

УДК 533.6.011.8:539.196

**ОБ ОХЛАЖДЕНИИ ПАРОВ ВОДЫ ПРИ ПОГЛОЩЕНИИ
ИЗЛУЧЕНИЯ С ДЛИНОЙ ВОЛНЫ $\lambda = 2,8$ МКМ**

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

В настоящее время широкое развитие получили исследования процессов, возникающих при воздействии электромагнитного излучения на резонансно-поглощающие газовые среды. Особый интерес проявляется к прохождению импульса лазерного излучения через атмосферу. Основным компонентом, поглощающим излучение как CO_2 , так и HF-лазеров (длины волн соответственно 10,6 и 2,8 мкм) в атмосфере Земли, являются пары воды [1]. Многочисленные экспериментальные исследования показывают, что интегральный коэффициент поглощения лазерного излучения парами воды достаточно велик [1-3], а поглощение энергии приводит при этом к нагреву среды в канале луча и, как следствие, к его дефокусировке. Однако все эти исследования проводились с непрерывными источниками лазерного излучения или с импульсами достаточно большой длительности. Ниже будет показано, что при прохождении через неподвижную среду, содержащую пары воды, импульса излучения с длиной волны $\lambda = 2,8$ мкм, длительность которого меньше времени колебательно-поступательной ($V-T$) релаксации поглощенной молекулами H_2O энергии, возможно охлаждение газа в канале луча.

1. Наиболее интенсивное поглощение излучения с $\lambda = 2,8$ мкм парами воды происходит на колебательно-вращательных ($V-R$) переходах полос ν_1 (симметричный тип колебаний) и ν_3 (асимметричный тип) [4]. Ответственными за поглощение излучения с $\lambda = 2,8$ мкм могут быть также переходы в деформационной моде (ν_2) с изменением колебательного квантового числа на 2 [5]. В таблице приведены сравнительные данные по длинам волн некоторых переходов в этих полосах ($V_K', j', K_a', K_c' \rightarrow V_K'', j'', K_a'', K_c''$) - λ_0 и генерирующих переходов в HF-лазерах ($V, j \pm 1 \rightarrow V-1, j$) - λ_l (здесь V_K - набор колебательных квантовых чисел, а j, K_a, K_c - вращательные квантовые числа). Длины волн, соответствующие переходам HF-лазера, были взяты из [6].

Из данных таблицы видно, что поглощение парами воды излучения с $\lambda = 2,8$ мкм происходит в крыльях линий. Будем полагать, что ширина линий воздействующего на среду излучения много меньше ширины спектральной линии поглощения, а скорость индуцированных переходов W_l существенно меньше скорости внутримодового $V-V$ -обмена и враща-

Линии H_2O , $\lambda = 2,9$ МКМ									Линии HF, $\lambda = 2,9$ МКМ			
$V_K' \rightarrow V_K''$	g_l	j'	K_a'	K_c'	j''	K_a''	K_c''	λ_0^{-1} , cm^{-1}	V	j	Ветвь	λ_l^{-1} , cm^{-1}
000-001	3	6	3	4	5	1	5	3427,917	6	11	R	3427,97
000-001	3	7	4	3	6	4	2	3560,129	4	2	R	3559,81
000-001	3	9	7	2	8	7	1	3479,336	5	5	R	3479,17
000-100	1	8	4	4	7	3	5	3326,043	1	13	P	3326,08
000-100	3	7	5	2	6	4	3	3334,63	2	10	P	3334,53
000-100	3	4	1	4	3	0	3	3566,534	5	9	R	3566,46
000-020	3	3	3	0	4	4	1	3461,332	3	4	P	3461,43
000-020	3	4	1	4	3	0	3	3064,404	8	9	R	3064,37
000-020	3	5		3	6	3	4	3418,454	3	5	P	3417,99

тельно-поступательной ($R-T$) релаксации. Будем рассматривать среду, содержащую H_2O , N_2 , O_2 и близкую по составу к атмосферному воздуху, либо чистые пары воды.

Анализ данных по константам колебательного и вращательного энергообмена, проведенный в [7, 8], а также результаты экспериментальных работ [9, 10] показали, что, как и для других многоатомных молекул (CO_2 , N_2O , CS_2), для молекулы H_2O скорости внутримодового $V-V$ -обмена и $R-T$ -релаксации в 20–30 раз больше скоростей междумодовых $V-V'$ -процессов и $V-T$ -релаксации. Поэтому при τ_{V-V} , $\tau_{R-T} \ll W_i^{-1}$, где τ_{V-V} и τ_{R-T} — характерные времена внутримодового $V-V$ -обмена и $R-T$ -релаксации, для описания кинетики заселения колебательных уровней в молекуле H_2O при воздействии излучения можно пользоваться моделью локальных колебательных температур и считать, что между вращательными и поступательными степенями свободы молекул газа существует термодинамическое равновесие [11].

Изменение состояния среды во времени при воздействии поля излучения в этом случае будет определяться следующей системой уравнений [7, 11, 12]:

$$\frac{d\epsilon_1}{dt} = \frac{P}{kT} \left[\frac{\mu^2 k_{v_1} I}{\rho^2 N_A^2 h \nu_I \gamma_1} + L_{31} \sum_{i=1}^M W_{31}^i \gamma_i - L_{12} \sum_{i=1}^M W_{12}^i \gamma_i \right] \quad (1.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\epsilon_2}{dt} = \frac{P}{kT} \left[\frac{2\mu^2 k_{v_2} I}{\rho^2 N_A^2 h \nu_I \gamma_1} + 2L_{32} \sum_{i=1}^M W_{32}^i \gamma_i + 2L_{12} \sum_{i=1}^M W_{12}^i \gamma_i + \right. \\ \left. + L_{42} W_{42} \gamma_3 - L_{25} W_{25} \gamma_2 - (\epsilon_2 - \epsilon_{20}) \sum_{i=1}^M W_{20}^i \gamma_i \right] \quad (1.2) \end{aligned}$$

$$\frac{d\epsilon_3}{dt} = \frac{P}{kT} \left[\frac{\mu^2 k_{v_3} I}{\rho^2 N_A^2 h \nu_I \gamma_1} - L_{31} \sum_{i=1}^M W_{31}^i \gamma_i - L_{32} \sum_{i=1}^M W_{32}^i \gamma_i \right] \quad (1.3)$$

$$\frac{d\epsilon_4}{dt} = \frac{P}{kT} \left[-L_{42} W_{42} \gamma_1 - (\epsilon_4 - \epsilon_{40}) \sum_{i=1}^M W_{40}^i \gamma_i \right] \quad (1.4)$$

$$\frac{d\epsilon_5}{dt} = \frac{P}{kT} \left[L_{25} W_{25} \gamma_1 - (\epsilon_5 - \epsilon_{50}) \sum_{i=1}^M W_{50}^i \gamma_i \right] \quad (1.5)$$

$$C_p \frac{dT}{dt} = J, \quad J = \frac{k_v I}{\rho} - \sum_{i=1}^M \gamma_i \frac{R}{\mu} \sum_{j=1}^5 \theta_{ij} \frac{d\epsilon_{ij}}{dt} \quad (1.6)$$

$$\epsilon_j = \left[\exp\left(\frac{\theta_j}{T_j}\right) - 1 \right]^{-1}, \quad C_p = \frac{R}{\mu} \left(\frac{5}{2} + \sum_{i \neq 1}^M \gamma_i + \frac{3}{2} \gamma_1 \right)$$

Здесь P , ρ , T — давление, плотность и поступательная температура газа; μ — молекулярный вес смеси; k_{v_j} — коэффициент поглощения на колебательно-вращательном переходе j -й моды; ν_j — нормальная частота j -го типа колебаний; k_v — полный коэффициент поглощения средой воздействующего излучения; I — интенсивность излучения, ν_I — его частота; h — постоянная Планка; k — постоянная Больцмана; R — универсальная газовая постоянная; N_A — число Авогадро; γ_i — молярная доля i -го компонента

в смеси ($i=1, 2, 3$ соответствуют H_2O , O_2 , N_2); W_{qs} — константа скорости $V-V'$ -процессов, W_{q0} — $V-T$ -релаксации; $q(S)=1, 2, 3, 4, 5$ соответствуют симметричному, деформационному и асимметричному типам колебаний молекулы H_2O и колебаниям молекул N_2 и O_2 ; θ_{ij} — характеристическая, T_{ij} — локальные колебательные температуры в j -м типе колебаний ($j=1, \dots, 5$) i -го компонента; L_{qs} — член, характеризующий $V-V'$ -обмен между модами q и S ; M — число молекулярных компонентов в смеси ($M=\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{N}_2$).

Учитывая, что $k_v=k_{v_1}+k_{v_2}+k_{v_3}$, а $\theta_j=h\nu_j/k$, выражение для J можно представить в виде

$$J = \frac{I}{\rho} \left[k_{v_1} \left(1 - \frac{\nu_1}{\nu_I} \right) + k_{v_2} \left(1 - \frac{2\nu_2}{\nu_I} \right) + k_{v_3} \left(1 - \frac{\nu_3}{\nu_I} \right) \right] + F_V$$

$$F_V = \frac{PR}{kT\mu} \gamma_1 \left[L_{31}(\theta_3 - \theta_1) \sum_{i=1}^M W_{31}^i \gamma_i + L_{32}(\theta_3 - 2\theta_2) \sum_{i=1}^M W_{32}^i \gamma_i + \right.$$

$$+ L_{12}(\theta_1 - 2\theta_2) \sum_{i=1}^M W_{12}^i \gamma_i + L_{42}(\theta_4 - \theta_2) W_{42} \gamma_3 + L_{25}(\theta_2 - \theta_5) W_{25} \gamma_2 +$$

$$\left. + \theta_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_{20}) \sum_{i=1}^M W_{20}^i \gamma_i + \theta_4(\varepsilon_4 - \varepsilon_{40}) \sum_{i=1}^M W_{40}^i \gamma_i + \theta_5(\varepsilon_5 - \varepsilon_{50}) \sum_{i=1}^M W_{50}^i \gamma_i \right] \quad (1.7)$$

Рассмотрим сначала случай, когда

$$k_{v_1} \left(1 - \frac{\nu_1}{\nu_I} \right) + k_{v_2} \left(1 - \frac{2\nu_2}{\nu_I} \right) + k_{v_3} \left(1 - \frac{\nu_3}{\nu_I} \right) \gg \left| \frac{F_V \rho}{I} \right|$$

Такая ситуация имеет место, например, в начальный момент времени, либо при $W_I \gg W_{V-V'} \cdot W_{V-T}$, где $W_{V-V'}$ и W_{V-T} — характерные скорости $V-V'$ - и $V-T$ -процессов.

В этом случае охлаждение равновесного газа, содержащего пары воды, при воздействии излучения с $\lambda_I=2,8$ мкм будет происходить, если

$$k_{v_1} \left(1 - \frac{\nu_1}{\nu_I} \right) + k_{v_2} \left(1 - \frac{2\nu_2}{\nu_I} \right) + k_{v_3} \left(1 - \frac{\nu_3}{\nu_I} \right) < 0 \quad (1.8)$$

Обычно при воздействии излучения НФ-лазера с фиксированной длиной волны ($\lambda=2,8-2,9$ мкм) наиболее интенсивное поглощение происходит на колебательно-вращательном переходе одной из мод (ν_1, ν_2, ν_3). Для определенности предположим, например, $k_{v_3} \gg k_{v_1}, k_{v_2}$, что не налагает каких-либо ограничений на общность анализа. В этом случае (1.8) можно переписать в виде $k_{v_3} (1 - \nu_3/\nu_I) < 0$.

Поскольку $k_{v_j} > 0$, то ясно, что охлаждение среды будет наблюдаться при $\nu_I - \nu_3 < 0$. Пусть поглощение излучения с частотой ν_I происходит на колебательно-вращательном переходе моды ν_3 , вращательные энергии верхнего и нижнего состояний которого соответственно $E_{j''}$ и $E_{j'}$. Тогда, учитывая, что

$$\nu_I = \nu_3 + (E_{j''} - E_{j'})/h + \Delta\nu$$

где $\Delta\nu$ — разность частоты воздействующего излучения и частоты, соответствующей центру линии рассматриваемого поглощающего перехода, условие охлаждения среды можно представить в следующем виде:

$$E_{j''} - E_{j'} + h\Delta\nu < 0 \quad (1.9)$$

Охлаждение паров воды в данном случае обусловлено тем, что при поглощении кванта электромагнитного поля молекула из состояния с энергией $E_{j'}$ переходит в состояние с энергией $(h\nu_3 + E_{j''})$.

Недостаток энергии $|(E_{j''}-E_{j'})+h\Delta\nu|$ черпается из поступательных степеней свободы. Радиационные переходы, таким образом, приводят за счет $R-T$ -процессов к возникновению потока энергии из поступательных степеней свободы во вращательные, а затем уже в колебательные. Средняя кинетическая энергия молекул при этом уменьшается и газ охлаждается. Из (1.9) видно, что при поглощении излучения в крыле линии охлаждение газа возможно даже при $E_{j''}>E_{j'}$, если $\Delta\nu<0$ и $|h\Delta\nu|>|E_{j''}-E_{j'}|$, а не только при $E_{j''}<E_{j'}$, как указывалось в [13] при анализе поглощения резонансного излучения газом из двухатомных молекул в центре линии. Для оценки глубины охлаждения сверху предположим, что при $t_I \ll \tau_{V-V'}, \tau_{V-T}$, где $\tau_{V-V'}$ и τ_{V-T} — характерные времена $V-V'$ - и $V-T$ -процессов, поглощающий переход полностью насыщается, т. е. $k_{v3}(t_I)=0$.

В этом случае

$$T_I - T_0 = \Delta T_{\max} = \frac{\nu_I - \nu_3}{C_p} \frac{R h}{\mu k} \gamma_1 \int_0^{t_I} d\varepsilon_3 \quad (1.10)$$

$$\varepsilon_3(t=0) = \left[\exp\left(\frac{\theta_3}{T_0}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (1.11)$$

$$\varepsilon_3(t_I) = \left[F \exp\left(\frac{E_{j''}-E_{j'}}{kT_I}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (1.12)$$

$$F = \sqrt{\frac{A_{001} B_{001} C_{001}}{A_{000} B_{000} C_{000}}}$$

где A, B, C — вращательные постоянные соответствующих колебательных состояний молекулы H_2O , а индексы 0 и I относятся к параметрам газа при $t=0$ и $t=t_I$.

Проводя интегрирование в (1.10), с учетом (1.11), (1.12) будем иметь

$$\Delta T_{\max} = \frac{E_{j''}-E_{j'}+h\Delta\nu}{C_p k} \frac{R}{\mu} \gamma_1 \left\{ \left[F \exp\left(\frac{E_{j''}-E_{j'}}{kT_I}\right) - 1 \right]^{-1} - \left[\exp\left(\frac{\theta_3}{T_0}\right) - 1 \right]^{-1} \right\} \quad (1.13)$$

Если $|E_{j''}-E_{j'}| \ll kT_I$, то при $F=1$ из (1.13) можно получить

$$\Delta T_{\max} = -\frac{R}{\mu} \left\{ \frac{T_0 \gamma_1 (E_{j''}-E_{j'}-h\Delta\nu)}{C_p (E_{j''}-E_{j'})} - \frac{(E_{j''}-E_{j'}-h\Delta\nu) \gamma_1}{k C_p} \left[\exp\left(\frac{\theta_3}{T_0}\right) - 1 \right]^{-1} \right\} \left[1 + \frac{R \gamma_1 (E_{j''}-E_{j'}-h\Delta\nu)}{\mu C_p (E_{j''}-E_{j'})} \right]^{-1} \quad (1.14)$$

При $T_0 \ll \theta_3$ ($\theta_3=5410$ К) из (1.14) получаем

$$\Delta T_{\max} = -\frac{T_0 \gamma_1 (E_{j''}-E_{j'}-h\Delta\nu)}{(E_{j''}-E_{j'}) L + \gamma_1 (E_{j''}-E_{j'}-h\Delta\nu)} \quad (1.15)$$

$$L = 2,5 + \sum_{i=1}^M \gamma_i + 1,5 \gamma_1$$

Из (1.15) следует, что величина ΔT_{\max} при $\Delta\nu<0$ увеличивается с ростом $\Delta\nu$ и уменьшается с увеличением $(E_{j''}-E_{j'})$ и, наоборот, при положительной расстройке ($\Delta\nu>0$) — уменьшается с увеличением $|\Delta\nu|$ и увеличивается с ростом $(E_{j''}-E_{j'})$. Выражение (1.15) является для ΔT_{\max} оценкой сверху.

Рассмотрим теперь случай, когда членом F_V в (1.7) пренебрегать нельзя. Опять будем полагать, что $k_{v_3} \gg k_{v_1}, k_{v_2}$. При выполнении условия (1.9) газ в этом случае будет охлаждаться до тех пор, пока выполняется неравенство

$$\left| \frac{k_{v_3} I}{\rho} \frac{E_{j''} - E_{j'} + h\Delta\nu}{h\nu_I} \right| < |F_V| \quad (1.16)$$

Далее вследствие $V-V'$ -процессов $v_3 \rightarrow v_1$ и $v_3 \rightarrow 2v_2$ и $V-T$ -релаксации основная часть поглощенной энергии будет выделяться в поступательные степени свободы и газ начнет нагреваться. Будем рассматривать случай, когда поглощающий переход не насыщен. Пусть максимальная глубина охлаждения достигается при $t = \tau_{V-T} \sim \tau_{V-V'}$.

Здесь справедливо равенство

$$\frac{k_{v_3} I}{\rho} \frac{E_{j''} - E_{j'} + h\Delta\nu}{h\nu_I} = \frac{PR\theta_3\gamma_1}{kT\mu} F_{V-T} \quad (1.17)$$

$$F_{V-T} = L_{31} \left(\frac{\theta_3 - \theta_1}{\theta_3} \right) \sum_{i=1}^M W_{31}^i \gamma_i + L_{32} \left(\frac{\theta_3 - 2\theta_2}{\theta_3} \right) \sum_{i=1}^M W_{32}^i \gamma_i +$$

$$+ L_{12} \left(\frac{\theta_1 - 2\theta_2}{\theta_3} \right) \sum_{i=1}^M W_{12}^i \gamma_i + \frac{\theta_2}{\theta_3} (\varepsilon_2 - \varepsilon_{20}) \sum_{i=1}^M W_{20}^i \gamma_i$$

Величина ΔT_{\max} в этом случае определяется из уравнения

$$C_p \Delta T_{\max} = I \frac{E_{j''} - E_{j'} + h\Delta\nu}{h\nu_I} \int_0^{\tau_{V-T}} \frac{k_{v_3}}{\rho} dt + \int_0^{\tau_{V-T}} F_{V-T} dt \quad (1.18)$$

Применяя к (1.18) теорему о среднем и учитывая следующие соотношения, получим для ΔT_{\max} выражения (1.19)

$$\tau_{V-T} = \frac{kT}{PW_{V-T}}, \quad W_{V-T} = \sum_{i=1}^M W_{20}^i \gamma_i, \quad \Delta T \ll T_0 \text{ и } \Delta P \ll P_0$$

$$C_p \Delta T_{\max} = I \frac{E_{j''} - E_{j'} + h\Delta\nu}{h\nu_I} \left(\frac{k_{v_3}}{\rho^2} \right)_{i=v} \frac{\mu}{N_A W_{V-T}} +$$

$$+ \frac{R\theta_3}{\mu W_{V-T}} \gamma_1 [F_{V-T}]_{i=v}, \quad 0 < v < \tau_{V-T} \quad (1.19)$$

2. Зависимость величины ΔT_{\max} от внешних параметров среды (T_0, P_0) определяется только первым членом в (1.19). Величина коэффициента поглощения в крыле линии определяется формулой [14]

$$k_\nu = \frac{\lambda_{mn}^3}{8\pi^{3/2}} \sqrt{\frac{\mu_1}{2RT}} A_{mn} \left(N_m - \frac{g_m}{g_n} N_n \right) H_\nu$$

$$N_n = \frac{\rho N_A}{\mu} \frac{g_n}{z_n} \exp\left(-\frac{E_{j''}}{kT}\right) y_3, \quad N_m = \frac{\rho N_A}{\mu} \frac{g_m}{z_m} \exp\left(-\frac{E_{j''}}{kT}\right)$$

$$z = \prod_{j=1}^3 (1-y_j)^{-1/2} \sqrt{\frac{\pi T^3}{ABC}}, \quad y_j = \exp\left(-\frac{\theta_j}{T_j}\right)$$

Здесь A_{mn} — коэффициент Эйнштейна для поглощающего перехода; g_m и g_n — кратности вырождения нижнего и верхнего состояний этого перехода; H_ν — функция Фойхта; λ_{mn} — длина волны в центре линии поглощающего перехода. Для молекулы

H_2O $g_q = g_i g_j g_V$ ($q = m, n$), где g_i, g_j, g_V — кратности вырождения по ядерному спину, вращению и колебаниям. В силу принятых предположений $z_n \approx z_m$ и $y_j \ll 1$, поэтому

$$\left(\frac{k_{v_3}}{\rho_2} \right)_{i \rightarrow v} \frac{\mu}{N_A W_{V-T}} = \frac{R_A H_V}{P_0 \gamma T_0 W_{V-T}} \exp \left[- \frac{E_{j'}}{k T_0} \right] \quad (2.1)$$

$$R_A = \frac{\lambda_{mn}^3}{16\pi^2} \sqrt{\frac{\mu_1 R}{2}} g_m$$

Функция Фойхта с хорошей степенью точности описывается формулой [14, 15]

$$H_V(\xi) = \frac{b_D}{b_F} \left\{ (1 - \xi) \exp(-\eta^2 \ln 2) + \frac{\xi}{\sqrt{\pi \ln 2 (1 + \eta^2)}} - \right. \\ \left. - \frac{\xi(1 - \xi)}{\sqrt{\pi \ln 2}} \left(\frac{1,5}{\ln 2} + 1 + \xi \right) \left[0,066 \exp(-0,4\eta^2) - \frac{1}{40 - 5,5\eta^2 + \eta^4} \right] \right\} \quad (2.2)$$

$$\eta = \frac{2|v - v_{mn}|}{b_\Phi}, \quad \xi = \frac{b_c}{b_F}, \quad b_F = \frac{b_c}{2} + \sqrt{\left(\frac{b_c}{2} \right)^2 + b_D^2} \\ b_D = \frac{2v_{mn}}{c} \sqrt{\frac{2RT \ln 2}{\mu_1}}, \quad b_c = \frac{2}{\pi} \frac{\rho N_A}{\mu} \sum_{i=1}^M \sigma_i \gamma_i \left[\frac{8RT}{\pi} \frac{\mu_1 + \mu_i}{\mu_1 \mu_i} \right]^{1/2}$$

Здесь b_c, b_D и b_F — соответственно столкновительная, доплеровская и фойхтовская ширины спектральной линии поглощения на полувывсоте; $v_{mn} = c/\lambda_{mn}$, а c — скорость света в вакууме; σ_i — сечение столкновительного уширения.

Соотношения (1.19)–(2.2) позволяют проанализировать зависимость величины ΔT_{\max} от давления и температуры среды. Из (1.19), (2.2) имеем

$$\Delta T_{\max} \sim \frac{R_A H_V(\xi)}{P_0 C_p \gamma T_0 W_{V-T}} I \frac{E_{j''} - E_{j'} + h\Delta v}{h\nu_s + E_{j''} - E_{j'} + h\Delta v} \exp \left(- \frac{E_{j'}}{k T_0} \right) \quad (2.3)$$

В отсутствие насыщения поглощающего перехода величина ΔT_{\max} прямо пропорциональна интенсивности излучения и обратно пропорциональна константе скорости V - T -релаксации.

Рассмотрим сначала случай доплеровского контура спектральной линии ($b_D \gg b_c$). Здесь

$$H_V(\xi) = \exp \left(- \alpha \frac{\ln 2}{T_0} \right), \quad \alpha = \frac{c \mu_1}{2v_{mn} \Delta v \sqrt{2R \ln 2}} \\ \Delta T_{\max} \sim I \frac{E_{j''} - E_{j'} + h\Delta v}{h\nu_s C_p W_{V-T}} \frac{R_A}{P_0 \gamma T_0} \exp \left(- \alpha \frac{R \ln 2 + E_{j'}}{T_0} \right) \quad (2.4)$$

В этом случае ΔT_{\max} уменьшается с увеличением давления и увеличивается с ростом температуры.

В случае столкновительно уширенной линии ($b_c \gg b_D$)

$$H_V(\xi) = R_B \frac{T_0}{P_0 C_B + (\Delta v)^2 T_0 / P_0^2} \quad (2.5)$$

$$C_B = \frac{2}{\pi} \sum_{i=1}^M \sigma_i \gamma_i \sqrt{\frac{8}{\pi R}} \mu \sqrt{\frac{\mu_1 + \mu_i}{\mu_1 \mu_i}}, \quad R_B = \sqrt{\frac{2R}{\mu_1 \pi}} 2 \frac{v_{mn}}{c}$$

$$\Delta T_{\max} \sim I \frac{E_{j''} - E_{j'} + h\Delta v}{h\nu_s + E_{j''} - E_{j'} + h\Delta v} \frac{R_A R_B}{C_p W_{V-T}} \frac{\sqrt{T_0}}{P_0^2 C_B + (\Delta v)^2 T_0} \exp \left(- \frac{E_{j'}}{T_0} \right)$$

В этом случае величина ΔT_{\max} с увеличением P_0 уменьшается быстрее, чем при доплеровском контуре спектральной линии. В случае $b_c \sim b_D$ зависимости типа (2.4), (2.5) получить не удастся и задачу необходимо решать численно.

3. Рассмотрим теперь особенности термализации газа при поглощении излучения на колебательно-вращательном переходе полосы ν_1 паров воды ($k_{\nu_1} \gg k_{\nu_3}, k_{\nu_2}$). Здесь справедливы ранее полученные соотношения (1.15), (2.3)–(2.5) при соответствующей замене ν_3 на ν_1 . Интересной особенностью в этом случае является возможность более глубокого охлаждения газа по сравнению с предыдущим случаем. Действительно, при поглощении излучения с $\lambda=2,8$ мкм в полосе ν_1 , $y_1 > y_3; y_2$. Поэтому $L_{31} < 0$, а максимальная глубина охлаждения при ненасыщенном поглощающем переходе достигается при выполнении равенства

$$\begin{aligned} & \left| \frac{k_{\nu_1} I}{\rho} \frac{E_{j''} - E_{j'} + h\Delta\nu}{h\nu_1} + \frac{PR}{kT\mu} \gamma_1 L_{31} (\theta_3 - \theta_1) \sum_{i=1}^M W_{31}^i \gamma_i \right| = \\ & = \left| \frac{PR}{kT\mu} \gamma_1 \left[L_{32} (\theta_3 - 2\theta_2) \sum_{i=1}^M W_{31}^i \gamma_i + \right. \right. \\ & \left. \left. + L_{12} (\theta_1 - 2\theta_2) \sum_{i=1}^M W_{12}^i \gamma_i + \theta_2 (\epsilon_2 - \epsilon_{20}) \sum_{i=1}^M W_{20}^i \gamma_i \right] \right| \quad (3.1) \end{aligned}$$

Дополнительное охлаждение газа здесь может достигаться за счет передачи энергии из моды ν_1 в моды ν_3 молекул H_2O . При этом часть энергии, равная $(\theta_3 - \theta_1)k$, отбирается из поступательных степеней свободы.

Этот механизм охлаждения действует при $0 < t < \tau_{\nu-\nu'}$, где $\tau_{\nu-\nu'}$ — время процесса $V-V'$ -обмена по каналу $\nu_1 \rightarrow \nu_3$. С ним конкурируют процессы $V-V'$ -обмена $\nu_1 \rightarrow 2\nu_2$ и $\nu_3 \rightarrow 2\nu_2$, в которых происходит выделение энергии, равной соответственно $(\theta_1 - 2\theta_2)k$ и $(\theta_3 - 2\theta_2)k$, в поступательные степени свободы. Основная часть поглощенной энергии, как и в предыдущем случае, выделяется в $V-T$ -процессе.

При поглощении излучения с $\lambda=2,8$ мкм в полосе $2\nu_2$ ($k_{\nu_2} \gg k_{\nu_1}, k_{\nu_3}$) также возможно дополнительное охлаждение газа вследствие процессов $V-V'$ -обмена. Здесь такими процессами, которые идут с поглощением энергии из поступательных степеней свободы, являются процессы $2\nu_2 \rightarrow \nu_3$ и $2\nu_2 \rightarrow \nu_1$. Действительно, в этом случае $y_2 > y_3; y_1$ и $L_{32} < 0, L_{12} < 0$. Поэтому условие, при котором достигается максимальная глубина охлаждения, можно представить в виде

$$\begin{aligned} & \left| \frac{k_{\nu_2} I}{\rho} \frac{E_{j''} - E_{j'}}{h\nu_1} + \frac{PR}{kT\mu} \gamma_1 \left[(\theta_3 - 2\theta_2) \sum_{i=1}^M W_{32}^i \gamma_i L_{32} + L_{12} (\theta_1 - 2\theta_2) \sum_{i=1}^M W_{12}^i \gamma_i \right] \right| = \\ & = \left| \frac{PR}{kT\mu} \gamma_1 \left[L_{31} (\theta_3 - \theta_1) \sum_{i=1}^M W_{31}^i \gamma_i + (\epsilon_2 - \epsilon_{20}) \sum_{i=1}^M W_{20}^i \gamma_i \right] \right| \quad (3.2) \end{aligned}$$

Дополнительное охлаждение газа вследствие $V-V'$ -обмена в этом случае может быть больше, чем в предыдущем, поскольку $(\theta_3 - 2\theta_2), (\theta_1 - 2\theta_2) > (\theta_3 - \theta_1)$. Основным конкурирующим процессом, приводящим к уменьшению температуры, будет процесс $V-T$ -релаксации. Для этого случая также справедливы полученные ранее зависимости для ΔT_{\max} от P_0 и T_0 , формула же (1.15) несколько изменяется

$$\Delta T_{\max} = - \frac{T_0 \gamma_1 (E_{j'} - E_{j''} - h\Delta\nu)}{2L(E_{j'} - E_{j''}) + \gamma_1 (E_{j'} - E_{j''} - h\Delta\nu)} \quad (3.3)$$

4. Рассмотренные идеализированные ситуации позволяют детально рассмотреть процесс термализации газа, содержащего пары воды, при поглощении излучения с $\lambda=2,8$ мкм. В общем же случае количественный анализ необходимо проводить на основе численного решения полной си-

системы уравнений (1.1)–(1.6). Проиллюстрируем сначала возможность охлаждения паров воды при поглощении излучения HF-лазера на колебательно-вращательных переходах полос ν_1 , $2\nu_2$ и ν_3 . Конкретный анализ будем проводить соответственно для переходов $000(7_{52}) \rightarrow 100(6_{43})$, $000(4_{14}) \rightarrow 020(3_{03})$, $000(6_{34}) \rightarrow 001(5_{15})$. Частоты воздействующего излучения HF-лазера, поглощаемого на указанных переходах, соответственно равны 3334,53; 3064,37; 3427,97 см^{-1} . Переходы в молекуле HF, на которых генерируется излучение с данными частотами, указаны в таблице. Коэффициенты Эйнштейна для рассматриваемых переходов в молекуле H_2O вычислялись на основе данных по интенсивности отдельных спектральных линий поглощения (S_{mn}), приведенных в [18], по формуле

$$A_{mn} = \frac{8\pi S_{mn} Z_m \exp(E_j/kT)}{\lambda_{mn}^2 [1 - \exp(-h\nu_{mn}/kT)] g_m}$$

Значения констант скоростей элементарных процессов в смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2 - \text{O}_2$ были выбраны с учетом рекомендаций [7, 8, 17], а значения сечений ударного уширения исследуемых линий поглощения молекулы H_2O — в соответствии с данными [1, 18].

При численном интегрировании системы (1.1)–(1.6), как и в [7], использовалась безусловно устойчивая неявная разностная схема второго порядка аппроксимации. Решение полученной при разностной аппроксимации системы нелинейных алгебраических уравнений проводилось методом Ньютона. При этом точность определения температуры газа задавалась равной $10^{-8} T_0$.

На фиг. 1 представлены результаты расчета изменения поступательной температуры (ΔT) во времени для трех рассматриваемых переходов (кривые 1–3 соответственно) при поглощении излучения с соответствующими частотами и интенсивностью $I_0 = 10$ МВт/см^2 чистыми парами воды при $T_0 = 300$ К и $P = 10^{-3}$ МПа . Укажем, что используемая кинетическая модель ($W_I < W_{R-T}$) справедлива при атмосферном давлении для $I < 30$ МВт/см^2 . С уменьшением давления среды величина предельной интенсивности излучения, при которой выполняется условие $W_I < W_{R-T}$, увеличивается.

Из представленных на фиг. 1 распределений видно, что максимальная глубина охлаждения и наибольшая длительность существования эффекта наблюдаются для перехода полосы ν_3 , а наименьшая длительность — для перехода полосы $2\nu_2$. Объясняется это тем, что время релаксации энергии моды ν_3 наибольшее, а моды ν_2 , наоборот, наименьшее. Глубина охлаждения определяется в данном случае соотношением между скоростью индуцированных переходов W_I и скоростью релаксации поглощенной энергии в поступательные степени свободы W_p . Для моды ν_3 , ν_1 , ν_2 соответственно имеем

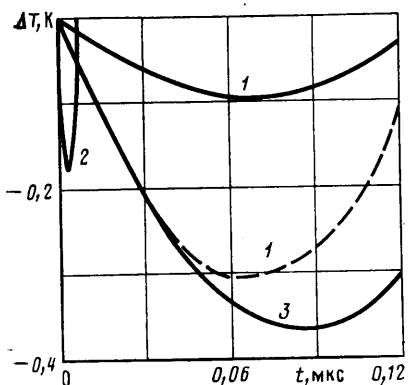
$$W_p^{\nu_3} = (W_{31} + W_{12} + W_{20})N, \quad W_p^{\nu_1} = (W_{12} + W_{20})N$$

$$W_p^{\nu_2} = W_{20}N, \quad W_{kq} = \sum_i W_{kq}^i \gamma_i$$

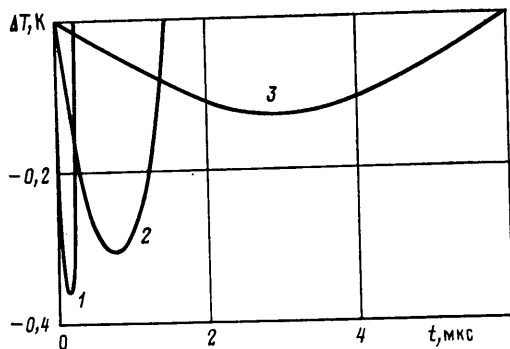
Здесь N — число частиц в единице объема. С увеличением отношения W_I/W_p глубина охлаждения увеличивается.

На фиг. 1 штриховой линией показана зависимость $\Delta T = f(t)$ при поглощении в полосе ν_1 излучения с $I_0 = 30$ МВт/см^2 (с увеличенным втрое значением W_I). Глубина охлаждения при этом также увеличилась в 3 раза. Аналогичный результат имеет место и для других переходов.

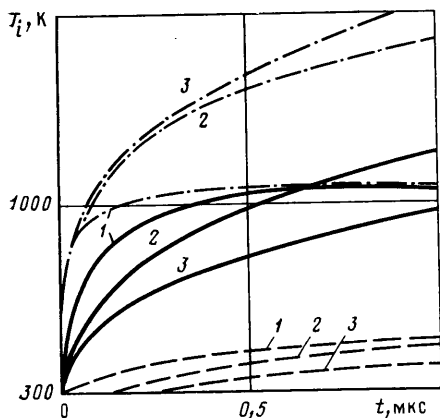
Проведенные численные расчеты показали, что при достижении насыщения рассматриваемых поглощающих переходов (при $W_I \gg W_{V-V} \cdot W_{V-T}$) для указанных ранее условий достигаются следующие значения ΔT : для полосы ν_1 — 26 К , для полосы $2\nu_2$ — 68 К и для полосы ν_3 — 36 К . Заметим, что эти результаты хорошо согласуются с величиной ΔT , полученной по формуле (1.13) (для рассматриваемых переходов $|E_{j''} - E_{j'}| = kT_I$). Одна-



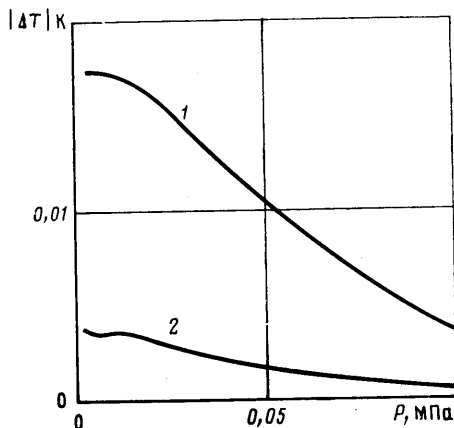
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



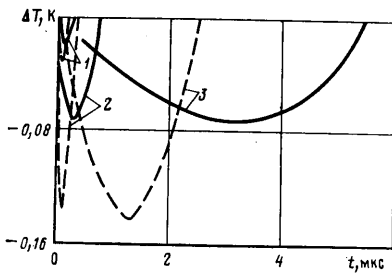
Фиг. 4

ко подобные значения ΔT при реальных интенсивностях излучения $I < 100 \text{ МВт/см}^2$ недостижимы и являются только оценкой глубины охлаждения сверху.

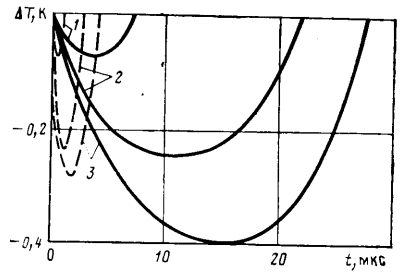
Рассмотрим, как зависят величина ΔT и время существования эффекта кинетического охлаждения от содержания паров воды в смеси, от давления и температуры. Анализ будем проводить для перехода $000(6_{34}) \rightarrow 001(5_{13})$ полосы ν_3 (для других переходов результаты будут аналогичными). Зависимость глубины охлаждения и времени существования эффекта от концентрации H_2O в смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2 - \text{O}_2$ иллюстрирует фиг. 2. Здесь цифрами 1, 2, 3 обозначены зависимости $\Delta T = f(t)$ для сред с $\gamma_1 = 1,0$ и 0,1 ($\gamma_3 = 0,70$; $\gamma_2 = 0,2$) и $\gamma_1 = 0,01$ ($\gamma_3 = 0,79$; $\gamma_2 = 0,2$) соответственно. Давление и температура невозмущенной среды: $p_0 = 10^{-3} \text{ МПа}$, $T_0 = 300 \text{ К}$. Интенсивность воздействующего излучения с $\nu_i = 3427,97 \text{ см}^{-1}$ $I_0 = 10 \text{ МВт/см}^2$.

Уменьшение содержания паров воды в смеси приводит к увеличению времени существования состояния среды с $\Delta T < 0$ и к уменьшению максимального значения $|\Delta T|$. Первое объясняется уменьшением величины $W_p^{\nu_3}$ (величина W_{31}^M , W_{12}^M и W_{20}^M наибольшая для $M = \text{H}_2\text{O}$), а второе — уменьшением скорости индуцированных переходов W_I и уменьшением величины ΔT_{max} (см. формулу (1.15)).

Динамика изменения колебательных температур для рассмотренных смесей (цифры 1–3), иллюстрирующая изменение W_I и $W_p^{\nu_3}$, показана на фиг. 3. Здесь сплошные, штриховые и штрихпунктирные линии соответствуют зависимостям $T_1(t)$, $T_2(t)$ и $T_3(t)$. Отметим, что на указанных интервалах времени ($0 < t < 1 \text{ мкс}$) температуры T_4 и T_5 практически не изменяются ($T_4 = T_5 = 300 \text{ К}$).



Фиг. 5



Фиг. 6

Зависимость глубины охлаждения от давления среды с $T_0=300$ К; $\gamma_1=0,1$; $\gamma_3=0,72$; $\gamma_2=0,18$ для режима, близкого к насыщению поглощающего перехода ($I_0=10$ МВт/см²) (кривая 1), и для режима, далекого от насыщения ($I_0=1$ МВт/см²) (кривая 2), показана на фиг. 4. В отсутствие насыщения при малых давлениях ($P_0=0,005$ МПа) имеется минимум для зависимости $\Delta T_{\max}=f(P_0)$. Объясняется это тем, что при $p < 0,005$ МПа для данной смеси $b_D \gg b_c$ и, как следует из (2.4), величина ΔT_{\max} должна уменьшаться с увеличением P_0 . Для режима насыщения этот минимум отсутствует. Для обоих режимов, начиная с $P_0 > 0,008$ МПа, наблюдается резкое уменьшение величины ΔT_{\max} . В этой области $b_c > b_D$, а из полученных ранее качественных выводов следует уменьшение ΔT_{\max} с ростом P_0 , причем более интенсивное, чем при $b_D > b_c$. Фигура 5 иллюстрирует динамику изменения температуры среды во времени в зависимости от начального давления P_0 для сред, содержащих различное количество H₂O. (Здесь цифры 1–3 соответствуют значениям $P_0=0,1$; 0,01 и 0,001 МПа.) Сплошными линиями показаны зависимость $\Delta T=f(t)$ для среды $\gamma_1=0,01$, $\gamma_3=0,79$ и $\gamma_2=0,2$, а штриховыми — для среды с $\gamma_1=0,05$, $\gamma_3=0,76$, $\gamma_2=0,19$. Расчеты проводились для интенсивности воздействующего излучения $I_0=5$ МВт/см² (поглощающий переход насыщается). Увеличение давления приводит не только к уменьшению глубины охлаждения, но и к резкому сокращению времени существования эффекта. Причем в большей степени это характерно для смесей с большим содержанием H₂O.

Проведенный выше качественный анализ процесса термализации газа, содержащего пары воды, показал, что глубина охлаждения увеличивается с увеличением начальной температуры среды. Численные расчеты подтверждают справедливость этого вывода. На фиг. 6 показана полученная численно $I_0=5$ МВт/см² зависимость $\Delta T=f(t)$ для различных значений T_0 ($T_0=300$; 500; 700 К — кривые 1, 2, 3 соответственно) при $P_0=10^{-3}$ МПа (сплошные линии) и 10^{-2} МПа (штриховые линии) в среде с $\gamma_1=0,01$, $\gamma_3=0,79$, $\gamma_2=0,2$.

Видно, что с ростом T_0 увеличивается как глубина охлаждения, так и ее длительность, причем в большей степени это проявляется для низких давлений. Рассмотренные эффекты при охлаждении газа, содержащего пары воды, излучением с $\lambda=2,8$ мкм будут возникать и при воздействии непрерывного излучения на движущийся со сверхзвуковой или небольшой дозвуковой скоростью газа [13]. Охлаждение потока при этом будет иметь место на длине $L_I=ut_I$, где u — скорость газа, а t_I — время существования эффекта кинетического охлаждения в неподвижном газе.

Величина глубины охлаждения в этом случае будет определяться не только значением J , но и числом Маха M_0 невозмущенного потока

$$\Delta T = \frac{1 - \kappa M_0^2}{C_p (1 - M_0^2)} \int_0^x J dx, \quad \kappa = \frac{C_p}{C_p - R/\mu} \quad (4.1)$$

Из (4.1) видно, что в сверхзвуковом потоке ($M_0 > 1$) величина ΔT может быть существенно больше, чем в неподвижном или движущемся с небольшой дозвуковой скоростью ($M_0 \rightarrow 0$) газе.

В заключение заметим, что рассмотренные эффекты могут приводить к самофокусировке импульса излучения с $\lambda = 2,8$ мкм при распространении в средах, содержащих пары воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зуев В. Е. Распространение видимых и инфракрасных волн в атмосфере. М.: Сов. радио, 1970. 496 с.
2. Bertrand L., Monchalin J. P., Corriveau R. Photoacoustic measurement of water vapor and CO₂ absorption coefficients at HF-laser wavelengths.— Appl. Optics, 1983, v. 22, № 20, p. 3148–3149.
3. Nordstrom R. J., Thomas M. E., Peterson J. C., Damon E. K., Long R. K. Effects of oxygen addition on pressure-broadened water-vapor absorption in 10 μm region.— Appl. Optics, 1978, v. 17, № 17, p. 2724–2729.
4. Fraley P. E., Rao K. N. High resolution infrared spectra of water vapor ν_1 and ν_3 bands of H₂¹⁶O.— J. Mol. Spectroscop., 1969, v. 29, № 3, p. 348–364.
5. Flaud J. M., Camy-Peyret C. The interacting states (020), (100) and (001) of H₂¹⁶O.— J. Mol. Spectroscop., 1974, v. 51, № 1, p. 142–150.
6. Химические лазеры. М.: Мир, 1980. 832 с.
7. Левин В. А., Старик А. М. Колебательный энергообмен в смесях H₂O–H₂–O₂ при быстром охлаждении в сверхзвуковых соплах.— Изв. АН СССР. МЖГ, 1982, № 2, с. 101–111.
8. Левин В. А., Старик А. М. О некоторых методах получения инверсной заселенности по колебательным уровням молекулы H₂O.— В кн.: Неравновесные течения газа с физико-химическими превращениями. М.: Изд-во МГУ, 1980, с. 4–25.
9. Finzi J., Novis F. E., Panfilov V. N., Hess P., Moore C. B. Vibrational relaxation of water vapor.— J. Chem. Phys., 1977, v. 67, № 9, p. 4053–4062.
10. Bass H. E., Keeton R. G., Williams D. Vibrational and rotational relaxation in mixtures of water vapor and oxygen.— J. Acoust. Soc. Amer., 1976, v. 60, № 1, p. 74–77.
11. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. 512 с.
12. Британ А. Б., Старик А. М. Исследование колебательно-неравновесного течения в клиновидном сопле смеси CO₂–N₂–O₂–H₂O.— ПМТФ, 1980, № 4, с. 41–50.
13. Старик А. М. Охлаждение потока газа из двухатомных молекул резонансным излучением.— ПМТФ, 1984, № 5, с. 8–16.
14. Лосев С. А. Газодинамические лазеры. М.: Наука, 1977. 335 с.
15. Матвеев В. С. Приближенные представления коэффициента поглощения и эквивалентных ширин линий с фойгтовским контуром.— Журн. прикл. спектроскопии, 1972, т. 16, вып. 2, с. 228–234.
16. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Toth R. A. Water vapor line parameters from microwave to infrared medium.— Tables of constants and numerical data. Oxford: Pergamon Press, 1981, 260 p. (Int. Tables Select. Constants, № 19).
17. Старик А. М. О кинетическом охлаждении движущегося газа.— Изв. АН СССР. МЖГ, 1982, № 3, с. 127–138.
18. Mandin J.-Y., Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Guelachvili G. Measurements and calculations of self-broadening coefficients of lines belonging to the $2\nu_2$, ν_1 , and ν_3 bands of H₂¹⁶O.— Can. J. Phys., 1982, v. 60, № 1, p. 94–101.

Москва

Поступила в редакцию
6.IV.1984