

**МЕХАНИКА  
ЖИДКОСТИ И ГАЗА  
№ 2 • 1980**

УДК 533.6.011.72+536.14

**КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ ЭНЕРГООБМЕН В СМЕСЯХ  $H_2O - H_2 - O_2$   
ПРИ БЫСТРОМ ОХЛАЖДЕНИИ В СВЕРХЗВУКОВЫХ СОПЛАХ**

**В. А. ЛЕВИН, А. М. СТАРИК**

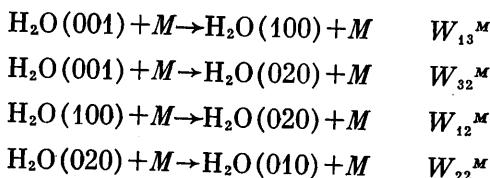
*(Москва)*

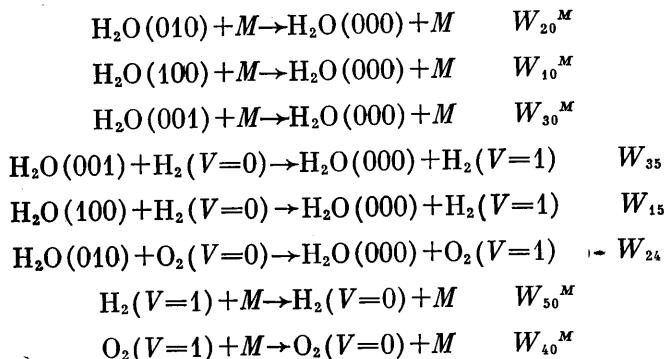
В настоящее время в связи с развитием таких разделов науки, как управляемый термоядерный синтез, лазерная химия, атмосферные и астрофизические исследования, проявляется заметный интерес к получению когерентного излучения в дальней инфракрасной области спектра. Генерация этого диапазона длин волн происходит, как правило, на колебательно-вращательных переходах несимметричных дипольных молекул, обладающих малыми временами релаксации нормальных колебаний, —  $H_2O$ ,  $D_2O$ ,  $H_2S$ ,  $HCN$ ,  $DCN$ ,  $SO_2$  и др. [1]. Большие радиационные вероятности, характерные для таких молекул [2], позволяют иметь приемлемые значения коэффициента усиления, даже при небольшой плотности инверсионно-заселенных частиц [3]. Наиболее мощная генерация наблюдалась в электроразрядных системах на колебательных переходах для  $R$ -ветви в молекуле  $H_2O$ . В импульсе ее величина достигала 15 квт [4]. Однако в непрерывном режиме мощности генерации невелики. Это объясняется тем, что для молекул с малыми временами релаксации нормальных колебаний необходимо иметь очень большие скорости накачки частиц на верхний лазерный уровень, а рассматриваемые до настоящего времени электроразрядные [3–5] и химические [6] способы возбуждения такой скорости при непрерывном режиме работы обеспечить не могут.

Весьма перспективными для таких молекул являются газодинамические методы создания инверсии, которые могут обеспечить либо максимальную скорость накачки на верхний лазерный уровень (ударные волны), либо заданную скорость расселения нижнего рабочего состояния колебательного перехода при охлаждении предварительно нагретого газа в сверхзвуковых соплах.

В данной работе проведено исследование кинетики колебательного энергообмена в смесях  $H_2O - H_2 - O_2$  при их быстром расширении в плоских сверхзвуковых соплах, и анализируется возможность получения инверсии на колебательных переходах  $001 \rightarrow 020$  и  $100 \rightarrow 020$  молекулы  $H_2O$  методом быстрого охлаждения потока.

**1. Модель колебательного энергообмена в смесях  $H_2O - H_2 - O_2$ .** Ранее при исследовании механизма колебательного энергообмена в молекуле  $H_2O$  было показано [3, 7, 8], что наиболее вероятными каналами релаксации энергии, запасенной в симметричном и асимметричном типах колебаний ( $v_1$  и  $v_3$ ), является уход квантов в деформационную моду ( $v_1 \rightarrow 2v_2$ ) и ( $v_3 \rightarrow 2v_2$ ), а затем в поступательные степени свободы. При этом, как показали экспериментальные результаты [3, 8], необходимо учитывать быстрый, но конечный нерезонансный обмен между модами  $v_1$  и  $v_3$ . На это же указывают и результаты по измерению вероятностей столкновительных переходов  $v_1 \rightarrow 2v_2$  и  $v_3 \rightarrow 2v_2$  [3]. Анализ теоретических [7, 9, 10] и экспериментальных [3, 4, 8] работ позволил выделить следующие наиболее вероятные каналы обмена колебательными квантами в смесях  $H_2O - H_2 - O_2$ :

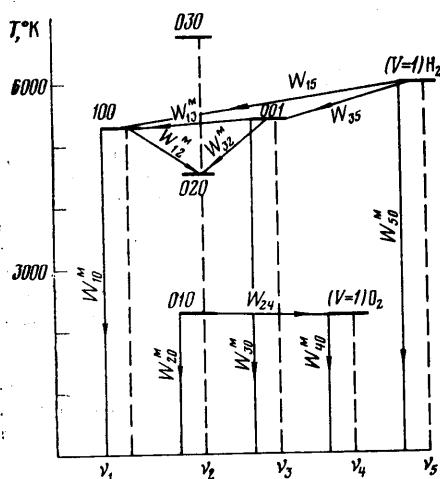




На фиг. 1 представлена схема нижних колебательных уровней молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  и показаны выделенные каналы энергообмена. Здесь  $W_{pk}$  — вероятности элементарных процессов, причем  $p=k=1, 2, 3$  соответствуют симметричной, деформационной и асимметричным модам молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $p=k=4, 5$  — возбужденным состояниям молекул  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$ , а  $k=0$  — невозбужденному состоянию любой молекулы  $M=\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ . Анализ, проведенный на основе данных о вероятностях внутримодовых и межмодовых переходов [8, 9], показал возможность использования предположения о наличии локального больцмановского распределения внутри каждой моды рассматриваемых молекул. Кроме того, хотя скорости колебательной релаксации в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  очень велики и в ряде случаев приближаются к врацательной, однако и здесь колебательную и врацательную кинетику в первом приближении можно рассматривать раздельно и пользоваться моделью локальной температурой [5, 11].

В этом приближении для описания процессов колебательного энергообмена в смеси многоатомных молекул, моделируемых гармоническими осцилляторами, можно использовать обобщенные уравнения [12] и систему уравнений колебательной кинетики для смеси  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2-\text{O}_2$  в соответствии с выделенными каналами релаксации энергии можно записать в виде

$$\begin{aligned}
 (1.1) \quad \frac{dy_i}{dt} = & \frac{(1-y_i)^2 \rho R}{\mu K} \left[ \frac{y_5 - y_1 \exp(-720/T)}{(1-y_5)(1-y_1)} W_{15} \gamma_{\text{H}_2} - \right. \\
 & - \frac{y_4 - y_{10}}{1-y_1} \sum_{i=1}^M W_{10}^i \gamma_i + \frac{y_3 - y_1 \exp(-155/T)}{(1-y_3)(1-y_1)} \sum_{i=1}^M W_{13}^i \gamma_i - \\
 & \left. - \frac{y_1 - y_2^2 \exp(-665/T)}{(1-y_1)(1-y_2)^2} \sum_{i=1}^M W_{12}^i \gamma_i \right]
 \end{aligned}$$



Фиг. 1

$$(1.2) \quad \frac{dy_2}{dt} = \frac{(1-y_2)^2 \rho R}{\mu K} \left[ 2 \frac{y_1 - y_2^2 \exp(-665/T)}{(1-y_1)(1-y_2)^2} \sum_{i=1}^M W_{12}^i \gamma_i - \right. \\ \left. - \frac{y_2 - y_{20}}{1-y_2} \sum_{i=1}^M W_{20}^i \gamma_i + 2 \frac{y_3 - y_2^2 \exp(-810/T)}{(1-y_3)(1-y_2)^2} \sum_{i=1}^M W_{32}^i \gamma_i - \right. \\ \left. - \frac{y_2 - y_4 \exp(-60/T)}{(1-y_2)(1-y_4)} W_{24} \gamma_{O_2} \right]$$

$$(1.3) \quad \frac{dy_3}{dt} = \frac{(1-y_3)^2 \rho R}{\mu K} \left[ \frac{y_5 - y_3 \exp(-575/T)}{(1-y_3)(1-y_5)} W_{35} \gamma_{H_2} - \right. \\ \left. - \frac{y_3 - y_{30}}{1-y_3} \sum_{i=1}^M W_{30}^i \gamma_i - \frac{y_3 - y_2^2 \exp(-810/T)}{(1-y_3)(1-y_2)^2} \sum_{i=1}^M W_{32}^i \gamma_i - \right. \\ \left. - \frac{y_3 - y_1 \exp(-155/T)}{(1-y_3)(1-y_1)} \sum_{i=1}^M W_{13}^i \gamma_i \right]$$

$$(1.4) \quad \frac{dy_4}{dt} = \frac{(1-y_4)^2 \rho R}{\mu K} \left[ \frac{y_2 - y_4 \exp(-60/T)}{(1-y_2)(1-y_4)} W_{24} \gamma_{H_2O} - \frac{y_4 - y_{40}}{1-y_4} \sum_{i=1}^M W_{40}^i \gamma_i \right]$$

$$(1.5) \quad \frac{dy_5}{dt} = \frac{(1-y_5)^2 \rho R}{\mu K} \left[ - \frac{y_5 - y_3 \exp(-575/T)}{(1-y_3)(1-y_5)} W_{35} \gamma_{H_2O} - \right. \\ \left. - \frac{y_5 - y_1 \exp(-720/T)}{(1-y_5)(1-y_1)} W_{15} \gamma_{H_2O} - \frac{y_5 - y_{50}}{1-y_5} \sum_{i=1}^M W_{50}^i \gamma_i \right]$$

Здесь  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $\mu$  — молекулярный вес смеси;  $\rho$ ,  $T$  — плотность и температура газа соответственно;  $\gamma_i$  — молярная доля  $i$ -го компонента в смеси;  $y_j = \exp\left(\frac{-\theta_j}{T_j}\right)$  где  $\theta_j = h\nu_j/K$ , а  $h$  — постоянная Планка,  $\nu_j$  — нормальная частота  $j$ -го типа колебаний,  $T_j$  — локальная колебательная температура  $j$ -й моды;  $y_{j0} = \exp(-\theta_j/T)$ ;  $K$  — постоянная Больцмана.

К сожалению, температурные зависимости вероятностей элементарных процессов для смесей  $H_2O-H_2-O_2$  экспериментально изучены в недостаточной степени и имеются данные [3, 8, 13] лишь для отдельных каналов энергообмена. Причем даже имеющиеся экспериментальные результаты для вероятностей  $W_{32}^M$  и  $W_{12}^M$  были получены при одном значении температуры ( $T=600^\circ K$ ). Наиболее полно экспериментально изучены процессы  $V-T$ -релаксации состояния  $O1O$  молекулы  $H_2O$  [8, 14–16] и состояния ( $V=1$ )  $H_2$  [17, 18]. В работах [9, 10] было проведено теоретическое исследование этих зависимостей. При этом в широком интервале температур ( $300^\circ K \leq T \leq 2500^\circ K$ ) удовлетворительное согласие с экспериментальными данными [8, 14–16] дала теория, развитая в [10] и учитывающая эффективную передачу энергии из колебательных во вращательные степени свободы молекул  $H_2O$  и  $H_2$ , имеющих большой вращательный квант, а затем в посту-

пательное движение. Поэтому для определения температурных зависимостей остальных вероятностей столкновительных переходов использовалась нормировка зависимостей  $W_{pk}=f(T)$ , полученных в [9], по теории [10], в соответствии с соотношением

$$(1.6) \quad W_{pk}(T) = W_{pk}' W_{20}^{\text{H}_2\text{O}} / W_{20}^{\text{H}_2\text{O}}(T)$$

Здесь  $W_{pk}'$  — расчетная зависимость от температуры искомой вероятности,  $W_{20}^{\text{H}_2\text{O}}(T)$  — расчетная функция  $f(T)$  для вероятности  $\bar{V}$  —  $T$ -процесса собственной релаксации состояния 010 молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $W_{20}^{\text{H}_2\text{O}}$  — экспериментальная зависимость  $W_{20}^{\text{H}_2\text{O}}$  от температуры, которая аппроксимирует данные [8, 14–16]. Температурные зависимости  $W_{32}^M=f(T)$  и  $W_{12}^M=f(T)$  вычислялись с учетом результатов измерений их значений при  $T=600^\circ\text{K}$  [3].

Величины констант скоростей реакций в смесях  $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$  и  $\text{H}_2-\text{O}_2$  выбириались согласно рекомендациям работ [8, 9, 13].

**2. Метод интегрирования полной системы уравнений и результаты расчета.** При течении колебательно-неравновесных смесей в случаях, представляющих интерес для получения инверсии заселенностей колебательных состояний молекул смеси методом быстрого охлаждения потока, характерные времена изменения кинетических и газодинамических параметров сравнимы. Это вызывает необходимость совместного решения уравнений газовой динамики и колебательной кинетики. Данную систему уравнений в приближении стационарного течения невязкого нетеплопроводного газа можно записать в следующем виде:

$$(2.1) \quad \frac{\partial}{\partial x_k} \mathbf{F}_k = \mathbf{Q}_k$$

$$2.2) \quad \mathbf{F}_k = \begin{cases} \rho U_k \\ \rho U_k U_m + P \delta_{km} \\ \rho U_k (W^2/2 + H) \\ \rho U_k y_{ij} \end{cases}, \quad \mathbf{Q} = \begin{cases} q_\rho \\ q_p^m \\ q_E \\ \rho q_{yj} \end{cases}$$

$$W = \sqrt{\sum_{k=1}^3 U_k^2}$$

Здесь  $U_k$  и  $U_m$  — составляющие скорости по осям выбранной системы координат ( $x_k=x, y, z$ ),  $\delta_{km}$  — символ Кронекера,  $q_{yj}$  — правые части уравнений, описывающих колебательный энергообмен в смеси, а  $q_\rho$ ,  $q_p^m$ ,  $q_E$  — интенсивность источников массы, импульса, энергии,  $m=1, 2, 3$ . В предположении равновесного распределения молекул по вращательным квантовым уровням полная энталпия смеси определяется следующим соотношением:

$$(2.3) \quad H = \left( \frac{5}{2} + \sum_{i=1}^l \gamma_i + \frac{3}{2} \sum_{i=l+1}^M \gamma_i \right) \frac{R}{\mu} + \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^n \frac{\theta_{ij} R}{\mu} \frac{r_{ij} y_{ij}}{1-y_{ij}} \gamma_i$$

Здесь  $l$  — число компонент из линейных жестких молекул,  $M$  — полное число молекулярных компонент, а  $r_{ij}$  — кратность вырождения  $j$ -го типа колебаний ( $j=1 \dots n$ ) в  $i$ -й компоненте смеси. Систему (7) необходимо

дополнить термическим уравнением состояния (для идеального газа  $P = \rho RT/\mu$ ).

Для конкретного анализа течения смесей  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2-\text{O}_2$  было выбрано плоское профилированное сопло, сверхзвуковая часть которого рассчитана методом характеристик из условия безотрывного течения равновесного газа с равномерным полем на выходе и заданной степенью расширения ( $\epsilon=20$ ) [19]. Дозвуковая часть имеет клиновидный вход с полным углом раскрытия  $90^\circ$ . Высота критического сечения  $h_{\text{кр}}=1$  мм. Как следует из работ [19, 20], для анализа процессов колебательного энергообмена при течении в таких соплах в первом приближении можно пользоваться одномерным описанием. Решение системы уравнений (2.1) в этом случае существенно упрощается.

Единственной трудностью является вопрос о прохождении особой точки в критическом сечении сопла при интегрировании системы (2.1) непосредственно из дозвуковой области течения в сверхзвуковую. Эту трудность удается преодолеть при решении в дозвуковой и трансзвуковой области системы (2.1) с заданным распределением одного из газодинамических параметров, например плотности, полученного из расчета течения совершенного газа [21]. Этот метод использовался и в данной работе.

Дальнейшее интегрирование в сверхзвуковой области ведется уже по заданному распределению площади сопла по продольной координате. При этом, как и в [22], использовалась неявная разностная схема, аппроксимирующая уравнения колебательной кинетики с порядком, близким ко второму. Применение данной разностной схемы позволяет вести устойчивый счет как в существенно неравновесных областях течения релаксирующей смеси, так и при течении, близком к равновесному, без ограничения шага интегрирования, которое оказывается необходимым при использовании явных схем. Отметим, что используемый метод расчета неравновесных течений позволяет существенно уменьшить время, необходимое для вычисления распределения параметров потока, особенно для смесей с большими скоростями  $V-T$ -процессов ( $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ ).

Рассмотрим теперь некоторые общие закономерности колебательного энергообмена в  $\text{H}_2\text{O}$ , приводящие к возникновению инверсии при быстром охлаждении. Как и в обычных системах на  $\text{CO}_2$  или  $\text{N}_2\text{O}$ , резкое уменьшение поступательной температуры газа в силу существенного отличия времен релаксации нормальных колебаний приводит к нарушению термодинамического равновесия между поступательным и колебательным движением молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . При этом, поскольку скорость  $V-T$ -процесса релаксации состояния 010 очень велика —  $W_{20}^{\text{H}_2\text{O}}=2\times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{сек}$ , практически с той же скоростью происходит охлаждение деформационной моды, а следовательно, и расселение состояний  $OV_2O$ .

В то же время вследствие меньших скоростей процесса  $V-T$ -релаксации состояния 100 и процесса внутримолекулярного  $V-V'$ -обмена между модами  $v_1$  и  $v_2$  ( $W_{12}^{\text{H}_2\text{O}} \approx 3.0 \times 10^{-13} \text{ см}^3/\text{сек}$ )dezактивация уровня 100 происходит менее интенсивно, чем состояния 020. А поскольку симметричные и асимметричные колебания в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  связаны быстрым, но конечным нерезонансным  $V-V'$ -процессом, то и заселенность уровня 001 изменяется примерно с той же скоростью. Поэтому при определенных параметрах потока ( $T_s > 1.8T_2$  и  $T_1 > 1.45T_2$ ) и скоростях охлаждения смеси на переходах  $001 \rightarrow 020$  и  $100 \rightarrow 020$ , так же как и в электрическом разряде [2-4], возникает инверсия заселенности.

Рассмотренные процессы иллюстрирует фигура 2, на которой представлены результаты расчета неравновесных параметров, инверсии ( $DN$ ) и запасенной в единице массы газа энергии ( $E$ ) переходов  $001 \rightarrow 020$  и

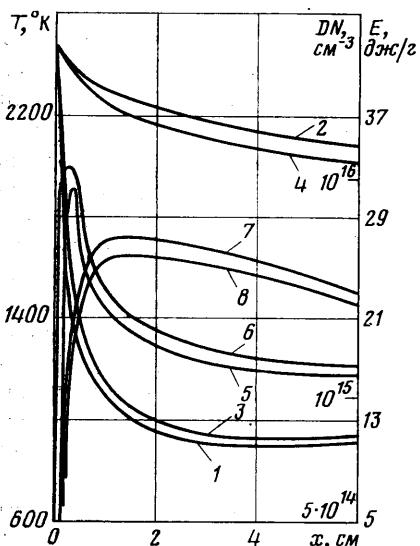
$100 \rightarrow 020$  ( $T_1=1$ ,  $T_2=2$ ,  $T_3=3$ ,  $T_4=4$ ,  $DN_{020}^{001}=5$ ,  $DN_{020}^{100}=6$ ,  $E_{020}^{001}=7$ ,  $E_{020}^{100}=8$ )

при расширении паров воды с  $T^*=2500^\circ\text{K}$  и  $P^*=1.0 \text{ ата}$ . Использование высоких начальных температур в этом случае диктуется необходимостью иметь большие заселенности состояний 001 и 100, которые по энергии лежат достаточно высоко —  $5400$  и  $-5260^\circ\text{K}$  соответственно. Видно, что вследствие существенно неодинаковых скоростей охлаждения различных типов колебаний в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  инверсия на переходах  $001 \rightarrow 020$  и  $100 \rightarrow 020$  возникает уже в критическом сечении сопла ( $x=0.2 \text{ см}$ ) и очень быстро достигает максимума  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ . В дальнейшем ее величина падает до  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ , несмотря на довольно сильное уменьшение температуры деформационной моды  $T_2$ . Это падение обусловлено резким уменьшением плотности газа в процессе расширения. При выходе потока в канал постоянного сечения ( $x=4.5 \text{ см}$ ) изменение величины инверсии вызвано в основном столкновительным разрушением уровней 001 и 100.

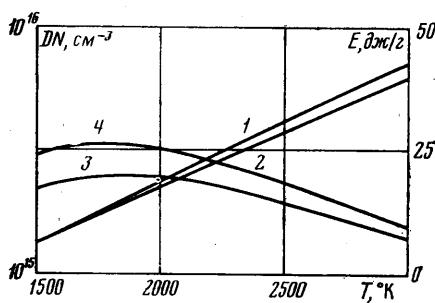
Для вычисления значений запасаемой

удельной энергии  $E_{020}^{001}$  и  $E_{020}^{100}$  были использованы частоты наиболее сильно излучающих колебательно-вращательных переходов  $001 (6_{33}) \rightarrow 020 (5_{50})$  и  $100 (5_{14}) \rightarrow 020 (4_{44})$ , идентифицированных в [2] —  $\lambda=27.972\mu$  и  $33.029\mu$  соответственно.

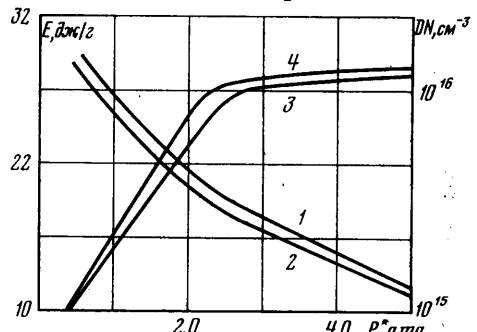
Напомним, что квантовые состояния асимметричного волчка не могут быть представлены в явном виде выражением, аналогичным формуле жесткого ротора, каковыми являются молекулы  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$ , или формуле симметричного волчка. Обычно [2, 23] для обозначения вращательных квантовых состояний асимметричного волчка используют три числа:  $j$ ,  $K_a$ ,  $K_c$ , которые определяют полный угловой момент молекулы, проекцию его на ось для сплющенного и вытянутого симметричного волчка соответственно. К сожалению, отсутствие данных по сечениям ударного усиления спектральных линий



Фиг. 2



Фиг. 3



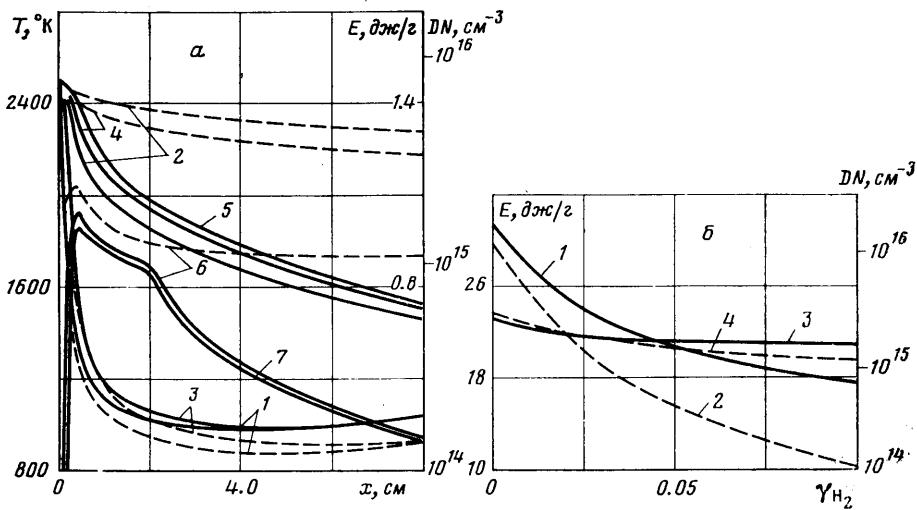
Фиг. 4

даже для исследованных колебательно-вращательных полос, а также сложность определения вращательных уровней асимметричного волчка не позволяют в настоящее время точно вычислить показатель усиления среды для рассматриваемых переходов в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ . Для оценки его значения воспользуемся известным

соотношением для показателя усиления [21]

$$(2.4) \quad \alpha_v = \frac{\lambda^2 A_{mn}}{8\pi} \left( \frac{g_m}{g_n} N_n^j - N_m^j \right) F(v - v_{mn})$$

Здесь  $\lambda$  — длина волны данного перехода  $g_m/g_n N_n^j - N_m^j$  — разность заселенностей нижнего и верхнего состояний колебательно-вращательного перехода с учетом их вырождения,  $F(v - v_{mn})$  — фактор формы линии. Тогда, полагая величину  $F(v - v_{mn})$  того же порядка, что и в  $\text{CO}_2$ - или  $\text{N}_2\text{O}$ -средах, при известных значениях  $A_{mn} = 6.0 \text{ сек}^{-1}$  для перехода  $001 \rightarrow 020$  и  $A_{mn} = 0.48 \text{ сек}^{-1}$  для  $100 \rightarrow 020$  [2] можно получить, что для этих переходов показатель усиления среды равен  $90 \text{ м}^{-1}$  и  $7.8 \text{ м}^{-1}$ . Хотя эти значения являются весьма приближенными, но и они показывают, что при использовании в качестве источника когерентного излучения молекул с большим дипольным моментом ( $\text{H}_2\text{O}$ ) можно ожидать аномально высокой величины  $\alpha_v$ .



Фиг. 5

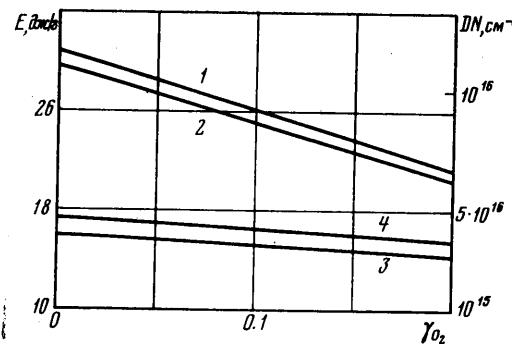
Как указывалось ранее, повышение начальной температуры в ресивере  $T^*$  будет приводить к увеличению заселенностей состояний 001 и 100, а следовательно, и к росту запасаемой в единице массы энергии рассматриваемых рабочих переходов. Это подтвердили и проведенные численные расчеты. Представленные на фиг. 3 зависимости иллюстрируют изменение максимальных значений  $E_{020}^{001}(-1)$   $E_{020}^{100}(-2)$ , а также величины инверсии (при  $E_{020}^{001}, E_{020}^{100} = \max$ ) для рассматриваемых переходов с увеличением  $T^*$

при  $P^* = 0.5 \text{ ата}$ . Изменение значений  $DN_{020}^{001}(-3)$  и  $DN_{020}^{100}(-4)$  при этом обусловлено, с одной стороны, увеличением заселенности состояний 001 и 100, а с другой — уменьшением с ростом температуры полного числа частиц в единице объема.

Из сравнительного анализа кинетики колебательного энергообмена в смесях  $\text{CO}_2-\text{N}_2-\text{He}$  и  $\text{N}_2\text{O}-\text{N}_2-\text{He}$  [22] следует, что изменение давления торможения более сильно влияет на инверсные характеристики среды, содержащей молекулу с большей скоростью релаксации верхнего рабочего состояния. В то же время скорость столкновительного разрушения уровня 001 молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  на порядок превышает соответствующую величину для состояния 001 в закиси азота. Это дает основание предположить сильную зависимость запасенной в единице массы газа энергии переходов  $001 \rightarrow 020$

и  $100 \rightarrow 020$  от начального давления перед соплом. Представленные на фиг. 4 зависимости  $E_{\max} = f(P^*) - (1,2)$  и  $DN_{\max} = f(P^*) - (3,4)$  при  $T^* = 2500^\circ K$  и  $\gamma_{H_2O} = 1.0$  подтверждают это предположение. Резкое увеличение значений  $DN$  в области  $0.5 < P^* < 2.5$  ата обусловлено пропорциональным ростом плотности, а следовательно, и числа инверсных частиц в единице объема. Дальнейшее замедление темпа увеличения  $DN_{020}^{001} (-3)$  и  $DN_{020}^{100} (-4)$  при  $P^* > 2.5$  ата объясняется интенсификацией колебательного энергообмена и, следовательно, ускорением процесса столкновительной дезактивации верхних рабочих состояний рассматриваемых переходов.

Поскольку в продуктах реакции горения  $H_2O + O_2 \rightarrow H_2O + Q$ , которая является наиболее эффективным источником теплового возбуждения ко-



Фиг. 6

лебательных степеней свободы молекулы  $H_2O$ , при избытке того или другого реагента могут присутствовать также молекулы  $H_2$  и  $O_2$ , то представляет интерес исследовать влияние содержания этих компонент на инверсные характеристики среды. В отличие от процессов колебательного энергообмена в смесях  $H_2O - H_2$  в электрическом разряде, где определяющую роль играет процесс нерезонансного обмена  $H_2(V=1) \rightarrow H_2O(001)$ , при тепловом способе возбуждения существенную роль начинает играть столкновительное разрушение состояния 100, а следовательно, и 001 в процессах  $V-T$ -релаксации и  $V-V'$ -обмена между модами  $v_1$  и  $v_2$   $H_2O$  ( $100 \rightarrow H_2O(020)$ ). А поскольку вероятности этих процессов при столкновениях  $H_2O(100)$  с молекулами  $H_2$  достаточно велики и по величине превосходят скорость нерезонансного обмена, то можно предположить, что процессы колебательного энергообмена в смесях  $H_2O - H_2$ , в частности релаксация состояния 100 в молекуле  $H_2O$ , будут происходить более интенсивно, чем в чистом водяном паре.

Увеличение скорости релаксационных процессов в смесях  $H_2O - H_2$  иллюстрирует фиг. 5, а, на которой представлены распределения колебательных  $T_i$  ( $T_1 - 2$ ,  $T_2 - 3$ ,  $T_3 - 4$ ,  $T_4 - 5$ ) и поступательной ( $T - 1$ ) температур, а также величины инверсии  $DN_{020}^{001} (-6)$  и  $DN_{020}^{100} (-7)$  для смеси  $H_2O - H_2 = 0.95 : 0.05$  (сплошные линии) и для чистого водяного пара (пунктирные линии) при совершенно одинаковых условиях расширения ( $P^* = 0.5$  ата и  $T^* = 2500^\circ K$ ). Видно, что вследствие интенсивного расселения состояния 100 при столкновении с молекулами  $H_2$  резко сокращается размер инверсной области и уменьшаются максимальные значения инверсной заселенности и запасаемой удельной энергии на переходах  $001 \rightarrow 020$  и  $100 \rightarrow 020$ . Интересной особенностью при быстром охлаждении смесей  $H_2O \rightarrow H_2$  является возникновение инверсии на переходе  $001 \rightarrow 100$ .

Дальнейшее увеличение содержания  $H_2$  в смеси ведет к еще большему падению максимальных значений  $E_{020}^{001}$ ,  $E_{020}^{100}$ ,  $DN_{020}^{100}$ ,  $DN_{020}^{100}$ . Это хорошо видно из фиг. 5, б, на которой представлены зависимости этих величин (кривые 1, 2, 3, 4 соответственно) от  $\gamma_n$ , для прежних начальных параметров:  $P^*=0.5$  ата и  $T^*=2500^\circ$  К. Заметим, что при этом вследствие интенсивного опустошения уровня 100 наиболее сильно уменьшается  $E_{020}^{100}$ .

Влияние молекулярного кислорода на скорость расселения состояний 001 и 100 в молекуле  $H_2O$  существенно слабее по сравнению с  $H_2$ . Это хорошо видно из представленных на фиг. 6 зависимостей величины инверсии и запасаемой в единице массы газа энергии переходов 001 $\rightarrow$ 020 и 100 $\rightarrow$ 020 от содержания  $O_2$  в смеси ( $E_{020}^{001}-1$ ,  $E_{020}^{100}-2$ ,  $DN_{020}^{001}-3$ ,  $DN_{020}^{100}-4$ ).

Таким образом, как следует из проведенного расчетного анализа, использование молекулы  $H_2O$  при получении инверсии методом быстрого охлаждения потока в сверхзвуковых соплах позволяет получить высокие значения  $DN \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и аномально большие значения показателя усиления  $\sim 90 \text{ м}^{-1}$ . При этом удельная энергия, запасаемая на переходе 001 $\rightarrow$ 020 ( $\lambda=28\mu$ ), может достигать 40 кдж/кг. Присутствие молекулярного водорода в парах воды приводит к ускорению столкновительной дезактивации состояний 001 и 100 и к ухудшению инверсных характеристик среды.

Поступила 19 III 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Coleman P. D. Far-infrared molecular lasers. IEEE J. Quant. Electron., 1973, vol. 9, No. 1.
2. Benedict W. S., Pollack M. A., Tomlinson W. J. The water-vapor laser. IEEE J. Quant. Electron., 1969, vol. 5, No. 2.
3. Sarjeant W. J., Kucerovsky Z., Brannen E. Excitation processes and relaxation rates in the pulsed water vapor laser. Appl. Optics, 1972, vol. 11, No. 4.
4. McFarlane R. A., Fretz L. H. High-Power operation of pulsed water-vapor laser and precision wavelength measurement of the strongest component. Appl. Phys. Lett., 1969, vol. 14, No. 12.
5. Решетняк С. А. Вопросы кинетики в лазерах на плазме и вращательных переходах. Тр. ФИАН им. П. Н. Лебедева, 1975, т. 83.
6. Downey G. D., Robinson D. W. Chemical pumping of the water vapor laser. J. Chem. Phys., 1976, vol. 64, No. 7.
7. Pichamuthu J. P., Hassler J. C., Coleman P. D. Excitation mechanism of the water-vapor laser. Appl. Phys. Lett., 1971, vol. 19, No. 12.
8. Finzi J., Hovis F. E., Panfilov V. N., Hess P., Moore C. B. Vibrational relaxation of water vapor. J. Chem. Phys., 1977, vol. 67, No. 9.
9. Blauer J. A., Nickerson G. R. A survey of vibrational relaxation rate data for processes important to  $CO_2-N_2-H_2O$  infrared plume radiation. AIAA Paper, 1974, No. 536.
10. Shin H. K. Vibration-to-rotation energy transfer in water, heavy water and ammonia. J. Phys. Chem., 1973, vol. 77, No. 3.
11. Бирюков А. С., Гордиец Б. Ф., Шелепин Л. А. О получении инверсной заселенности на колебательных уровнях многоатомных молекул. ЖЭТФ, 1968, т. 55, вып. 4.
12. Бирюков А. С., Гордиец Б. Ф. Кинетические уравнения релаксации колебательной энергии в смеси многоатомных газов. ПМТФ, 1972, № 6.
13. Taylor R. L., Bitterman S. Survey of vibrational relaxation data for processes important in the  $CO_2-N_2$  laser system. Rev. Modern. Phys., 1969, vol. 41, No. 1.
14. Fujii Y., Lindsey R. B., Urushihara K. Ultrasonic absorption and relaxation times in nitrogen, oxygen and water vapor. J. Acoust. Soc. Amer., 1963, vol. 35, No. 7.
15. Roesler H., Sahn K.-F. Vibrational and rotational relaxation in water vapor. J. Acoust. Soc. Amer., 1965, vol. 37, No. 2.
16. Kung R. T. V., Center R. F. High temperature vibrational relaxation of  $H_2O$  by  $H_2O$ , He, Ar and  $N_2$ . J. Chem. Phys., 1975, vol. 62, No. 6.

17. Audibert M. M., Joffrin C., Ducuing J. Vibrational relaxation of H<sub>2</sub> in the range 500–40° K. *Chem. Phys. Lett.*, 1974, vol. 25, No. 2.
18. Kiefer J. H., Lutz R. W. Vibrational relaxation of hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 1966, vol. 44, No. 2.
19. Аналькин А. И., Хайлов Б. М., Шихман Ю. М. К расчету колебательной неравновесности в плоских сверхзвуковых соплах. *Теплофиз. высоких температур*, 1976, т. 14, № 5.
20. Левин Б. А., Туник Ю. В. Движение релаксирующей смеси газов в двумерных плоских соплах. *Изв. АН СССР, МЖГ*, 1976, № 1.
21. Лосев С. А. Газодинамические лазеры. М., «Наука», 1977.
22. Бирюков А. С., Сериков Р. И., Старик А. М., Шелепин Л. А. Влияние неоднородностей параметров потока на характеристики рабочих сред CO<sub>2</sub>- и N<sub>2</sub>O-газодинамических лазеров. *Квантовая электроника*, 1977, т. 4, № 4.
23. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., Изд-во иностр. лит., 1949.