

УДК 533.6.011+536.14

О ТЕЧЕНИИ ГАЗА ИЗ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ДИПОЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ В ПОЛЕ РЕЗОНАНСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

ЛЕВИН В. А., СОРОКИН А. А., СТАРИК А. М.

Ранее в [1] были рассмотрены особенности течения молекулярного газа в поле непрерывного излучения, частота которого резонансна частоте междумодового колебательно-вращательного перехода. Однако, при этом не учитывалась возможность возникновения потока энергии из поступательных степеней свободы молекул газа в колебательные вследствие вращательно-поступательного ($R-T$) обмена. Этот эффект обсуждался в [2] при поглощении газом из двухатомных молекул импульса излучения в P -ветви колебательно-вращательного перехода. Как будет показано ниже, для несимметричных дипольных молекул типа симметричного и асимметричного волчка указанный механизм воздействия резонансного излучения может иметь место не только при поглощении излучения в P -ветви, но и в Q -, и даже в R -ветви. Исследованию этих эффектов при течении газа из несимметричных дипольных молекул в поле резонансного излучения и посвящена данная работа.

1. Постановка задачи. Пусть газ состоит из молекул одного сорта, обладающих по крайней мере тремя различными типами колебаний: k , q и s с частотами $\nu_k < \nu_q < \nu_s$, причем времена колебательно-поступательной ($V-T$) релаксации для двух из них (q и s) много больше времен междумодового $V-V'$ обмена ($\tau_{V-V'}$).

Пусть также частота воздействующего на поток излучения ν_I равна частоте центра спектральной линии поглощения некоторого колебательно-вращательного перехода $m \rightarrow n$, верхнее n и нижнее m , состояние которого принадлежат к типам колебаний q и k соответственно

$$\nu_I = \frac{E_{V''} - E_{V'} + E_{j''} - E_{j'}}{h} \quad (1.1)$$

Здесь $E_{V''}$ и $E_{V'}$ — колебательные энергии возбужденных состояний n и m молекулы, а $E_{j''}$ и $E_{j'}$ — их вращательные энергии, h — постоянная Планка.

Предположим, что время вынужденного радиационного перехода при поглощении газом излучения (τ_I) существенно больше характерных времен внутримодового $V-V$ -обмена (τ_{V-V}) и $R-T$ -релаксации (τ_{R-T}). Течение газа в поле резонансного излучения при этом можно рассматривать, предполагая наличие термодинамического равновесия как в каждом отдельном типе колебаний молекул смеси, так и между их вращательным и поступательным движением. Уравнения, описывающие кинетику изменения энергии отдельных типов колебаний молекул газа, в этом случае можно представить в виде [3]

$$\frac{d\varepsilon_k}{dt} = \frac{p}{k_B T} \left[L_{kq} \frac{r_k}{g_k} W_{kq} - (\varepsilon_k - \varepsilon_{k0}) W_{k0} - l_k \frac{k_\nu I \mu}{\rho N_A h \nu_I} \right] \quad (1.2)$$

$$\frac{d\varepsilon_q}{dt} = \frac{p}{K_B T} \left[L_{qs} \frac{r_q}{g_q} W_{qs} - L_{kq} \frac{r_q}{g_q} W_{kq} + l_q \frac{k_\nu I \mu}{\rho N_A h \nu_I} \right] \quad (1.3)$$

$$\frac{d\varepsilon_s}{dt} = \frac{p}{K_B T} \left[-L_{qs} \frac{r_s}{g_s} W_{qs} \right] \quad (1.4)$$

$$L_{qs} = \varepsilon_s^{r_s} (\varepsilon_q + 1)^{r_q} \exp \left(\frac{\theta_s - \theta_q}{T} \right) - (\varepsilon_s + 1)^{r_s} \varepsilon_q^{r_q}$$

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

Здесь ρ , p , T — плотность, давление и поступательная температура газа, K_B — постоянная Больцмана, l_j , r_j — количество колебательных квантов, теряемых (приобретаемых) молой j соответственно при излучательных и при столкновительных переходах ($j=k, q, s$), θ_j и T_j — соответственно характеристическая и локальная температура j -го типа колебаний, а g_j — кратность его вырождения, W_{kq} и W_{qs} — константы скорости междумодового $V-V'$ -обмена, а W_{k0} — $V-T$ -релаксации, I — интенсивность излучения, k_v — показатель поглощения, $\varepsilon_{k0} = \varepsilon_k(T)$.

Для невязкого и нетеплопроводного газа относительное изменение макроскопических параметров потока (температуры T , давления p , плотности ρ и скорости U) в зоне воздействия резонансного излучения в линейном приближении [1] определяется формулами

$$\delta T = \frac{1 - M_0^2 \kappa}{C_p T_0 (1 - M_0^2)} J, \quad \delta p = - \frac{\kappa (\kappa - 1) M^2}{a_0^2 (1 - M_0^2)} J \quad (1.5)$$

$$\delta \rho = - \frac{(\kappa - 1)}{a_0^2 (1 - M_0^2)} J, \quad \delta U = \frac{\kappa - 1}{a_0^2 (1 - M_0^2)} J$$

$$C_p = 4 \frac{R}{\mu}, \quad M_0 = \frac{U_0}{a_0}, \quad a_0 = \sqrt{\kappa \frac{R}{\mu}} T_0, \quad \kappa = \frac{C_p}{C_p - R/\mu}$$

$$J = \int_0^x \left\{ \frac{k_v I}{\rho U} \left[\frac{E_{j'} - E_j}{h \nu_j} \right] + \Phi_v \right\} dx \quad (1.6)$$

$$\Phi_v = \frac{p R \theta_k}{K_B T \mu U} W_{k0} \left[(\varepsilon_k - \varepsilon_{k0}) + L_{kq} \left(\frac{r_q}{g_q} \frac{\theta_q}{\theta_k} - \frac{r_k}{g_k} \right) \frac{W_{kq}}{W_{k0}} + \frac{\theta_q}{\theta_k} L_{qs} \frac{W_{qs}}{W_{k0}} \left(\frac{\theta_s}{\theta_q} \frac{r_s}{g_s} - \frac{r_q}{g_q} \right) \right]$$

Здесь индексом 0 обозначены параметры невозмущенного потока (при $x=0$).

Первый член в подынтегральном выражении (1.6) характеризует поток энергии из поступательных степеней свободы в колебательные (или наоборот) вследствие $R-T$ процессов, а второй (Φ_v) — вследствие $V-T$ и $V-V'$ -процессов.

Поскольку при поглощении газом резонансного излучения $k_v > 0$, то из (1.6) видно, что даже при $\Phi_v = 0$ возможно возникновение потока энергии из поступательных степеней свободы в колебательные ($E_{j'} < E_j$, а $J < 0$). При этом газ в диапазоне чисел Маха $0 < M_0 < 1/\sqrt{\kappa}$ и $M_0 > 1$ будет охлаждаться, а при $1/\sqrt{\kappa} < M_0 < 1$ нагреваться [1]. В соответствии с формулами (1.5) будут меняться и другие макроскопические параметры потока. Ранее в [1] полагалось $E_{j'} = E_j$ и роль первого члена не учитывалась. Однако в некоторых случаях, особенно при течении резонансно поглощающего газа из несимметричных дипольных молекул, его влияние на изменение макроскопических параметров в зоне поглощения может оказаться существенным. При анализе этого влияния будем полагать, что насыще-

ние поглощающего перехода происходит в сечении, расстояние которого от начала зоны воздействия излучения ($L_I = U\tau_I$) много меньше характерных длин V - T -релаксации ($L_{V-T} = U\tau_{V-T}$) и V - V' -процессов ($L_{V-V'} = U\tau_{V-V'}$). Нетрудно показать, что в этом случае на отрезке $[0, L_I]$ справедливо равенство

$$\frac{k_v I}{\rho U} = \frac{1}{(E_{V''} - E_{V'})} \sum_{i=k, q, s} \frac{R}{\mu} \theta_i \frac{d\varepsilon_i}{dx}$$

Величина потока энергии из поступательных в колебательные степени свободы при этом определяется соотношением

$$J_I = \frac{E_{j''} - E_{j'}}{E_{V''} - E_{V'}} \frac{R}{\mu} \left[\theta_k g_k \left(\frac{Y_k^I}{1 - Y_k^I} - \frac{Y_k^0}{1 - Y_k^0} \right) + \theta_q g_q \left(\frac{Y_q^I}{1 - Y_q^I} - \frac{Y_q^0}{1 - Y_q^0} \right) \right] \quad (1.7)$$

Здесь индекс I соответствует сечению $x_I = L_I$, а индекс 0 — сечению $x=0$ (в этом сечении $T_k = T_q = T_0$). Для определения Y_k^I и Y_q^I воспользуемся условием, что при $x = L_I$

$$\frac{N_n^I}{g_n} = \frac{N_m^I}{g_m} = \frac{N_n^0 + N_m^0}{1 + g_m/g_n} \quad (1.8)$$

$$N_m = \frac{\rho N_A}{\mu} g_m \frac{Y_{V'}}{Z_{V'}} \exp\left(-\frac{E_{j'}}{K_B T}\right) \quad (1.9)$$

$$N_n = \frac{\rho N_A}{\mu} g_n \frac{Y_{V''}}{Z_{V''}} \exp\left(-\frac{E_{j''}}{K_B T}\right) \quad (1.10)$$

$$Y_{V'} = \exp\left(-\frac{l_k \theta_k}{T_k}\right), \quad Y_{V''} = \exp\left(-\frac{l_q \theta_q}{T_q}\right)$$

Здесь g_n, g_m — кратности вырождения уровней n и m соответственно, а $Z_{V'}$ и $Z_{V''}$ — статистические суммы состояний (V', j') и (V'', j'').

Напомним, что в общем случае $g_p = g_j^p g_v^p g_I^p$ ($p = n, m$), где g_j, g_v, g_I — кратности вырождения по вращению, колебаниям и ядерному спину соответственно, а статистическая сумма для несимметричных молекул дается соотношением [4]

$$Z_V = \prod_{i=k, q, s} (1 - Y_i)^{-g_i} \sqrt{\frac{\pi}{A_V B_V C_V}} T^3 \frac{1}{\sigma}$$

где A_V, B_V, C_V — вращательные постоянные для уровня V , σ — фактор симметрии.

Из (1.8) — (1.10) нетрудно получить

$$Y_q^I = \left\{ \frac{\rho_0}{\rho_I} \sqrt{\left(\frac{T_I}{T_0}\right)^3} \exp\left(\frac{E_{j''}}{K_B T_I}\right) \left(1 + \frac{g_m}{g_n}\right)^{-1} F \times \right. \\ \left. \times \frac{1}{g_n} \left[\exp\left(-\frac{l_q \theta_q}{T_0} - \frac{E_{j''}}{K_B T_0}\right) g_n F^{-1} + g_m \exp\left(-\frac{l_k \theta_k}{T_0} - \frac{E_{j'}}{K_B T_0}\right) \right] \right\}^{1/1_q} \quad (1.11)$$

$$Y_k^I = \left\{ \frac{\rho_0}{\rho_I} \sqrt{\left(\frac{T_I}{T_0}\right)^3} \exp\left(\frac{E_{j'}}{K_B T_I}\right) \left(1 + \frac{g_m}{g_n}\right)^{-1} \times \right. \\ \left. \times \frac{1}{g_m} \left[\exp\left(-\frac{l_q \theta_q}{T_0} - \frac{E_{j''}}{K_B T_0}\right) g_n F^{-1} + g_m \exp\left(-\frac{l_k \theta_k}{T_0} - \frac{E_{j'}}{K_B T_0}\right) \right] \right\}^{1/1_k} \quad (1.12)$$

$$F = \sqrt{A_V B_V C_V / (A_{V''} B_{V''} C_{V''})}$$

Видно, что в выражения для Y_k^I и Y_q^I входят значения макроскопических параметров потока в сечении $x=L_I$. Поэтому для замыкания системы (1.11), (1.12) необходимо добавить уравнения для ρ_I и T_I , которые с учетом (1.7) можно представить в виде

$$\rho_I = \rho_0 - \frac{\kappa(\kappa-1)\rho_0}{a_0^2(1-M_0^2)} J_I \quad (1.13)$$

$$T_I = T_0 + \frac{1-\kappa M_0^2}{C_p(1-M_0^2)} J_I \quad (1.14)$$

Когда $\delta\rho/\rho_0 \ll 1$ и $\delta T/T_0 \ll 1$, уравнения (1.11)–(1.14) становятся независимыми, а значения Y_k^I и Y_q^I при $g_m = g_n$ определяются соотношениями

$$Y_q^I = \left\{ \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_{j'}'}{K_B T_I}\right) \left[\exp\left(-\frac{l_q \theta_q}{T_0} - \frac{E_{j'}'}{K_B T_0}\right) + F \exp\left(-\frac{l_k \theta_k}{T_0} - \frac{E_{j'}'}{K_B T_0}\right) \right] \right\}^{1/l_q} \quad (1.15)$$

$$Y_k^I = \left\{ \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_{j'}'}{K_B T_0}\right) \left[\exp\left(-\frac{l_q \theta_q}{T_0} - \frac{E_{j'}'}{K_B T_0}\right) F^{-1} + \exp\left(-\frac{l_k \theta_k}{T_0} - \frac{E_{j'}'}{K_B T_0}\right) \right] \right\}^{1/l_k} \quad (1.16)$$

Соотношения (1.5), (1.7), (1.15), (1.16) позволяют определить верхние пределы изменения макроскопических параметров потока при насыщении поглощающего перехода.

В результате резонансного поглощения газом излучения произошло нарушение термодинамического равновесия между модами k и q и поступательными степенями свободы. При этом $Y_q^I > Y_q^0$ и $Y_k^I < Y_k^0$. Если $\tau_{V-T}^k < \tau_{V-V'}$, то вследствие V – T -обмена возникает поток энергии из поступательных степеней свободы в моду k [1]. Считая, что на отрезке $[L_I, L_{V-T}^k]$, где $L_{V-T}^k = U \tau_{V-T}^k, k_v = 0$, для макроскопических параметров потока можно получить следующие формулы:

$$T_{VT} = T_I + \frac{1-\kappa M_I^2}{(1-M_I^2)C_p} J_{VT}, \quad p_{VT} = p_I - \frac{\rho_I(\kappa-1)M_I^2}{1-M_I^2} J_{VT} \quad (1.17)$$

$$U_{VT} = U_I + \frac{(\kappa-1)M_I^2}{U_I(1-M_I^2)} J_{VT}, \quad \rho_{VT} = \rho_I - \frac{\rho_I(\kappa-1)}{a_I^2(1-M_I^2)} J_{VT}$$

$$J_{VT} = \frac{\theta_k R}{\mu} g_k \left[\frac{Y_k^I - Y_k^{VT}}{(1-Y_k^I)(1-Y_k^{VT})} \right], \quad M_I = \frac{U_I}{\sqrt{\kappa R \mu^{-1} T_I}}$$

Здесь индексом VT обозначены параметры в сечении $x=L_{VT}^k$. Поскольку при $x < L_{VT}^k$ $Y_k^I < Y_k^{VT}$, то из (1.17) видно, что $J_{VT} < 0$ и при $0 < M_I < 1/\sqrt{\kappa}$ и $M_I > 1$ на отрезке $[L_I, L_{VT}^k]$ газ будет дополнительно охлаждаться.

Рассмотрим теперь случай, когда $\tau_I \sim \tau_{V-V'} < \tau_{kV-T}$. Величина J при этом на отрезке $[0, L_{V-V'}]$ определяется соотношением

$$J = \int_0^x \left\{ \frac{k_v I}{\rho U} \frac{E_{j'}' - E_{j'}}{h\nu_{j'}} + \frac{pR\theta_k}{K_B T \mu U} W_{kq} \left[L_{kq} \left(\frac{r_q}{g_q} \frac{\theta_q}{\theta_k} - \frac{r_k}{g_k} \right) + \frac{\theta_q}{\theta_k} L_{qs} \frac{W_{qs}}{W_{kq}} \left(\frac{\theta_s}{\theta_q} \frac{r_s}{g_s} - \frac{r_q}{g_q} \right) \right] \right\} dx$$

Для наглядности анализа предположим, что константы скорости $V-V'$ -обмена W_{kq} и W_{qs} существенно различаются по величине. Пусть, например, $W_{kq} \gg W_{qs}$. Тогда членом, содержащим отношение W_{qs}/W_{kq} , в (1.18) можно пренебречь. Поглощение газом излучения приводит к нарушению термодинамического равновесия между модами k и q , здесь $T_q > T_k$. Нетрудно показать, что в этом случае $L_{kq} \left(\frac{r_q}{g_q} \theta_q - \frac{r_k}{g_k} \theta_k \right) > 0$, т. е.

$V-V'$ -обмен между модами k и q приведет к уменьшению $|J|$ (рассматривается случай $E_{j''} < E_{j'}$). Однако если

$$\frac{k_v I}{h\nu_I} |E_{j''} - E_{j'}| > \frac{pR\rho}{K_B \mu T} W_{kq} L_{kq} \left(\frac{r_q}{g_q} \theta_q - \frac{r_k}{g_k} \theta_k \right)$$

то режим течения с $J < 0$ существует фактически при любом соотношении между скоростями $V-T$ - и $V-V'$ -процессов (в нашем случае $W_{kq} \gg W_{k0}$). Отметим, что при $E_{j''} \geq E_{j'}$ такой режим течения при $W_{kq} \gg W_{k0}$ не реализуется.

Пусть теперь $W_{qs} \gg W_{kq}$. Здесь

$$J = \int_0^x \left\{ \frac{k_v I}{\rho U} \frac{E_{j''} - E_{j'}}{h\nu_I} + \frac{pR}{K_B \mu T U} W_{qs} L_{qs} \left(\theta_s \frac{r_s}{g_s} - \theta_q \frac{r_q}{g_q} \right) \right\} dx$$

При поглощении газом излучения на междумодовом переходе $m \rightarrow n$ происходит увеличение колебательной температуры моды q . Поэтому при $x > L_I$, $T_q > T_s$. В этом случае $L_{qs} (\theta_s r_s / g_s - \theta_q r_q / g_q) < 0$, т. е. $V-V'$ -обмен между модами q и s приведет к увеличению $|J|$ при $E_{j''} < E_{j'}$, и при $0 < M_I < 1/\sqrt{\kappa}$ и $M_I > 1$ охлаждение газа будет более глубоким. Дополнительное уменьшение поступательной температуры в данном случае обусловлено тем, что часть энергии, равная $K_B (\theta_s - \theta_q)$, отбирается при $V-V'$ -обмене из поступательных степеней свободы.

Полученные выводы справедливы и при действии $V-T$ -процессов, когда $\tau_I \sim \tau_{V-T}^k \sim \tau_{V-V'}^{kq} \sim \tau_{VV'}$. Рассмотрим теперь те условия, при которых в несимметричных дипольных молекулах возможна ситуация с $E_{j''} < E_{j'}$.

2. Молекулы типа симметричного волчка. Вращательная энергия молекул типа симметричного волчка характеризуется двумя вращательными квантовыми числами j и K . Первое определяет полный угловой момент количества движения, а второе — его проекцию на ось волчка [4].

$$E_j = B_V j(j+1) + (A_V - B_V) K^2 - D_j j^2 (j+1)^2 - D_{jk} j(j+1) K^2 - D_K K^4 + 2A_V K \sum_k \xi_V^k \beta_k \quad (2.1)$$

Здесь, как и прежде, A_V и B_V — вращательные постоянные, D_j , D_{jk} и D_K — постоянные центробежного растяжения, ξ_V^k — постоянная кориолисова взаимодействия для k -го вырожденного колебания ($0 \leq |\xi_V^k| \leq 1$), $\beta_k = V_k, V_k - 2, \dots, -V_k$. Обычно D_j , D_{jk} и D_K ничтожно малы по сравнению с A_V и B_V и при расчете спектра при небольших j и K членами, содержащими эти постоянные, пренебрегают.

Для параллельных полос (переходный момент параллелен оси волчка) разрешены переходы только при следующих изменениях вращательных квантовых чисел: $\Delta K = 0$ и $\Delta j = 0; \pm 1$ ($\Delta j = \pm 1$, если $K = 0$), а для перпендикулярных полос (переходный момент перпендикулярен оси волчка): $\Delta K = \pm 1$, $\Delta j = 0; \pm 1$.

Рассмотрим переходы параллельных полос. Для P -ветви $j'' = j' - 1 \equiv j - 1$

$$E_{j''} - E_{j'} = j^2 (B_{V''} - B_V) - j (B_{V''} + B_V) + 4D_j j^3 + (A_{V''} - A_V + B_V - B_{V''}) K^2 + 2D_{jk} j K^2 + 2K \left(A_{V''} \sum_k \xi_{V''}^k \beta_k - A_V \sum_k \xi_V^k \beta_k \right) \quad (2.2)$$

В общем случае при $K=j-n$, а $n=0, \dots, 2j$ в зависимости от соотношений между вращательными постоянными $E_{j''}-E_{j'}<0$ либо при любых $j>0$, либо при $0<j<j_0$, где j_0 — корень кубического уравнения, либо вообще при любом $j>0$ $E_{j''}-E_{j'}>0$. При $n=0, 2j$, j (2.2) вырождается в полином второй степени относительно j , и j_0 определяется соответственно формулами

$$j_0 = \frac{(A_{V'}-A_{V''}) + \sqrt{(A_{V'}-A_{V''})^2 + 8(2D_j - D_{jk})(B_{V''}+B_{V'}+C_V)}}{4(2D_j - D_{jk})} \quad (2.3)$$

$$C_V = \begin{cases} \text{при } n=0, & -2C_k \\ \text{при } n=2j, & 2C_k \end{cases} \quad C_k = A_{V''} \sum_k \xi_{V''}^k \beta_k - A_{V'} \sum_k \xi_{V'}^k \beta_k$$

$$j_0 = \frac{B_{V'}-B_{V''} + \sqrt{(B_{V'}-B_{V''})^2 + 16D_j(B_{V''}+B_{V'})}}{8D_j} \quad (2.4)$$

Из (2.3), в частности, видно, что при $2D_j > D_{jk}$ $E_{j''}-E_{j'}<0$ при $0<j<j_0$, а при $2D_j > D_{jk}$ при любом $j>0$ $E_{j''}-E_{j'}>0$. Для Q -ветви: $j''=j'=j$

$$E_{j''}-E_{j'} = (B_{V''}-B_{V'})j^2 + (B_{V''}-B_{V'})j + (A_{V''}-A_{V'}+B_{V''}-B_{V'})K^2 + \\ + 2K \left(A_{V''} \sum_k \xi_{V''}^k \beta_k - A_{V'} \sum_k \xi_{V'}^k \beta_k \right) \quad (2.5)$$

Здесь в зависимости от соотношения между вращательными постоянными для переходов с $K=j-n$ ($n=1, \dots, 2j-1$) $E_{j''}-E_{j'}<0$ либо при всех $j>0$; либо при $j>j_0$, где j_0 — корень квадратного уравнения; либо вообще при любом $j>0$ $E_{j''}-E_{j'}>0$. При $n=0, 2j$ j_0 — корень уравнения первой степени

$$j_0 = (B_{V'}-B_{V''}+C_V)/(A_{V'}-A_{V''}) \quad (2.6)$$

Здесь при $B_{V'}>B_{V''}-C_V$ $E_{j''}-E_{j'}<0$ при $j>j_0$, а при $B_{V'}<B_{V''}-C_V$ при любом $j>0$ $E_{j''}-E_{j'}>0$.

Для R -ветви: $j''=j'+1=j+1$

$$E_{j''}-E_{j'} = (B_{V''}-B_{V'})j^2 + (3B_{V''}-B_{V'})j + 2B_{V''} + \\ + (A_{V''}-A_{V'}+B_{V'}-B_{V''})K^2 - 4D_j(j+1)^2 + 2K \left(A_{V''} \sum_k \xi_{V''}^k \beta_k - A_{V'} \sum_k \xi_{V'}^k \beta_k \right)$$

Здесь $E_{j''}-E_{j'}<0$ только при $j>j_0$, где j_0 в общем случае — корень кубического уравнения.

Для переходов перпендикулярных полос как для R -, так и для P - и Q -ветвей разность $E_{j''}-E_{j'}$ определяется полиномом третьей степени относительно j . Так же как и для параллельных полос, в зависимости от соотношения между вращательными постоянными неравенство $E_{j''}-E_{j'}<0$ выполняется либо при $0<j<j_0$, либо при $j>j_0$, где j_0 — корень кубического уравнения, либо при любых $j>0$. Возможна также ситуация, когда при любом $j>0$ $E_{j''}-E_{j'}>0$. Полученные выводы проиллюстрируем на примере некоторых возможных колебательно-вращательных переходов в молекуле NH_3 . При анализе необходимые молекулярные постоянные молекулы NH_3 были взяты из [5]. Рассматривались переходы P -, Q - и R -ветвей как перпендикулярных, так и параллельных полос. Оказалось, что в молекуле NH_3 соотношения между вращательными постоянными таковы, что в P -ветви могут реализоваться случаи, когда $E_{j''}-E_{j'}<0$ либо при любом $j>0$, либо при $j<j_0$. В R -ветви $E_{j''}-E_{j'}<0$ только при $j>j_0$, а $E_{j''}-E_{j'}>0$ при любом $j>0$ (перпендикулярные полосы). В таблице даны конкретные переходы и значения j_0 (если они существуют), для которых $E_{j''}-E_{j'}<0$.

Параллельные полосы $\Delta K=0$				Перпендикулярные полосы $\Delta K=\pm 1$				
Переход	$E_{j''} - E_j = \Delta E_j$	K	j	Переход	$E_{j''} - E_j = \Delta E_j$	K	ΔK	j
<i>P</i> -ветвь 0100→0010	<0	$j, \dots, -j$	>0	<i>P</i> -ветвь 0001→0010	<0	0	± 1	>0
<i>P</i> -ветвь 0100→0001	<0	0	<50	<i>P</i> -ветвь 0100→0001	<0	0	± 1	<49
<i>Q</i> -ветвь 0100→0010	>0	j	>0	<i>Q</i> -ветвь 0100→0001	<0	0	± 1	<5
<i>Q</i> -ветвь 0100→0010	<0	$-j$	<16	<i>Q</i> -ветвь 0100→1000	<0	j^{-1}	1	>0
<i>Q</i> -ветвь 0100→0010	<0	0	>0	<i>Q</i> -ветвь 0100→1000	>0	$-j$	1	>0
<i>R</i> -ветвь 0100→0010	>0	$j, \dots, -j$	>0	<i>R</i> -ветвь 0001→0010	<0	0	± 1	>38
<i>R</i> -ветвь 0100→1000	<0	0	>72	<i>R</i> -ветвь 0100→0001	>0	0	± 1	>0

3. Молекулы типа асимметричного волчка. Молекулы этого типа имеют наиболее сложные колебательно-вращательные спектры. Вращательная энергия молекул типа асимметричного волчка характеризуется тремя квантовыми числами: j , K_a , K_c . Первое определяет, как обычно, полный угловой момент количества движения, а второе и третье – его проекции на ось сплюсненного и вытянутого симметричных волчков [4]

$$E_j = \frac{1}{2}(B_V + C_V)j(j+1) + \left[A_V - \frac{1}{2}(B_V + C_V) \right] K_a^2$$

Здесь $\tau = K_a - K_c$ ($-j \leq \tau \leq j$), а W_τ – функция, зависящая от j , A_V , B_V , C_V . В общем случае величина W_τ для каждого $j > 0$ принимает $(2j+1)$ различных значений, которые определяются из решения системы алгебраических уравнений. Поэтому провести такой же анализ, как для молекул типа симметричного волчка, не удастся. Задача несколько упрощается в случае слегка асимметричных волчков, когда функция W_τ равноценна K^2 . Например, для вытянутого ($B_V \approx C_V$) слегка асимметричного волчка для E_j справедливо выражение

$$E_j \approx \frac{1}{2}(B_V + C_V)j(j+1) + \left[A_V - \frac{1}{2}(B_V + C_V) \right] K_a^2$$

Правила отбора разрешают переходы с $\Delta j = 0; \pm 1$. Кроме того, имеются ограничения (на $\Delta \tau$), связанные со свойствами симметрии эллипсоида энергии [4].

Проведенный анализ показал, что как для вытянутого, так и для сплюсненного слегка асимметричных волчков неравенство $E_{j''} - E_j < 0$ может выполняться как в *P*-, так и в *Q*- и в *R*-ветви.

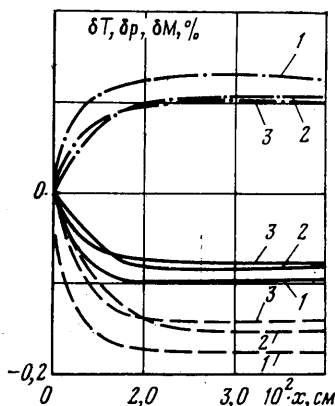
Для иллюстрации полученных результатов рассмотрим течение в поле резонансного излучения паров воды. Будем интересоваться сначала поглощением излучения на переходах, для которых $E_{j''} - E_j < 0$. Для молекулы H_2O , которая является вытянутым слегка асимметричным волчком, эти переходы существуют как и в *P*-, так и в *Q*- и в *R*-ветви. Рассматривались переходы с одинаковым верхним состоянием 020(7₃₄)→001(6₃₃), 020(6₅₂)→001(6₃₃), 020(5₃₀)→001(6₃₃). Все эти переходы являются разрешенными в дипольном приближении. Длины волн для них соответственно равны 28,15, 47,468 и 27,97 мкм. При вычислении значений ΔE_j для этих переходов использовались спектроскопические данные [6]. Анализ проводился на основе численного моделирования. При этом схема релаксационных процессов в молекуле H_2O и соответствующие ей константы скоростей элементарных процессов были взяты такими же, как и в [7]. При вычислении заселенностей отдельных уровней рассматриваемых переходов учитывалось, что для антисимметричных уровней $g_l = 3$, а стати-

стическая сумма из-за неравенства нулю спина ядер водорода для молекулы H_2O дается формулой

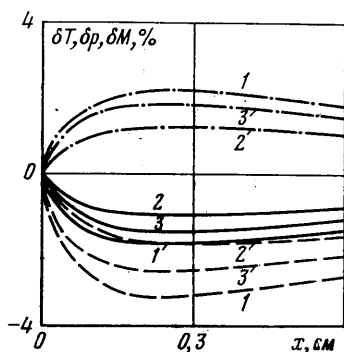
$$Z_V = 2 \prod_{i=1}^3 (1 - y_i)^{-1} \sqrt{\frac{\pi}{A_V B_V C_V}} T^3$$

Здесь $i=1, 2, 3$ соответствуют симметричному, деформационному и асимметричному типам колебаний молекулы H_2O .

Показатель усиления в центре линии исследуемых переходов вычислялся так же, как и в [8], а коэффициенты Эйнштейна — на основании



Фиг. 1



Фиг. 2

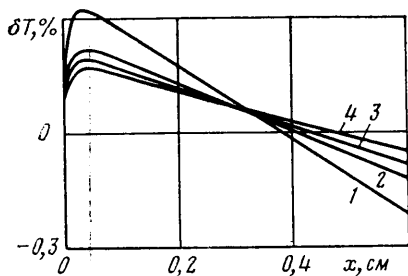
данных [9]. Численное интегрирование уравнений газовой динамики и колебательной кинетики проводилось так же, как и в [1].

Для определения величины изменения макроскопических параметров потока вследствие возникновения потока энергии из поступательных в колебательные степени свободы только вследствие $R-T$ -обмена полагалось, что времена $V-V'$ - и $V-T$ -процессов бесконечно велики $\tau_i \ll \tau_{VT} \tau_{VV'}$. На фиг. 1 показано изменение значений δT , $\delta \rho$ и δM вдоль зоны поглощения для трех рассматриваемых переходов. Здесь цифры 1, 2, 3 соответствуют рассматриваемым переходом P -, Q - и R -ветвей, а изменение δT , $\delta \rho$, δM показано соответственно сплошной, штриховой и штрихпунктирной линиями. Невозмущенные параметры потока были выбраны следующими: $T_0 = 1500$ К, $p_0 = 10^{-3}$ МПа, $M_0 = 1,3$, $I_0 = 1$ кВт/см². Из представленных распределений видно, что максимальное изменение макроскопических параметров газа характерно при поглощении излучения в P -ветви. Этот факт объясняется тем, что, как следует из формул (1.5), (1.7), величина δT , $\delta \rho$ и δM пропорциональна отношению $(E_{j''} - E_j) / (E_{V''} - E_{V'})$, а значение $|E_{j''} - E_j|$ для перехода P -ветви в данном случае наибольшее ($E_{j''} - E_j$ — одинакова для всех переходов, а E_j для P -ветви меньше, чем для Q - и тем более для R -ветви). Заметим, что при указанных параметрах потока насыщение поглощающего перехода достигается уже при $x = 1,5 \cdot 10^{-2}$ см.

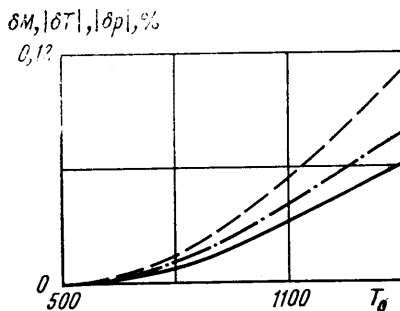
Как было показано ранее, $V-T$ -обмен приводит при сверхзвуковой скорости потока к дополнительному охлаждению газа и соответствующему изменению других параметров. Это иллюстрирует фигура 2, на которой показано изменение δT , $\delta \rho$ и δM вдоль зоны поглощения для трех рассматриваемых переходов, когда ее длина сравнима с характерными длинами $V-T$ - и $V-V'$ -процессов, $I_0 = 500$ кВт/см². Обозначения здесь те же, что и на фиг. 1. Видно, что значения δT , $\delta \rho$ и δM здесь существенно больше. Максимальное изменение δT , $\delta \rho$ и δM , как и прежде, наблюдается при поглощении в P -ветви. Интересен тот факт, что при действии $V-T$ - и $V-V'$ -процессов изменение макроскопических параметров потока при

поглощении излучения в Q -ветви меньше, чем при поглощении в R -ветви. Это обстоятельство обусловлено тем, что при действии $V-T$ - и $V-V'$ -процессов насыщение поглощающего перехода происходит существенно позже, чем при их отсутствии. Поскольку скорость изменения δT , δp и δM на начальном участке для переходов P - и R -ветвей значительно больше, чем для перехода Q -ветви (см. фиг. 1), что объясняется в основном меньшей частотой излучения в случае Q -ветви ($\lambda=47,468$ мкм), то ясно, что в отсутствие насыщения режим, характерный для предыдущего случая, просто не реализуется.

Из представленных результатов следует, что изменение макроскопических параметров потока вследствие $R-T$ -процессов может быть существенным



Фиг. 3



Фиг. 4

и оказывать влияние на их изменение не только в начальной области поглощения, но и на длинах, сравнимых с длинами $V-T$ - и $V-V'$ -процессов. Это особенно хорошо заметно при поглощении излучения на переходах с $\Delta E_j > 0$. На фиг. 3 представлены результаты расчета изменения поступательной температуры по длине зоны поглощения для такого перехода (рассматривался переход R -ветви $020(5_{14}) \rightarrow 001(6_{33})$ с $\lambda=12,44$ мкм) при различных значениях числа Маха невозмущенного потока (цифры 1, 2, 3, 4 соответствуют $M_0=1,1; 1,2; 1,3; 1,4$). Невозмущенные параметры среды: $p_0=10^{-4}$ МПа, $T_0=1500$ К, а интенсивность воздействующего излучения $I_0=500$ кВт/см². Видно, что в начальной области вследствие доминирующего влияния $R-T$ -процессов температура газа даже увеличивается, причем это увеличение тем больше, чем меньше M_0 отличается от единицы. В дальнейшем $V-T$ -обмен приводит к охлаждению потока. Естественно, и здесь более сильное охлаждение наблюдается в случаях, когда газ движется с небольшой сверхзвуковой скоростью. Аналогичные результаты получаются и при других начальных параметрах невозмущенного потока. Однако абсолютные значения δT , δp и δM при этом меняются. На фиг. 4 представлены зависимости максимальных значений δT , δp и δM для $M_0=1,3$ от начальной температуры невозмущенного потока (T_0) при поглощении излучения на переходе $020(7_{34}) \rightarrow 001(6_{33})$ в случае доминирующего воздействия $R-T$ -процессов ($\tau_i \ll \ll \tau_{V-T}, \tau_{V-V'}$). Здесь сплошной, штриховой и штрихпунктирной линиями обозначены соответственно δT , δM и δp . Видно, что абсолютные значения изменения макроскопических параметров потока увеличиваются с ростом T_0 .

В заключение отметим, что рассмотренные эффекты могут оказывать существенное влияние на распространение как непрерывного, так и импульсного электромагнитного излучений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Старик А. М. О кинетическом охлаждении движущегося газа.— Изв. АН СССР, МЖТ, 1982, № 3, с. 127–138.
2. Гордиец Б. Ф., Панченко В. Я. Охлаждение молекулярных газов, стимулированное лазерным излучением.— Письма в Журн. техн. физики, 1978, т. 4, в. 23, с. 1396–1399.
3. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. 512 с.
4. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 648 с.
5. Гурвич Л. В., Хачкурузов Г. А., Медведев В. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. М.: Изд-во АН СССР, 1962, т. 1, 1161 с.; т. 2. 916 с.
6. Flaud J. M., Camy-Peyret C. The interacting states (020), (100) and (001) of H_2^{16}O .— J. Mol. Spectroscop., 1974, v. 51, № 1, p. 142–150.
7. 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.
8. Левин В. А., Старик А. М. О возможности генерации излучения субмиллиметрового диапазона при охлаждении смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ в сверхзвуковых соплах.— Письма в Журн. техн. физики, 1979, т. 5, в. 11, с. 682–685.
9. Benedict W. S., Pollack M. A., Tomlinson W. J. The water-vapor lasers.— IEEE J. Quant. Electron., 1969, v. 5, № 2, p. 108–124.

Москва

Поступила в редакцию
15.VII.1983.