

Е. А. АНДРЕЕВ, А. И. МАЕРГОЙЗ, Н. И. ЮЩЕНКОВА

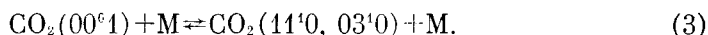
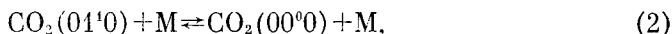
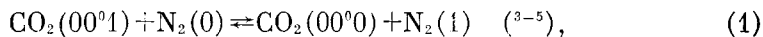
**ВЛИЯНИЕ АТОМОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ  
НА КОЛЕБАТЕЛЬНУЮ РЕЛАКСАЦИЮ В ПОТОКАХ  
МОЛЕКУЛЯРНОГО ГАЗА**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 1 VII 1974)

Процесс сверхзвукового расширения в соплах сопровождается резким уменьшением температуры и плотности вдоль линии тока и характеризуется образованием различных типов неравновесностей. Концентрации атомов и радикалов превышают равновесные значения, температуры колебательных степеней свободы отличаются от поступательной. Существенный практический интерес представляют системы, содержащие  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и небольшую примесь атомов щелочных металлов. Указанные системы применяются в МГД-генераторах, газовых лазерах, двигательных установках. Одной из важных задач при изучении подобной системы является определение колебательных температур различных компонент.

Проведенное в <sup>(1, 2)</sup> теоретическое исследование электронного тушения атомов щелочных металлов  $A(^2P) \rightarrow A(^2S)$  и колебательной дезактивации  $\text{N}_2$  при  $A\text{--N}_2$  столкновениях показало, что сечения соответствующих процессов имеют порядок газокинетических и слабую температурную зависимость, причем существенны многоквантовые переходы. Такая эффективность щелочных металлов объясняется неадиабатическим характером столкновения, во время которого образуется промежуточный полный комплекс. Таким образом, небольшие примеси щелочных атомов могут оказывать заметное влияние на колебательную релаксацию в смесях, содержащих  $\text{N}_2$ , за счет появления нового эффективного канала релаксации.

Настоящее исследование было поставлено с целью получения количественных данных о колебательной неравновесности в системе  $\text{CO}_2\text{--N}_2\text{--A}$ , расширяющейся в сверхзвуковом сопле. Передача колебательной энергии при столкновениях  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  определяется следующими элементарными процессами:



Температурные зависимости вероятностей процессов (2), (3), определенные в теоретических и экспериментальных работах <sup>(6-8)</sup>, могут быть интерполированы в интервале 300—1500° К формулой

$$P = T^{-1/2} \exp(a + bT^{-1/2} + cT^{-2/2}). \quad (4)$$

Значения параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$  приведены в табл. 1. Отметим, что из-за резонанса Ферми в  $\text{CO}_2$  колебательные состояния  $(10^00)$  и  $(02^00)$ , а также  $(11^00)$  и  $(03^00)$  практически полностью перемешаны. Поэтому остаться в рамках предположения о существовании колебательных температур можно, если только принять, что  $T_1 = T_2$ , где  $T_i$  — колебательная температура моды  $\nu_i$  молекулы  $\text{CO}_2$ . Так как процессы колебательных переходов в молекуле  $\text{CO}_2$  при  $\text{CO}_2\text{--A}$  столкновении в настоящее время не изучены, мы исследовали такие газовые смеси, в которых влияние щелочных металлов

на процесс колебательной релаксации заведомо осуществляется через  $N_2$ . Это требование ограничивает сверху величину относительной концентрации щелочных атомов величиной 0,01%.

Поскольку процесс электронного возбуждения атомов щелочных металлов сильно связан с колебательной релаксацией  $N_2$ , то введение металлов дает возможность по температуре  $T_p$  возбуждения  $^2P$  состояния атома определить колебательную температуру  $T_{N_2}$  азота. В связи с этим исследование влияния примеси щелочных металлов на  $T_{N_2}$  приобретает важное значение для интерпретации экспериментальных данных по колебательной релаксации в сверхзвуковых потоках.

Т а б л и ц а 1

	a	b	c
$P_2(M=CO_2)$	11,95	-217	568
$P_2(M=N_2)$	10,32	-190	428
$P_2(M=He)$	1,92	-49,7	0
$P_3(M=CO_2)$	3,63	-97,5	153
$P_3(M=N_2)$	7,14	-169,3	439
$P_3(M=He)$	1,21	-84,2	112

Распределение колебательных температур определялось в результате совместного решения уравнений газодинамики и релаксационных уравнений для колебательных энергий, дополненных членами, описывающими колебательную релаксацию молекул на атомах щелочных металлов.

Соотношение между  $T_p$ ,  $T_{N_2}$  и поступательной температурой  $T$  можно получить из принципа стационарных концентраций для  $A(^2P)$ . Численное решение методом (9) проводилось для ряда смесей  $CO_2-N_2-He-K$ , истекающих из сопла с конической сверхзвуковой частью, изменение поперечного сечения которой описывается функцией  $S=S_0(1+x/l_0)^2$ , где  $l_0$  варьировалось в диапазоне 0,1–10 см ( $x$  – расстояние от критического сечения сопла вдоль оси). Параметры в критическом сечении  $P_0=40$  атм,  $T_0=1500^\circ K$ .

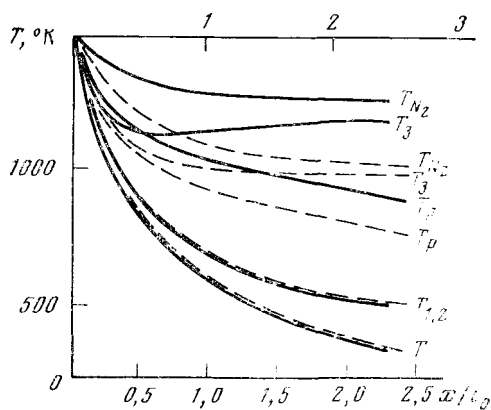


Рис. 1

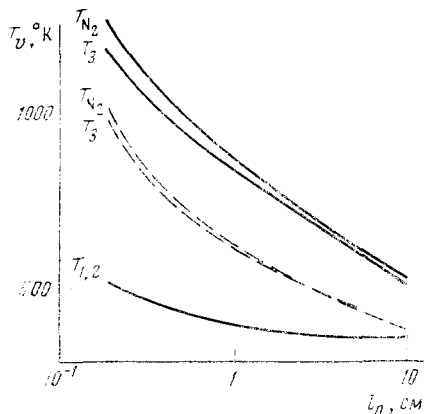


Рис. 2

Рис. 1. Распределение температур вдоль оси потока для смесей: 5%  $CO_2$ , 50%  $He$ , 45%  $N_2$  (сплошные кривые); 5%  $CO_2$ , 50%  $He$ , 44,99%  $N_2$ , 0,01%  $K$  (пунктирные кривые);  $l_0=0,2$  см

Рис. 2. Зависимость колебательных температур от  $l_0$  для различных смесей. Обозначения те же, что на рис. 1.  $T=350^\circ K$

Результаты расчета (рис. 1) показали, что малые добавки щелочных металлов ( $10^{-2}\%$  от суммарной концентрации) приводят к значительному снижению колебательной температуры  $T_{N_2}$  и температуры антисимметричного колебания  $CO_2$  (на 10–30%), что объясняется появлением нового эффективного канала колебательной релаксации через  $N_2$ . Следует отметить, что существенного изменения температуры  $T_{1,2}$  симметричного и деформационного колебаний  $CO_2$  не происходит. Это связано, по-видимому, с тем,

что характерное время  $V-V$  обмена (3) во всем диапазоне температур в сопле больше времени  $V-T$  процесса (2).

Было проведено исследование влияния скорости расширения смеси на изменение колебательных температур при введении добавок щелочных металлов. На рис. 2 показана зависимость  $T_i$  (в точке, где  $T=350^\circ\text{K}$ ) от  $l_0$ . Видно, что с увеличением  $l_0$  и соответственно величины  $\tau_r/\tau_p$  ( $\tau_r$  — характерные газодинамические времена,  $\tau_p$  — время колебательной релаксации вблизи критического сечения сопла) роль примесей щелочных металлов в относительном изменении  $T_i$  возрастает.

По результатам численных расчетов поля температур в сопле может быть рассчитана температура электронного возбуждения  $T_r$  (рис. 1), сравнение которой с экспериментально измеренными значениями могло бы дать определенные сведения о сечениях электронно-колебательных переходов при столкновении молекул с атомами щелочных металлов. Заметим, что температура  $T_p$  не равна колебательной температуре  $T_{N_2}$ , что имело бы место в случае резонансного обмена электронной и колебательной энергией. Поэтому существующие представления, что  $T_p=T_{N_2}$ , а атомы щелочного металла не влияют на колебательную релаксацию смеси, являются ошибочными. Для правильной реализации экспериментального метода определения  $T_{N_2}$  по измерениям  $T_p$  и  $T$  концентрация атомов щелочных металлов должна быть достаточно мала (сплошная кривая для  $T_p$  на рис. 1 соответствует стремящейся к нулю концентрации  $K$ ), так как уже малые добавки щелочных металлов искажают процесс колебательной релаксации в системе (пунктирная кривая для  $T_p$  на рис. 1 соответствует концентрации  $K$ , равной  $10^{-2}\%$ ).

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
24 VI 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> *E. A. Andreev*, Теплофиз. высоких температур, т. 10, 708 (1972). <sup>2</sup> *E. A. Andreev*, Chem. Phys. Letters, v. 23, 516 (1973). <sup>3</sup> *W. A. Rosser, A. D. Wood, E. T. Gerry*, J. Chem. Phys., v. 50, 4996 (1969). <sup>4</sup> *Y. Sato, S. Tsuchiya*, J. Phys. Soc. Japan, v. 33, 1120 (1972). <sup>5</sup> *E. A. Andreev*, Chem. Phys. Letters, v. 11, 429 (1974). <sup>6</sup> *R. L. Taylor, S. Bitterman*, Rev. Mod. Phys., v. 41, 23 (1969). <sup>7</sup> *C. J. S. M. Simpson, T. R. D. Chandler*, Proc. Roy. Soc., A317, 265 (1970). <sup>8</sup> *E. A. Андреев, Ю. А. Каленов, С. Я. Уманский*, ДАН, т. 205, 321 (1972). <sup>9</sup> *Н. И. Ющенкова, Ю. А. Каленов*, Журн. прикл. спектроскоп., т. 16, 39 (1972).