

**КИНЕТИКА РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
В УДАРНЫХ ВОЛНАХ
И ОХЛАЖДАЮЩИХСЯ ПОТОКАХ ГАЗОВ**

С. А. Лосев
(Москва)

Для успешного развития релаксационной газодинамики необходимо решить вопрос о том, какими феноменологическими уравнениями можно описать рассматриваемые релаксационные процессы, каковы значения коэффициентов в этих уравнениях и как эти коэффициенты зависят от состояния среды. При этом для механики реагирующих сред важно не столько вскрыть механизм протекающих физико-химических процессов (это является задачей современной химической физики и кинетической теории), сколько знать, как правильно, с достаточной степенью точности и при минимально допустимом числе параметров (коэффициентов) феноменологически описывать рассматриваемые превращения в среде. Конечно, уровень необходимой подробности описания процессов определяется решаемой задачей. Так, при изучении течения в газодинамическом лазере необходимы сведения о заселенности того или иного энергетического уровня; в ряде других задач столь подробное описание не является необходимым.

Рассмотрим под этим углом зрения проблемы феноменологического описания процессов колебательной релаксации и простейших бимолекулярных реакций. Прежде всего следует знать возможности, которыми в настоящее время располагает теория этих явлений. Как известно, в теории эта проблема распадается на несколько частей. Прежде всего необходимо определить результат отдельных столкновений молекул в газе, т. е. решить динамическую задачу столкновения при различных начальных состояниях частиц. Затем требуется провести рассмотрение кинетической задачи определения макроскопических характеристик газовой системы, в которой происходят указанные столкновения. Наконец, на этой основе уже можно получить искомые феноменологические соотношения.

Современное состояние рассматриваемой проблемы применительно к явлениям колебательной релаксации и химических реакций изложено в обзорных работах и монографиях [1—3]. Необходимо констатировать, что теория пока еще не в состоянии дать полное количественное феноменологическое описание этих процессов. Тем не менее развитие теории дало возможность добиться значительных успехов в построении всего здания химической физики. Прежде всего это относится к установлению функциональной зависимости времени колебательной релаксации τ и константы скорости реакции k от температуры. Выражение для $\tau(T)$

следует из теории Ландау — Теллера [4]

$$\tau(T) = A \exp(-BT^{-1/2}), \quad (1)$$

а для константы $k(T)$ в виде соотношения Аррениуса

$$k(T) = A \sqrt{T} \exp(-Q/RT), \quad (2)$$

которое получается с помощью элементарной теории столкновений [5]. По существу почти вся прикладная химическая физика и тем самым — газодинамика реагирующих сред — основаны на использовании этих фундаментальных соотношений. Конкретные числовые значения фигурирующих в (1) и (2) коэффициентов определяются из экспериментов по ультразвуку, с ударными волнами, разрядами, при горении, лазерном воздействии и т. д. [6—9].

Однако соотношения (1) и (2) являются лишь некоторым приближением к действительности. Так, время колебательной релаксации τ , входящее в обычное релаксационное уравнение

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\bar{\varepsilon} - \varepsilon}{\tau} \quad (3)$$

(ε — колебательная энергия, $\bar{\varepsilon}$ — значение ε в состоянии равновесия), однозначно зависит от температуры лишь в системе молекул — гармонических осцилляторов, либо для любых осцилляторов при очень малом отклонении от равновесия (только в этих условиях справедливо уравнение (3)). Аналогично этому константа скорости реакции k зависит только от температуры лишь при состоянии, очень близком к равновесию¹, когда распределение молекул реагентов по скоростям и состояниям внутренней энергии близко к максвелл-больцмановскому. В противном случае k зависит от времени, т. е. от концентраций реагентов (см. [4], стр. 249). Отмеченный сложный характер зависимости τ и k от макроскопических параметров системы не противоречит экспериментальным результатам, которые описываются соотношениями (1) и (2), поскольку речь идет о величинах следующего порядка малости в сравнении с τ и k , определяемых из (1) и (2). В дальнейшем эти «равновесные» значения времени колебательной релаксации и константы скорости реакции будем обозначать через τ^0 и k^0 соответственно. Таким образом, реализующиеся в попытках отклонения от (1) и (2) в рассмотренных выше рамках проявляются в виде погрешностей измерений, которые, как известно, в химической кинетике очень велики (иногда считают обычным и допустимым погрешности до порядка величины). Следовательно, причину столь больших погрешностей надо искать не только в недостатках и сложности экспериментальной методики, но и в принципиальном отсутствии учета особенностей изучаемого явления. В большей мере эти погрешности следует считать систематическими, однако часто они выступают как случайные (или рандомизированные), поскольку зависят от большого числа внешних факторов. Итак, до тех пор, пока нас интересуют величины τ и k , зависящие только от температуры, измеряемые в таких допущениях и используемые в газодинамических расчетах, константы всегда будут отягощены погрешностями, связанными с зависимостью этих констант от степени и характера отклонения от равновесия, начальных условий и т. п.

В ряде случаев при решении многих (особенно прикладных) задач релаксационной газодинамики такую точность в знании кинетических констант можно считать достаточной, поскольку недостаток точ-

¹ Строго говоря, эта зависимость верна для τ и k только в состоянии полного равновесия, где эти кинетические характеристики теряют практический смысл (для гармонических осцилляторов $\tau(T)$ существует на любой стадии процесса).

ности, связанный с использованием соотношений типа (1) и (2), компенсируется упрощением кинетической задачи, в которой фигурирует лишь один феноменологический параметр — температура. Однако в газодинамике часто возникают задачи, требующие более точного и детального описания состояния среды, например, в сильных ударных волнах, газодинамических лазерах, при некоторых течениях в соплах, струях и др. Казалось бы, что развитие мощных ЭВМ может обеспечить решение кинетических задач значительной сложности; однако практическая возможность таких расчетов во многих случаях ограничивается отсутствием конкретных сведений о вероятностях переходов. По существу на ЭВМ в настоящее время возможно решение лишь «модельных» задач, решающих в определенной мере «внутренние» проблемы современной кинетической теории.

В условиях, когда необходима повышенная точность в определении величин τ и k , приходится учитывать отклонение от упрощенных моделей, приводящих к выражениям Ландау — Теллера для τ и Аррениуса для k . Для процесса колебательной релаксации это означает учет ангармоничности и пересмотр уравнения (3), для диссоциации и других химических реакций — учет зависимости константы скорости реакции от нарушения равновесия по внутренним степеням свободы реагирующих молекул. Укажем здесь самые простые поправки к величинам τ и k , которые теперь уже не могут следовать соотношениям (1) и (2).

При описании колебательной релаксации такая поправка получается при рассмотрении лишь одноквантовых переходов, вероятности которых учитывают ангармоничность дополнительным множителем γ^k , где k — номер колебательного уровня, $\gamma = \exp(4\chi \epsilon)$ (χ — известный параметр адиабатической теории колебательной релаксации (см., например, [6]), ϵ — параметр ангармоничности, $\epsilon = \theta/4D$, θ — характеристическая колебательная температура, D — энергия диссоциации в градусах). При этом, как и прежде, предполагается наличие текущего (эволюционирующего) больцмановского распределения молекул по колебательным уровням с текущим значением колебательной температуры T_k . Тогда величину τ удастся выразить в виде явной зависимости от поступательной и колебательной температуры [10]

$$\tau = \tau^0 \left[\frac{1 - \gamma \exp(-\theta/T_k)}{1 - \exp(-\theta/T_k)} \right]^2, \quad (4)$$

где τ^0 — значение системы гармонических осцилляторов (1). В более общем случае подобная поправка не столь проста [1].

Зависимость $\tau(T, T_k)$ в виде соотношения типа (4) наиболее четко проявляется в опытах с сильными ударными волнами. Так, в почти изотермических условиях смеси $O_2 - Ar$ при $T = 6000^\circ K$ величина τ уменьшается в 2—3 раза в процессе колебательного возбуждения по мере увеличения колебательной температуры [10]. Фигурирующая в (4) величина γ зависит от поступательной температуры:

$$\gamma = A' \exp(B'T^{-1/2}). \quad (5)$$

Знание параметров A' и B' позволяет дать замкнутое описание релаксирующей системы. Для релаксации колебаний молекулярного азота в диапазоне от 5 до 17 тысяч градусов в [11] получены значения $A' = 1,0 \pm 0,08$, $B' = 8,5$. При этом, согласно соотношению (1), $\tau^0 = 1,36 \times 10^{3,0 \pm 0,15} \exp(130T^{-1/2})$ мкс (для нормальной плотности газа). Величина γ несколько уменьшается с увеличением температуры; тем не менее роль ангармоничности с ростом температуры, как видно из (4), становится более значительной. При высоких температурах значение τ в процессе релаксации уменьшается более чем на порядок величины, а при $T \approx \theta$ изменение τ не столь значительно.

Результаты исследования колебательной дезактивации двухатомных молекул в охлаждающихся потоках газа

Авторы	Исследуемый газ	Метод измерения	Характер потока	T, °К	p, атм	τ_v / τ_d
Герд, Холл, Руссо, [24]	100% N ₂	Обращение линий натрия	Сопло	2800—4600	24—82	15
Холл, Руссо [25]	100% N ₂	То же	»	2800—4600	24—82	70
Холл, Руссо [25]	5% CO+95% Ar	»	»	3600—5200	45	≤10 ²
Руссо [26]	5% CO+95% Ar	ИК-излучение	»	3600—5200	45	10 ³
Холбек, Вудли [25]	100% Na ₂	Обращение линий натрия	Нестационарная волна разрежения	2500—2800	8	15
Холбек, Вудли [25]	100% CO	То же	То же	2500—2800	8	~ 1
Холбек, Вудли [25]	100% O ₂	»	»	2500—2800	8	~ 10 ⁻¹
Розенберг, Тейлор, Тир [13]	100% CO	ИК-излучение	Сопло	до 1400	15	5
Руссо, Уатт [25]	5% CO+95% N ₂	Обращение ИК-полос	»	2800—4000	до 50	≤10 ² (CO—N ₂ -обмен)
Блом, Прагг [27]	100% CO	То же	Поток Прандтля — Майера	1200—2000	—	3
Тир, Тейлор, Розенберг [28]	5% CO+95% N ₂	ИК-излучение	Сопло	2000—3000	6—10	<5
Макларен, Эшплтон [25]	0,5% CO+99,5% Ar	»	Нестационарное расширение	2600—4600	0,5—2,5	~ 1
Макаров, Шаталов [14]	100% O ₂	УФ-поглощение	Сопло	2260; 2560	3,7; 7,4	~ 1

В последнее время большую актуальность приобрело исследование колебательной дезактивации в охлаждающемся потоке (см. таблицу). В целом ряде работ (см., например, обзор [12]) утверждалось, что время колебательной дезактивации τ_d в таких потоках иногда существенно (более чем на порядок величины) меньше, чем время колебательного возбуждения τ_v в ударной волне (при одной и той же поступательной температуре). Однако, согласно (4), различие между τ_d и τ_v не может быть столь значительным. Эксперименты, выполненные за последние годы, подтвердили эту точку зрения на примере молекул окиси углерода [13] и кислорода [14]. Проведенный в [15] пересмотр ранних результатов измерений в азоте привел к таким же выводам. В настоящее время в первом приближении можно считать, что $\tau_d \approx \tau_v$.

Перейдем к рассмотрению химических реакций. Уже предсказывалась зависимость константы скорости диссоциации k от колебательного состояния молекул [16—20], однако только в последнее время появились экспериментальные работы, решающие проблему количественного описания такого процесса на примере молекул иода, брома, кислорода, окиси углерода и азота. Это стало возможным вследствие одновременного измерения ряда параметров реагирующей системы. В [21] изучена кинетика диссоциации молекулярного иода в сильной ударной волне путем одновременного измерения поступательной и колебательной температуры и плотности газа; авторы [11] одновременно с регистрацией концентрации колебательно-возбужденного молекулярного азота следили за концентрацией атомарного азота, появляющегося в процессе диссоциации. В этих работах подтверждена возможность использования предложенного в [16—20] соотношения для константы скорости реакции, учитывающего зависимость от колебательной температуры T_k в виде

$$k(T, T_k) = k^0(T) \frac{T}{T_k} e^{-\frac{E^*}{R} \left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T} \right)}, \quad (5)$$

где E^* — средняя энергия колебаний, теряемая при диссоциации молекул. В первом приближении

$$E^* = D - \beta RT.$$

Параметр β для процесса диссоциации обычно близок к единице; в опытах по изучению диссоциации азота оказалось, что экспериментальные результаты хорошо описываются формулой (5) при $\beta = 3$ [11]. При этом для $k^0(T)$ справедливо простое соотношение Аррениуса (2).

Для описания процесса колебательной релаксации в химически реагирующем газе в дополнение к обычным уравнениям химической кинетики необходимо вместо (3) записать уравнение [1, 6, 22]

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\bar{\varepsilon} - \varepsilon}{\tau} + (E^* - \varepsilon) \frac{1}{n} \frac{dn}{dt},$$

где n — концентрация реагирующих молекул. Здесь величина E^* также имеет смысл средней энергии, теряемой при распаде молекул или приобретаемой при их образовании. К сожалению, значение E^* помимо указанного выше случая термической диссоциации простейших двухатомных молекул в какой-то мере известно лишь для очень небольшого числа реакций (в основном протекающих в химических лазерах на колебательных переходах). Несомненно, что для определения значений E^* необходимы экспериментальные исследования. Большую актуальность представляет решение этой задачи для разработки лазеров с дополнительной накачкой за счет рекомбинации [23].

Поступила в редакцию
25/IV 1973

