

03;07;12

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАРС СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ДЕЗАКТИВАЦИИ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ АЗОТА В СВЕРХЗВУКОВОМ ПОТОКЕ ГАЗА

© П.В.Козлов, В.Н.Макаров, В.А.Павлов, А.В.Уваров, О.П.Шаталов

Институт механики Московского государственного  
университета им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 27 декабря 1994 г.)

В окончательной редакции 29 июня 1995 г.)

Методом широкополосного когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) исследована колебательная релаксация азота в ударной волне. Проведенные тарировочные измерения времени колебательной релаксации азота в среде собственного газа и сравнение с результатами других авторов позволяют сделать вывод о применимости метода КАРС для изучения релаксационных процессов в ударных волнах. Измерено время колебательного энергообмена между азотом и кислородом. Впервые экспериментально оценена нижняя граница времени колебательно-поступательного энергообмена молекулярного азота с атомами азота.

Колебательная кинетика азота и смеси кислорода с азотом в настоящее время является предметом интенсивного изучения. Связано это как с потребностями традиционных направлений в газовой динамике, химической кинетике, так и с новыми исследованиями физики атмосферы, химической технологии, мощными лазерными системами. Процессы колебательно-колебательного обмена ( $VV'$ ) в чистом азоте и в смеси азота с кислородом экспериментально исследовались в работах [1-4]. Однако экспериментальные данные об эффективности протекания  $VT$ -релаксации молекул  $N_2$  на атомах  $N$  до настоящего времени отсутствуют, в то время как теоретическое исследование этого процесса ведется весьма интенсивно, особенно в последнее время [5,6].

В работе представлены результаты по исследованию колебательно-поступательной  $VT$ -релаксации азота и  $VV'$ -обмена в смеси азота с кислородом в падающей ударной волне, а также  $VT$ -деактивации колебаний в системе  $N_2-N$  при истечении из сверхзвукового сопла частично диссоциированного в отраженной ударной волне азота методом широкополосного варианта когерентного антистоксова рассеяния света. Определены времена релаксации этих процессов в широком диапазоне температур.

Получение данных о  $VT$ -релаксации азота в среде собственного газа носит методический характер и имеет целью проверку возможности использования на ударной трубе КАРС методики и процедуры обработки спектров для измерения кинетических характеристик ( $\tau_{VT}$ ), хорошо известных из других источников. Полученные при этом положительные результаты позволяют с доверием отнести к данным о колебательной релаксации азота в столкновениях  $N_2-N$ , впервые оцененным в эксперименте.

### Экспериментальная установка

Эксперименты проводились на однодиафрагменной ударной трубе с внутренним диаметром 57 мм (рис. 1). Длина камеры высокого давления составляла 1 м. Расстояние от диафрагмы до измерительного сечения равнялось 380 см в экспериментах за падающей ударной волной. В экспериментах со сверхзвуковым соплом плоское клиновидное сопло с полным углом раскрытия  $10^\circ$  и высотой критического сечения 1.8 мм располагалось на расстоянии 3.5 м от диафрагмы. В качестве материала для диафрагм применялась отожженная медь. Для откачки ударной трубы использовался форвакуумный насос, позволяющий откачивать систему до давления  $2 \cdot 10^{-2}$  Тор. Натекание в вакуумную систему вследствие негерметичности не превышало  $10^{-4}$  Тор в мин. Контроль откачки и натекания производился термомпарным вакуумметром. Для измерения начального давления газа в ударной трубе использовался электромеханический манометр, предварительно оттарированный по  $U$ -образному масляному манометру. Точность наполнения газа в системе составляла 0.5%. В экспериментах использовался азот особой чистоты. Согласно техническому паспорту, содержание примесей в азоте не превышало по кислороду 0.001%, по воде  $0.005 \text{ г/м}^{-3}$ , по водороду 0.001%, по углеродосодержащим 0.001%. Кислород перед смешиванием с азотом предварительно вымораживался. Перед каждым экспериментом производилась двукратная промывка ударной трубы исследуемым газом.

Необходимые параметры газа в падающей и отраженной ударной волне перед входом в сопло задавались начальным давлением в камере низкого давления и давлением толкающего газа. Максимальное

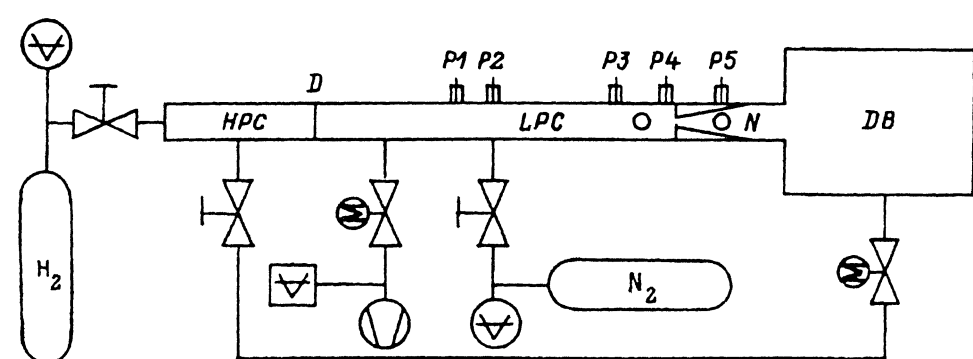


Рис. 1. Схема ударной трубы.

*HPC* — камера высокого давления, *LPC* — камера низкого давления, *DB* — демпферный бак, *D* — диафрагма, *P1-P5* — пьезодатчики, *N* — сопло.

число Маха в экспериментах не превышало 7.5, что позволяло в падающей волне получать равновесную температуру до 3000 К и давление до 4.5 атм, а в отраженной волне перед входом в сопло равновесные значения не превышали соответственно 5800 К и 30 атм.

Для определения скорости падающей ударной волны, давления газа в ней и синхронизации запуска КАРС спектрометра использовались пьезокерамические датчики, расположенные в разных сечениях ударной трубы. Сигналы с пьезодатчиков регистрировались на цифровом запоминающем осциллографе с полосой пропускания 20 МГц и 8-битовым амплитудным разрешением. Точность измерения скорости фронта ударной волны составляла около 1% и определялась в основном точностью измерения базы между пьезодатчиками, а также конструкцией пьезодатчиков.

На расстоянии 1.2 м от измерительного сечения располагались два пьезодатчика, разнесенные на расстояние 100 мм друг от друга, сигналы с которых подавались на автоматическую систему синхронизации, которая обеспечивает запуск ламп вспышки КАРС спектрометра с заданной задержкой относительно фронта ударной волны с точностью  $\pm 2$  мкс. Привязка положения зондирующего излучения к положению пьезодатчика, расположенного в измерительном сечении, осуществлялась He-Ne лазером, излучение которого распространялось тем же путем, что и зондирующее излучение КАРС спектрометра. По отклонению излучения He-Ne лазера в момент прохождения фронта (из-за ширен-эффекта) в измерительном сечении определялся момент зондирования относительно фронта с точностью не хуже  $\pm 0.1$  мкс.

Запуск лазеров КАРС спектрометра осуществлялся автоматической системой синхронизации в заранее выбранный момент времени после прохождения расширяющегося потока мимо измерительного сечения. Измерительные сечения, в которых производилось КАРС зондирование газа в сверхзвуковом сопле, располагались на расстоянии 135 мм и 50 мм от критического сечения вниз по потоку.

Широкополосный КАРС спектрометр для диагностики сверхзвуковых потоков, получаемых на ударной трубе, представлен на рис. 2. Основными элементами спектрометра являются система возбуждения и зондирования исследуемого колебательно-вращательного перехода, система регистрации и первичной обработки КАРС спектров.

Задающий генератор спектрометра собран на базе YAG:Nd<sup>3+</sup>. В качестве модулятора добротности использовался либо электрооптический затвор (в экспериментах в падающей ударной волне), либо пассивный профилированный кристалл Li:F<sub>2</sub><sup>-</sup> (в экспериментах в сопле). Выходным зеркалом служила сапфировая стопа, используемая для частотной селекции генерируемого излучения. Выходное излучение генератора имело энергию 20 мДж на длине волны 1.06 мкм и длительность 20 нс в одномодовом режиме для пассивного затвора. Излучение после генератора поступало на первый усилитель, где усиливалось до 120 мДж. После усилителя 80% излучения с помощью разделительной пластины направлялось на удвоитель частоты на кристалле CDA (CsD<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>), имеющем коэффициент преобразования во вторую гармонику 40%.

Преобразованное излучение служило накачкой широкополосного лазера на растворе органического красителя. В резонаторе лазера для исключения модуляции спектра выходного излучения отсутствовали плоскопараллельные поверхности, а также селективирующие элементы.

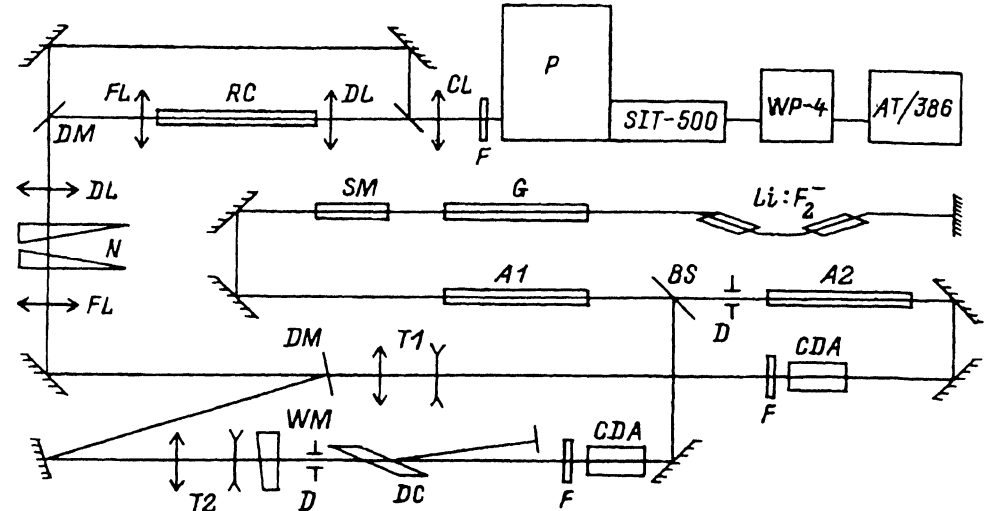


Рис. 2. Схема КАРС спектрометра.

$G$  — кристалл  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  задающего генератора;  $DM$  — дихроичное зеркало;  $SM$  — селектирующее зеркало;  $A1, A2$  — усилители;  $BS$  — разделительная пластина;  $D$  — диафрагма;  $CDA$  — удвоитель частоты;  $F$  — фильтр;  $DC$  — кювета с красителем;  $WM$  — клиновидное зеркало;  $T1, T2$  — телескопы;  $FL, DL$  — фокусирующая и дефокусирующая линзы;  $RC$  — кювета сравнения;  $CL$  — цилиндрическая линза;  $P$  — полихроматор;  $SIT-500$  — видеиконовая камера;  $WP-4$  — оптический анализатор спектров.

Мощность излучения лазера составляла 5–10 мДж. Длина волны излучения лазера на красителе подбиралась концентрацией красителя в этаноле и для азота максимум излучения настраивался на 607 нм, полная ширина спектра излучения на уровне половинной интенсивности составляла  $300 \text{ см}^{-1}$ . Необходимая расходимость и диаметр пучка формировались телескопом.

Оставшаяся часть излучения после разделительной пластины усиливалась вторым усилителем. После второго усилителя излучение энергией 150 мДж поступало на удвоитель частоты. Преобразованное излучение на длине волны 532 нм направлялось на телескоп, формирующий необходимый диаметр и расходимость зондирующего излучения. Энергия зондирующего излучения составляла 50 мДж.

Излучение лазера на красителе и зондирующее излучение с помощью системы зеркал коллинеарно сводились на дихроичном зеркале и направлялись на линзу, фокусирующую их в измерительное сечение. На выходе из измерительного объема зондирующее излучение и излучение на антистоксовой частоте дефокусировались линзой и направлялись на дихроичное зеркало. Это зеркало пропускало сигнальное излучение и отражало зондирующее излучение в кювету сравнения, наполненную аргоном до давления 30 атм. Антистоксов сигнал из сопла и нерезонансный из кюветы сравнения, разделенные по вертикали, системой зеркал направлялись на цилиндрическую линзу, фокусирующую их на щель полихроматора. На выходе полихроматора находилась приемная камера  $SIT-500$  (Silicon Intensified Target, 500 каналов, фотокатод S-20) оптического многоканального анализатора  $WP-4$ . Обратная линейная дисперсия полихроматора совместно с приемной камерой составляла  $9 \text{ см}^{-1}/\text{мм}$  в области 473 нм. Спектральное разрешение системы равнялось  $0.5 \text{ см}^{-1}$  по полуширине на уровне поло-

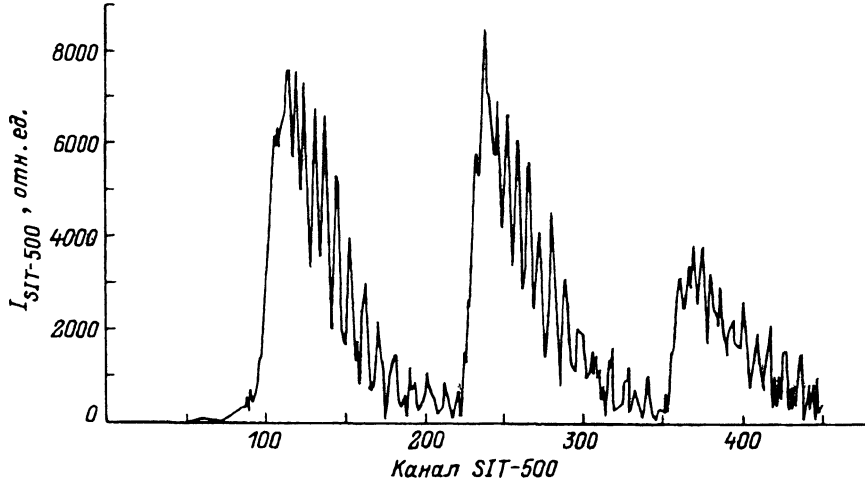


Рис. 3. Характерный КАРС спектр азота, полученный в сверхзвуковом сопле на расстоянии 135 мм от критического сечения.

Начальные температура и давление на входе в сопло  $T_0 = 5666$  К,  $P_0 = 23$  атм соответственно.

винной интенсивности. Многоканальный анализатор регистрировал одновременно антистоксов сигнал из измерительного объема и нерезонансный сигнал из кюветы сравнения. После нормировки сигнала из ударной трубы на нерезонансный сигнал отнормированный спектр запоминался и передавался на IBM AT 386/387 для последующей обработки. Характерный спектр, полученный в сверхзвуковом потоке, представлен на рис. 3.

### Расчет спектров КАРС

Теоретические основы метода КАРС изложены к настоящему времени в большом числе работ (см., например, [7,8]), поэтому приведем только основные предположения, используемые в расчетах. В газах сигнал КАРС наблюдается, когда два сфазированных лазерных пучка с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$  (накачка и стоксово излучение соответственно) распространяются в образце с рамановски-активной колебательно-вращательной модой с частотой  $\Omega_{vj}$ , такой что  $\Omega_{vj} = \omega_1 - \omega_2$ . Новый пучок генерируется на частоте  $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$  как результат взаимодействия зондирующих излучений с молекулярными колебаниями. Интенсивность КАРС сигнала на частоте  $\omega_a$  в случае монохроматических накачивающего и стоксова излучений дается выражением

$$I_a \approx I_1^2 I_2 \left| \chi^{(3)} \right|^2,$$

где  $I_1$  и  $I_2$  — интенсивности накачки и стоксова излучения соответственно,  $\chi^{(3)}$  — комплексная нелинейная восприимчивость среды третьего порядка, резонансная часть  $\chi^{(3)}$  рассчитывается как сумма колебательно-вращательных молекулярных резонансов

$$\chi^{(3)} = \chi'_{vj} + i\chi''_{vj} + \chi_{nr} = \sum_{vj} \frac{2c^4}{n\omega_2^4} N \delta_{vj} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{vj} \frac{1}{2\Delta_{vj} - i\gamma_j} + \chi_{nr},$$

где  $\chi'$  и  $\chi''$  — реальная и мнимая части  $\chi^{(3)}$ ,  $\Delta_{vj}$  — отстройка по частоте от точного положения колебательно-вращательного резонанса молекулы  $\Omega_{vj}$ ,  $N$  — число частиц в единице объема,

$$\delta_{vj} = \exp\left(-\frac{F_{v-1}(j)}{kT_{\text{rot}}}\right) \exp\left(-\frac{G(v-1)}{kT_{\text{vib}}}\right) - \exp\left(-\frac{F_v(j)}{kT_{\text{rot}}}\right) \exp\left(-\frac{G(v)}{kT_{\text{vib}}}\right)$$

— разность населенностей между соседними верхним и нижним уровнями,  $F_v(j)$  и  $G(v)$  — вращательная и колебательная энергии уровней,  $(d\sigma/d\Omega)_{vj}$  — известное из литературы [8] сечение комбинационного рассеяния молекулы,  $\gamma_j$  — спектральная ширина вращательного уровня.

Нерезонансная восприимчивость среды  $\chi_{nr}$  бралась из работы [9]. Разность населенностей  $\delta_{vj}$  рассчитывалась с учетом отсутствия равновесия по колебательным и вращательным степеням свободы. Выражение для ширины вращательного уровня  $\gamma_j$  использовалось из работы [10].

После предварительной обработки экспериментального спектра (вычитание фона, нормировка) к нему подгонялся по модифицированному методу наименьших квадратов рассчитываемый спектр и в результате определялась поступательная  $T_{\text{rot}}$  и колебательная  $T_{\text{vib}}$  температура газа.

Время расчета одного спектра на IBM AT386/387 занимало 1 мин машинного времени. Для определения  $T_{\text{rot}}$  и  $T_{\text{vib}}$  требовалось 3–4 итерации. Точность определения вращательной температуры составляла порядка 50–100 К, а колебательной 100–150 К и в основном определялась неоднородностью в спектре широкополосного лазера на красителе. Более подробно методика расчета и обработки КАРС спектров, получаемых в ударных волнах, изложены в [11,12].

### VT-релаксация N<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>

Изучению процесса VT-релаксации азота посвящено много работ, как экспериментальных, так и теоретических [1,13,14]. В экспериментальных работах исследуется, как правило, константа скорости этого процесса для нижних колебательных уровней. Для подавляющего числа исследуемых газов температурная зависимость времени колебательной релаксации описывается зависимостью Ландау-Теллера. Для азота полуэмпирическая формула из [1] хорошо описывает поведение времени релаксации в интервале температур 1000–6000 К и хорошо согласуется с результатами полуклассического расчета [13]. При температурах ниже 1000 К экспериментальные значения  $\tau_{VT}$  значительно меньше, чем дает [1], и меньше, чем дает полуклассическая модель [13], что связано с сильной зависимостью сечений взаимодействия в низкотемпературной области от параметров потенциала [14] и недостаточной надежностью при малых энергиях использованного в [13] для описания поступательного движения метода классических траекторий.

Большинство экспериментальных работ, проведенных по изучению процессов колебательной релаксации азота на ударных трубах, выполнены либо с использованием методик, измеряющих интегральные характеристики газа, например плотность (интерферометрический и

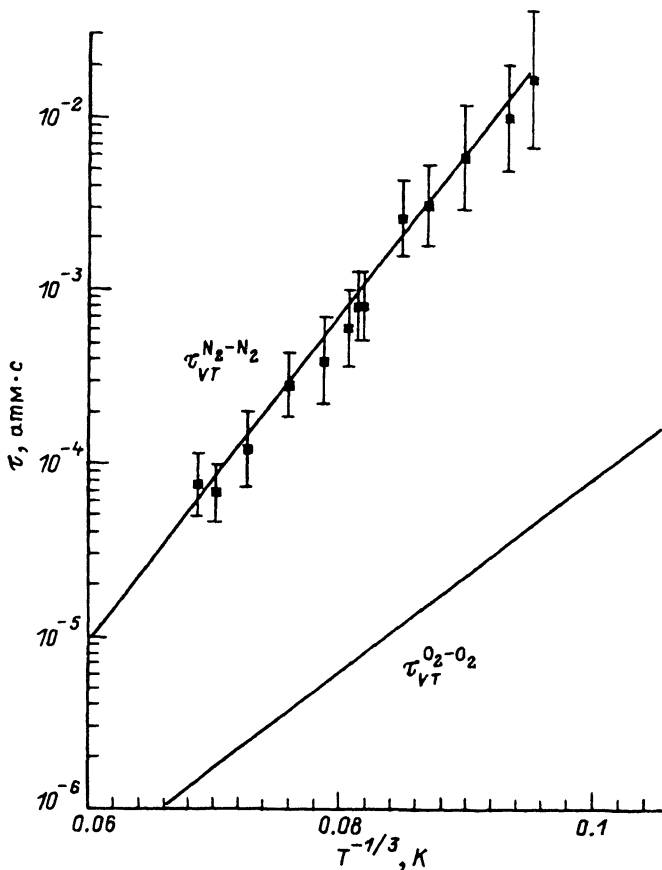


Рис. 4. Зависимость времени  $VT$ -релаксации азота на азоте. (точки — эксперимент, сплошная линия — работа [1]).

шлирен-метод), либо косвенными методами — по излучению малых добавок (ИК излучение  $\text{CO}$ , метод обращения линий  $\text{Na}$ ), так как молекула азота гомоядерная и, следовательно, не имеет инфракрасного спектра. КАРС спектроскопия в отличие от этих методов позволяет непосредственно следить за колебательной и вращательной температурами газа. Наличие многочисленных совпадающих экспериментальных и теоретических данных по  $VT$ -релаксации азота для температур  $1000\text{--}6000\text{ K}$  дает возможность провести калибровочные измерения и отработать процедуру определения времени релаксации методом КАРС спектроскопии.

Определение времени колебательной релаксации производилось следующим образом. Значение колебательной температуры, полученное после обработки КАРС спектра, скорость ударной волны, начальное давление и время задержки момента зондирования относительно фронта служили исходными параметрами для определения времени релаксации. Соотношения для законов сохранения потока массы, импульса и энергии за фронтом одномерной установившейся ударной волны решались совместно с релаксационным уравнением для колебательной энергии.

Подгоночным параметром являющаяся  $A$  в выражении для времени колебательной релаксации [1]

$$\lg(p\tau_{VT}) = A 5 \cdot 10^{-4} \mu^{1/2} \Theta^{4/3} (T^{-1/3} - 0.015 \mu^{1/4}) [\text{атм} \cdot \text{с}], \quad (1)$$

которая подбиралась таким образом, чтобы измеренная колебательная температура совпадала с рассчитанной в момент зондирования. При полученном параметре  $A$  определялось время колебательной релаксации для расчетной равновесной температуры газа в момент зондирования. Значения  $\tau_{VT}$ , полученные в эксперименте, описываются формулой

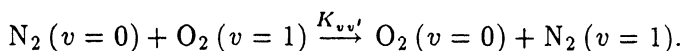
$$\tau_{VT} = 1.45 \cdot 10^{-11} \exp(220.845 T^{-1/3}) [\text{атм} \cdot \text{с}] \quad (2)$$

в диапазоне температур 1200–3000 К и представлены на рис. 4.

Измеренное время  $VT$ -релаксации в молекулярном азоте для указанного диапазона температур хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными другими методами [1], что указывает на адекватность используемой методики обработки.

### $VV'$ -релаксация $N_2-O_2$

Среди физико-химических процессов в воздухе и смесях, содержащих  $N_2$  и  $O_2$ , важное место занимает колебательный энергообмен между азотом и кислородом



Для расчета параметров газа за фронтом ударной волны решалась система уравнений газодинамики совместно с системой кинетических уравнений для бинарной смеси газов.

При температурах, не сильно превышающих характеристические температуры релаксирующих молекул  $\Theta$  (для  $O_2$   $\Theta = 2240$  К и для  $N_2$   $\Theta = 3354$  К), выражение для релаксации колебательной энергии молекул  $e_1$  удобно записать в приближении модели гармонического осциллятора [15]

$$\frac{de_1}{dt} = \frac{p}{\tau_{VT}^1} (1 - \bar{x}_1) (\bar{e}_1 - e_1) - p \frac{c_1}{\tau_{VV'}^{1-2}} \varphi_{1-2},$$

$$\frac{de_2}{dt} = \frac{p}{\tau_{VT}^2} (1 - \bar{x}_2) (\bar{e}_2 - e_2) + p \frac{c_2}{\tau_{VV'}^{2-1}} \varphi_{1-2},$$

$$\varphi_{1-2} = \exp\left(\frac{\Theta_1 - \Theta_2}{T}\right) e_1 (e_2 + 1) - (e_1 + 1) e_2,$$

$$e_1 = \frac{x_i}{1 - x_i}, \quad x_i = \exp\left(-\frac{\Theta_i}{T}\right), \quad (3)$$



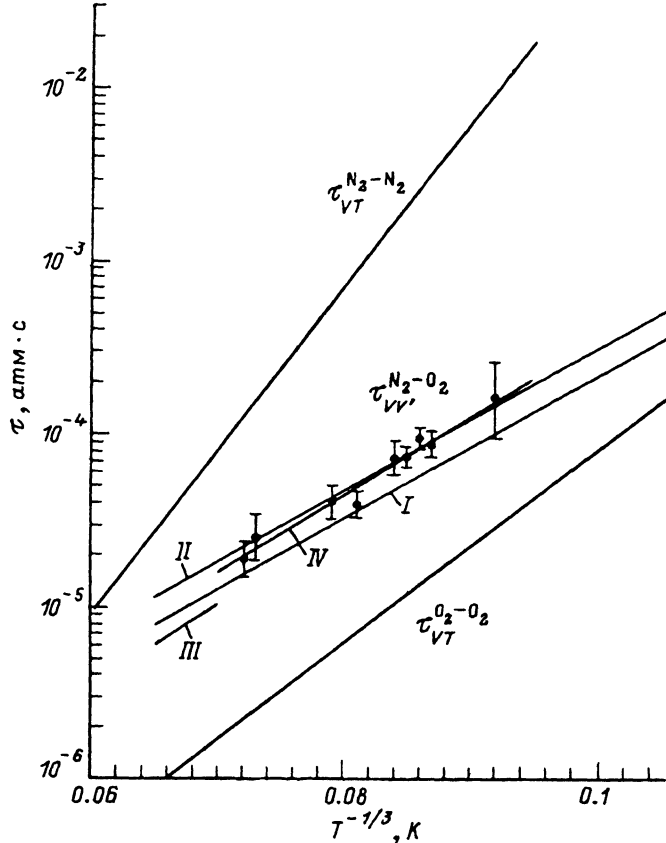


Рис. 5. Зависимость времени  $VV'$ -релаксации азота на кислороде от температуры.

$I$  — работа [17],  $II$  — расчет по теории SSH [18],  $III$  — работа [3],  $IV$  — результаты данной работы.

где  $T_V^i$  — колебательная температура молекул  $i$ -го сорта,  $c_i$  — молярные доли компонент,  $\bar{e}$  — равновесная колебательная энергия.

Задача колебательной релаксации в аналогичной постановке решалась в [2]. Измерения в [2] проводились методом измерения плотности за фронтом ударной волны, а также путем регистрации излучения CO, добавленного в небольшом количестве в смесь и имеющего колебательную температуру, совпадающую с температурой  $N_2$ . При анализе (3) в работе [2] проводилась линеаризация по параметру  $(\bar{e} - e)/\bar{e}$ . Легко видеть, что такая линеаризация приводит к значительным неточностям в определении константы (параметр  $(\bar{e} - e)/\bar{e}$  в начале релаксационной зоны равен 1). Подробный анализ экспериментальных и теоретических результатов по изучению процесса  $VV'$ -релаксации азота на кислороде приводится в работе [16].

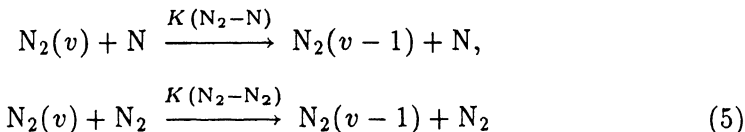
Методика определения времени  $VV'$ -обмена между азотом и кислородом аналогична изложенной выше для чистого азота. Полученные в эксперименте значения описываются формулой

$$\tau_{VV'} = 1.11 \cdot 10^{-8} \exp(104T^{-1/3}) [\text{атм} \cdot \text{c}] \quad (4)$$

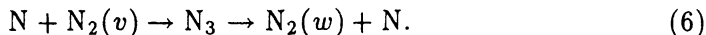
и представлены на рис. 5 (экспериментальные данные точки и аппроксимационная зависимость  $IV$ ). Для сравнения на этом же графике приведены данные (кривые  $I-III$ ) для  $\tau_{VV'}$ , взятые соответственно из работ [3,17,18]. Зависимость  $II$  на рис. 5 получена из теории Шварца-Славского-Герцфельда (SSH) с учетом прямых и обратных переходов для колебательных уровней  $v=0$  и  $1$  [18].

### $VT$ -релаксация $N_2-N$

Как указывалось выше, экспериментальные данные об эффективности протекания  $VT$ -релаксации молекул  $N_2$  на атомах  $N$  отсутствуют. Согласно [19], обычно полагают, что скорости  $VT$ -релаксации в процессах



совпадают. Принято считать, что на верхних колебательных уровнях (выше пятого) релаксация  $N_2 + N$  идет преимущественно по обменному механизму



В условиях термического нагрева, однако, основная колебательная энергия молекул  $N_2$  сосредоточена на нижних колебательных уровнях, для которых преодоление активационного барьера в реакции  $N_2 + N \rightarrow N_3$  является затруднительным, поэтому для этих уровней основным является обычный адиабатический механизм релаксации, аналогичный релаксации при взаимодействии молекул с инертной частицей. Естественно, что характерное время релаксации полной колебательной энергии молекул азота в столкновениях  $N_2 + N$  будет являться суперпозицией в первую очередь этих двух каналов — (5) и (6).

Эксперименты по исследованию  $VT$ -релаксации молекул азота в столкновениях с атомами  $N$  осуществлялись в сопле ударной трубы путем анализа изменения колебательной температуры в сверхзвуковом сопле при истечении из него частично диссоциированного азота. Частичная диссоциация достигалась в отраженной ударной волне перед входом в сопло.

Для экспериментального определения суммарной константы скорости процессов (5) и (6) необходимо сравнивать полученные в эксперименте значения колебательной и поступательной температур в измерительном сечении сопла с результатами расчетов этих параметров в неравновесном потоке. В данной работе концентрации химических компонент, значения колебательной температуры и газодинамические параметры определялись при решении прямой задачи сопла Лаваля [20]. Исходная система уравнений для движущегося газа имеет вид (для одномерного установившегося потока)

$$\frac{d\rho}{\rho} + \frac{du}{u} + \frac{ds}{s} = 0,$$

$$\rho u \frac{du}{dx} + \frac{dp}{dx} = 0,$$

$$\sum_{i=1}^N (c_p^i T + h_i^0) c_i + \varepsilon + \frac{u^2}{2} = \text{const},$$

$$p = \rho RT \sum_i c_i,$$

где  $x$  — координата вдоль по потоку;  $p, T, \rho, U$  — давление, температура, плотность и скорость газового потока;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $c_p^i$  — теплоемкость (при постоянном давлении) для поступательных и вращательных степеней свободы  $i$ -й компоненты;  $h_i^0$  — энтальпия образования  $i$ -й компоненты;  $\varepsilon$  — колебательная энергия.

Для замыкания этой системы необходимо добавить уравнения химической кинетики

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{\rho} \sum_{j=1}^N K_j \beta_{ji} \prod_{k=1}^N (\rho c_k)^{\bar{\nu}_{jk}}$$

где  $c_i, c_k$  — молярно-массовые концентрации;  $i = 1, 2, \dots, N$ ;  $\beta_{ji} = \bar{\nu}_{ji} - \bar{\nu}_{ji}$ ;  $\bar{\nu}_{ji}, \bar{\nu}_{ji}$  — стехиометрические коэффициенты;  $\rho$  — плотность газовой смеси;  $k_j$  — константа скорости  $j$ -й реакции.

Уравнения релаксации для колебательной энергии решались при следующих предположениях: 1) колебания азота моделируются гармоническим осциллятором; 2) вращательные степени свободы находятся в равновесии с поступательными степенями свободы; 3) сохраняется максвелловское распределение по поступательным степеням свободы.

Релаксационное уравнение для колебательной энергии записывается относительно

$$e = \left[ \exp\left(\Theta/T_{\text{vib}}\right) - 1 \right]^{-1}$$

— среднего числа колебательных квантов азота в расчете на одну молекулу

$$\left(\frac{de}{dc}\right)_{VT} = p \frac{(\bar{e} - e)}{\tau_{VT}},$$

где  $p$  — давление,  $\bar{e}$  — равновесное значение колебательной энергии,  $\tau_{VT}$  — время  $VT$ -релаксации.

Для смеси газов

$$\frac{1}{\tau_{VT}} = \sum_{i=1}^N \frac{\xi_i}{\tau_{VT}^i} = \sum_{i=1}^N \xi_i K_{VT}^i,$$

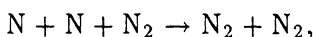
где  $\xi_i$  — молярная доля компоненты  $i$ ;  $\tau_{VT}^i, K_{VT}^i$  — время релаксации и константа скорости  $VT$ -процесса при столкновении с частицей типа  $i$ .

Взаимное влияние химической и релаксационной кинетики в данной работе не учитывалось, поскольку расчеты показали, что течение

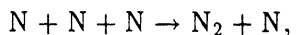
газа в докритическом сечении сопла близко к равновесному, а в сверхзвуковой части потока химические процессы (рекомбинация — трехчастичный процесс) во всех исследованных экспериментах замораживаются практически сразу за критическим сечением, в то время как дезактивация колебаний азота в столкновениях  $N_2-N_2$  и  $N_2-N$  (процесс бинарный) продолжается на значительном удалении от критического сечения.

В данной работе для интегрирования исходных уравнений использовался многошаговый метод Гира, который удачно применялся многими исследователями для расчета жестких уравнений химической кинетики и колебательной релаксации.

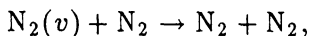
Как указывалось выше, в экспериментах использовался азот особой чистоты и в расчетах принимались во внимание следующие процессы с соответствующими константами скорости:



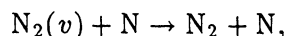
$$K = 9.995 \cdot 10^{11} \exp(48455/T);$$



$$K = 19.92 \cdot 10^{14} \exp(435/T);$$



$$\tau = 1.45 \cdot 10^{-11} \exp(220.845 T^{-1/3});$$



$$\tau = A \exp(176.27 T^{-1/3} - 23.04). \quad (7)$$

Значения констант скорости реакций рекомбинации азота взяты из банка рекомендуемых данных АВОГАДРО [21]. Аппроксимация значений времени колебательной релаксации азота в столкновениях  $N_2-N_2$ ,  $\tau_{VT}$  взята из нашей работы; в качестве нулевого приближения для времени колебательной релаксации азота в столкновениях  $N_2-N$  взято выражение (7), полученное на основании феноменологического соотношения (1). Это выражение записано с множителем  $A$ , который варьировался в процессе подгонки расчетных и экспериментальных значений колебательной температуры азота. Отметим, что взятое таким образом значение времени колебательной релаксации азота в столкновениях  $N_2-N$  при  $A = 1$  в 2-4 раза меньше, чем в столкновениях  $N_2-N_2$  в изученном диапазоне температур.

На рис. 6 представлены результаты расчета зависимости колебательной температуры газового потока на расстоянии 5 см от критического сечения в зависимости от начальной температуры перед входом в сопло для различных значений параметра  $A$  в формуле (7). При расчете плотность газа на входе в сопло полагалась постоянной, расстояние 5 см от критического сечения соответствует началу зоны заморозки колебательных степеней свободы. Как видно из рис. 6, диапазон начальных температур, в котором в наибольшей степени проявляется чувствительность измеряемых значений  $T_{vib}$  от параметра  $A$  при выбранной геометрии сверхзвукового сопла, составляет 5500-7500 К.

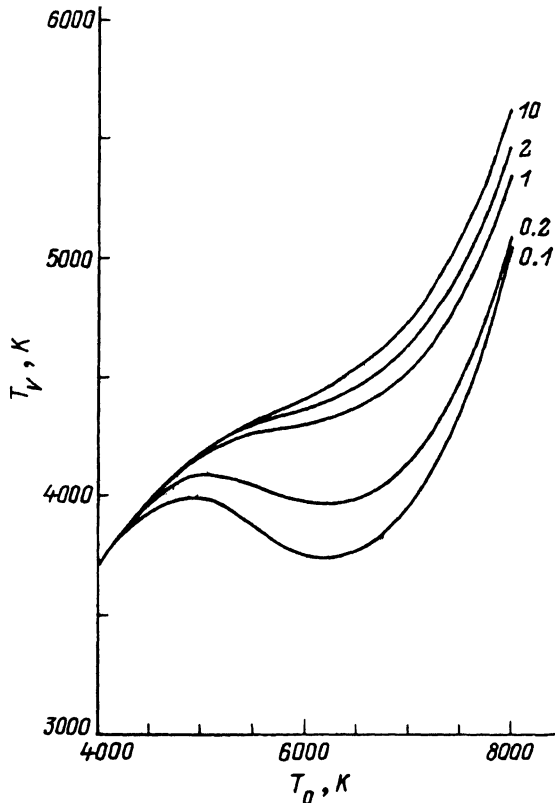


Рис. 6. Зависимость колебательной температуры азота от начальной температуры газа на входе в сопло для различных значений параметра  $A$  в формуле (7) (цифры у кривых).

Расчеты проводились для сопла с углом раскрытия  $10^\circ$  на расстоянии 5 см от критического сечения,  $h^* = 1.8$  мм,  $P_0 = 30$ .

Именно в этом диапазоне начальных температур и проводились эксперименты. Влияние константы скорости процесса (5) на поступательную температуру потока в сопле несущественно. Из выполненных оценок и из рис. 6 видно, что если в процессе варьирования параметра  $A$  значения  $\tau_{VT}$  для  $N_2-N_2$  и  $N_2-N$  начинают совпадать или релаксация азота на атомах  $N$  становится медленнее, чем на молекулах  $N_2$  ( $A > 2$ ), использованная методика перестает быть чувствительной к  $\tau_{VT}$  для  $N_2-N$  и определение этой величины становится невозможным.

При обработке эксперимента была проведена теоретическая оценка порога влияния примесей при определении времени  $VT$ -релаксации  $N_2-N$ . Известно, что наибольшее влияние на ускорение релаксации оказывают пары воды. Для учета влияния паров воды на состояние газа при истечении из сверхзвукового сопла вводился канал релаксации  $N_2$  на  $H_2O$  с временем колебательной релаксации, определяемым соотношением

$$\lg(p\tau_{VT}(N_2 - H_2O)) = -9.812 + 36.8 T^{-1/3} [\text{атм} \cdot \text{с}],$$

взятым из работы [22]. Вследствие "натекания" ударной трубы концентрация паров воды не превышала  $10^{-5}$  %. Содержание паров воды

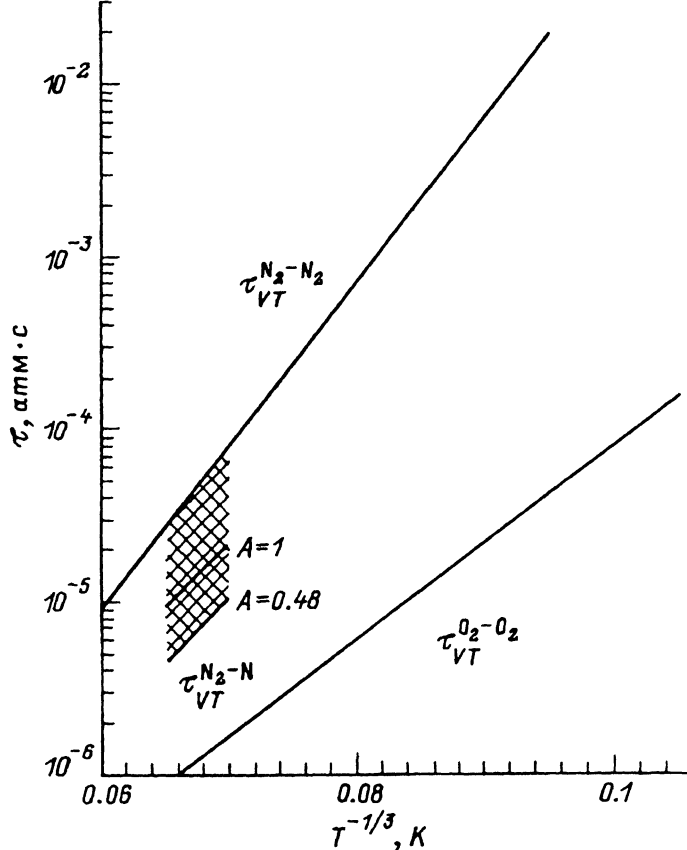


Рис. 7. Время колебательной релаксации азота в столкновениях  $N_2-N$  (заштрихованная область).

в используемом азоте составляло  $4 \cdot 10^{-4} \%$ . Оценки показали, что для условий данного эксперимента при концентрации паров воды, меньших, чем  $10^{-3} \%$ , ускорения процесса релаксации практически не происходит. Таким образом, возможные примеси в условиях данного эксперимента не влияли на измеренное время колебательной релаксации азота. При концентрации  $H_2O$   $10^{-2} \%$  значение колебательной температуры в замороженной зоне на  $60 \text{ K}$ , а для  $10^{-1}$  — на  $400 \text{ K}$  ниже, чем в отсутствие паров воды.

Как указывалось выше, точность определения значений колебательной температуры азота  $\pm \Delta T_{\text{vib}}$  в данной серии экспериментов составляла  $100-150 \text{ K}$ . Полученная из обработки экспериментов нижняя граница значений параметра  $A$  в выражении (7), соответствующая минимальным (с учетом точности измерения) значениям колебательной температуры  $T_{\text{vib}} = T_{\text{vib}}(A = 1) - \Delta T_{\text{vib}}$ , характеризуется величиной  $A = 0.48$ . Верхнюю границу параметра  $A$ , соответствующую температуре  $T_{\text{vib}} = T_{\text{vib}}(A = 1) + \Delta T_{\text{vib}}$ , установить не удастся, поскольку получаемые при этом значения  $A > 2$  и, как отмечалось выше, чувствительность метода не позволяют при этом оценить эффективность релаксации  $N_2$  на атомах  $N$  на фоне более быстрой релаксации в столкновениях  $N_2-N_2$ .

Таким образом, в результате обработки экспериментальных данных определена нижняя граница времени колебательной релаксации азота в столкновениях с атомами N (рис. 7)

$$\tau_{VT} \geq 0.48 \exp(176.27 T^{-1/3} - 23.04)$$

или

$$\tau_{VT} \geq 4.7 \cdot 10^{-11} \exp(176.27 T^{-1/3}).$$

Диапазон поступательной температуры, в котором определялась величина  $\tau_{VT}$ , начинается с момента заметного отрыва колебательной температуры от поступательной в потоке и заканчивается в точке замораживания колебательных степеней свободы. В проведенных экспериментах этот диапазон составил 2500–4500 К.

Полученный результат не противоречит указанным выше теоретическим оценкам, говорящим о низкой эффективности атомов N в релаксации молекул N<sub>2</sub>. Вместе с тем измеренная нижняя граница величины  $\tau_{VT}$  соответствует релаксации, почти на порядок более быстрой, чем в столкновениях N<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>.

### Список литературы

- [1] Millikan R.C., White D.R. // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 39. N 12. P. 3209–3212.
- [2] Millikan R.C. // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 49. N 12. P. 5472–5476.
- [3] Breshers W.D., Bird P.F. // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 48. N 10. P. 4768–4773.
- [4] Gillespie W.D., Sharma S.P. // Book of Abstracts. 19<sup>th</sup> Intern. Symp. on Shock Waves. Marseilles, 1993. Vol. 1. P. 243.
- [5] Lagana A. // AIAA paper N 94-1986. 1994.
- [6] Armenise I., Capitelli M., Colonna G. // AIAA paper N 94-1987. 1994.
- [7] Yuratich M.A. // Mol. Phys. 1979. Vol. 38. P. 625.
- [8] Азманов С.А., Коромеев Н.И. // Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М.: Наука, 1981.
- [9] Rosasco G.J., Hurst W.S. // Phys. Rev. A. 1985. Vol. 32. P. 281.
- [10] Koszykowski M.L., Farrow R.L., Palmer R.E. // Opt. Lett. 1985. Vol. 10. P. 478.
- [11] Задков В.Н., Козлов П.В., Лосев С.А., Павлов В.А. // Квантовая электрон. 1988. Т. 15. С. 118.
- [12] Козлов П.В., Лосев С.А., Павлов В.А. // ЖТФ. 1987. Т. 57. С. 2044.
- [13] Billing G.D., Fisher E.R. // Chem. Phys. 1979. Vol. 43. P. 395–401.
- [14] Billing G.D. // Chem. Phys. 1980. Vol. 76. P. 178–182.
- [15] Бирюков А.С. // Теоретические проблемы спектроскопии и газодинамических лазеров. Тр. ФИАН. М.: Наука, 1975. Т. 83. С. 13–86.
- [16] Дмитриева И.К. // Препринт Института тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова. № 11. Минск, 1987. 32 с.
- [17] Bitterman S. // Rev. Mod. Phys. 1969. Vol. 41. N 1. P. 26–47.
- [18] Нухинин Е.Е., Осипов А.И., Уманский С.Я. // Химия плазмы / Под ред. Б.М. Смирнова. Т. 15. 1989.
- [19] Дорошенко В.М., Кудряцев Н.Н., Сметанин В.В. // ТВТ. 1991. Т. 29. С. 1031.
- [20] Макаров В.Н. // Информатика в физико-химической газодинамике / Под ред. С.А. Лосева, О.П. Шаталова. М., 1992. С. 20.
- [21] Кривоносова О.Э., Лосев С.А., Наливайко В.П. // Физико-химическая кинетика в газовой динамике / Под ред. С.А. Лосева, О.П. Шаталова. М., 1986. С. 5–86.
- [22] Ачасов А.В., Rogozin Д.С. // Препринт Института тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова. № 16. Минск, 1986.