УДК 621.378.335

ПОСТУПАТЕЛЬНАЯ НЕРАВНОВЕСНОСТЬ ВО ФРОНТЕ УДАРНОЙ ВОЛНЫ В АРГОНЕ

П. В. Козлов, С. А. Лосев, Ю. В. Романенко

(Институт механики МГУ)

Исследовано влияние немаксвелловской функции распределения частиц газа по скоростям во фронте ударной волны на механизм возбуждения и излучения газов. Экспериментально изучено излучение ударной волны в смеси H₂:Ar с соотношением концентраций 1:99 при M=6, предложен механизм этого излучения. Показано, что в этих условиях излучение имеет чисто неравновесный характер. Отмечена важность учета немаксвелловского распределения при протекании экзотермических реакций в газе.

Введение

Фронт ударной волны в газе имеет конечную толщину порядка длины свободного пробега частиц газа, поэтому структура фронта не может быть описана уравнениями Навье–Стокса при числах Маха M > 2. Для исследования пространственной структуры ударного фронта необходимо решение уравнения Больцмана [1]. Одной из попыток рассмотрения этой проблемы было введение бимодального распределения, предложенное Мотт-Смитом в 1951 г. [2]:

$$egin{aligned} f(x) &= a_1(x)f_1 + a_2(x)f_2, \ &a_1(x) + a_2(x) = 1. \end{aligned}$$

Здесь f(x) — функция распределения в области фронта ударной волны, f_1 — функция распределения холодного газа с температурой T_1 , а f_2 — функция распределения горячего газа с температурой T_2 . Коэффициенты a_1 и a_2 определяют пространственное проникновение одной функции распределения в другую, x = 0 соответствует положению центра фронта ударной волны. Из рис. 1, где модель Мотт-Смита представлена в графическом виде, видно, что по Мотт-Смиту область фронта заключена в пределах $-1, 5l_1 < x < 1, 5l_1$, где l_1 — длина свободного пробега частиц в холодном газе.



Рис. 1. Решение для коэффициентов $a_{1,2}$ бимодальной функции распределения f(x), полученное Мотт-Смитом

В работах [1, 3] представлен обзор моделей структуры фронта, основанных как на аналитических модификациях бимодального распределения, так и на прямых кинетических расчетах с помощью метода Монте-Карло. Обращено внимание на то, что у ряда авторов, работающих с модифицированным методом Мотт-Смита, во фронте волны отмечается наличие максимума температуры, превышающего температуру T_2 . В обзоре [1] отмечена необходимость в эксперименте, позволяющем отбирать адекватные математические модели, которые описывают структуру фронта ударной волны. Экспериментальные исследования поступательной неравновесности во фронте ударной волны, влияющей на сверхравновесное излучение молекулы CS2 за фронтом, и оценка этой неравновесности методом Монте-Карло представлены в работе [4]. Из теоретических работ последнего времени, развивающих аналитические методы решения задачи определения структуры фронта, можно отметить работу [5]. В нашей предыдущей работе [6] указывалось, что для качественного объяснения расхождения теории с экспериментом при исследовании радиационных характеристик воздуха за фронтом падающей ударной волны необходим учет неравновесных процессов во фронте. В работе [6] мы рассматривали результаты Мотт-Смита как феноменологическую модель структуры фронта и на основании этой модели ввели понятие энергии столкновения частиц вдоль оси x как «температуры столкновения вдоль направления движения ударной волны» или «продольной температуры» $T_{x=0}$, определяемой выражением

$$T_{x=0} = rac{m}{2k} \left[rac{1}{2} \sqrt{rac{2kT_1}{m}} + V_2 + rac{1}{2} \sqrt{rac{2kT_2}{m}}
ight]^2.$$

Здесь V_2 — скорость течения горячего газа за ударной волной, m — масса частиц, k — постоянная Больцмана.

Введенная таким образом в феноменологическом бимодальном распределении Мотт-Смита величина $T_{x=0}$ также показывает, что в этой модели внутри

фронта может существовать область с температурой выше, чем T_2 . Так, для аргона в диапазоне чисел Маха от 3 до 10 «температура» $T_{x=0}$ более чем в три раза превышает температуру газа T_2 за фронтом ударной волны. В соответствии с этой моделью во фронте должны появляться высоковозбужденные атомы, концентрация которых на много порядков может превышать равновесную концентрацию при температуре T_2 .

В работах [7–9] экспериментально было показано, что в ударной волне в аргоне за фронтом существуют высоковозбужденные электронные состояния, появление которых можно объяснить заселением метастабильных уровней атома аргона $4s'[1/2]_0$ с энергией 11,72 эВ во фронте ударной волны. В настоящей работе сделана оценка абсолютной концентрации метастабильных атомов аргона, образующихся во фронте ударной волны в аргоне за счет высокой «продольной температуры» $T_{x=0}$.

Экспериментальная установка

Эксперименты проводились на однодиафрагменной ударной трубе диаметром 50 мм, изготовленной из нержавеющей стали. Камера низкого давления заполнялась смесью аргона с водородом, в качестве толкающего газа служил водород или гелий. Использовались диафрагмы из лавсановой пленки. Откачка камеры низкого давления проводилась до давления 10^{-2} мм рт. ст., натекание составляло около $2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст./мин. Для наполнения камеры низкого давления применялись аргон марки «ВЧ» и водород промышленной чистоты. Для измерения скорости ударной волны применялись пьезоэлектрические датчики. Точность измерения скорости была не хуже 1%. Смотровые окна в измерительной секции были изготовлены из MgF₂. В спектральных измерениях использовался монохроматор BM-50 с дифракционной решеткой 1200 штрихов на миллиметр для дисперсии 16,6 Å/мм. В качестве регистрирующей аппаратуры использовались фотоэлектрический умножитель ФЭУ-79 (область спектральной чувствительности 3200-7600 Å), цифровой осциллограф DL-922 и многоканальный спектроанализатор OSA-WP4. Временное разрешение схемы измерения с фотоумножителем составляло 1 мкс. Измерения абсолютной интенсивности излучения проводились стандартным методом сравнения с излучением калиброванного источника [10]. С этой целью использовалась вольфрамовая ленточная лампа СИ-8, тарированная во ВНИИОФИ в диапазоне 3000-9000 Å с точностью 12%. Общая погрешность определения объемной плотности спектральной яркости излучения ударной волны с учетом точности калибровки ФЭУ составила 70%.

Экспериментальная модель и результаты экспериментов

В соответствии с результатами работ [7–9] предполагалось, что во фронте ударной волны образуется некоторое количество метастабильных атомов аргона с концентрацией $n^0(\widetilde{A}r)$, где $\widetilde{A}r \equiv Ar\{4s'[1/2]_0\}$ в реакции

$$\operatorname{Ar}\{{}^{1}S_{0}\} + \operatorname{Ar}\{{}^{1}S_{0}\} \to \operatorname{Ar}\{4s'[1/2]_{0}\} + \operatorname{Ar}\{{}^{1}S_{0}\} - 11, 72 \operatorname{\mathfrak{g}B}.$$

Для обнаружения атомов Ar использовалась смесь аргона с малой примесью водорода. За фронтом ударной волны при температуре T_2 происходит уменьшение концентрации метастабильных атомов Ar при переходе энергии в возбужденные состояния атома H и другие возбужденные состояния Ar, расселение которых сопровождается излучением. На рис. 2 в соответствии с работами [11, 12] изображена группа нижних электронных уровней атомов H и Ar. На рис. 3 приведены участки спектра излучения смеси H₂:Ar (1:99) за фронтом ударной волны при начальном давлении 10 мм рт. ст. и числе Maxa M = 8, 7, полученные с помощью многоканального спектроанализатора OSA-WP4.

Из рис. 3 следует, что на представленных участках спектра присутствуют только линии водорода и аргона. В соответствии со схемой рис. 2 при относительно невысокой температуре T_2 (не более 0,3 эВ) расселение метастабильного уровня $\tilde{A}r$, по-видимому, определяется следующими процессами:

$$(\mathrm{H}_2 + \mathrm{M}
ightarrow 2\mathrm{H}\{1s\} + \mathrm{M},$$
 (1)

$$\mathrm{H}\{1s\} + \mathrm{Ar} \to \mathrm{H}\{3s\} + \mathrm{Ar}\{^{1}S_{0}\}, \qquad (2)$$

$$| ext{ H} \{ 3s \} o ext{ H} \{ 2p \} + h
u(ext{H}_lpha), \qquad \lambda = 6562, 73 ext{ \AA}, \ \ (3)$$

$$(\,\mathrm{H}\{2p\}
ightarrow\mathrm{H}\{1s\}+h
u(\mathrm{L}_lpha), \hspace{1cm}\lambda=1215,68\mathrm{\AA}, \hspace{1cm} (4)$$

где М — Ar, H или H₂. Реакции (1)–(4) выбраны на основании следующих соображений:

а) в реакции (1) при температуре $T_2 \approx 0,3$ эВ и составе смеси H₂:Ar (1:99) степень диссоциации водорода достаточно высока (равновесная степень диссоциации составляет более 99%);

б) вероятность возбуждения уровня водорода $H\{4s\}$ существенно меньше, чем уровня $H\{3s\}$, так как разность энергии между уровнем $H\{3s\}$ и $\tilde{A}r$ составляет 0,27 эB, а между $H\{4s\}$ и $\tilde{A}r - 1,03$ эB;

в) разрешенные переходы с уровня Ar на следующие уровни Ar требуют энергии более 1,2 эВ, поэтому, несмотря на то, что концентрация атомов аргона больше, чем концентрация атомов водорода, число атомов $\widetilde{A}r$ с более возбужденными уровнями, по-видимому, будет того же порядка, что и число атомов H{3s} в реакции (2).

Из реакций (2) и (3) следует, что на каждый метастабильный атом $\tilde{A}r$ приходится один квант света при излучении в линии H_{α} , таким образом, $n^{0}(\tilde{A}r) = n_{h\nu}(H_{\alpha})$, где $n_{h\nu}(H_{\alpha})$ — количество фотонов, излученных атомами водорода в линии Бальмера H_{α} . С другой стороны,

$$n_{h
u}(\lambda)\sim\int\limits_{0}^{ au}f_{\lambda}(t)\,dt,$$



Рис. 2. Схема нижних электронных уровней атомов водорода и аргона. Штриховой линией указаны столкновительные процессы, сплошные линии со стрелками обозначают радиационные переходы между электронными состояниями



Рис. 3. Спектры излучения смеси H₂:Ar (1:99) за фронтом ударной волны, полученные с помощью многоканального спектроанализатора OSA-WP4. Начальное давление $P_1 = 10$ мм рт. ст., число Маха M = 8,7, в качестве толкающего газа использовался водород

где $f_{\lambda} = k_{\lambda} U_{\Phi \ni y}$. Здесь f_{λ} — объемная плотность спектральной яркости излучения газа в линии λ , τ — длительность импульса излучения, k_{λ} — калибровочный коэффициент, полученный при использовании вольфрамовой ленточной лампы, $U_{\Phi \ni y}$ — сигнал, зарегистрированный фотоэлектронным умножителем. Вследствие того, что существуют другие реакции, в которых исчезает метастабильный атом $\tilde{A}r$, мы получаем оценку снизу величины концентрации $n^0(\tilde{A}r)$.

Для точного измерения концентрации $n^0(Ar)$ необходимо проследить за всеми возможными реакциями, что в данном случае затруднено, так как часть реакций сопровождается излучением в инфракрасной части спектра, не исследовавшейся в данной серии экспериментов.

Таким образом, на основании сказанного выше для наблюдения за эволюцией метастабильных атомов аргона целесообразно проводить эксперименты



Рис. 4. Осциллограмма излучения линии H_{α} в смеси H₂:Ar (1:99) при начальном давлении P₁ = 10 мм рт. ст. и числе Маха ударной волны M = 6, в качестве толкающего газа использовался гелий. Фронт ударной волны расположен на расстоянии 26 мкс от начала развертки. Калибровочный коэффициент $k_{\lambda} = 4, 6 \cdot 10^{-7}$ BT/(см³·мкм·ср·мВ)



Рис. 5. а — Функции распределения по скоростям горячего и холодного газа в ударной волне в системе координат, связанной с горячим газом. Функции рассчитаны для плоской ударной волны в аргоне, распространяющейся вдоль оси x со скоростью $V_s = 1,92$ км/с (M = 6). δ — Термализованное f_C и нетермализованное $f_{\tilde{C}}$ распределения по скоростям продуктов экзотермической реакции в системе координат, связанной с термализованным продуктом. Масса частиц 40 а.е.м., температура среды $T \approx 650$ К

при небольших значениях чисел Маха, чтобы не заселять более высоколежащие состояния аргона. Поэтому в соответствии со схемой (1)-(4) был выбран режим ударной волны с числом Маха M =6, так как при этом числе Маха температура в скачке $T_2 = 3520$ К (0,3 эВ). Это соответствует равновесной концентрации метастабильных атомов $n^0(\widetilde{A}r) = 21$ см⁻³. На рис. 4 приведена характерная осциллограмма излучения линии Н_а водорода в смеси H₂:Ar (1:99) при начальном давлении P₁ = 10 мм рт. ст. и числе Маха ударной волны М = 6. Соответствующая этой осциллограмме величина концентрации метастабильных атомов аргона равна $n^0(\text{Ar}) = 2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$. Полученная величина на семь порядков превышает равновесную концентрацию метастабильных атомов аргона при температуре T_2 для скорости ударной волны M = 6. Отметим и то, что в этом эксперименте ударная волна излучает импульс света в области вакуумного ультрафиолета в линии Лаймана L_{α} ($\lambda = 1215, 68$ A).

Данный эксперимент подтверждает феноменологическую модель Мотт-Смита и целесообразность введения «продольной температуры» $T_x = 0$. Если говорить не о «продольной температуре», а о средней температуре во фронте ударной волны $\langle T_{\rm fr} \rangle$, то в соответствии с полученной концентрацией атомов $n^0(\tilde{A}r)$ она превысила величину T_2 в 1,7 раза. Этот экспериментальный результат качественно согласуется с расчетными результатами, основанными на аналитических моделях структуры фронта ударной волны различных авторов, которые используют би- и трехмодальные распределения (см. обзор [1]).

Рассмотрим процессы, происходящие во фронте ударной волны, используя представление о максвелловском распределении атомов по скоростям. В системе отсчета, связанной с горячим газом, мы имеем два распределения: f_1 и f_2 , представленные на рис. 5,a. При этом будем использовать максвелловскую функцию распределения атомов по составляющим скорости вдоль оси x, записанную в виде

$$f(V_x) = rac{1}{\sqrt{\pi}} \left(rac{m}{2kT}
ight)^{1/2} \mathrm{ep} \left(-rac{mV_x^2}{2kT}
ight).$$

где в качестве m взята масса атома аргона. Скорость ударной волны V_s соответствовала M = 6.

Как было показано выше, при переходе от распределения f_1 к распределению f_2 во фронте ударной волны нужно учитывать поступательно-неравновесную область, для которой можно ввести понятие «продольной температуры» $T_{x=0} > T_2$. Если рассмотреть распределение по скоростям продуктов экзотермической реакции, то можно увидеть несомненное сходство с распределением в ударной волне. В самом деле, пусть

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} = \mathbf{\tilde{C}} + \mathbf{\tilde{D}} + \mathbf{E}$$

есть экзотермическая реакция, где \tilde{C} и \tilde{D} — нетермализованные продукты, разлетающиеся со скоростями

 $V_{\tilde{C}}(E), V_{\tilde{D}}(E)$ и несущие энергию *E* в виде кинетической энергии. В таком случае для каждого продукта реакции мы имеем два распределения: термализованное f_{C} и нетермализованное $f_{\tilde{C}}(V_{\tilde{C}}(E))$. На рис. 5,6 они изображены в системе координат, связанной с термализованными продуктами реакции (ось V_x направлена вдоль скорости $V_{\tilde{C}}$).

Из рис. 5,6 видно, что при термализации продуктов реакции наблюдается процесс перехода от распределения $f_{\tilde{C}}(V_{\tilde{C}}(E))$ к распределению f_{C} , т. е. такой же поступательно-неравновесный процесс, как и в случае ударной волны. Следовательно, в процессе термализации продуктов реакции в поступательно-неравновесной области возникают участки с температурой, превосходящей температуру распределения f_{C} на расстояниях порядка 3l от области перевала пути реакции, где l — длина свободного пробега частиц. Этот эффект может оказаться определяющим при поддержании и распространении экзотермических реакций в газовых смесях (в том числе в сильно разбавленных), а также при цепных реакциях.

Особенно наглядна такая аналогия в случае, если в качестве $f_{\widetilde{C}}(V_{\widetilde{C}}(E))$ рассматривать парциальное распределение горячих продуктов реакции, вылетающих в сторону непрореагировавшей смеси перед плоским фронтом ламинарного пламени.

Заключение

Показано, что при числе Маха M = 6 в смеси H₂:Ar (1:99) существует излучение за фронтом ударной волны в линиях водорода H_{lpha} ($\lambda=6562,7$ Å) и L_{α} ($\lambda = 1215, 7$ Å). Его интенсивность полностью определяется образованием метастабильных атомов аргона Ar во фронте ударной волны за счет высокой «продольной температуры». Оцененная снизу величина концентрации метастабильных атомов аргона $n^0(\widetilde{\mathrm{Ar}}) = 2 \cdot 10^8$ см⁻³ за фронтом на семь порядков превышает равновесную концентрацию атомов Аг при температуре Т₂. Это соответствует средней температуре во фронте $< T_{\rm fr} >$, превышающей T_2 в 1,7 раза. Полученный результат качественно подтверждает разумность аналитических моделей структуры ударной волны, предсказывающих заметное превышение значения температуры газа во фронте над значением ее за фронтом ударной волны.

Поступательная неравновесность продуктов экзотермических реакций приводит к высоким «продольным температурам», существенно превышающим среднюю температуру реагирующей смеси в областях размером порядка 3*l*. Этот эффект может оказаться определяющим при поддержании цепных реакций и распространении экзотермических реакций в разбавленных газовых смесях.

Результаты данной работы были изложены в препринте № 27–97 Института механики МГУ.

В заключение авторы считают своим долгом выразить искреннюю благодарность А. П. Геничу за ряд ценных советов, а также О.П.Шаталову за постоянное внимание к работе.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 95-01-00415), а также грантом INTAS-RFBR № 95-0510.

Литература

- Черчиньяни К. Теория и приложения уравнения Больцмана. М., 1978.
- 2. Mott-Smith H.M. // Phys. Rev. 1951. 82. P. 885.
- 3. Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М., 1965.
- 4. Генич А.П., Куликов С.В., Манелис Г.Б. и др. // Изв. АН СССР, сер. Механика жидкости и газа. 1990. № 3. С. 134.
- 5. Башлыков А.М., Великодный В.Ю. // Письма в ЖТФ. 1989. **15**, № 5. С. 24.

- 6. Лосев С.А., Забелинский И.Е., Романенко Ю.В., Шаталов О.П. Отчет Ин-та механики МГУ. 1989, № 3836.
- 7. Лосев С.А., Забелинский И.Е., Романенко Ю.В., Шаталов О.П. Отчет Ин-та механики МГУ. 1991, № 4158.
- 8. Забелинский И.Е., Романенко Ю.В., Шаталов О.П. // Хим. физика. 1993. 12. С. 334.
- Romanenko Y.V., Shatalov O.P., Zabelinsky I.E. // Proc. 19th Intern. Symp. on Shock Waves. Marseille, July 26-30 1993. V. 2. P. 289.
- 10. Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И. Техника и практика спектроскопии. М., 1972.
- 11. Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М., 1991.
- 12. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. М., 1977.

Поступила в редакцию 15.10.97