

УДК 533.6.011.72

© 1990 г.

А. П. ГЕНИЧ, С. В. КУЛИКОВ, Г. Б. МАНЕЛИС,
Ю. П. МЯГКОВ, С. Л. ЧЕРЕШНЕВ

ЭФФЕКТЫ ПОСТУПАТЕЛЬНОЙ НЕРАВНОВЕСНОСТИ В УДАРНЫХ ВОЛНАХ В ГАЗАХ

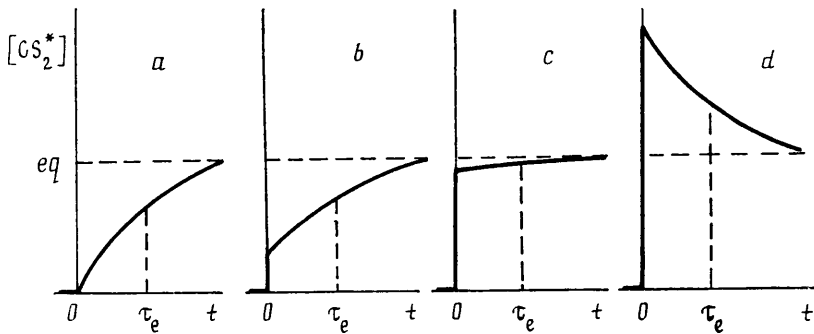
В [1–3] на основе детальных расчетов структуры ударных волн в газовых смесях было показано, что во фронте волны наблюдается сильное неравновесие по поступательным степеням свободы молекул. Существенной особенностью этого неравновесия является наличие внутри ударного скачка зон, в которых частота столкновений частиц с высокими относительными скоростями превосходит аналогичную величину в области равновесия по поступательным степеням свободы за волной вниз по потоку. Это может привести к резкому увеличению скоростей физико-химических процессов во фронте ударной волны и повлиять на характер течения за волной. В настоящей работе делается попытка найти реальные системы, в которых эффекты поступательной неравновесности можно экспериментально обнаружить.

1. В опытах на ударных трубах детальную структуру фронта волны на протяжении нескольких длин свободного пробега молекул газа разрешить не удастся. Следует искать интегральный эффект поступательной неравновесности в этой зоне, который может проявляться в скачкообразном изменении концентрации продуктов элементарной реакции с приходом ударной волны. Необходимо, чтобы такое скачкообразное изменение концентрации сохранялось за время разрешения методик (а это время на несколько порядков превышает время пребывания частицы в зоне ударного скачка).

Среди различных типов элементарных процессов были выбраны процессы столкновительного электронного возбуждения. В качестве модельных были использованы процессы заселения нижних возбужденных состояний трехатомных молекул CS_2 (состояние 3A_2) и SO_2 (состояние 3B_1 , 1B_2 и 1B_1). Эти состояния лежат заметно ниже предела диссоциации (312 и 401 кДж/моль для CS_2 ; 307, 353, 427 и 541 кДж/моль для SO_2), т. е. можно отделить процессы их заселения от химической реакции. Возбужденные молекулы легко идентифицируются по излучению в видимом и ультрафиолетовом диапазонах спектра, а наблюдаемые времена электронной релаксации превосходят время разрешения экспериментальных методик.

Рассмотрим, как мог бы протекать в ударной волне процесс электронного возбуждения молекул CS_2 , составляющих малую добавку в инертном разбавителе X : $CS_2 + X \rightleftharpoons CS_2^* + X$, $CS_2^* \rightarrow CS_2 + h\nu$. Если не принимать во внимание структуру фронта ударной волны, то концентрация возбужденных молекул $[CS_2^*]$ (здесь и далее концентрация, т. е. количество молекул любого химического компонента смеси в единице объема, обозначается символом этого компонента, заключенным в квадратные скобки) изменяется во времени в соответствии с выражением $[CS_2^*] = [CS_2^*]_{eq} \times (1 - \exp(-t/\tau_e))$, где $[CS_2^*]_{eq}$ — равновесная заселенность возбужденного электронного состояния CS_2 за ударной волной; τ_e — характерное время электронной релаксации. Этот случай показан на фиг. 1, а.

Если принять во внимание структуру фронта ударной волны, то на резкое увеличение в зоне поступательной неравновесности числа «сильных» столкновений система откликнется скачкообразным увеличением



Фиг. 1

концентрации возбужденных частиц с последующей релаксацией к равновесному значению: $[CS_2^*]=0$ при $t<0$; $[CS_2^*]=[CS_2^*]_0 \exp(-t/\tau_e) + [CS_2^*]_{eq}(1 - \exp(-t/\tau_e))$ при $t \geq 0$. На фиг. 1, *b-d* представлены некоторые возможные профили концентрации $[CS_2^*]$ в смеси, которая подвергается ударно-волновому воздействию. Эффекты поступательной неравновесности можно обнаружить в опытах на ударной трубе, если величина начального скачка концентрации $[CS_2^*]_0$ окажется равной (фиг. 1, *c*) или превысит равновесный уровень $[CS_2^*]_{eq}$ (фиг. 1, *d*). В первом случае наблюдалось бы anomalно короткое время релаксации системы к равновесию, во втором качественно меняется вся картина протекания релаксационного процесса. Появляется пик сверхравновесной концентрации возбужденных молекул. Для того чтобы величина $[CS_2^*]_0/[CS_2^*]_{eq}$ превышала единицу, необходимо, чтобы в зоне поступательной неравновесности выполнялось в среднем условие $f_0/f \geq \tau_e/\tau_0$, где f_0/f — отношение частот «сильных» столкновений молекул в зоне скачка и в условиях равновесия по поступательным степеням свободы за волной (под f_0 здесь и в дальнейшем понимается эффективная величина, усредненная по всей неравновесной зоне); τ_0 — среднее время нахождения молекулы в неравновесной зоне фронта волны. Сверхравновесная концентрация $[CS_2^*]_0$ будет наблюдаться в эксперименте, если τ_e будет превышать время разрешения методики ($\sim 10^{-8}$ с). При $\tau_0 \sim 10^{-9}$ с отношение f_0/f должно быть не меньше 10^4 . При этом концентрации возбужденных частиц должны быть в пределах чувствительности экспериментальных методик ударной трубы.

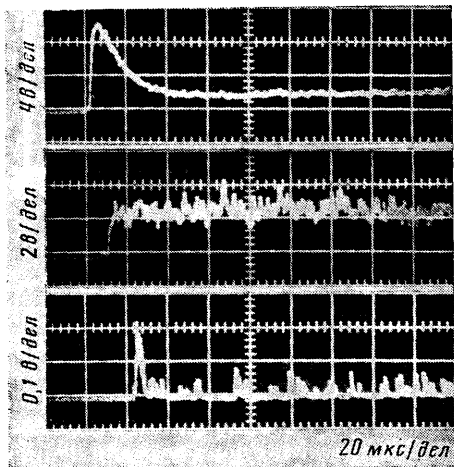
2. Ударные волны генерировались в ударной трубе из нержавеющей стали внутренним диаметром 76 мм. Перед опытом канал низкого давления (длиной 4,5 м) и камера высокого давления (длиной 1,5 м) отделялись друг от друга медными или алюминиевыми диафрагмами толщиной от 0,1 до 3 мм. В камере высокого давления создавался форвакуум, а канал низкого давления откачивался до остаточного давления $10^{-1} - 2 \cdot 10^{-2}$ Па. Натекание канала составляло $2 \cdot 10^{-2}$ Па/мин. Исследуемая смесь готовилась в смесителе, использовались инертные газы высокой чистоты, SO_2 чистый из стандартных стальных баллонов и CS_2 чистый (производство АПОЛЬДА, ГДР). Начальное давление в канале менялось в интервале $10^3 - 5 \cdot 10^4$ Па.

Скорость ударной волны определялась базовым методом при помощи пленочных болометрических датчиков из золота. Термодинамические параметры газа за волной рассчитывались на основе этих измерений.

Излучение нагретой смеси попадает через смотровое окно в боковой стенке ударной трубы шириной 1 мм на входную щель монохроматора МДР-2. Монохроматическое излучение на выходной щели монохроматора преобразуется в электрический сигнал фотоэлектронным умножителем ФЭУ-79 и отображается на экране осциллографа С8-2.

Разрешающая способность регистрации профиля излучения была не хуже 10^{-6} с, а чувствительность регистрации светового потока составляла 10^{-9} лм, что соответствует свечению исследуемой смеси при концентрации возбужденных молекул порядка 10^8 см $^{-3}$.

3. Далее представлены результаты экспериментов на модельной системе $0,01 \text{ CS}_2 + 0,99 \text{ Kr}$. Молекулярный вес CS_2 (76 г/моль) близок к атомному весу Kr (84 г/моль), близки и их газокинетические диаметры, следовательно, систему можно рассматривать с точки зрения поступательного энергообмена как однокомпонентную.



Фиг. 2

При распространении ударной волны сразу за фронтом наблюдается интенсивное свечение CS_2 в спектральном диапазоне 330–800 нм с максимумом при 450 нм. Аналогичное свечение в смесях CS_2 с Ar наблюдалось в [4, 6]. В настоящей работе временной профиль излучения исследованный в различных участках спектра, сильно зависит от условий эксперимента. При температурах за волной выше 2500 К скорости электронного возбуждения и дезактивации велики и в течение очень короткого промежутка времени устанавливается равновесие между основным ($^1\Sigma_g^+$) и возбужденным (3A_2) состояниями молекулы CS_2 . Типичный случай представлен на верхней осциллограмме фиг. 2 ($M=5,64$; $T_2=3110 \text{ K}$; $\lambda=450 \text{ nm}$). Интенсивность излучения пропорциональна общей концентрации молекул CS_2 . Понижение интенсивности излучения со временем свидетельствует об уменьшении концентрации CS_2 за фронтом волны в результате термической диссоциации. Обработка таких профилей с целью получить информацию о константе скорости диссоциации CS_2 неоднократно проводилась ранее [5, 7].

При уменьшении интенсивности волны скорость реакции диссоциации понижается и при температурах за волной около 2400 К ($M \approx 4,6$) излучение появляется с приходом волны и его величина практически не изменяется в течение всего времени наблюдения (средняя осциллограмма фиг. 2: $M=4,99$; $T_2=2490 \text{ K}$; $\lambda=450 \text{ nm}$).

Дальнейшее уменьшение интенсивности ударной волны приводит к экспоненциальному уменьшению уровня равновесного свечения CS_2 и постепенно на переднем фронте сигнала обнаруживается резкий пик сверхравновесного излучения (нижняя осциллограмма фиг. 2: $M=4,14$; $T_2=1790 \text{ K}$; $\lambda=450 \text{ nm}$).

Анализ этого явления показал его однозначную связь с поступательной неравновесностью в узкой зоне фронта ударной волны. На это указывают следующие факторы.

Тщательная проверка влияния на форму сигнала излучения загрязнения трубы и примесей исследуемых газов. Например, за волной, распространяющейся по чистому криптону, свечение во всем исследуемом интервале температур вплоть до 3000 К отсутствует. Это говорит о том, что пик связан с малой добавкой CS_2 в Kr .

Проверка влияния оптических неоднородностей потока на форму сигнала излучения, а также детальное исследование природы сверхравновесного излучения. Установлено, что за свечение ответственно низколежащее возбужденное электронное состояние 3A_2 молекулы CS_2 .

Исследование свечения смеси за отраженными ударными волнами. Сверхравновесное свечение в этих опытах не обнаружено. Объяснение, по-видимому, состоит в следующем: отраженная волна и падающая волна, нагревая газ до одной и той же конечной температуры, имеют

различную интенсивность. Поступательная неравновесность во фронте отраженной волны невелика, поэтому заметной заселенности возбужденного состояния в этом случае не достигается.

Наконец, факт наблюдения сверхравновесного излучения в целом ряде систем, например $\text{CS}_2 + \text{He}$, $\text{CS}_2 + \text{Ne}$, $\text{CS}_2 + \text{Ar}$, $\text{CS}_2 + \text{Kr}$, $\text{CS}_2 + \text{Xe}$, $\text{SO}_2 + \text{Ar}$, $\text{SO}_2 + \text{Kr}$, $\text{SO}_2 + \text{Xe}$.

Итак, измеряемой характеристикой эффекта поступательной неравновесности в рассматриваемых системах является интенсивность сверхравновесного излучения. Она связана с суммарной концентрацией возбужденных частиц индикатора, образовавшихся в узкой зоне поступательной неравновесности волны. Из кинетической схемы этого процесса видно, что концентрация возбужденных частиц формально равна разности скоростей их образования и гибели, умноженной на время нахождения частиц в неравновесной зоне: $[\text{CS}_2^*]_0 \approx (k_{a0}[\text{CS}_2][X] - (k_d[X] + \Gamma)[\text{CS}_2^*])\tau_0$. Здесь k_{a0} — константа скорости столкновительного электронного возбуждения CS_2 , усредненная по области поступательной неравновесности волны; k_d — константа скорости столкновительной дезактивации CS_2^* в неравновесной зоне; Γ — константа скорости спонтанного высвечивания. Пренебрегая обратным процессом дезактивации в узкой зоне скачка и выражая τ_0 через отношение ширины неравновесной зоны L и скорости волны D , получим: $[\text{CS}_2^*]_0 \approx k_{a0}[\text{CS}_2][X]L/D$. Интенсивность наблюдаемого излучения пропорциональна концентрации молекул $I_0 = \Gamma[\text{CS}_2^*]_0$. Для того чтобы разделить динамические и статистические факторы в процессе возбуждения, воспользуемся приближенным выражением для k_{a0} : $k_{a0} \approx P\sigma wf_0$. Здесь P — вероятность неупругого процесса возбуждения; σ — упругое сечение столкновения; w — средняя относительная скорость сталкивающихся молекул в области порога возбуждения; f_0 — доля активных столкновений. Если выразить ширину неравновесной зоны в длинах свободного пробега частиц $L = L^0/\sigma[X]$, то окончательно получим

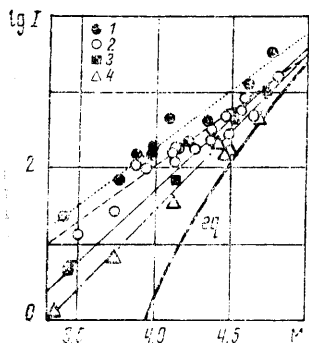
$$\frac{I_0}{[\text{CS}_2]} \approx \Gamma L^0 \frac{Pf_0}{D/w} \quad (3.1)$$

т. е. удельная интенсивность сверхравновесного излучения прямо связана с числом активных столкновений в неравновесной зоне.

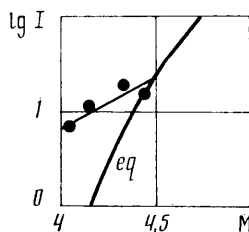
Таблица 1

p_1 , кПа	D , км/с	M	ρ_2/ρ_1	$[\text{CS}_2]_2 \cdot 10^{-17}$, см ⁻³	T_2 , К	I_0 , в	I_{eq} , в	$\lg(I_0 \cdot 10^{20}) / [\text{CS}_2]_2$	$\lg(k_{a0}/k_a)$
50,8	0,75	3,43	3,19	3,98	1320	0,015	0	0,65	6,0
46,3	0,76	3,46	3,23	3,70	1330	0,019	0	0,75	5,8
25,5	0,91	4,14	3,44	2,17	1790	0,16	0	1,85	4,7
16,1	0,99	4,51	3,53	1,40	2080	0,74	0,19	2,72	4,3
19,8	1,04	4,74	3,57	1,74	2270	2,1	0,94	3,08	4,2
12,8	1,09	4,99	3,61	1,15	2490	—	2,33	—	—
10,8	1,14	5,22	3,65	0,97	2700	—	5,68	—	—

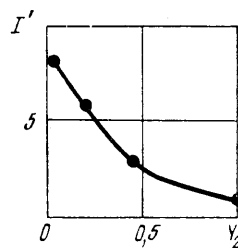
В табл. 1 приведены результаты измерения интенсивности сверхравновесного свечения при $\lambda = 450$ нм за ударной волной в смеси 0,01 $\text{CS}_2 + 0,99$ Кг. Температура перед волной $T_1 = 292$ К. Представлены начальное давление p_1 , скорость ударной волны D , число M , отношение плотностей за и перед волной ρ_2/ρ_1 , замороженная концентрация $[\text{CS}_2]_2$ и температура T_2 за волной, измеренные интенсивности сверхравновесного I_0 и равновесного I_{eq} излучения, удельная интенсивность сверхравновесного излучения и отношение констант скорости столкновительного электронного возбуждения в волне и за волной. С ростом скорости волны удельная интенсивность сверхравновесного свечения экспоненциально возрастает, следовательно, экспоненциально увеличивается доля активных столкно-



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

вений, так как все остальные параметры в выражении (3.1) не зависят или слабо изменяются с изменением скорости волны. Уровень равновесного свечения растет с увеличением интенсивности ударной волны быстрее и при большой скорости волны он превышает уровень неравновесного свечения, так что эффект перестает быть наблюдаемым.

Измерение ширины пика сверхравновесного излучения позволяет определить характерное время электронной релаксации системы за ударной волной и, следовательно, оценить скорость электронного возбуждения CS_2 в условиях равновесия по поступательным степеням свободы. Отношение k_{a0}/k_a теперь легко получить из выражения $k_{a0}/k_a \approx (I^0/I_{eq})(\tau_e/\tau_0)$. Значения k_{a0}/k_a для волн различной интенсивности представлены в табл. 1. Видно, что доля активных столкновений в зоне поступательной неравновесности по крайней мере на 4–6 порядков превосходит эту же величину за волной.

В системе $0,01 \text{ SO}_2 + 0,99 \text{ Ar}$ (которую с точки зрения поступательного энергообмена тоже можно рассматривать как однокомпонентную) при $T_2 < 2700 \text{ K}$ обнаружено сверхравновесное излучение. Результаты таких экспериментов представлены в табл. 2 ($\lambda = 435 \text{ nm}$; $T_1 = 292 \text{ K}$). Видно, что эффекты поступательной неравновесности в этой смеси аналогичны эффектам в смеси $0,01 \text{ CS}_2 + 0,99 \text{ Kr}$. Оценка отношения доли активных столкновений молекул SO_2 во фронте волны и в равновесии по поступательным степеням свободы дает 4–6 порядков, как и в случае CS_2 .

4. Обнаруженные эффекты поступательной неравновесности были изучены в смесях CS_2 с другими (помимо Kr) инертными газами от He до Xe. В этих смесях малая добавка CS_2 перестает быть простым индикатором поступательной неравновесности и представляет собой самостоятельный компонент. Структура фронта волны зависит не только от ее интенсивности, но также от соотношения молекулярных масс и мольных долей компонентов. В экспериментах использовались смеси $0,01 \text{ CS}_2 + 0,99 \text{ X}$, где X – инертный газ. Во всех случаях, за исключением смеси с He, обнаружено сверхравновесное излучение CS_2 .

Таблица 2

p_1 , кПа	D , км/с	M	ρ_2/ρ_1	$[\text{SO}_2] \cdot 10^{-17}$, см $^{-3}$	T_2 , K	I_0 , мВ	I_{eq} , мВ	$\lg(I_0 \cdot 10^{17} / [\text{SO}_2]_0)$	$\lg(k_{a0}/k_a)$
16,5	1,33	4,22	3,48	1,43	1850	12	0	0,92	6,2
14,5	1,37	4,36	3,52	1,30	1930	30	2	1,36	6,0
13,9	1,38	4,37	3,52	1,21	1960	20	0	1,22	5,5
11,0	1,43	4,55	3,55	0,98	2090	59	2,5	1,77	5,5
12,5	1,46	4,63	3,57	1,10	2160	54	4	1,68	5,5
10,5	1,51	4,76	3,59	0,93	2280	68	4	1,86	4,8
8,8	1,53	4,86	3,61	0,79	2350	57	12	1,86	4,7
6,4	1,66	5,27	3,68	0,61	2720	86	44	2,15	4,0
4,6	1,84	5,85	3,75	0,43	3280	—	423	—	—
3,0	1,97	6,27	3,79	0,28	3740	—	827	—	—

На фиг. 3 представлены результаты измерения удельной интенсивности сверхравновесного излучения $I=I_0/[CS_2]$ от числа Маха волны для различных смесей: 1 — X=Ne; 2 — X=Ar; 3 — X=Kr (см. табл. 1); 4 — X=Xe. Все опыты проведены в области спектра около 450 нм. Зависимость носит экспоненциальный характер. Прямые на фиг. 3 (пунктирная — X=Ne; штриховая — X=Ar; тонкая сплошная — X=Kr; штрихпунктирная — X=Xe) описываются формулой $\lg(I_0 \cdot 10^{19}/[CS_2]) = -A + BM$. Ниже приведены параметры прямых, вычисленные из статистического анализа результатов с указанием абсолютных погрешностей (доверительная вероятность 0,68):

Газ	Ne	Ar	Kr	Xe
A	3,84	3,72	5,79	6,81
B	1,53±0,15	1,43±0,07	1,87±0,06	2,05±0,25

Интенсивность сверхравновесного излучения растет с уменьшением атомного веса разбавителя от Xe до Ne и наблюдаема в Ne.

Мало вероятно, что в смеси 0,01 CS₂+0,99 Ne поступательная неравновесность во фронте волны мала. Скорее всего мала эффективность атомов Ne при электронном возбуждении CS₂ в неравновесной зоне. Для экспериментальной проверки этого предположения были проведены специальные опыты со смесью CS₂+He, где концентрация CS₂ не мала (5%). В этом случае возрастает роль самих молекул индикатора как партнеров по столкновению. Действительно, при M<4,5 в этой системе был обнаружен пик сверхравновесного излучения. Результаты данной серии экспериментов представлены на фиг. 4. Экспериментальная зависимость описывается соотношением $\lg(I_0 \cdot 10^{19}/[CS_2]) = -2,80 + (0,92 \pm 0,32)M$. Доверительная вероятность 0,68.

Тот факт, что гелий обладает низкой столкновительной эффективностью при возбуждении CS₂ во фронте волны, можно интересно использовать. Если разбавить гелий криптоном, обладающим столкновительной эффективностью, и ввести в систему малую добавку сероуглерода (молекулярная масса которого близка атомной массе Kr), то излучение индикатора будет давать информацию о поступательной неравновесности во фронте только внутри тяжелой подсистемы. Эксперименты с модельной смесью CS₂+Kr+He (доля молекул сероуглерода в смеси $Y_1 = [CS_2]/([CS_2]+[Kr]+[He]) = 0,01$; доля молекул криптона $Y_2 = 0,04; 0,20; 0,45; 0,99$; доля молекул гелия $Y_3 = 1 - Y_1 - Y_2 = 0,95; 0,79; 0,54; 0,00$; M=4) позволяют установить зависимость поступательной неравновесности внутри тяжелой подсистемы CS₂+Kr от соотношения концентраций легких и тяжелых частиц в смеси. Наблюдаемая удельная интенсивность сверхравновесного свечения в относительных единицах $I' = I_0/[CS_2](Y_1 + Y_2)$ представлена на фиг. 5 в зависимости от доли тяжелого компонента при одном и том же числе M=4 ($\lambda = 450$ нм). Модельные представления, развитые в разд. 3, позволили связать измеряемую в эксперименте величину I₀ с параметрами, определяющими степень поступательной неравновесности во фронте волны

$$I_0/[CS_2](Y_1 + Y_2) \approx \Gamma L_h^\circ P_h f_h w_h / D$$

Здесь L_h° — безразмерная ширина волны в газе тяжелых частиц; P_h — вероятность электронного возбуждения CS₂ при столкновении с тяжелой частицей (CS₂ или Kr), движущейся с относительной скоростью выше пороговой w_h ; f_h — доля активных столкновений в зоне поступательной неравновесности в тяжелой подсистеме. В данном случае эффект поступательной неравновесности определяется как числом активных столкновений во фронте волны, так и шириной неравновесной зоны, которая меняется с составом смеси. Из фиг. 5 видно, что сверхравновесное свечение увеличивается при разбавлении смеси легким газом. Соответственно увеличение поступательной неравновесности внутри тяже-

лой подсистемы связано с тем, что при разбавлении смеси легким газом увеличивается скорость ударной волны при неизменной ее интенсивности. Гелий играет в данном случае роль ускорителя тяжелых частиц, создавая в волне высокую степень поступательной неравновесности.

Таким образом, в экспериментах на ударной трубе обнаружены эффекты поступательной неравновесности при столкновительном электронном возбуждении CS_2 и SO_2 в инертных газах. Превышение доли «сильных» столкновений в неравновесной зоне фронта волны на 4–6 порядков над равновесной долей за волной приводит к сверхравновесному свечению малой добавки трехатомного индикатора в смеси. Степень поступательной неравновесности во фронте увеличивается с интенсивностью ударной волны и с уменьшением атомного веса газа-разбавителя от ксенона до гелия. Полученные результаты позволяют заключить, что подбирая соответствующие индикаторы, можно экспериментально изучать поступательную неравновесность внутри отдельных подсистем сложной смеси, т. е. зондировать различные области фронта ударной волны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зельдович Я. Б., Генич А. П., Манелис Г. Б. Особенности поступательной релаксации во фронте ударной волны в газовых смесях // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. № 2. С. 349–351.
2. Bird G. A. Shock wave structure in gas mixtures // Raref. Gas Dynam. 14th Int. Symp. V. 1. Tokyo, 1984. P. 175–182.
3. Генич А. П., Куликов С. В., Манелис Г. Б. и др. Приложение весовых схем статистического моделирования течений многокомпонентного газа к расчету структуры ударной волны // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 1986. Т. 26. № 12. С. 1839–1854.
4. Arnold S. J., Brownlee W. G., Kimbell G. H. Reactions of shock-heated Carbon Disulfide-Argon mixtures. I. Light emission // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. № 11. P. 3751–3756.
5. Arnold S. J., Brownlee W. G., Kimbell G. H. Reactions of shock-heated Carbon Disulfide-Argon mixtures. II. Kinetics of the dissociation of Carbon Disulfide // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 1. P. 8–14.
6. Saito K., Higashihara T., Nakamura Y., Murakami I. Measurements of light emission from shock-heated CS_2 , SO_2 and NO_2 // J. Sci. Hiroshima Univ. A (Japan). 1979. V. 43. № 2. P. 119–133.
7. Saito K., Toriyama Y., Yokubo T. et al. // A measurement of the thermal decomposition of CS_2 behind reflected shock waves // Bull. Chem. Soc. Japan. 1980. V. 53. № 3. P. 1437–1438.

Москва

Поступила в редакцию
20.II.1989