

УДК 533.6.011+536.14

## О КИНЕТИЧЕСКОМ ОХЛАЖДЕНИИ ДВИЖУЩЕГОСЯ ГАЗА

СТАРИК А. М.

Рассмотрены эффекты, возникающие при поглощении движущимся газом электромагнитного излучения, частота которого резонансна частоте центра спектральной линии колебательно-вращательного перехода молекул смеси. Показано, что характер изменения газодинамических параметров зависит от соотношения скоростей индуцированных переходов, внутримолекулярного  $V-V'$ -обмена и  $V-T$ -релаксации, а максимальные эффекты достигаются в окрестности звуковой точки.

В работах [1, 2] теоретически была показана возможность охлаждения молекулярных газов лазерным излучением, частота которого резонансна частоте центра спектральной линии поглощающего колебательно-вращательного перехода. Этот эффект наблюдался экспериментально в газах, содержащих молекулы  $\text{CO}_2$ , при поглощении излучения с длиной волны  $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$  [3, 4]. В [5] обсуждалась возможность охлаждения газа из двухатомных дипольных молекул при поглощении лазерного излучения в  $P$ -ветви колебательно-вращательной полосы и переходе молекул из основного состояния в возбужденное. Эффект кинетического охлаждения в этих случаях обусловлен появлением при поглощении резонансного излучения потока энергии из поступательных степеней свободы движения молекул в колебательные. Охлаждение среды под действием лазерного излучения возможно также и для атомарных газов [6, 7], однако механизм здесь иной и связан с силами светового давления.

Новые интересные особенности возникают при поглощении резонансного излучения молекулами движущегося газа. Исследованию особенностей течения среды в поле резонансного излучения и посвящена эта работа.

1. Пусть газ, состоящий из различных молекул, часть которых обладает по крайней мере двумя типами колебаний  $q$  и  $p$  с неодинаковыми временами релаксации и не связанные резонансом, движется на интервале  $[a, b]$  по каналу постоянного сечения в поле излучения заданной интенсивности  $I = \text{const}$ . Частота этого излучения резонансна частоте центра линии поглощения перехода  $m \rightarrow n - \nu_{mn}$ , верхнее  $m$  и нижнее  $n$  состояния которого принадлежат к колебаниям типа  $q$  и  $p$  соответственно, причем  $E_m < E_n$  ( $E_m$  и  $E_n$  — энергии этих состояний).

Будем также полагать, что поступательные и вращательные степени свободы движения молекул находятся в равновесии, а в каждом типе колебаний, моделируемом гармоническим осциллятором, устанавливается локальное больцмановское распределение со своей колебательной температурой. Течение в канале постоянного сечения при наличии резонансного излучения  $I = \text{const}$  будем рассматривать в приближении невязкого нетеплопроводного газа

$$\frac{d}{dx}(\rho U) = 0; \quad \frac{d}{dx}(\rho U^2 + P) = 0, \quad P = \frac{\rho R T}{\mu}$$

$$\frac{d}{dx} \left[ \rho U \left( H + \frac{U^2}{2} \right) \right] = k_n^m I, \quad \frac{d}{dx}(\rho U \epsilon_j) = \rho q_j^v \quad (1.1)$$

$$H = \left( \frac{5}{2} + \sum_{k=1}^l \gamma_k + \frac{3}{2} \sum_{k=l+1}^M \gamma_k \right) \frac{R}{\mu} T + \sum_{k=1}^M \gamma_k \sum_{j=1}^d \frac{\theta_{jk} R}{\mu} \varepsilon_{jk}$$

$$\varepsilon_j = g_j [\exp(\theta_j/T_j) - 1]^{-1}$$

Здесь  $\rho$ ,  $P$ ,  $T$ ,  $U$  — плотность, давление, поступательная температура и скорость газа;  $\mu$  — молекулярный вес смеси;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $k_n^m$  — показатель поглощения на переходе  $m \rightarrow n$ ;  $\gamma_k$  — молярная доля  $k$ -го компонента в смеси;  $\theta_j$  и  $T_j$  — характеристическая и локальная колебательные температуры  $j$ -й моды, а  $g_j$  — ее кратность вырождения;  $M$  — полное число молекулярных компонентов, а  $l$  — их число из линейных жестких молекул;  $d$  — число типов колебаний в  $k$ -м компоненте;  $q_j^v$  — интенсивность источников возбуждения частиц в  $j$ -й тип колебаний.

Рассмотрим сначала случай, когда длина интервала меньше длины межмолекулярного и внутримолекулярного  $V - V'$ -обмена и меньше длины  $V - T$ -релаксации любого типа колебаний, кроме  $q$ -го. Пользуясь выражениями для  $q_j^v$  [8, 9], систему кинетических уравнений в этом случае можно представить в виде

$$\frac{d\varepsilon_q}{dx} = \frac{P}{UKT} \left[ -\frac{\mu^2 k_n^m I}{\rho^2 A_0^2 h \nu_{mn} \gamma_i} l_q - (\varepsilon_q - \varepsilon_{q0}) \sum_{s=1}^L W_{q0^s} \gamma_s \right]$$

$$\frac{d\varepsilon_p}{dx} = \frac{P}{UKT} \left[ \frac{\mu^2 k_n^m I}{\rho^2 A_0^2 h \nu_{mn} \gamma_i} l_p \right]$$

$$\varepsilon_{q0} = g_q \exp\left(\frac{Q_q}{T} - 1\right)^{-1}, \quad W_{q0^s} = \frac{Z P_{q0^s}}{N_s} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{Q_q}{T}\right) \right]$$
(1.2)

Здесь  $A_0$  — число Авогадро;  $h$  — постоянная Планка;  $K$  — постоянная Больцмана;  $\gamma_i$  — молярная доля компонента, содержащего моды  $q$  и  $p$ ;  $L$  — полное число компонентов в смеси;  $Z$  — частота столкновений;  $P_{q0^s}$  — вероятность  $V - T$ -обмена при столкновении с  $s$ -м партнером;  $N_s$  — число частиц  $s$ -го сорта;  $l_q$  и  $l_p$  — количество колебательных квантов, теряемых модой  $q$  и приобретаемых модой  $p$  или индуцированных переходах.

Для анализа изменения параметров газа ( $T$ ,  $P$ ,  $\rho$ ,  $U$ ) в зоне поглощения на интервале  $[a, b]$  удобно провести линеаризацию уравнений системы (1.1) и получить аналитические решения. За параметр линеаризации выберем величину

$$\delta = \sum_{k=1}^M \frac{e_k^v}{H}, \quad e_k^v = \gamma_k \sum_{j=1}^d \frac{\theta_{jk} R}{\mu} \varepsilon_{jk}$$

Учитывая, что при  $x=a$   $T=T_a$ ,  $P=P_a$ ,  $\rho=\rho_a$ ,  $U=U_a$ ,  $\varepsilon_p=\varepsilon_{p0}$ ,  $\varepsilon_q=\varepsilon_{q0}$ , и пренебрегая членами второго порядка малости, получим

$$\rho' U_a + U' \rho_a = 0, \quad 2\rho_a U_a U' + P' + U_a^2 \rho' = 0$$

$$U_a U' + C_p T' = f_v + \int_a^x \frac{k_n^m I}{\rho U} dx$$

$$C_p = \frac{R}{\mu} \left( \frac{5}{2} + \sum_{k=1}^l \gamma_k + \frac{3}{2} \sum_{k=l+1}^M \gamma_k \right), \quad f_v = \sum_{k=1}^M [e_k^v(a) - e_k^v(x)] \quad (1.3)$$

Из (1.3) видно, что изменение всех газодинамических параметров ( $T'$ ,  $P'$ ,  $\rho'$ ,  $U'$ ) при поглощении резонансного излучения определяется соотношением между величиной изменения колебательной энергии единицы массы  $f_v$  и подводимой к потоку энергией. Проводя интегрирование уравнений (1.1) и (1.2) и складывая полученные результаты, будем иметь

$$f_v = \gamma_i \int_a^x \frac{PR}{\mu KTU} \left[ \frac{\mu^2 k_n^m I}{\rho^2 A_0^2 \gamma_i K} - \theta_q (\varepsilon_q - \varepsilon_{q0}) \sum_{s=1}^L W_{q0^s} \gamma_s \right] dx$$

Правую часть четвертого уравнения системы (1.3) можно теперь представить в виде

$$f_v + \int_a^x \frac{k_n^m I}{\rho U} dx = \gamma_i \int_a^x \frac{\theta_q PR}{\mu KTU} (\varepsilon_q - \varepsilon_{q0}) \sum_{s=1}^L W_{q0^s} \gamma_s dx \quad (1.4)$$

Разрешая систему (1.3) с учетом (1.4) относительно  $T'$ ,  $\rho'$ ,  $P'$ ,  $U'$ , получим

$$\begin{aligned} T' &= \frac{1 - M_a^2 \kappa}{C_p (1 - M_a^2)} J, & \rho' &= \frac{P_a \kappa (1 - \kappa)}{1 - M_a^2} J \\ P' &= \frac{\rho_a M_a^2 (1 - \kappa)}{1 - M_a^2} J, & U' &= \frac{M_a^2 (\kappa - 1)}{U_a (1 - M_a^2)} J \\ J &= \int_a^x \gamma_i \frac{\theta_q PR}{\mu KTU} \sum_{s=1}^L W_{q0^s} \gamma_s [\varepsilon_q - \varepsilon_{q0}] dx \\ \kappa &= 1 + \left( \frac{3}{2} + \sum_{k=1} \gamma_k + \frac{3}{2} \sum_{k=l+1} \gamma_k \right)^{-1}, & M_a &= \frac{U_a}{\sqrt{\kappa (R/\mu) T_a}} \end{aligned} \quad (1.5)$$

Полученные решения аналогичны решению задачи о течении идеального нетеплопроводного газа при наличии распределенного источника энергии. Роль источника в выражениях (1.5) играет величина  $J$ . Рассмотрим теперь основные физические процессы, протекающие в молекулярной системе при поглощении резонансного излучения. В начале интервала  $[a, b]$  при  $a \leq x < l_{v-T}^q + a$ , где  $l_{v-T}^q$  — длина релаксации  $q$ -го типа колебаний  $\varepsilon_q \approx \varepsilon_{q0}$  и  $d\varepsilon_q/dx < 0$ . Однако изменения газодинамических параметров при этом, как следует из (1.5), не происходит. При  $x > a + l_{v-T}^q$  в результате обмена энергией между поступательным тепловым движением молекул смеси и колебаниями типа  $q$  возникает поток энергии из поступательных степеней свободы движения молекул в колебательные. Этот поток больше нуля ( $J < 0$ ) при выполнении условия  $\varepsilon_q < \varepsilon_{q0}$ , которое при  $x > a + l_{v-T}^q$  имеет вид

$$l_q \frac{\mu^2 k_n^m I}{\rho^2 A_0^2 h \nu_{mn} \gamma_i} > (\varepsilon_{q0} - \varepsilon_q) \sum_{s=1}^L W_{q0^s} \gamma_s \quad (1.6)$$

В этом случае имеем течение с энергопоглощением из поступательных степеней свободы и, так же как для течения в охлаждаемом канале, можно выделить три характерные области изменения числа Маха потока, в которых поведение газодинамических параметров будет различным. Дозвуковая область течения  $0 < M_a < \kappa^{-1/2}$ , здесь происходит торможение и охлаж-

дение газа, т. е. при  $x > a + l_{q_{v-T}}$   $T < T_a$ ,  $U < U_a$ ,  $\rho > \rho_a$ ,  $P > P_a$ . Околозвуковая область течения  $\kappa^{-1/2} < M_a < 1$ , здесь происходит торможение и нагрев газа, т. е. при  $x > a + l_{q_{v-T}}$   $T > T_a$ ,  $U < U_a$ ,  $\rho > \rho_a$ ,  $P > P_a$ . Сверхзвуковая область  $1 < M_a < \infty$ , здесь происходит ускорение и охлаждение газа, т. е. при  $x > a + l_{q_{v-T}}$   $T < T_a$ ,  $U > U_a$ ,  $\rho < \rho_a$ ,  $P < P_a$ .

Таким образом, при поглощении резонансного излучения движущимся газом поступательная температура смеси будет уменьшаться, если скорость потока сверхзвуковая  $M_a > 1$  или существенно дозвуковая  $M_a < \kappa^{-1/2}$ . При  $\kappa^{-1/2} < M_a < 1$  возникает интересная особенность: увеличение температуры газа при отводе энергии из поступательных степеней свободы движения молекул смеси. На этом участке изменение кинетической энергии газа больше изменения полного теплосодержания. Исследование асимптотики зависимостей  $T' = f(M_a)$ ,  $\rho' = f(M_a)$ ,  $U' = f(M_a)$  и  $P' = f(M_a)$  показало, что максимальный эффект кинетического охлаждения будет иметь место при  $M_a = 1 + \delta$ , где  $\delta$  — некоторая малая величина ( $\delta > 0$ ). При этом значении  $M_a$  достигается максимальное изменение и других газодинамических параметров. Интересным является также наличие пределов для величин  $T'$  и  $\rho'$  при  $M_a \rightarrow 0$  и для  $T'$ ,  $P'$ ,  $U'$  при  $M_a \rightarrow \infty$ . Их значения, как следует из (1.5), равны

$$\begin{aligned} \lim_{M_a \rightarrow 0} T' &= -\frac{|J|}{C_p}, & \lim_{M_a \rightarrow 0} \rho' &= P_a \kappa (\kappa - 1) |J| \\ \lim_{M_a \rightarrow \infty} T' &= -\kappa \frac{|J|}{C_p}, & \lim_{M_a \rightarrow \infty} P' &= -\rho_a (\kappa - 1) |J| \\ \lim_{M_a \rightarrow \infty} U' &= (\kappa - 1) |J| \frac{1}{U_a} \end{aligned} \quad (1.7)$$

Величина интеграла  $J$  определяется особенностью структуры конкретной молекулы и кинетикой колебательного энергообмена в смеси.

Следует отметить, что используемая в работе линейная теория предсказывает бесконечно большие значения  $T'$ ,  $P'$ ,  $\rho'$ ,  $U'$  в малой окрестности точки  $M_a = 1$ , бесконечными также будут и производные от этих величин по числу  $M_a$ . Однако из физических соображений ясно, что их величина должна быть ограничена.

Рассмотрим условия существования решения в особой точке  $M_a = 1$ . При этом уравнения газовой динамики удобно привести к нормальной форме

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dx} &= \frac{1 - \kappa M_a^2}{C_p (1 - M_a^2)} J_0, & \frac{dU}{dx} &= \frac{(\kappa - 1) M_a^2}{U (1 - M_a^2)} J_0 \\ \frac{dP}{dx} &= \frac{\rho (1 - \kappa) M_a^2}{(1 - M_a^2)} J_0, & \frac{d\rho}{dx} &= \frac{P \kappa (\kappa - 1)}{1 - M_a^2} J_0 \end{aligned}$$

$$J_0 = \frac{k_n^m I}{\rho U} - \sum_{k=1}^M \frac{de_k^v}{dx} \quad (1.8)$$

Течение при  $M_a = 1$  возможно, если при этом одновременно в нуль обращается числитель правой части выражения для производной  $dU/dx$ , т. е.  $J_0 = 0$ , в противном случае на поверхности  $M_a = 1$  производные всех величин обращаются в бесконечность и при переходе через эту поверхность меняют знак, т. е. непрерывного и однозначного решения не существует [10].

В рассмотренном случае при отсутствии  $V-V'$ -обмена

$$J_0 = \frac{\theta_q PR}{\mu KTU} \gamma_i [\varepsilon_i - \varepsilon_{q0}] \sum_{s=1}^L W_{q0}^s \gamma_s$$

и, следовательно, течение при  $M_a=1$  возможно только при  $\varepsilon_q = \varepsilon_{q0}$ , т. е. только на интервале  $[a, a + l_{q-T}]$ . Обмен энергией между поступательными и колебательными степенями свободы при этом, естественно, не происходит, а эффект кинетического охлаждения (или нагрева) отсутствует —  $T' = 0$ . Такая ситуация не представляет интереса с точки зрения вопросов, затрагиваемых в данной работе. Поэтому в проведении специального анализа устойчивости такого режима течения и выяснении типа особой точки, положение которой определяется равенствами  $M_a=1$  и  $J_0=0$ , здесь нет необходимости.

Для определения оптимальных условий кинетического охлаждения потока проведем более подробный анализ неравенства (1.6). Его физический смысл следующий: поток энергии из моды  $q$  в моду  $p$ , вызванный индуцированным переходом частиц с уровня  $m$  на уровень  $n$ , должен быть больше потока энергии из поступательных степеней свободы в моду  $q$  при  $V-T$ -обмене.

Показатель поглощения в центре спектральной линии определяется соотношением [9]

$$k_n^m = \frac{\lambda_{mn}^3}{8\pi^{3/2}} \sqrt{\frac{\mu_i}{2RT}} A_{mn} \left( \frac{g_n}{g_m} N_m - N_n \right) H(\omega, 0) \quad (1.9)$$

Здесь  $\lambda_{mn}$  — длина волны в центре линии поглощающего перехода,  $\mu_i$  — молекулярный вес компонента, поглощающего излучение,  $H(\omega, 0)$  — функция Фойхта,  $\omega$  — параметр, характеризующий отношение столкновительной и доплеровской ширины спектральной линии,  $A_{mn}$  — коэффициент Эйнштейна,  $N_m$  и  $N_n$  — населенности уровней  $m$  и  $n$ , а  $g_m$  и  $g_n$  — кратности их вырождения. В принятых предположениях

$$\frac{g_n}{g_m} N_m - N_n = \frac{\rho A_0}{Q\mu} \gamma_i Y_{mn}^j$$

$$Y_{mn}^j = \frac{g_n}{g_m} (Y_q)^m \exp\left(-\frac{\theta_r^m}{T}\right) - (Y_p)^n \exp\left(-\frac{\theta_r^n}{T}\right) \quad (1.10)$$

$$Y_j = \exp\left(-\frac{\theta_j}{T_j}\right)$$

где  $\theta_r^m$  и  $\theta_r^n$  — характеристические вращательные температуры для состояний  $m$  и  $n$ ,  $j=p, q$ ,  $Q$  — полная статистическая сумма.

Для линейных и нелинейных многоатомных молекул соответственно имеем

$$Q = \prod_{j=1}^d (1 - Y_j)^{-s_j} \frac{T}{\sigma B} \quad (1.11)$$

$$Q = \prod_{j=1}^d (1 - Y_j)^{-s_j} \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\pi}{ABC}} T^3 \quad (1.12)$$

Здесь  $\sigma$  — фактор симметрии;  $A, B, C$  — вращательные постоянные. Причем  $B=C$  для симметричного волчка и  $A=B=C$  для сферического волчка [11].

С учетом (1.9), (1.10) условие (1.6) примет вид

$$\frac{\sqrt{T}}{PQ} A_{mn} \lambda_{mn}^4 \sqrt{\mu_i} I H(\omega, 0) > R_0 \frac{g_q | (Y_{q0})^m - (Y_q)^m |}{Y_{mn}^j [1 - (Y_q)^m]} W_{q0} \quad (1.13)$$

$$W_{q_0} = \sum_{s=1}^L \frac{ZP_{q_0^s}}{N_s}, \quad R_0 = \sqrt{32\pi R^3} \frac{hc}{K}$$

где  $c$  — скорость света в вакууме.

При поглощении резонансного излучения разность  $|(Y_{q_0})^m - (Y_q)^m|$  увеличивается, а величина  $Y_{mn}^j$ , наоборот, уменьшается. Поэтому, начиная с некоторого  $x=l_*$ , вследствие насыщения перехода достигается равенство между потоком энергии из поступательных степеней свободы в моду  $q$  и потоком в моду  $p$ , обусловленным индуцированными переходами. При заданной интенсивности излучения  $I$  этому сечению соответствует равенство

$$I = \frac{PQW_{q_0}}{H(\omega, 0)R_0\sqrt{\mu_i T A_{mn}\lambda_{mn}^4}} \frac{g_q |(Y_{q_0})^m - (Y_q)^m|}{Y_{mn}^j [1 - (Y_q)^m]} \quad (1.14)$$

При  $x > l_*$  изменение газодинамических параметров в зоне поглощения происходить не будет. Соотношения (1.5) и (1.13) позволяют провести анализ условий для получения максимального изменения параметров в зоне поглощения. Так, из (1.13) следует, что наибольший эффект следует ожидать при течении газа, содержащего молекулы с большими коэффициентами Эйнштейна (дипольные молекулы  $H_2O$ ,  $D_2O$ ,  $H_2S$ ,  $HCN$ ,  $DCN$  и др.), поглощающие излучение дальней инфракрасной или даже субмиллиметровой области спектра. Величины  $T'$ ,  $P'$ ,  $\rho'$  и  $U'$  пропорциональны молярной доле поглощающего компонента в смеси, характеристической колебательной температуре нижнего уровня рассматриваемого перехода и скорости обмена энергией между хаотическим поступательным движением молекул и колебаниями  $q$ -го типа. Величина интенсивности в этом случае определяет длину  $x_l = |l_* - a|$  зоны изменения газодинамических параметров, а значения  $T'$ ,  $P'$ ,  $\rho'$ ,  $U'$  не зависят от  $I$ .

2. В реальных молекулах часто встречается ситуация, когда времена внутримолекулярного  $V - V'$ -обмена и  $V - T$ -релаксации соизмеримы. В этом случае уравнения, описывающие кинетику заселения уровней  $m$  и  $n$ , принадлежащих к модам  $q$  и  $p$ , имеют по сравнению с предыдущим случаем более сложный вид

$$\frac{d\varepsilon_q}{dx} = \frac{P}{UKT} \left[ -\frac{\mu^2 k_n^m I}{\rho^2 A_0^2 h \nu_{mn} \gamma_i} l_q - \right. \\ \left. - (\varepsilon_q - \varepsilon_{q_0}) \sum_{s=1}^L W_{q_0^s} \gamma_s + \frac{l_q}{g_q} L_{pq} \sum_{s=1}^L W_{pq^s} \gamma_s \right] \quad (2.1)$$

$$\frac{d\varepsilon_p}{dx} = \frac{P}{UKT} \left[ \frac{\mu^2 k_n^m I l_p}{\rho^2 A_0^2 h \nu_{mn} \gamma_i} - \frac{l_p}{g_p} L_{pq} \sum_{s=1}^L W_{pq^s} \gamma_s \right] \quad (2.2)$$

$$L_{pq} = \left[ \varepsilon_p^{l_p} (\varepsilon_q + 1)^{l_q} \exp\left(\frac{l_q \theta_q - l_p \theta_p}{T}\right) - (\varepsilon_p + 1)^{l_p} \varepsilon_q^{l_q} \right]$$

Здесь  $W_{pq^s}$  — скорость внутримолекулярного  $V - V'$ -обмена между модами  $p$  и  $q$  при столкновении с  $s$ -м партнером, а  $l_p$  и  $l_q$  — количество колебательных квантов, теряемых модой  $p$  и приобретаемых модой  $q$  при  $V - V'$ -обмене. Соотношения (1.5) для  $T'$ ,  $\rho'$ ,  $P'$ ,  $U'$  справедливы и в этом случае, однако в интеграле  $J$  теперь присутствует член, ответственный за

$V - V'$ -обмен

$$J = \int_a^{\infty} \gamma_i \frac{\theta_q PR}{\mu K T U} \sum_{s=1}^L W_{q_0^s} \gamma_s [\varepsilon_q - \varepsilon_{q_0} + \psi_{pq}] dx \quad (2.3)$$

$$\psi_{pq} = L_{pq} \left( \frac{l_p}{g_p} \frac{\theta_p}{\theta_q} - \frac{l_q}{g_q} \right) \sum_{s=1}^L \frac{W_{pq}^s}{W_{q_0^s}} \gamma_s$$

Обычно  $W_{pq}^s \leq W_{q_0^s}$ , т. е.  $l_{V-V'}^{pq} \geq l_{V-T}^q$  ( $l_{V-V'}^{pq}$  — характерная длина  $V - V'$ -обмена). При этом, как и в рассмотренном ранее случае, при  $a + l_{V-T}^q < x < a + l_{V-V'}^{pq}$ , энергия отбирается из поступательных степеней свободы движения молекул смеси. Здесь справедливы все закономерности, полученные при отсутствии  $V - V'$ -процессов. Начиная же с  $x > a + l_{V-V'}^{pq}$ , возникают новые особенности в изменении газодинамических параметров в зоне поглощения. Здесь газ уже существенно неравновесен и возможны три ситуации. При  $\varepsilon_q < \varepsilon_{q_0} - \psi_{pq}$  поток колебательных квантов из моды  $q$  в моду  $p$ , обусловленный индуцированными переходами, больше потока энергии в моду  $q$  из поступательных степеней свободы при  $V - T$ -обмене и из моды  $p$  в  $V - V'$ -процессе.

При  $\varepsilon_q > \varepsilon_{q_0} - \psi_{pq}$  поток энергии в моду  $q$  из поступательных степеней свободы и из моды  $p$  больше потока колебательных квантов из моды  $q$  вследствие индуцированных переходов. И наконец, при  $\varepsilon_q = \varepsilon_{q_0} - \psi_{pq}$  эти потоки равны.

В первом случае охлаждение газа будет происходить при сверхзвуковой ( $M_a > 1$ ) и дозвуковой ( $0 < M_a < 1/\sqrt{\kappa}$ ) скорости течения, причем при  $M_a > 1$  газ будет ускоряться, а при  $0 < M_a < 1/\sqrt{\kappa}$  — тормозиться. В околозвуковой области  $1/\sqrt{\kappa} < M_a < 1$ , как и при отсутствии  $V - V'$ -обмена, имеет место аномальное увеличение поступательной температуры смеси и уменьшение скорости потока.

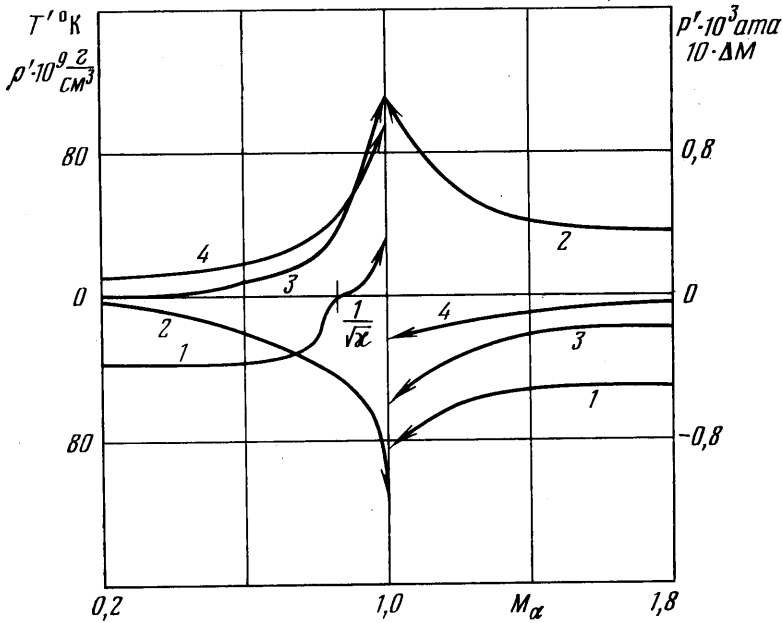
Во втором случае ситуация меняется. Здесь при  $0 < M_a < 1/\sqrt{\kappa}$  газ будет нагреваться и ускоряться, т. е.  $T > T_a$ ,  $U > U_a$ ,  $P < P_a$ ,  $\rho < \rho_a$ , а при  $M_a > 1$  — нагреваться и тормозиться, т. е.  $T > T_a$ ,  $U < U_a$ ,  $P > P_a$ ,  $\rho > \rho_a$ . Охлаждение газа будет наблюдаться лишь при изменении числа Маха потока от значения  $1/\sqrt{\kappa}$  до  $1$  ( $1/\sqrt{\kappa} < M_a < 1$ ), при этом скорость будет расти, а давление и плотность уменьшаться. Здесь также справедливы предельные соотношения (1.7), однако знаки у всех пределов меняются на противоположные.

Как и при отсутствии  $V - V'$ -обмена между модами  $p$  и  $q$ , максимальное изменение газодинамических параметров и в первом и во втором случаях в зоне поглощения будет иметь место в малой окрестности осевой точки  $M_a = 1$ .

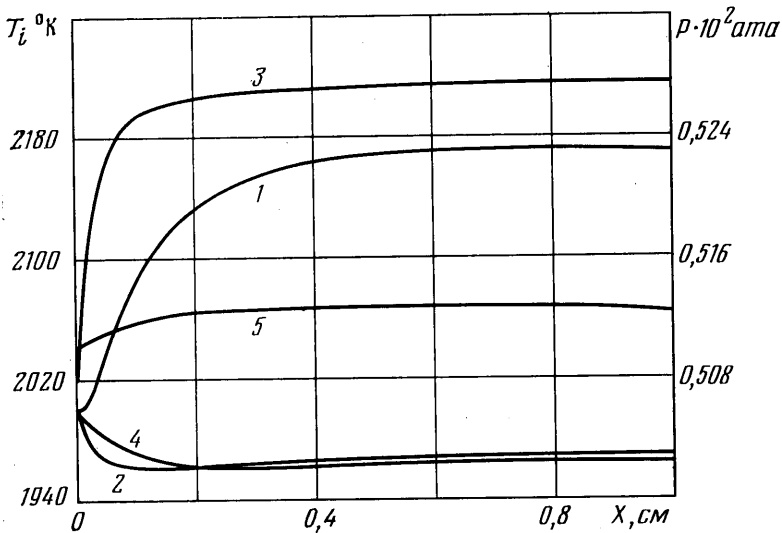
В третьем случае  $J = 0$ , и изменения газодинамических параметров в зоне поглощения при  $x > a + l_{V-V'}^{pq}$  не будет ( $T' = P' = \rho' = U' = 0$ ).

При наличии  $V - V'$ -обмена условие обращения в нуль числителя  $du/dx$  имеет вид  $\varepsilon_q = \varepsilon_{q_0} - \psi_{pq}$ . Только при выполнении этого равенства возможно непрерывное течение с  $M_a = 1$ . Условие (2.4), как уже указывалось ранее, определяет равенство потока энергии в моду  $q$  при  $V - T$ - и  $V - V'$ -обмене потоку колебательных квантов из моды  $q$  в моду  $p$  вследствие индуцированных переходов и выполняется только при  $x > a + l_{V-V'}^{pq}$ .

Таким образом, показано, что в зависимости от соотношения скоростей индуцированных переходов, внутримолекулярного  $V - V'$ -обмена и



Фиг. 1



Фиг. 2

$V-T$ -релаксации характер изменения состояния газа при поглощении им резонансного излучения может быть различным.

Проиллюстрируем полученные результаты на примере течения конкретного газа — паров воды.

Частотный диапазон поглощаемого молекулами воды излучения исключительно широк:  $\nu = 45,407 - 4387,6 \text{ см}^{-1}$ . Будем интересоваться поглощением излучения с  $\nu_{mn} = 357,51 \text{ см}^{-1}$ , частота которого резонансна частоте центра линии колебательно-вращательного перехода  $020(5_{50}) \rightarrow 001(6_{33})$ . Этот переход является одним из наиболее интенсивных колебательно-вращательных переходов, поглощающих излучение дальнего инфракрасного диапазона. Коэффициент Эйнштейна для него равен  $6 \text{ с}^{-1}$  [11]. Кратности вырождения состояний этого перехода:  $g_n = 2j+1$ ,  $g_m = 2j-1$  ( $j$  — враща-



тельное квантовое число верхнего состояния). Для определения  $\theta_r^m$  и  $\theta_r^n$  использовалась модель вытянутого слегка асимметричного волчка

$$\theta_r = \frac{1}{2} (B+C)j(j+1) + \left[ A - \frac{1}{2} (B+C) \right] K_a^2 \quad (2.4)$$

Для нижнего уровня  $K_a=5$ , а для верхнего  $K_a=3$ . Фактор симметрии  $\sigma$  для группы  $C_{2v}$ , к которой принадлежит молекула  $H_2O$ , равен двум, однако при вычислении статсуммы по формуле (1.12) необходимо учитывать, что спин ядер водорода не равен 0 и каждый из них может иметь две ориентации в магнитном поле, и, следовательно, статистический вес для двух ядер со спином  $I=1/2$  в 4 раза больше, чем при  $I=0$ . Поэтому для молекулы  $H_2O$

$$Q = 2 \prod_{j=1}^3 (1 - Y_j)^{-g_j} \sqrt{\frac{\pi}{ABC}} T^3$$

Здесь и далее  $j=1, 2, 3$  соответствуют симметричному, деформационному и асимметричному типам колебаний молекулы  $H_2O$ , а  $g_j=1$ . При расчетах неравновесных параметров потока использовалась модель колебательного энергообмена, предложенная в [13, 14] для смесей  $H_2O-H_2-O_2$ . Значение функции Фойхта вычислялось по формулам [9], а сечения ударного уширения спектральной линии принимались равными газокинетическим. Численное интегрирование уравнений газовой динамики и колебательной кинетики проводилось, как и в [13], с использованием неявной разностной схемы второго порядка точности. При вычислении заселенностей уровней 020(5<sub>30</sub>) и 001(6<sub>33</sub>) учитывалось, что статистический вес антисимметричных уровней в молекуле  $H_2O$  равен 3 [11].

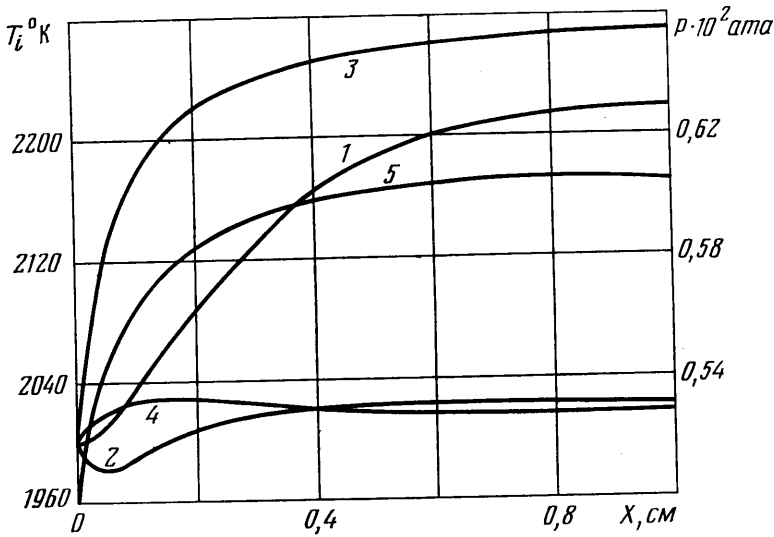
Следует отметить, что эффект кинетического охлаждения наблюдается только в тех газах, для которых поток энергии из поступательных степеней свободы, переносимый за единицу времени, больше потока энергии, выделяющегося при релаксации верхнего уровня поглощающего перехода [4]. Полагая, что релаксация энергии асимметричных колебаний молекулы  $H_2O$  с наибольшей вероятностью идет по каналу  $H_2O(v_3) \rightarrow H_2O(2v_2)$ , это условие для молекулы  $H_2O$  можно представить в виде

$$(e_2 - e_{20}) \frac{\theta_2}{(\theta_3 - 2\theta_2)} \frac{W_{20}}{W_{32}} < \\ \leq e_3(e_2 + 1)^2 \exp\left(-\frac{\theta_3 - 2\theta_2}{T}\right) - e_2(e_3 + 1) \quad (2.5)$$

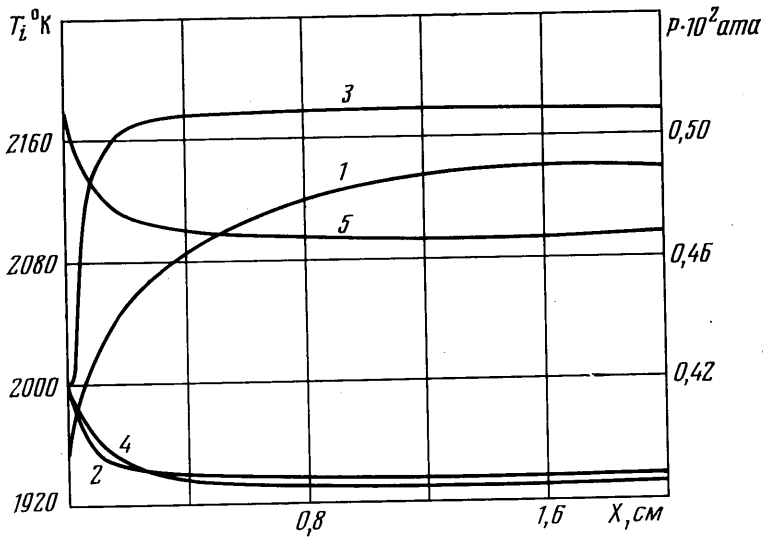
Видно, что условие (2.5) содержит отношение скоростей процесса  $V-T$ -релаксации деформационных колебаний ( $v_2$ )— $W_{20}$  и процесса разрушения уровня 001  $v_3 \rightarrow 2v_2$ — $W_{32}$ . Скорость  $V-T$ -релаксации для молекулы воды была измерена экспериментально в широком диапазоне температур  $T=300-4100$  К [15-18]. При  $T=300$  К можно полагать  $W_{20}=7 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с, а при  $T=2000$  К  $W_{20}=10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с. Значение же скорости  $V-V$ -процесса  $v_3 \rightarrow 2v_2$ , согласно данным [18, 19], не превышает  $2,2 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с при  $T=600$  К. Величина  $W_{20}$  при  $T=600$  К  $\sim 5 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с, т. е. вдвое больше величины  $W_{32}$ . Экстраполяция значений  $W_{32}$  в область более высоких температур  $T \approx 2000$  К, проведенная по теории [20], показала, что в этой области  $W_{20}/W_{32} \approx 5$ .

При данных значениях  $W_{20}/W_{32}$  условие (2.6) выполняется даже в режиме насыщения поглощающего перехода как при  $T=2000$  К, так и при  $T=600$  К. Заметим, что аналогичное условие для молекулы  $CO_2$  выполняется при отношении скоростей  $W_{20}/W_{32}$  ( $W_{32}$  — скорость разрушения уровня 00<sup>1</sup> в  $CO_2$ ), равном 0,6, откуда следует возможность охлаждения чистого  $CO_2$  при атмосферном давлении [4].

На фиг. 1 представлены результаты расчета величины изменения газодинамических параметров —  $T'$ ,  $U'$ ,  $P'$ ,  $\rho'$  (кривые 1-4 соответственно) в зависимости от числа Маха потока на входе в канал постоянного сечения ( $0,2 \leq Ma \leq 2$ ). Температура газа при  $x=a$  принималась равной  $T_a=2000$  К, а давление  $P_a=5 \cdot 10^{-4}$  МПа. Вычисления проводились для двух значений интенсивности излучения: 0,5 и 1 кВт/см<sup>2</sup>. При этом оказалось, что значения  $T'$ ,  $U'$ ,  $P'$ ,  $\rho'$  для рассматриваемых начальных условий практически не зависят от интенсивности излучения. Этот факт объясняется тем, что при данных параметрах газа уже для  $I=0,5$  кВт/см<sup>2</sup> с хорошей точностью выполняется условие  $l_* < l_{V-V}^{PQ}$ , а в этом случае, как следует



Фиг. 3



Фиг. 4

из полученных выше результатов,  $T'$ ,  $U'$ ,  $P'$ ,  $\rho'$  не зависят от  $I$ . Проведенные расчеты подтвердили также и другие выводы, полученные на основе аналитического решения. Так, максимальные значения  $T'$ ,  $U'$ ,  $P'$ ,  $\rho'$  достигаются в малой окрестности звуковой точки. Видно также, что при  $M_a = 1/\sqrt{\kappa}$   $T' = 0$ , а при  $M_a \rightarrow 0$  и  $M_a \rightarrow \infty$  глубина охлаждения ( $T' < 0$ ) имеет предельные значения (для рассматриваемых  $T_a$  и  $P_a$  40 К и 50 К соответственно).

Для более подробного анализа эффектов при воздействии на газ резонансного излучения рассмотрим распределение неравновесных параметров в зоне поглощения для трех характерных областей изменения числа Маха на входе в канал постоянного сечения:  $M_a = 0,4$ ;  $0,99$ ;  $1,1$ . Эти распределения представлены на фиг. 2–4 соответственно (кривые, характеризующие изменение колебательных  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  и поступательной температур

в зоне поглощения, обозначены здесь цифрами 1–4, а давления — цифрой 5).

Для всех значений  $M_a$  максимальный градиент изменения всех параметров наблюдается в начальной области зоны поглощения, где показатель усиления еще значителен. В процессе поглощения излучения с  $\nu_{mn} = 357,51 \text{ см}^{-1}$  происходит уменьшение  $T_2$  вследствие расселения уровней  $0V_20$  и увеличение  $T_3$ , так как заселенность уровней  $00V_3$ , наоборот, растет. Это приводит к насыщению поглощающего перехода и к замедлению скорости изменения  $T$ ,  $P$ ,  $U$ . Начиная с некоторого  $x > l_{V-V'}$  (значение  $l_{V-V'}$  зависит от скорости газа), в результате  $V-V'$ -обмена между симметричной и деформационной модами происходит выделение энергии в поступательные степени свободы движения молекул смеси, и знак изменения газодинамических параметров меняется на противоположный. Так, если при  $M_a = 0,4$  и  $1,1$  в начальной области зоны поглощения температура газа уменьшалась, то при  $x > l_{V-V'}$  она начинает расти ( $l_{V-V'} = 0,55 \text{ см}$  для  $M_a = 0,4$  и  $l_{V-V'} = 1,0 \text{ см}$  для  $M_a = 1,1$ ). Соответствующим образом при этом изменяются также давление, плотность и скорость газа.

В околозвуковой области ( $M_a = 0,99$ ) возникает интересная особенность в изменении неравновесных параметров, обусловленная, во-первых, увеличением поступательной температуры газа в начальной зоне поглощения и, во-вторых, уменьшением его скорости до величины, меньшей значения  $U = \sqrt{RT/\mu}$  ( $M_a = 1/\sqrt{\kappa}$ ). Действительно, уменьшение  $T$  здесь начинается уже при  $x < l_{V-V'}$  ( $x = 0,25 \text{ см}$ ), и в отличие от предыдущих случаев колебательная температура деформационной моды начинает расти уже при  $x = 0,05 \text{ см}$ , что также значительно меньше  $l_{V-V'} = 0,9 \text{ см}$ . Такой характер изменения  $T$  вдоль зоны поглощения объясняется тем, что в сечении  $x = 0,25 \text{ см}$  скорость газа  $U = \sqrt{RT/\mu}$  ( $M_a = 1/\sqrt{\kappa}$ ) и при дальнейшем торможении потока знак  $T'$  меняется на противоположный ( $T' < 0$ ). В начальной же области  $dT/dx > 0$  ( $T' > 0$ ), а  $dT_2/dx < 0$  ( $de_2/dx < 0$ ), поэтому при уменьшении показателя поглощения вследствие большой величины  $|e_2 - e_{20}|$  уже при  $x > 0,05 \text{ см}$  реализуются условия, когда поток колебательных квантов из деформационной в асимметричную моду меньше потока энергии в деформационные колебания из поступательных степеней свободы, т. е. к аномальному росту  $T_2$  в этом случае приводит  $V-T$ -обмен. При  $x > 0,9 \text{ см}$  увеличение  $T_2$  происходит уже вследствие  $V-V'$ -обмена. Поступательная температура при этом опять начинает возрастать.

В заключение укажем, что измерение поступательной температуры движущегося газа при поглощении им резонансного излучения позволяет по изменению знака  $dT/dx$  или  $T'$  определить характерные длины  $V-T$  и внутримолекулярного  $V-V'$ -обмена, а следовательно, и времена релаксации нижнего и верхнего уровней поглощающего перехода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wood A. D., Camac M., Gerry F. T. Effects of 10.6 laser induced air chemistry on the atmospheric refractive index.— Appl. Opt., 1974, v. 10, № 8, p. 1877–1884.
2. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Хохлов Р. В. Об охлаждении газа при прохождении мощного излучения  $\text{CO}_2$ -лазера через атмосферу.— Ж. техн. физ., 1974, т. 44, № 5, с. 1063–1069.
3. Sebhardt F. G., Smith D. C. Kinetic cooling of a gas by absorption of  $\text{CO}_2$  laser radiation.— Appl. Phys. Lett., 1972, v. 20, № 3, p. 129–132.
4. Гордиенко В. М., Горшков В. А., Панченко В. Я., Сухруков А. П. Кинетическое охлаждение смеси газов  $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2$  излучением  $\text{CO}_2$ -лазера.— ЖЭТФ, 1977, т. 73, в. 3, с. 874–883.
5. Гордиец Б. Ф., Панченко В. Я. Охлаждение молекулярных газов, стимулированное лазерным излучением.— Письма в Ж. техн. физ., 1978, т. 4, в. 23, с. 1396–1399.

6. Казанцев А. П. Резонансное световое давление.— Усп. физ. н., 1978, т. 124, в. 1, с. 113—145.
7. Климонтович Ю. Л., Лузгин С. Н. Кинетическая теория охлаждения атомарных газов резонансным электромагнитным излучением. Ж. техн. физ., 1978, т. 48, в. 11, с. 2217—2222.
8. Бирюков А. С. Кинетика физических процессов в газодинамических лазерах.— Тр. Физ. ин-та АН СССР им. П. Н. Лебедева. т. 83, 1975, с. 13—86.
9. Лосев С. А. Газодинамические лазеры. М.: Наука, 1977. 335 с.
10. Куликовский А. Г., Слободкина Ф. А. Об устойчивости произвольных стационарных течений в окрестности точек перехода через скорость звука — ПММ, 1967, т. 31, в. 4, с. 593—602.
11. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 648 с.
12. Benedict W. S., Pollac M. A., Tomplinson W. J. The water-vapor laser.— IEEE J. Quantum. Electron., 1969, в. 5, № 2, p. 108—124.
13. Левин В. А., Старик А. М. Колебательный энергообмен в смесях  $H_2O-H_2-O_2$  при быстром охлаждении в сверхзвуковых соплах.— Изв. АН СССР. МЖГ, 1980, № 2, с. 101—110.
14. Левин В. А., Старик А. М. К вопросу о получении инверсии населенностей колебательных уровней многоатомных дипольных молекул за фронтом ударных волн. ПМТФ, 1981, № 5, с. 54—61.
15. Roesler H., Sahm K.-F. Vibrational and rotational relaxation in water vapor.— J. Acoust. Soc. Amer., 1965, v. 37, № 2, p. 386—387.
16. Kung R. T. V., Center R. E. High temperature vibrational relaxation of  $H_2O$  by  $H_2O$ , He, Ar, and  $N_2$ .— J. Chem. Phys., 1975, v. 62, № 6, p. 2187—2194.
17. Bass H. E., Olson J. R., Amme R. C. Vibrational relaxation in  $H_2O$  vapor in the temperature range 373—946° K — J. Acoust. Soc. Amer., 1974, v. 56, № 5, p. 1455—1460.
18. Finzi J., Hovis F. E., Panfilov V. N., Hess P., Moore C. B. Vibrational relaxation in water vapor.— J. Chem. Phys., 1977, v. 67, № 9.
19. Sarjeant W. J., Kucerovsky Z., Brannen E. Excitation processes and relaxation rates in the pulsed water vapor laser.— Appl. Optics, 1972, v. 11, № 4, p. 735—741.
20. Tanczos F. I. Calculation of vibrational relaxation times of the chloromethanes.— J. Chem. Phys., 1956, v. 25, № 3, p. 439—447.

Москва

Поступила в редакцию  
18.VI.1980