar}$  значительно меньше —  $\tau_0 \approx 0,15 \div 0,30$  мс. Поэтому запуск электромагнитного клапана был синхронизирован с приходом ударной волны к торцу ударной трубы таким образом, чтобы формирование потока, инжектируемого из полости канала, происходило с опережением на 200—300 мкс момента разрыва предсопловой диафрагмы.

Диагностика физико-химических процессов в данной работе осуществлялась на основе регистрации интенсивностей спонтанного ( $\lambda = 4,3$  мкм) и стимулированного ( $\lambda = 10,6$  мкм) ИК-излучения в рабочем

сечении потока газа, а также спонтанного рекомбинационного излучения, сопровождающего реакции  $O + O \rightarrow O_2 + h\nu$  (полоса Шумана — Рунге,  $\lambda = 401,0$  нм) и  $O + CO \rightarrow CO_2 + h\nu$  (континуум 280—700 нм,  $\lambda = 488$  нм). Схема оптических каналов установки приведена на рис. 1. Протекание реакции рекомбинации  $CO + O + M$  контролировалось путем измерения концентрации атомов кислорода в горячей пробке (см. рис. 1, 2) и в сверхзвуковом потоке продуктов реакции в сечении, расположенном на расстоянии  $x = 50$  мм от плоскости критического сечения сопла.

Концентрации атомов кислорода в горячей пробке определялись по измерениям интенсивности —  $I_{401}$  излучения молекул  $O_2$  на длине волны  $\lambda = 401,0$  нм. Излучение из предсоплового объема 2 через световод 20, кварцевую линзу 18 и монохроматор 17 поступало на фотоэлектронный умножитель 22 (ФЭУ-39А). Интенсивность свечения  $I_{401}$  связана с концентрацией атомов кислорода в горячей пробке соотношением [7]

$$I_{401} = C_{401} \Gamma_{401}(T'_0) [O]^2, \quad (1)$$

где  $I_{401}$  (В) — величина регистрируемого на экране осциллографа сигнала, соответствующего излучению на длине волны  $\lambda = 401,0$  нм;  $C_{401}$  ( $V \cdot \text{Å} \cdot \text{sr} / (Wt \cdot \text{cm}^{-3})$ ) — калибровочный множитель системы регистрации;  $\Gamma_{401}(T'_0)$  ( $Wt \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{cm}^3 / (\text{Å} \cdot \text{mole}^2)$ ) — значение функции  $\Gamma_\lambda(T'_0)$ , описывающей распределение интенсивности излучения в полосе Шумана — Рунге, при  $\lambda = 401,0$  нм;  $T'_0$  (К) — температура в горячей пробке после установления равновесной диссоциации молекул  $O_2$  в смеси начального состава  $0,4O_2 + 0,6Ar$ ;  $[O]$  ( $\text{mole} / \text{cm}^3$ ) — плотность атомов кислорода в горячей пробке.

Интенсивность видимого излучения в сверхзвуковом потоке продуктов реакции (на расстоянии 50 мм от плоскости критического сечения сопла) определяется главным образом свечением в хемилюминесцентной реакции  $O + CO \rightarrow CO_2 + h\nu$  и, следовательно, зависит от концентрации атомов кислорода. В данной работе проводились измерения интенсивности излучения в спектральном диапазоне  $\lambda = 488 \pm 7,5$  нм с помощью световода 9, интерференционного фильтра 8 и фотоэлектронного умножителя 7 (ФЭУ-39А). Согласно [8], интенсивность излучения в указанном спектральном интервале связана с концентрацией атомов кислорода соотношением

$$I_{488} = C_{488} \Gamma_{488}(T) [O] [CO]. \quad (2)$$

Калибровочные множители  $C_{401}$ ,  $C_{488}$  определялись экспериментально. Значения  $\Gamma_{488}(T)$  при  $T = 293$  К приведены в [8]. Для экстраполяции функции  $\Gamma_{488}(T)$  на другие значения  $T$  использовалась температурная зависимость константы скорости хемилюминесцентной реакции  $CO + O + CO_2 + h\nu$  от температуры [9].

При  $T'_0 = 3500 \div 3850$  К в горячей пробке основной вклад в излучение ( $\lambda = 401,0 \pm 7,0$  нм, полоса Шумана — Рунге  $O_2(B^3\Sigma_u^-) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-)$ ) вносят молекулы  $O_2(B^3\Sigma_u^-, v' = 0, 1)$  [7]. По принципу Франка — Кондопа это соответствует возбуждению колебательных уровней  $v'' \geq 18$  нижнего электронного состояния  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$  [10]. Равновесная заселенность колебательных уровней  $v'' \geq 18$  молекул  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$  не превышает величины  $10^{-5}$  от числа молекул  $O_2(X^3\Sigma_g^-, v'' = 0)$ . Аналогично в ходе хемилюминесцентной реакции  $CO + O \rightarrow CO_2 + h\nu$  ( $\lambda = 488,0 \pm 7,5$  нм) возбуждаются колебательные уровни основного электронного состояния  $CO_2(1^1\Sigma_g^+)$ , расположенные на  $\sim 48$  ккал/моль выше основного колебательного уровня  $v_1 = v_2 = v_3 = 0$  молекулы  $CO_2(1^1\Sigma_g^+)$  [9]. Эти уровни также практически не заселены в условиях сверхзвукового потока с поступательной температурой  $T = 150 \div 300$  К. Указанные уровни молекул  $O_2$  и  $CO$ , из-за малой

заселенности не вносят вклада в перенос излучения, поэтому при регистрации рекомбинационного излучения  $O + O \rightarrow O_2 + h\nu$  и  $O + CO \rightarrow CO_2 + h\nu$  в данной системе не нужно учитывать реабсорбцию излучения. Это позволяет использовать соотношения (1) и (2), справедливые для условий оптически тонкого слоя.

Систематическая погрешность при измерении концентрации атомов кислорода в горячей пробке  $\xi_O^a$  обусловлена погрешностью в определении величины  $\Gamma_{401}(T)$ , приведенной в работе [7], а также погрешностью в измерениях калибровочного фактора  $C_{401}$ . Суммарная погрешность измерения величины  $\xi_O^a$  в горячей пробке не превышала 20%.

При оптических измерениях в сверхзвуковом потоке ( $x = 50$  мм) к указанным источникам погрешностей добавляется погрешность, связанная с неопределенностью значений поступательной температуры  $T$ . Отклонение реальных значений  $T$  в потоке от величин, рассчитанных в приближении одномерного стационарного истечения через сопло, связано с возможным ростом  $T$  из-за  $V - T$ -релаксации возбужденных продуктов реакции в потоке. Без учета этого фактора расчетные значения температуры  $T$  в выражении оказываются заниженными и, следовательно, завышены измеренные значения концентрации атомов кислорода  $\xi_O^a$ . Поэтому систематическая ошибка в определении в сверхзвуковом потоке  $\xi_O^a$  составляла  $+30 \div -70\%$ .

Инфракрасная диагностика состояния неравновесного потока продуктов реакции в сечении  $x = 50$  мм осуществлялась на основе измерений интенсивности спонтанного излучения в полосе 4,3 мкм молекул  $CO_2$   $I_{4,3}$ , а также измерений показателя усиления (или поглощения) слабого сигнала излучения зондирующего  $CO_2$ -лазера ( $\lambda = 10,6$  мкм)  $K_0$ . По измеренным значениям  $I_{4,3}$  и  $K_0$  определялись колебательные температуры асимметричной  $T_3$  и объединенной  $T_2$  мод молекул  $CO_2$  — продуктов реакции. Метод определения колебательных температур по характеристикам спонтанного и стимулированного излучения подробно изложен в [11]. В данных экспериментах луч электрозарядного  $CO_2$ -лазера ЛГ-23 ( $\lambda = 10,6$  мкм) (см. рис. 1, 5) после отражения от плоского зеркала 6 проходил через окна из  $BaF_2$  10, расположенные в сечении  $x = 50$  мм, дисперсионный фильтр 15 и попадал на фотосопротивление 14 (ФСГ-22А). Из этого же сечения потока с помощью сферических зеркал 11, 16 и узкополосного интерференционного фильтра 12 ( $\lambda = 4,41 \pm 0,05$  мкм) регистрировалось спонтанное излучение в полосе с центром  $\lambda = 4,3$  мкм молекул  $CO_2$  (фотосопротивление 13).

Калибровка системы регистрации ИК-излучения описана в работе [11], согласно которой точность измерений колебательных температур  $T_3$  и  $T_2$  определяется в основном случайной погрешностью и составляет 10%.

Параметры газа за отраженной ударной волной в смеси начального состава  $0,4O_2 + 0,6Ar$  составляли:  $p_0 = 15 \pm 2,0$  атм,  $T_0 = 3800 + 4820$  К. Результаты расчета относительной концентрации атомов кислорода в горячей пробке (в предположении установления равновесной диссоциации молекул  $O_2$ ) показаны на рис. 3. Характерное время установления режима равновесной диссоциации в условиях эксперимента составляло  $\sim 12$  мкс. После установления равновесной диссоциации молекул  $O_2$  температура в горячей пробке, согласно теоретическому расчету, снижалась до  $T'_0 = 3450 \div 3850$  К. Экспериментально измеренные величины концентраций атомов кислорода в горячей пробке показаны на рис. 3. Значения относительной концентрации атомов кислорода в условиях данных экспериментов составляли  $\xi_O^a = 0,06 \div 0,15$  в зависимости от равновесной температуры за отраженной ударной волной  $T'_0$ . Измеренные значения  $\xi_O^a$  меньше расчетных в среднем на 15%.

На основании результатов работы [12] проведены оценки длительности процесса перемешивания потоков при инъекции струи  $CO + He$  в на-

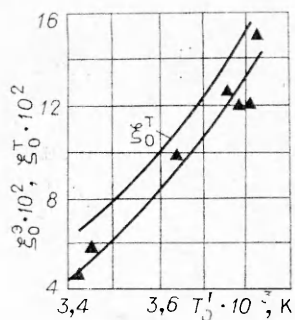


Рис. 3.

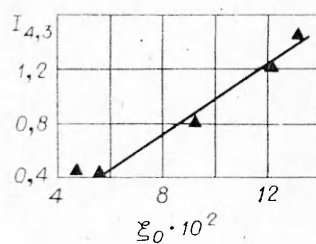


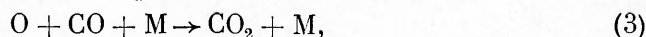
Рис. 4.

правлении, близком к нормали по отношению к направлению течения потока  $O + O_2 + Ar$  в сечении, где число Маха этого потока составляет  $M \approx 0,2$ . Эти оценки показали, что перемешивание потоков завершается на расстоянии  $l_m \sim 2,5$  мм от места инжекции. Время перемешивания потоков ( $\tau_m \sim 5$  мкс) составляет  $\sim 0,7\tau_2$ , где  $\tau_2$  — интервал времени от момента инжекции газа  $CO + He$  в зону смешения до момента поступления перемешанного потока в критическое сечение сопла. Сравнение характерного времени реакции рекомбинации  $CO + O + M$   $\tau_{хим}$  и времени перемешивания  $\tau_m$  показывает, что эти величины одного порядка.

Для эффективной химической накачки ( $\tau_{хим}/\tau_{пер} \ll 1$ ) в условиях смешительного ГДЛ необходимо обеспечить благоприятные условия для протекания химической реакции. Это требует организации быстрого перемешивания потоков ( $\tau_m \sim \tau_{хим}$ ) для создания однородной по составу компонентов реакционной смеси.

Состав смеси в зоне смешения рассчитывался в приближении модели мгновенного перемешивания потоков при начальных условиях в горячей пробке  $p_0 \approx 15$  атм,  $T_0 \approx 4820$  К. Относительное содержание основных компонентов в зоне смешения составляло:  $0,07O + 0,21O_2 + 0,14CO + 0,37Ar + 0,21He$ .

Кинетическая схема процессов, протекающих в зоне смешения, описывается следующими основными реакциями:



где  $M = O, O_2, CO, CO_2, Ar, He$ .

Расчет величины относительного вклада  $\gamma$  побочных реакций (4)–(7) в расходование атомарного кислорода показал, что величина  $\gamma$  составляет  $\sim 0,2$  общего расхода атомарного кислорода. При расчете использовались константы скоростей, приведенные в работах [13, 14]. Таким образом, показано, что реакция рекомбинации  $CO + O + M$  в условиях эксперимента вносит основной вклад в потребление атомарного кислорода, образовавшегося в горячей пробке.

Вследствие сильной зависимости скорости трехчастичной рекомбинации от плотности частиц в потоке  $k \sim p^3$  химические реакции в потоке практически замораживаются после прохождения одного калибра вниз по потоку от критического сечения сопла. Поэтому сравнение относительных концентраций атомов кислорода в горячей пробке и в сверхзвуковом потоке ( $x = 50$  мм) дает информацию о полноте протекания химических процессов с участием атомарного кислорода. Экспериментально показано, что относительная концентрация атомов кислорода в сверхзвуковом потоке

$\xi_{\text{O}}^{\text{II}} = 0,005 \div 0,008$ , что значительно ниже концентрации этих атомов в зоне смешения  $\xi_{\text{O}}^{\text{K}}$  ( $\xi_{\text{O}}^{\text{K}} \simeq 0,07$  при  $T_0' \simeq 4820\text{K}$ ). Этот результат указывает на практически полное завершение химических процессов с участием атомарного кислорода в зоне смешения.

На рис. 4 приведена зависимость интенсивности излучения в полосе 4,3 мкм молекул  $\text{CO}_2$ , регистрируемого в сверхзвуковом потоке ( $x \simeq \simeq 50$  мм) продуктов реакции от относительной концентрации атомов кислорода  $\xi_{\text{O}}^{\text{a}}$  в горячей пробке. Величина  $I_{4,3}$  линейно возрастает при увеличении  $\xi_{\text{O}}^{\text{a}}$  в диапазоне от 0,08 до 0,13. Увеличение относительной концентрации  $\xi_{\text{O}}^{\text{a}}$  в данных экспериментах достигалось путем повышения начальной температуры за отраженной ударной волной в смеси  $0,4\text{O}_2 + 0,6\text{Ar}$ . Это приводило соответственно к повышению поступательной температуры  $T$  в сверхзвуковом потоке, однако, как показано в [15], изменение  $T$  слабо влияет на величину интенсивности излучения в полосе 4,3 мкм молекул  $\text{CO}_2$ .

При зондировании потока продуктов реакции излучением электроразрядного  $\text{CO}_2$ -лазера в сечении  $x = 50$  мм наблюдалось поглощение лазерного излучения ( $\lambda = 10,6$  мкм) с коэффициентом поглощения  $K_0 = 0,0 \div \div 0,03 \text{ м}^{-1}$ . По измеренным значениям  $K_0$  и интенсивности спонтанного излучения в полосе 4,3 мкм молекул  $\text{CO}_2$  определены колебательные температуры, описывающие заселенности уровней асимметричной  $T_3$  и объединенной  $T_2$  мод молекул  $\text{CO}_2$  — продуктов реакции.

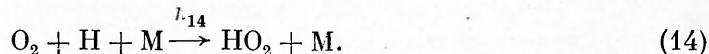
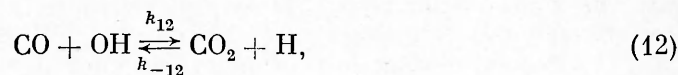
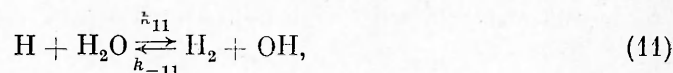
Расчет колебательных температур проводился для экспериментальных условий с максимальным (в данных экспериментах) содержанием атомарного кислорода в зоне смешения  $\xi_{\text{O}}^{\text{K}} \simeq 0,07$  (при  $T_0 \simeq 4820 \text{ K}$ ). Количество энергии, запасаемой в единице объема газа при протекании реакции рекомбинации  $\text{CO} + \text{O} + \text{M}$  пропорционально числу образующихся молекул  $\text{CO}_2$  и, следовательно, начальной концентрации атомарного кислорода  $\xi_{\text{O}}^{\text{K}}$ . Таким образом, условия расчета соответствуют максимальному энерговыделению реакции рекомбинации  $\text{CO} + \text{O} + \text{M}$  в общую величину энергии газа и, следовательно, в колебательные степени свободы молекул  $\text{CO}_2$ .

Состоянию газа в сечении ( $x = 50$  мм) потока, к которому отнесены рассчитанные значения колебательных температур  $T_3$  и  $T_2$ , соответствуют:  $0,06\text{CO}_2 + 0,23\text{O}_2 + 0,09\text{CO} + 0,39\text{Ar} + 0,23\text{He}$ ,  $T \simeq 190 \text{ K}$ ,  $p \simeq 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ атм}$ . Значения колебательных температур молекул  $\text{CO}_2$  составили:  $T_3 \simeq 2080 \text{ K}$ ,  $T_2 \simeq 1100 \text{ K}$ .

Полученные экспериментально высокие значения  $T_3$  свидетельствуют о значительном возбуждении колебательных уровней молекул  $\text{CO}_2$  в результате реакций, протекающих в зоне смешения. Покажем, что возбуждение асимметричной моды молекул  $\text{CO}_2$  обусловлено реакцией рекомбинации  $\text{CO} + \text{O} + \text{M}$ , а вклад других химических процессов незначителен. Рассмотрим кинетическую схему химических процессов с участием водородсодержащих примесей  $\text{H}_2(\text{H}_2\text{O})$ . Согласно паспортным данным о степени чистоты используемых в опытах газов  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{He}$ , содержание примесей  $\text{H}_2$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) не превышает в них  $6 \cdot 10^{-5}$  мольных долей. Дополнительная очистка  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  проводилась путем фракционной перегонки газов. Осушение  $\text{Ar}$  производилось в ловушке с жидким азотом ( $T \simeq 77 \text{ K}$ ). При низком содержании примесей  $\text{H}_2$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) кинетическая схема реакций в системе  $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{H}_2(\text{H}_2\text{O})$  наряду с реакциями (3)—(7) включает следующие процессы:







Значения констант реакций (8)–(14) приведены в [13, 14]. В условиях эксперимента имеет место соотношение концентраций  $[\text{O}], [\text{O}_2] \gg [\text{H}_2]$  ( $[\text{H}_2\text{O}]$ ).

Анализ кинетической схемы реакции (8)–(14) удобно разделить на два случая: а) в исходной смеси преобладает примесь водорода  $\text{H}_2$ , б) основная водородсодержащая примесь — молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

В случае а) расчет в приближении быстрого установления квазистационарных концентраций атомов  $\text{H}$  и радикалов  $\text{OH}$  ( $d[\text{H}]/dt \approx d[\text{OH}]/dt \approx 0$ ) с учетом сохранения числа атомов  $\text{H}$  в единице объема реагирующей смеси, записанного в виде

$$[\text{H}] + [\text{OH}] + 2[\text{H}_2] = 2[\text{H}_2]_0, \quad (15)$$

приводит к соотношению

$$Z = \frac{[\text{OH}]}{[\text{H}_2]_0} = \frac{k_8}{k_{-9}} \frac{1}{k_8[\text{O}]/2k_{-9} + 1 + k_8/k_{-9}}. \quad (16)$$

При изменении параметров в зоне смешения  $T_k = 1660 \div 1820$  К,  $\xi_0^k = 0,04 \div 0,07$  величина  $Z$  меняется в диапазоне от 0,16 до 0,18. Таким образом, содержание радикалов  $\text{OH}$  практически постоянно в поставленных экспериментах (в предположении одинакового начального содержания примесей  $\text{H}_2$  в исследуемых смесях).

Рассмотрение другого механизма образования радикалов  $\text{OH}$  с участием примесей паров воды  $\text{H}_2\text{O}$  (случай б) приводит к соотношению  $[\text{OH}] \approx 2[\text{H}_2\text{O}]_0$ , так как химическое равновесие в основной реакции (10) этого механизма сильно смещено вправо. Из анализа обоих механизмов образования радикалов  $\text{OH}$  следует, что содержание  $\text{OH}$  в зоне смешения остается постоянным при значительном изменении условий в горячей пробке:  $T_0 = 4000 \div 4820$  К,  $\xi_0^0 = 0,07 \div 0,13$ .

Если бы колебательно-возбужденные молекулы  $\text{CO}_2(v_3)$  образовались в ходе реакции (12), то скорость образования молекул  $\text{CO}_2$  определялась бы соотношением

$$\frac{d[\text{CO}_2(v_3)]}{dt} = k_{12}[\text{CO}][\text{OH}] - \frac{[\text{CO}_2(v_3)] - [\overline{\text{CO}_2(v_3)}]}{\tau_1}, \quad (17)$$

где  $\tau_1$  — характерное время релаксации молекул  $\text{CO}_2(v_3)$  в реакционной зоне;  $[\overline{\text{CO}_2(v_3)}]$  — равновесное содержание  $\text{CO}_2(v_3)$  в реакционной зоне при  $T_k = 1820$  К,  $p_k \approx 15$  атм. В условиях динамического равновесия между процессами химической накачки и дезактивации уровней  $\text{CO}_2(v_3)$  (при  $d[\text{CO}_2(v_3)]/dt \approx 0$ ) выполняется соотношение

$$[\text{CO}_2(v_3)] = [\overline{\text{CO}_2(v_3)}] + k_{12}\tau_1[\text{CO}][\text{OH}]. \quad (18)$$

Время установления этого режима составляет  $\sim 0,02$  мкс. Из рассмотрения величин, входящих в правую часть уравнения (18), следует, что значения  $\tau_1, k_{12}, [\overline{\text{CO}_2(v_3)}]$  слабо меняются в диапазоне  $T_k = 1660 \div 1820$  К,  $\xi_0^0 = 0,07 \div 0,13$ . Концентрации радикалов  $\text{OH}$ , как показано при анализе кинетической схемы реакций (8)–(14) с участием примесей  $\text{H}_2$  (или  $\text{H}_2\text{O}$ ) и молекул  $\text{CO}$  во всех экспериментах оставались практически постоянными.

Из выражения (18) следует, что неизменным должно быть содержание колебательно-возбужденных молекул  $\text{CO}_2(\nu_3)$  в зоне смешения в сверхзвуковом потоке. В экспериментах обнаружена линейная зависимость  $I_{4,3}(\xi_0^3)$  (см. рис. 4) при  $\xi_0^3 = 0,07 \div 0,13$ . Так как  $I_{4,3} \sim [\text{CO}_2(\nu_3)]$ , то сопоставление экспериментальной зависимости  $I_{4,3}(\xi_0^3)$  и выражения (18) указывает на справедливость предположения о незначительном вкладе реакций (8)–(14) с участием  $\text{H}_2(\text{H}_2\text{O})$  в образование  $\text{CO}_2(\nu_3)$ .

Концентрация молекул  $\text{CO}_2(\nu_3)$  в условиях квазистационарности реакции  $\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{M}$  и процессов колебательной релаксации удовлетворяет соотношению

$$[\text{CO}_2(\nu_3)] = [\overline{\text{CO}_2(\nu_3)}] + \tau_1 k[\text{O}][\text{CO}][\text{M}]. \quad (19)$$

Из уравнения (19) следует, что  $I_{4,3} \sim [\text{CO}_2(\nu_3)] \sim \xi_0^3$  (или  $\xi_0^3$ ). Таким образом, предположение о химической накачке  $\text{CO}_2(\nu_3)$  в ходе реакции рекомбинации  $\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{M}$  находится в согласии с полученной экспериментальной зависимостью  $I_{4,3}(\xi_0^3)$ .

В проведенном анализе зависимости  $I_{4,3}(\xi_0^3)$  использованы результаты ИК-диагностики колебательно-возбужденных молекул  $\text{CO}_2(\nu_3)$ , поэтому вопрос о возможном вкладе реакции (12) в образование молекул  $\text{CO}_2$  в основном колебательном состоянии требует отдельного рассмотрения. При использовании значения  $k_{12}$  из (14) показано, что максимальное содержание образующихся в ходе реакции (12) молекул  $\text{CO}_2$  не превышает 0,3% общей концентрации частиц в реакционной зоне. Таким образом, проведенный анализ кинетики химических процессов в системе реагентов с использованием уравнений (3)–(14) и анализ экспериментальной зависимости  $I_{4,3}(\xi_0^3)$  указывают на то, что основной реакцией, приводящей к образованию молекул  $\text{CO}_2$ , является реакция рекомбинации  $\text{CO} + \text{O} + \text{M}$ .

Полученные в экспериментах  $T_3 \approx 2080$  К соответствуют значительно большей заселенности уровней асимметричной моды молекул  $\text{CO}_2$  — продуктов реакции рекомбинации (в 1,6 раза) по сравнению с населенностью уровней этой моды в смеси с инертным газом на инертных смесях  $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{He}$  при начальной температуре в горячей пробке  $T_0 \approx 3850$  К. Значительная заселенность ( $T_2 \approx 1100$  К) уровней объединенной моды молекул  $\text{CO}_2$  является причиной поглощения зондирующего излучения ( $\lambda = 10,6$  мкм), несмотря на высокие значения колебательной температуры асимметричной моды  $T_3$ . Реализация условий, благоприятствующих релаксации уровней объединенной моды молекул  $\text{CO}_2$  — продуктов реакции, должна приводить к появлению инверсии заселенностей в системе колебательных уровней этих молекул.

Проведены эксперименты со смешением области зондирования вниз по потоку в сечение потока, расположенное на расстоянии  $x \approx 95$  мм от плоскости критического сечения сопла. При этом наблюдалось усиление излучения зондирующего  $\text{CO}_2$ -лазера в потоке молекул  $\text{CO}_2$ . Измеренные значения коэффициента усиления составили  $\approx 1,3 \text{ м}^{-1}$  (рис. 5).

В данной работе проведены эксперименты с частичной заменой гелия в смеси  $\text{CO} + \text{He}$ , инжектируемой из полости клапана, углекислым газом. Эти эксперименты позволяют оценить влияние молекул  $\text{CO}_2$ , образовавшихся на начальной стадии перемешивания потоков  $\text{O} + \text{O}_2 + \text{Ar}$  и  $\text{CO} + \text{He}$  и, возможно, потерявших значительную часть колебательного возбуждения, на коэффициент усиления в расширяющемся потоке. Действие этого механизма моделировалось путем введения в смесь  $\text{CO} + \text{He}$  «холодных» молекул  $\text{CO}_2$ .

Измеренные значения коэффициента усиления  $K_0 \approx 1,3 \text{ м}^{-1}$  мало изменялись при увеличении  $\xi'_{\text{CO}_2}$  от 0 до 0,03 (см. рис. 5) ( $\xi'_{\text{CO}_2}$  — относительная концентрация молекул  $\text{CO}_2$ , вводимых в смесь

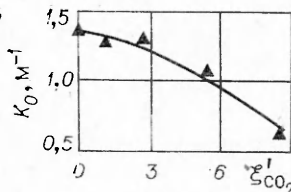


Рис. 5.



CO + He, рассчитанная в приближении модели мгновенного перемешивания потоков O + O<sub>2</sub> + Ar и CO + CO<sub>2</sub> + He). Дальнейшее увеличение концентрации в пределах  $\xi'_{\text{CO}_2} = 0,03 \div 0,08$  привело к снижению коэффициента усиления с 1,3 до 0,6 м<sup>-1</sup>. Поскольку скорость реакции O + CO<sub>2</sub> → CO + O<sub>2</sub> мала, введение «холодных» молекул CO<sub>2</sub> в смесь, инжестируемую из полости клапана, мало влияет на химическое равновесие в системе. Наблюдаемое снижение величины K<sub>0</sub> с ростом  $\xi'_{\text{CO}_2}$  связано, таким образом, с участием молекул CO<sub>2</sub>, введенных в смесь CO + He, в релаксационных V-T- и V-V'-процессах.

Таким образом, в данной работе реализована химическая накачка уровней асимметричной моды молекул CO<sub>2</sub>, заселяемых в ходе реакции рекомбинации CO + O + M. Получена инверсия заселенностей в системе уровней (00<sup>0</sup>1—10<sup>0</sup>) молекул CO<sub>2</sub>, образующихся при протекании этой реакции в условиях смесительного ГДЛ.

Поступила в редакцию 15/IX 1981

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Бирюков. Тр. ФИАН, т. 83. М.: Наука, 1975.
2. Т. Каррингтон, Д. Гарвин.— В сб.: Возбужденные частицы в химической кинетике. М.: Мир, 1973.
3. R. K. Koopmann, A. R. Saunders. J. Quant. Spectr. Rad. Trans., 1970, 10, 403.
4. J. D. Anderson. Phys. Fluids, 1970, 13, 1983.
5. В. Н. Крошко, Р. И. Солоухин, Н. А. Фомин.— В сб.: Газовые лазеры. М.: Наука, 1977.
6. М. Г. Кталхерман, В. М. Мальков и др. ФГВ, 1979, 15, 6.
7. V. F. Myers, E. R. Burtle. J. Chem. Phys., 1968, 48, 9, 3935.
8. А. П. Правилон. ЖФХ, 1978, 52, 8, 1863.
9. M. A. Clyne, V. A. Thrush. Proc. Roy. Soc., London, 1962, A269, 404.
10. F. R. Gilmore. J. Quant. Spectr. Rad. Trans., 1965, 5, 369.
11. Н. И. Кудрявцев, С. С. Новиков, И. Б. Светличный. Квант. электроника, 1979, 6, 4, 690.
12. В. З. Компаниец, А. А. Овсянников, Л. С. Полак. Химические реакции в турбулентных потоках газа и плазмы. М.: Наука, 1979.
13. В. Н. Кондратьев. Константы скоростей газозофазных реакций. М.: Наука, 1974.
14. D. L. Baulch, D. D. Drysdale, O. G. Horne. Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions. Vol. 1, 2. Butterworths, 1972.
15. Н. И. Кудрявцев, С. С. Новиков.— В сб.: Матер. II Всесоюз. конф. по методам аэрофизических исследований. Новосибирск, 1979.

УДК 551.573

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ СО<sub>2</sub>-ЛАЗЕРА НА УГЛЕРОДНЫЕ ЧАСТИЦЫ

В. И. Букагый, И. А. Суторин  
(Барнаул)

В задачах распределения мощной оптической радиации через аэродисперсные среды часто реализуется случай, когда процессы взаимодействия излучения с аэрозольными частицами происходят независимо друг от друга. В связи с этим определенный научный и практический интерес представляют исследования динамики горения одиночных твердых горючих частиц в поле излучения СО<sub>2</sub>-лазера, изменения размеров которых в основном определяют динамику прозрачности аэрозоля.

Качественные результаты экспериментов по горению одиночных твердых аэрозольных частиц под действием излучения СО<sub>2</sub>-лазера при интенсивностях (130—210) · 10<sup>4</sup> Вт/м<sup>2</sup> приведены в работе [1]. В данном со-