

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ И ТЕРМИЧЕСКИ НЕРАВНОВЕСНОЙ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ O₂ ЗА ФРОНТОМ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

Н.Г. Быкова, И.Е. Забелинский, Л.Б. Ибрагимова, А.Л. Сергиевская,
Ю. В. Туник, О.П. Шаталов

*Институт механики Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова,
Москва, 119192, Мичуринский проспект 1*

Аннотация

В экспериментах измерены профили колебательной температуры T_v молекул кислорода за фронтом ударной волны в условиях термической и химической неравновесности. Диапазон температуры газа T непосредственно во фронте ударной волны в неразбавленном кислороде в опытах составлял 4000-10800 К. Установлено, что при температуре $T > 6500$ К диссоциация молекул за фронтом ударной волны начинается до установления колебательного равновесия, протекая одновременно с колебательной релаксацией. Данные об эволюции колебательной температуры кислорода получены вдоль всей неравновесной зоны – от фронта волны до полного равновесия. На основании этих измерений были исследованы процессы колебательной релаксации и термически неравновесной диссоциации кислорода. Отмечено существенное замедление времени колебательной релаксации при температурах выше 6000 К по сравнению с известными зависимостями Ландау – Теллера или Милликена – Уайта. Измерена константа скорости диссоциации и количественно продемонстрирована зависимость константы скорости диссоциации O₂ от степени отклонения колебательной температуры от текущей поступательной температуры. Показано, что в термически неравновесных условиях ($T_v \neq T$) тестированные теоретические модели неудовлетворительно описывают измеренные профили колебательной и поступательной температуры. Полученные данные об эволюции колебательной температуры кислорода вдоль всей неравновесной зоны являются хорошей базой для создания и тестирования более адекватных моделей диссоциации.

INVESTIGATION OF VIBRATIONAL RELAXATION AND THERMALLY NON-EQUILIBRIUM DISSOCIATION OF THE O₂-MOLECULES BEHIND A FRONT OF SHOCK WAVE

N.G. Bykova, I.E. Zabelinskii, L.B. Ibraguimova, A.L. Sergievskaya,
Yu.V. Tunik, O.P. Shatalov

Institute of Mechanics, Moscow State University, Russia, Moscow, 119192

The quantitative experimental data on the evolution of gas temperature (T) and vibrational (T_v) temperature of molecular oxygen behind the strong shock wave front ($T=4000-10800$ K) were used for determination of oxygen dissociation rate constants and vibrational relaxation time under the thermal nonequilibrium conditions. Some of theoretical models of thermal nonequilibrium dissociation were tested using the measured profiles of the T_v - and T - temperatures, and they shown to be unsatisfactory to describe the thermal non-equilibrium dissociation.

1. ВВЕДЕНИЕ

В экспериментах на ударной трубе измерено поглощение УФ излучения молекулярным кислородом на нижних колебательных уровнях в полосах Шумана – Рунге. Это дало возможность получить данные об эволюции колебательной температуры кислорода при температурах до 10800 К вдоль всей неравновесной зоны – от фронта ударной волны до полного равновесия. Определение колебательной температуры T_v молекул кислорода за фронтом ударной волны в условиях термической неравновесности ($T_v \neq T$) было описано в [1]. Метод основан на использовании абсорбционных характеристик кислорода, измеренных экспериментально, и детальных спектров поглощения, вычисленных для системы Шумана – Рунге в диапазоне колебательно-поступательных температур 1000 ÷ 11000 К. Колебательная температура определялась как в условиях разделения за ударной волной зон колебательной релаксации и диссоциации молекул при $T_0 \leq 6500$ К, так и при совместном протекании этих процессов при

$T_0 > 6500$ К (здесь T_0 – температура газа непосредственно во фронте, рассчитанная в предположении замороженных колебательных степеней свободы и отсутствия химических реакций).

На основании этих измерений были исследованы процессы колебательной релаксации и термически неравновесной диссоциации кислорода. Отмечено существенное замедление времени колебательной релаксации при температурах выше 6000 К по сравнению с известными зависимостями Ландау – Теллера или Милликена – Уайта. Измерена константа скорости диссоциации и показано, что в термически неравновесных условиях (при $T_v \neq T$) она зависит от степени отклонения колебательной температуры от текущей поступательной.

При вычислениях параметров течения газа за фронтом ударной волны тестировались некоторые теоретические модели неравновесной диссоциации, и проводилось сравнение измеренных и рассчитанных профилей колебательной и поступательной температуры вдоль всей зоны их эволюции. Полученные ре-

зультаты показали, что ни одна из тестируемых моделей не описывает удовлетворительно изменение колебательной и поступательной температуры кислорода в условиях термически неравновесной диссоциации при высокой температуре, в том числе и кинетику приближения к равновесию.

2. ЭВОЛЮЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗА ФРОНТОМ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

Экспериментальная установка, на которой были получены данные о профилях колебательной температуры молекул O_2 за фронтом ударной волны, и сама методика определения подробно описаны в [1]. Давление газа в камере низкого давления перед началом эксперимента составляло от 1 до 2 Тор, скорость ударной волны – от 3 до 4.5 км/с, что позволяло получать температуру газа во фронте ударной волны T_0 в диапазоне 4500 ÷ 10800 К. Показания на осциллограммах

снимались через каждые $0.07 \div 0.1$ мкс (разрешение по времени). Этот интервал времени задает независимые показания измеряемых ординат сигнала и обеспечивает получение достаточно подробной информации о колебательной температуре, резко меняющейся в течение первых $1.5 \div 2$ микросекунд за фронтом ударной волны.

Суммарная погрешность измеренной колебательной температуры составила $10 \div 15$ %.

На рис.1 показаны примеры измерения колебательной температуры за фронтом ударной волны для четырех режимов с различающимися значениями температуры T_0 . Колебательная температура резко увеличивается сразу за фронтом ударной волны, достигает своего максимального значения (в момент времени t_1) и затем за счет диссоциации начинает уменьшаться, достигая некоторой равновесной величины.

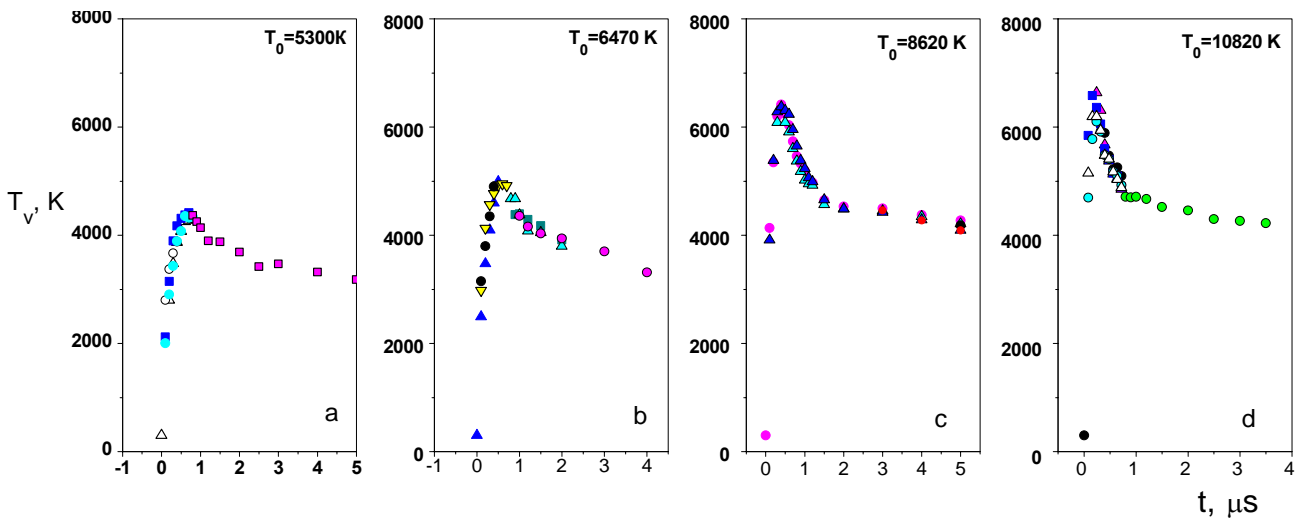


Рис. 1. Временная эволюция (профили) колебательной температуры при различных параметрах ударной волны: *a* – $P_1=2$ Тор, $V=3.07$ км/с, $T_0=5300$ К; *b* – $P_1=1$ Тор, $V=3.4$ км/с, $T_0=6470$ К; *c* – $P_1=1$ Тор, $V=3.95$ км/с, $T_0=8620$ К; *d* – $P_1=0.8$ Тор, $V=4.44$ км/с, $T_0=10820$ К; t – время в лабораторной системе координат в микросекундах, T_0 – начальная температура газа за фронтом ударной волны

С повышением температуры T_0 быстрее достигается максимальное значение колебательной температуры и увеличивается перепад между температурой T_0 и равновесной температурой. Профили T_v , приведенные на рис.2, показывают приближение к равновесным значениям за время, существенно большее, чем временной интервал, приходящийся на неравновесную область.

На рис.1 наглядно продемонстрировано увеличение температуры T_v^{max} с возрастанием скорости ударной волны и повышением температуры T_0 до 6500 К. С дальнейшим ростом T_0 до значений 10800 К температура T_v^{max} увеличивается незначительно и не превышает 7000 К.

Как уже отмечалось в [1], при анализе измеренных профилей колебательной температуры, при $T_0 \leq 6500$ К в пределах экспериментальных ошибок наблюдается согласие между рассчитанными значениями T_1 (колебательной температурой, соответствующей установлению колебательного равновесия до начала диссоциации) и максимальной измеренной температурой T_v^{max}

(в момент времени t_1), что подтверждает разделение областей колебательной релаксации и диссоциации молекул O_2 за фронтом ударной волны.

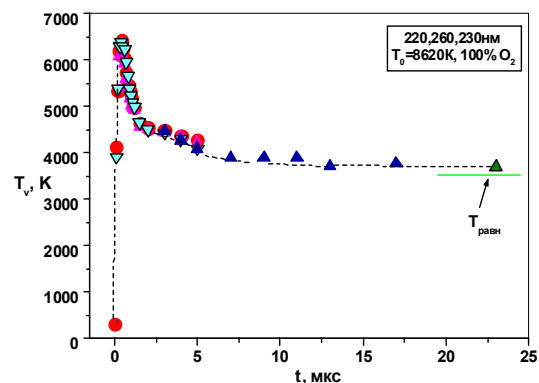


Рис. 2. Профили T_v

С увеличением скорости ударной волны (и повышением температуры T_0) измеренная температура T_v^{max} все больше отличается от температуры T_1

(рис.3), рассчитанной в предположении, что поступательно-колебательное равновесие (т.е. $T_v = T = T_1$) устанавливается до начала диссоциации (при неизменной концентрации O_2). На рис. 3 представлены колебательные температуры, измеренные в неразбавленном кислороде. При $T_0 > 6500$ К разрыв между температурой T_1 (кривая 1) и значениями T_v^{max} растет, достигая величины 1500К при $T_0 \sim 10500$ К.

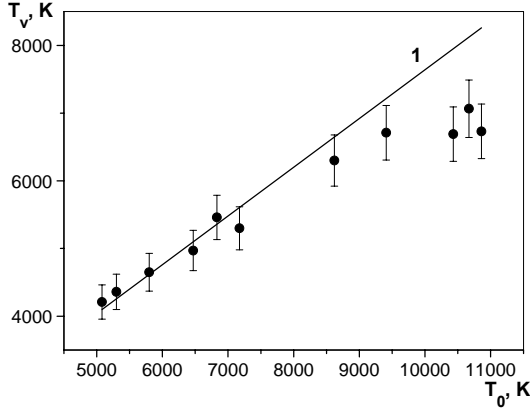


Рис. 3. Максимальная колебательная температура, измеренная за фронтом ударной волны в неразбавленном кислороде (точки). Кривая 1 – значения T_1

Таким образом, данные, полученные при $T_0 > 6500$ К, свидетельствуют о влиянии диссоциации, идущей одновременно с возбуждением колебаний в отсутствие колебательного равновесия, на величину колебательной температуры в неравновесной области. Благодаря этому заселение колебательных уровней не успевает достигнуть равновесных значений на ранних стадиях диссоциации.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОТОКА ГАЗА ЗА ФРОНТОМ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

За фронтом стационарной ударной волны поток газа описывается уравнениями сохранения потоков массы, импульса, энергии и компонентного состава:

$$\begin{aligned} \rho_1 V &= \rho_2 v_2, \quad p_1 + \rho_1 V^2 = p_2 + \rho_2 v_2^2, \\ p &= \rho \cdot RT \sum_i \gamma^{(i)}, \quad 1/\mu = \sum_i \gamma^{(i)} \\ \sum_i \gamma_2^{(i)} H_2^{(i)} + v_2^2/2 &= \sum_i \gamma_1^{(i)} H_1^{(i)} + V^2/2 \\ 2\gamma_1^{(1)} &= 0.0625 = 2\gamma_2^{(1)} + \gamma_2^{(2)} \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь V – скорость ударной волны; v_2 – скорость течения газа по отношению к ударному фронту; T , p и ρ – температура, давление и плотность газа, соответственно; μ – молекулярный вес газовой смеси; H – энтальпия молекул и атомов кислорода. Состояние газа обозначается нижними индексами: 1 – перед фронтом волны, 2 – за фронтом.

Мольно-массовая концентрация компоненты $\gamma^{(i)}$ представлена в виде

$$\gamma^{(i)} = n^{(i)} / (\rho \cdot N_A). \quad (2)$$

Здесь $n^{(i)}$ – концентрация атомов или молекул с верхним индексом 1 для молекул и 2 для атомов; $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mole}^{-1}$ – число Авогадро. Энтальпия $H^{(i)}(T)$ для атомов и молекул кислорода взята из [2]. Часть полной энтальпии, соответствующая колебательной энергии молекул кислорода, была представлена в виде

$$\varepsilon(T) = H_{O_2}(T) - 7/2 RT.$$

Левая часть уравнения сохранения энергии диссоциирующего газа за фронтом волны представлена в следующем виде

$$\begin{aligned} \sum_i \gamma_2^{(i)} H_2^{(i)} + v_2^2/2 &= \\ &= \{ H_2^{(1)}(T_2) - \varepsilon_2^{(1)}(T_2) + \varepsilon_2^{(1)}(T_v) \} \gamma_2^{(1)} + \\ &+ H_2^{(2)} \gamma_2^{(2)} + v_2^2/2. \end{aligned} \quad (3)$$

При решении системы уравнений (1) параметры течения газа за фронтом ударной волны, такие как температура, давление, плотность, мольно-массовая концентрация молекул и атомов кислорода, были получены при использовании измеренных колебательных температур и концентраций кислорода, взятых для отдельных моментов времени. Концентрация молекулярного кислорода $n_2^{(1)}$ определялась из осциллограмм поглощения по закону Бэра для известных измеренных колебательных температур T_v . В результате анализа полученных решений для любого выбранного момента времени были определены временные профили всех параметров T_2 , ρ_2 , p_2 , v_2 , $\gamma_1^{(2)}$ и $\gamma_1^{(1)}$. При этом погрешность определения поступательной температуры не превышает уже указанную погрешность для колебательной температуры. Для одного из высокотемпературных режимов на рис. 4 представлены типичные профили температуры, плотности и мольно-массовой концентрации молекулярного кислорода.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ДИССОЦИАЦИИ КИСЛОРОДА

Константа скорости диссоциации k_d была определена из кинетического уравнения:

$$\frac{d\gamma_2^{(1)}}{dt} = -k_d (\gamma_2^{(1)})^2 \rho_2 \quad (4)$$

Профили величин $T_2(t)$, $\gamma_2^{(1)}(t)$ и $\rho_2(T)$, полученные при решении системы (1), дают возможность определить величину k_d – константу скорости диссоциации молекул O_2 в различные моменты времени за ударным фронтом, как в термически равновесных ($T_v = T_2$), так и в термически неравновесных условиях ($T_v \neq T_2$).

При определении константы скорости k_d вблизи фронта ударной волны рассматриваются только процессы колебательной релаксации и диссоциации, рекомбинационный член в кинетическом уравнении (4) не учитывался.

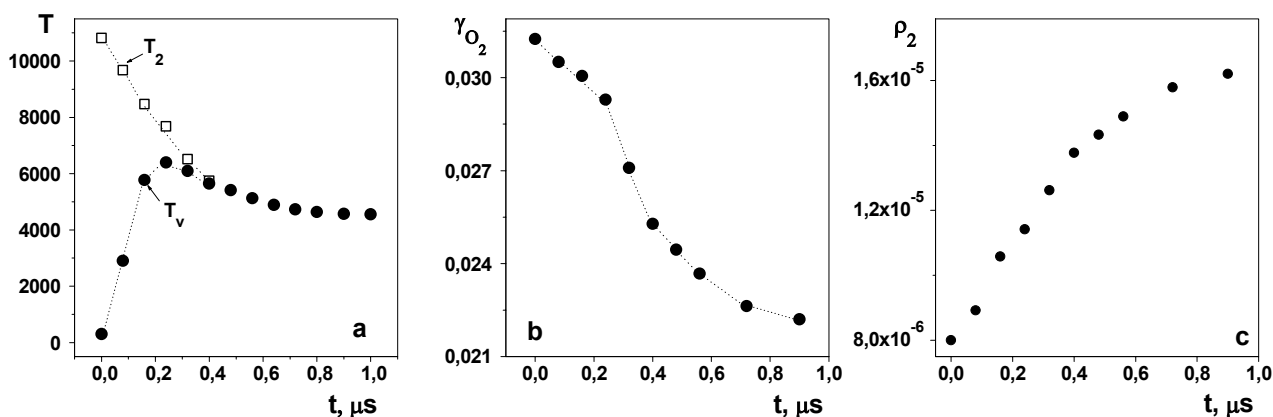


Рис. 4. Профили поступательной и колебательной температур T_2 и T_v (a), мольно-массовой концентрации γ_{O_2} молекул O_2 (моль·г⁻¹) (b), и плотность газа ρ_2 (г·см⁻³) (c) за фронтом ударной волны. Режим: $p_1 = 0.8$ Тор, $T_0 = 10820$ К

Предполагалось, что при степени диссоциации α , меньшей 3÷5 %, диссоциация определяется только столкновениями O_2-O_2 . Здесь

$$\alpha = \left(\gamma_2^{(1)}(t=0) - \gamma_2^{(1)}(t) \right) / \gamma_2^{(1)}(t=0),$$

где величина $\gamma_2^{(1)}(t=0) = 0.03125$ – молекулярная концентрация в начальный момент времени. Образующиеся атомы О в качестве столкновительных партнеров не учитывались.

Константы скорости диссоциации $k_d(O_2-O_2)$, определенные таким образом, представлены на рис.5 для случаев $T_v \neq T_2$ (точки) и $T_v = T_2$ (треугольники). Термически неравновесные константы скорости ($T_v \neq T_2$) были определены для моментов времени вблизи фронта, где колебательная температура существенно отличается от поступательной. Были отобраны режимы с $T_0 = 10820, 10400, 9400$ и 8620 К.

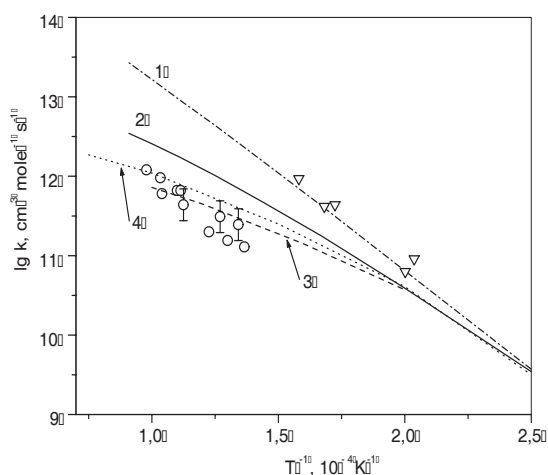


Рис. 5. Константа скорости диссоциации $k_d(O_2-O_2)$. Кружки и треугольники соответствуют данным, полученным для $T_v \neq T_2$ и $T_v = T_2$, соответственно. Кривые: 1 – рекомендация [3] для условий $T_v = T_2$, 2 – [4], 3 – экспериментальные данные [5], 4 – моделирование k_d по методу «state-to-state» в [6]

Равновесные значения k_d^0 были получены из данных с $T_0 = 9400, 8620$ и 6470 К. Эти последние данные

соответствуют кривой 1, представляющей равновесную константу скорости $k_d^0(T = T_v)$, рекомендованную в [3] и полученную на основе хорошо известных экспериментальных данных по диссоциации кислорода при температурах до 5000 К и «адиабатической» модели Смехова для восстановления высокотемпературной части кривой

Как видно на рис.5, неравновесные константы скорости k_d , представленные точками, лежат ниже равновесных значений и констант скорости диссоциации обзора [4] (кривая 2). Интересно отметить, что настоящие результаты для k_d частично согласуются с данными более ранней работы [5] (кривая 3), полученными при измерениях поглощения в вакуумном УФ спектре. Результаты моделирования в работе [6] по методу «state-to-state» также близки данным [5] (кривая 4).

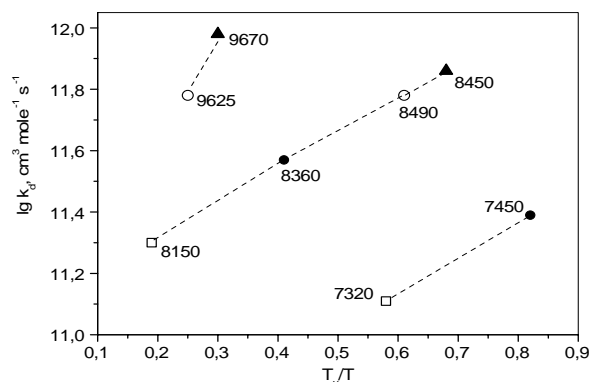


Рис. 6. Зависимость константы скорости $k_d(O_2-O_2)$ от отношения T_v/T в неравновесной зоне. Числа около точек – значения поступательной температуры T , К

Величины $k_d(T, T_v)$, приведенные на рис.6, получены при различных значениях колебательной температуры и различных отношениях T_v/T , изменяющихся в интервале от 0.15 до 0.7. Это в значительной степени объясняет разброс данных, представленных на рис.5. На рис.6 зависимости неравновесных значений констант скорости k_d от отношения температур T_v/T в неравновесной зоне приведены для близких значений поступательной температуры (цифры около каждой

точки). Эти точки были выбраны из четырех высоко-температурных режимов. График показывает, что увеличение отношения T_v/T приводит к существенному изменению константы скорости.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ КИСЛОРОДА

Известно, что при относительно невысоких температурах (не превышающих 2θ , где θ – характеристическая колебательная температура, характеризующая энергию первого колебательного уровня основного электронного состояния молекулы), время колебательной релаксации молекул τ хорошо описывается адиабатической теорией Ландау–Теллера [7]. При этом часто (вследствие отсутствия надежных экспериментальных данных) используются результаты работы Милликена–Уайта [8], в которой собраны многочисленные данные по временам колебательной релаксации, относящиеся к низкотемпературной области ($T \leq \theta$) и описывающие времена релаксации в координатах Ландау–Теллера ($\lg(p\tau) = f(T^{-1/3})$). Теория [7] дает именно такую температурную зависимость вероятности дезактивации первого колебательного уровня молекулы P_{10} . Данные по колебательной релаксации кислорода из [9] являются исключением, так как получены до температур 10200 К.

Известно, что зависимость [8] должна нарушаться с ростом температуры как вследствие возрастания зависящих от температуры предэкспоненциальных множителей в выражении для вероятности дезактивации P_{10} так и вследствие того, что теория Ландау–Теллера [7] перестает описывать колебательную релаксацию молекул по мере усиления с температурой влияния других свойств молекулы, помимо P_{10} , например, ангармонизма, особенностей потенциала взаимодействия и т.д.

Данные [8] хорошо описывают время колебательной релаксации молекул кислорода в столкновениях O_2-O_2 до температур $4000 \div 5000$ К. Однако, при более высоких температурах возникает необходимость учитывать предэкспоненциальные факторы в теории Ландау–Теллера, что и было выполнено в [10]. При сравнении с экспериментальными данными время колебательной релаксации O_2-O_2 было приведено к следующему виду:

$$p\tau^{LT} (O_2 - O_2) = 8.8 \times 10^{-14} [1 - \exp(-2238/T)]^{-1} \times T^{1/2} \cdot \exp(172.7 \cdot T^{-1/3}), \text{ атм} \cdot \text{с}. \quad (5)$$

При температурах, не превышающих $4000 \div 5000$ К, это выражение в пределах 10% совпадает с аппроксимацией Милликена–Уайта, однако с ростом температуры различие возрастает и отклоняется от линейной зависимости.

Экспериментальных данных о времени колебательной релаксации O_2 в столкновениях с атомами O значительно меньше, и они относятся только к области относительно низких температур $500 \div 3000$ К. С ростом температуры эффективность атомов O будет приближаться к эффективности других частиц в газовой

смеси. В этом случае для оценки времени колебательной релаксации в столкновениях O_2-O можно воспользоваться выражением из [10]:

$$p\tau^{LT} (O_2 - O) = 1.5 \times 10^{-12} [1 - \exp(-2238/T)]^{-1} \times T^{1/2} \cdot \exp(86.4 \cdot T^{-1/3}), \text{ атм} \cdot \text{с} \quad (6)$$

На рис.7 приведены данные о временах колебательной релаксации кислорода. Данные настоящей работы, представленные черными треугольниками, были получены при варьировании величины τ в расчетах (см. раздел 5) и сравнении измеренных и рассчитанных наклонов кривых колебательной температуры вблизи ударного фронта. При моделировании начальный наклон профиля T_v не зависел от значений констант скорости диссоциации во всем диапазоне исследованных температур и определялся исключительно значением τ . Этот наклон чувствителен к изменению величины τ даже на 20%. Для удовлетворительного описания начального наклона измеренных профилей T_v при $T_0 < 6000$ К подходят времена колебательной релаксации, задаваемые в [8] соотношением Милликена–Уайта. Однако с повышением температуры ($T_0 > 6000$ К) для совпадения профилей значения τ должны быть увеличены. При $T = 6000 \div 10000$ К полученные значения $p\tau$ слабо зависят от температуры. Наши выводы подтверждаются результатами Парка [6], полученными при моделировании времени колебательной релаксации O_2 по методу “state-to-state”, с использованием модели усиленного гармонического осциллятора Адамовича и др. (кривая С) при высокой температуре.

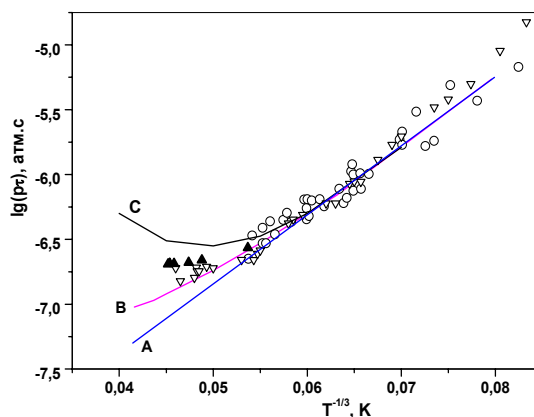


Рис. 7. Время колебательной релаксации $\tau(O_2 - O_2)$

Черные треугольники – данные настоящей работы. Белые символы – экспериментальные результаты работ [9] и [11]. Кривые А, В и С – данные [8], [10] и [6], соответственно

Начальные наклоны измеренных профилей колебательной температуры успешно описываются в расчетах для всех исследованных в работе режимов с помощью общей зависимости $p\tau = f(T)$, аппроксимирующей данные настоящей работы на рис.7.

6. ТЕСТИРОВАНИЕ МОДЕЛЕЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ДИССОЦИАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

В литературе имеется значительное количество моделей, предназначенных для описания констант скоростей диссоциации молекул в термически неравновесных условиях [12]. Чтобы протестировать некоторые из них, уравнения Эйлера решали совместно с системой обычных дифференциальных уравнений, описывающих диссоциацию кислорода с учетом возбуждения колебательных степеней свободы. Для этой цели была использована известная CVDV модель Тринора – Мэроуна [13]. В [13] предполагается, что константа скорости диссоциации зависит от температуры газа T и от колебательной температуры диссоциирующих молекул T_v . В то же самое время средняя колебательная энергия молекул ε зависит не только от скорости колебательной релаксации, но и от изменения концентрации в процессе химической реакции:

$$\frac{dN_{O_2}}{dt} = -\sum_i k_{di} N_i N_{O_2} + \sum_i k_{ri} N_i N_{O_2}^2, \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\varepsilon}{dt} = & \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon}{\tau} - (E - \varepsilon) \cdot \sum_i k_{di} N_i + \\ & + (G - \varepsilon) \cdot \sum_i k_{ri} N_i \frac{N_{O_2}^2}{N_{O_2}} \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь N_{O_2}, N_O – концентрации O_2 и O в единице объема; $N_i = [O_2]$ или $[O]$; ε – равновесная и текущая колебательные энергии на одну молекулу O_2 ; τ – время колебательной релаксации; k_{di} and k_{ri} – константы скорости диссоциации и рекомбинации O_2 молекул при взаимодействии с частицей i ; E и G – средние колебательные энергии, теряемые в единичном акте диссоциации молекулы O_2 или приобретаемой при рекомбинации атомов $O+O$. В дальнейшем предполагается, что $E = G$.

Средняя колебательная энергия, теряемая в акте диссоциации (ур-ния (7, 8)), в различных моделях представляется разными функциями. В настоящей работе тестируются модели Кузнецова, Мачерета – Фридмана и Хансена. В модели Кузнецова [14, 15] величина $E \approx 0.7D_0$, где D_0 – это энергия диссоциации молекулы. В модели Мачерета – Фридманм [16, 17] она зависит как от поступательной T , так и от колебательной температуры T_v , в модели Хансена [18] энергия E равна $0.33D_0$.

Для описания термически неравновесной диссоциации константы скорости обычно представляются в виде двухтемпературной функции:

$$k_d(T, T_v) = k_0(T) Z(T, T_v). \quad (9)$$

Здесь $Z(T, T_v)$ – фактор неравновесности, характеризующий степень отклонения от равновесия внутренних степеней свободы в процессе химической реакции, $k_0(T)$ – равновесное значение константы, соответствующее условию $T = T_v$, т.е. при $Z = 1$. Имеющиеся в настоящее время модели неравновесной диссоциации отличаются между собой в основном видом функции

$Z(T, T_v)$ и рядом предположений. Более подробно тестируемые модели изложены в Приложении. В основном тексте остановимся кратко на виде функций $Z(T, T_v)$.

В модели Кузнецова предполагается, что диссоциация идет преимущественно с верхних колебательных уровней молекулы. Величина $Z(T, T_v)$ записывается в виде

$$Z^K(T, T_v) = \frac{1 - \exp(-\theta/T_v)}{1 - \exp(-\theta/T)} \cdot \exp\left[-E_v^* \left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T}\right)\right].$$

В [19] показано, что $E_v^* = E \approx 0.7D_0$. Величина E имеет слабую температурную зависимость.

В модели Мачерета – Фридмана рассматриваются два механизма диссоциации как с верхних колебательных уровней колебательно-возбужденных молекул, так и нижних уровней. Фактор неравновесности Z в этой модели записывается отдельно для столкновений с молекулами O_2 и атомами O :

$$\begin{aligned} Z^{MF}(T, T_v) = & \frac{1 - \exp(-\theta/T_v)}{1 - \exp(-\theta/T)} \cdot (1-L) \times \\ & \times \exp\left\{-D_0 \left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T}\right)\right\} + L \cdot \exp\left\{-D_0 \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right\}. \end{aligned}$$

Величины L зависят от столкновительного партнера и представляют довольно сложные выражения [16, 17].

В этой модели не предлагается выражения для эффективной колебательной энергии E . Как было показано в [20], модели Кузнецова и Мачерета – Фридмана дают близкие результаты по отношению к $Z(T, T_v)$ до температур 20000 К. Поэтому в настоящей работе величина $E_v^* = E$ для этой модели рассчитывалась с помощью метода, предложенного в [20].

В модели Хансена фактор неравновесности $Z^H(T, T_v)$ представлен как [18]

$$Z^H(T, T_v) = \frac{k_d}{k_d^0} = \left(\frac{T}{T_a}\right)^n \exp\left\{-\frac{D}{kT} \left(\frac{T}{T_a} - 1\right)\right\}$$

$$f = 0.85 - 0.25 \left(\frac{T_v}{T}\right), \quad T_a = T^f T_v^{1-f}.$$

Для молекул O_2 показатель степени $n = 1$.

Заложенные в расчетах константы скорости диссоциации молекул O_2 для партнеров O_2 и O брались из [4] (в некоторых вариантах расчета из [3]), температурная зависимость для времени колебательной релаксации – из [10]: выражение (5) (или зависимость Милликена – Уайта) для $\tau(O_2 - O_2)$ и соотношение (6) для $\tau(O_2 - O)$. Константы скорости диссоциации кислорода взяты из [4] и [3]:

$$k_j = A_j \cdot T^n \cdot \exp(-59380/T),$$

$$k_0 = A \cdot T^n \exp(-59380/T) [1 - \exp(-2238/T)].$$

Результаты расчетов по моделям и сравнение расчетных и измеренных профилей колебательных и поступательных температур представлены на рис. 8, 9

При температуре $T_0 \leq 6500$ К (рис. 8) удается удовлетворительно описать измеренные профили T_v . Действительно, когда существует разделение зон колебательной релаксации и диссоциации за ударным фронтом, после равновесного возбуждения колебаний диссоциация происходит в условиях локального термического равновесия ($T_v = T, Z = 1$), и процесс распада молекул определяется одностепенной константой скорости $k_0(T)$, хорошо известной по достоверным экспериментальным данным для диссоциации O_2 в диапазоне температур $2500 \div 5500$ К [3, 4].

При более высоких температурах проявляется сама модель, задающая механизм неравновесной диссоциации (совместного протекания диссоциации и колеба-

тельной релаксации). Результаты сравнения измеренных и расчетных профилей температур приведены на рис. 9. Видно, что, по существу, ни одна модель не описывает удовлетворительно эволюцию измеренных температур. Хотя на рис.9,b модель Мачерета – Фридмана лучше, чем другие модели описывает неравновесную область, однако, ни одна из них не дает правильного описания приближения к равновесию. К тому же рассчитываемые профили зависят от выбора термически равновесной константы скорости $k_d^0(T)$. Знание величины $k_d^0(T)$ при высокой температуре неудовлетворительно, но ни в одной из тестированных моделей эта величина не определена.

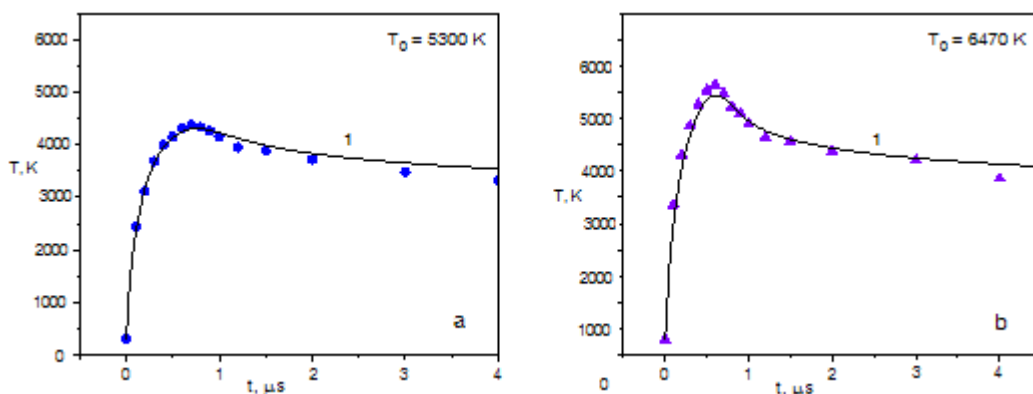


Рис. 8. Рассчитанные и измеренные профили колебательной температуры при $T < 6500$ К: (а) $P_1 = 2$ Тор, $V = 3.07$ км/с; (б) $P_1 = 1.5$ Тор, $V = 3.22$ км/с; кривая 1 – расчет по модели Кузнецова [14, 15]. Величина k_d^0 взята из [4]

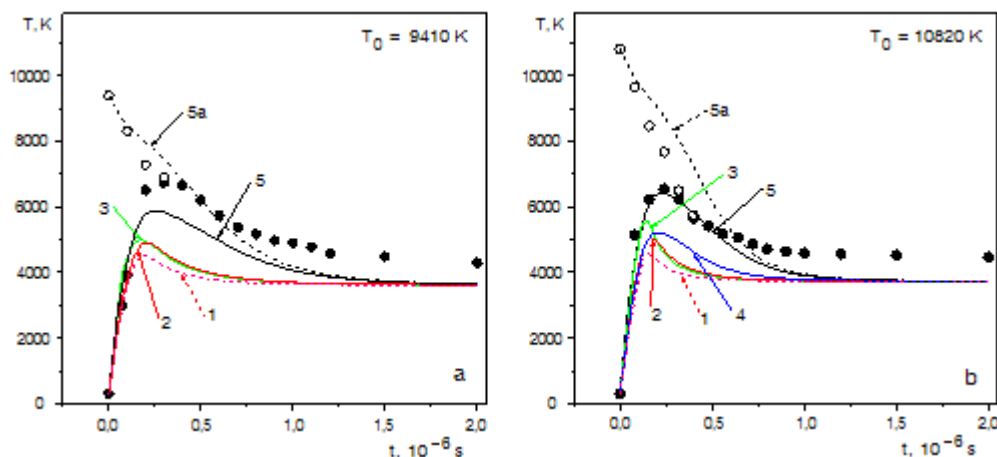


Рис. 9. Экспериментальные и расчетные профили колебательной T_v (черные точки и кривые 1, 2, 3, 4, 5) и поступательной T_2 (белые точки и кривые 5a) температур. Режимы: (а) $P_1 = 1$ Тор, $T_0 = 9410$ К; (б) $P_1 = 0.8$ Тор, $T_0 = 10820$ К. Кривые 1, 2 – расчет по модели Кузнецова [14, 15] с k_d^0 , взятом из [19] и [4], соответственно; кривая 3 – расчет по модели Хансена [18] с k_d^0 из [4]; кривые 4, 5, 5a – расчет по модели [16, 17] с k_d^0 из [3] and [4], соответственно

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерена колебательная температура кислорода за фронтом ударных волн при температурах $4000 \div 10800$ К. Показано, что зоны колебательной релаксации и диссоциации разделяются при температуре $T < 6500$ К. При $T > 6500 \div 7000$ К колебательное равновесие не достигается до начала диссоциации молекул, и диссоциация начинается вблизи фронта ударной волны в термически неравновесных условиях при $T_v < T$, а максимальная колебательная температура не превышает 7000 К, независимо от величины поступательной температуры.

Определена константа скорости диссоциации кислорода в термически неравновесных условиях. Количественно продемонстрирована зависимость константы скорости диссоциации O_2 от степени отклонения колебательной температуры от текущей поступательной в неравновесной зоне. В термически равновесных условиях ($T_v = T_2$) константа скорости диссоциации кислорода определена в интервале температур от 5000 до 6250 К, ранее неисследованном.

Показано существенное замедление времени колебательной релаксации τ кислорода по сравнению с известными зависимостями Милликена – Уайта и Ландау – Теллера при $T=6000\div 10000$ К. Значения τ на этом интервале почти не зависят от температуры.

Тестирование теоретических моделей термически неравновесной диссоциации показало, что они не описывают измеряемой в эксперименте временной эволюции колебательной и поступательной температуры при $T_0 > 7000$ К.

Авторы признательны нашему коллеге, ведущему научному сотруднику Е.Г. Колесниченко, профессору физического факультета МГУ А.И. Осипову и профессору А.В. Уварову за полезные и плодотворные обсуждения.

Работа поддержана Грантом РФФИ № 10-01-00327а.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- T_v – колебательная температура, К;
 T – температура газа, К;
 V – скорость ударной волны, км·с⁻¹;
 P и ρ – давление (Тор, атм) и плотность газа (г·см⁻³);
 μ – молекулярный вес газовой смеси, г·моль⁻¹.
 H – энтальпия молекул и атомов кислорода.
 k_d^0 , $k_d(T, T_v)$ – равновесная и неравновесная константы скорости диссоциации, соответственно;
 τ – время колебательной релаксации молекулы (атм·с);
 Состояние газа обозначается нижними индексами:
 1 – перед фронтом, 2 – за фронтом ударной волны;
 верхние индексы – для обозначения $\gamma^{(i)}$ – мольно-массовой концентрации компонент (моль·г⁻¹): $i=1$ – для молекулы, $i=2$ – для атома;

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Забелинский И.Е., Ибрагимова Л.Б., Шаталов О.П. Измерение колебательной температуры кислорода за фронтом ударной волны при термической и химической неравновесности // Известия РАН. МЖГ. № 3. 2010. С.159–167.
2. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. Т.1. Кн.2. Под ред. В.П.Глушко. М.: Наука, 1978.
3. Ибрагимова Л.Б., Смехов Г.Д., Шаталов О.П. Константы скорости диссоциации двухатомных молекул в термически равновесных условиях. // Изв. РАН. МЖГ. № 1. 1999. С.181–186.
4. Baulch D.L., Drysdale D.D., Duxbury J., Grant S.J. Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions. Vol.3. Homogeneous gas phase reactions of the O₂-O₃ system and the CO-O₂-H₂ system, and sulfur-containing species. London. Butterworths, 1976. 595 p.
5. Лосев С.А., Шаталов О.П. Диссоциация молекулярного кислорода при столкновениях O₂-O₂ и O₂-O // Доклады АН СССР. 1969. Т.185. № 2. С.293–295.
6. Park Ch.: Thermochemical relaxation in shock tunnels // AIAA Paper. AIAA-2006-0585 (2006).
7. Landau L., Teller E.: Theory of sound dispersion // Phys. Zs. Sow. V.10. 1936. Pp. 34–43.
8. Millikan R.C., White D.R.: Systematics of vibrational relaxation // J. Chem. Phys. 1963. 39. 3209-3213.

9. Генералов Н.А., Лосев С.А. Возбуждение и распад молекул кислорода и углекислого газа за фронтом ударной волны. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1966. V.6. P.101 (на русском).
10. Ибрагимова Л.Б., Смехов Г.Д., Шаталов О.П. О корректном представлении времени колебательной релаксации молекул при высоких температурах // В сб. «Физика экстремальных состояний вещества-2004». С.97-98. - Институт проблем хим. физики РАН. Черноголовка. 2004.
11. Быкова Н.Г., Забелинский И.Е., Ибрагимова Л.Б., и др. Исследования кинетических процессов в атмосферной плазме. – Отчет № 4736, ч.1. Институт механики МГУ, М.: МГУ, 2004.
12. Ковач Э.А., Лосев С.А., Сергиевская А.Л. Модели двухтемпературной химической кинетики для описания диссоциации молекул в сильных ударных волнах. // Хим. физика. 1995. Т. 14. № 9. С. 44–76.
13. Treanor C.E., Marrone P.V.: Effect of dissociation on the rate of vibrational relaxation // Phys. of Fluids. 1962. 5, 1022-1026.
14. Кузнецов Н.М. Кинетика диссоциации молекул в молекулярном газе. // Теор. и эксп. химия. 1971. Т.7 (1). С. 22–33.
15. Кузнецов Н.М., Сергиевская А.Л. Границы быстрого VV-обмена и константа скорости диссоциации двухатомных молекул в произвольных газовых средах // Хим. физика. 1994. Т.13. N 4. С.15–23.
16. Лосев С.А., Сергиевская А.Л., Русанов В.Д. и др. Фактор неравновесности в двухтемпературной кинетике химических реакций // Доклады РАН. 1996. Т.346. № 2. С.192.
17. Sergievskaya A.L., Losev S.A., Macheret S. et al. Selection of two-temperature chemical reaction models for non-equilibrium flows // AIAA-Paper, 97-2580 (1997)
18. Hansen C.F.: Vibrational Nonequilibrium Effects on Diatomic Dissociation Rates // AIAA Journal, 31, 2047-2051 (1993).
19. Кузнецов Н.М. Кинетика мономолекулярных реакций. – М.: Наука, 1982.
20. Сергиевская А.Л. Информационно-математическое моделирование в естественнонаучных исследованиях. Дисс. докт. техн. наук. М.: МГУ. 1998, 240 с.