

Поступило в Редакцию  
27 апреля 1988 г.

## ОСЦИЛЛИРУЮЩИЙ РЕЖИМ ПРОТЕКАНИЯ НЕРАВНОВЕСНОЙ РЕАКЦИИ РАСПАДА $\text{NO}_2$ В УДАРНОЙ ВОЛНЕ

И. С. Заслонко, Ю. К. Мукосеев, А. Н. Тюрин

Вопросы устойчивости течения за фронтом ударной волны (УВ) исследовались экспериментально и теоретически [1—5]. Параллельно развивались исследования осциллирующих химических реакций (см., например, [6, 7]), где в большинстве случаев движение среды не принималось во внимание.

В настоящей работе излагаются результаты наблюдения и теоретического анализа осциллирующего режима распада  $\text{NO}_2$  в УВ.

Экспериментальная часть работы выполнена на установке ударная труба [8]. Использовались смеси 1%-ный и 33%-ный  $\text{NO}_2$  в Ar и 100%-ный  $\text{NO}_2$ . В опытах измерялись поглощение света молекулами  $\text{NO}_2$  в области 632.8 нм (He—Ne лазер) и излучение света высоковозбужден-

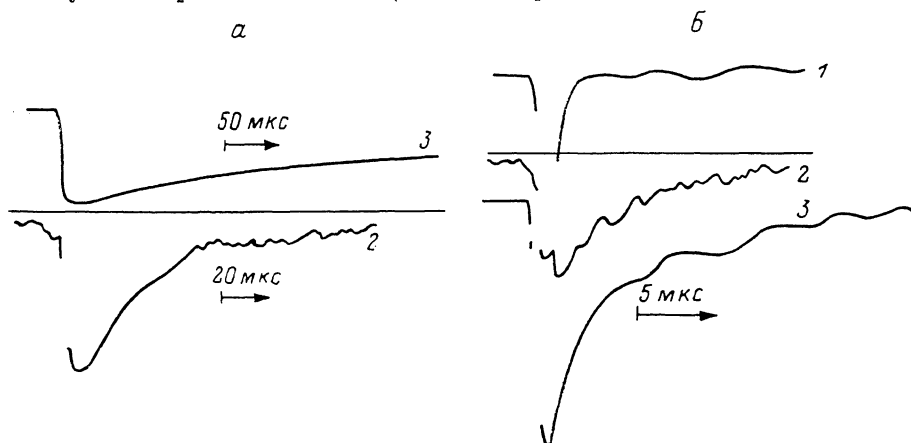


Рис. 1. Осциллограммы опытов (100%-ный  $\text{NO}_2$ ).

$a$  —  $[\text{NO}_2]_0 = 2.2 \cdot 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup>,  $T = 2245$  К;  $b$  —  $[\text{NO}_2]_0 = 3.55 \cdot 10^{-7}$  моль/см<sup>3</sup>,  $T = 2880$  К. 1 — ширен-сигнал, 2 — излучение с  $\lambda = 790$  нм, 3 — поглощение  $\lambda = 632.8$  нм.

ными молекулами  $\text{NO}_2$  в диапазонах  $475 \pm 5$  или  $790 \pm 7$  нм, кроме того, в 100%-ном  $\text{NO}_2$  регистрировался градиент плотности за фронтом УВ ширен-лазерным методом. По поглощению определялась полная концентрация молекул  $\text{NO}_2$ , а по излучению — заселенность возбужденных уровней  $\text{NO}_2^*$  с энергией  $\sim 250$  или  $\sim 170$  кДж/моль соответственно. Подробно, относящиеся к методикам измерений, можно найти в [8, 9].

На рис. 1,  $a$  представлены осциллограммы опытов при  $T < 2500$  К. Для данных режимов разложения  $\text{NO}_2$  характерно монотонное поведение поглощения и эмиссии. При  $T > 2500$  К обнаружен осциллирующий режим разложения  $\text{NO}_2$  (рис. 1,  $b$ ). Глубина модуляций поглощения и эмиссии  $\text{NO}_2$ , а также температурные границы наблюдаемого явления показаны на рис. 2. Подчеркнем, что колебания на кривой поглощения возникают при некоторой заметной степени разложения диоксида азота, которая зависит от температуры за фронтом УВ. Характерной чертой наблюдаемого явления является наличие порога по температуре и концентрации  $\text{NO}_2$ . Так, опыты в смесях 1%-го и 33%-го  $\text{NO}_2$  в Ar показали монотонное (без осцилляций) поведение наблюдаемых параметров во всем исследованном интервале температур.

Частоты осцилляций наблюдаемых параметров изменяются от 50—100 (~2600 К) до 200—500 кГц (~4000 К). Характерная частота колебаний интенсивности эмиссии  $\nu$  и наблюдаемая константа скорости химического превращения  $\text{NO}_2$   $k_x$  достаточно близки и их отношение аппроксимируется выражением  $\nu/k_x \approx 0.3 \exp(-E/RT)$ , где  $E = -30$  кДж/моль. Измерения градиента плотности за фронтом УВ лазерным шпирен-методом также показали наличие пульсаций, частота которых близка к наблюдаемой по поглощению. Отметим, что пульсации градиента плотности однозначно передают пульсации температуры реагирующей системы.

Разложение  $\text{NO}_2$  — процесс эндотермический, газовая температура в ходе реакции падает на 500—800 К. Однако нами было установлено [10], что в области температур  $T > 2500$  К разложение  $\text{NO}_2$  приводит к неравновесному распределению энергии по колебательным степеням свободы молекул  $\text{NO}_2$ . Сверхравновесный запас колебательной энергии возникает в экзотермической стадии  $\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2^*$ , а быстрый квазирезонансный обмен ко-

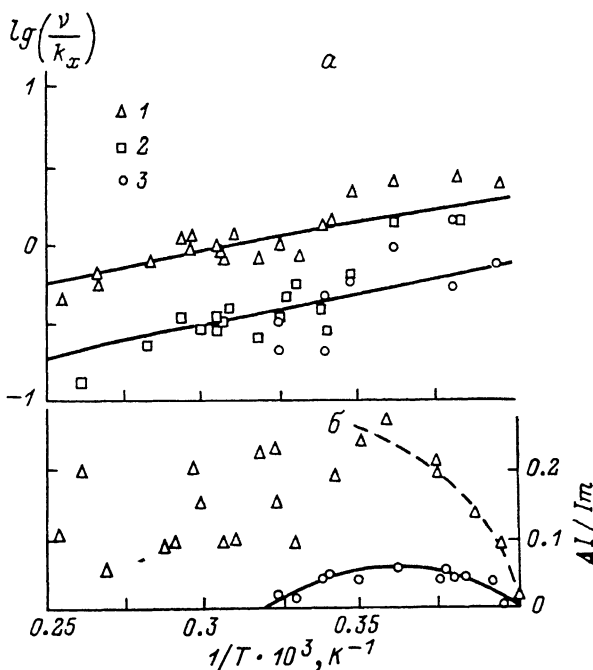


Рис. 2. Температурные зависимости приведенной частоты  $\nu/k_x$  (а) и относительной глубины осцилляций (100%-ный  $\text{NO}_2$ ) (б).

1 — эмиссия  $\lambda = 790$  нм, 2 — шпирен-сигнал, 3 — поглощение  $\lambda = 632.8$  нм.

лебательными квантами между  $\text{O}_2$  и  $\text{NO}_2$  приводит к накачке молекул  $\text{NO}_2$  и отрыву их колебательной температуры от газовой. При выполнении некоторого критического условия реакция разложения становится по этой причине автоускоряющейся, а скорость ее превышает равновесную [10].

Физическая причина появления пульсаций параметров неравновесной реакции разложения  $\text{NO}_2$  в УВ заключается в следующем. Имеются два резервуара энергии: термализованные степени свободы молекул и колебательные степени свободы ансамбля  $\text{O}_2$  и  $\text{NO}_2$ . Реакция разложения  $\text{NO}_2$  формирует разрыв в температурах этих резервуаров  $T_v > T$ . Если начальное направление изменений  $T$  и  $T_v$  оказывается противоположным, то реакция протекает в режиме, при котором происходит осциллирующий обмен энергией между резервуарами.

Газовая среда с отрывом  $T_v$  от  $T$  может считаться активной в том смысле, что способна усиливать акустические возмущения. Таким образом, при  $T > 2500$  К реакция разложения  $\text{NO}_2$  на определенной стадии процесса создает неравновесную активную среду, способную, в частности, генерировать и усиливать акустические возмущения, имеющиеся при распространении УВ в ударной трубе.

В [10] нами предложена модель, описывающая автоускорение эндотермического разложения  $\text{NO}_2$ . Модель включала уравнения химической кинетики системы  $\text{NO}_2$ —Ar, а также уравнения баланса энергии колебательных и термализованных степеней свободы и теплового

баланса. Модель показывала значительное превышение колебательной температуры  $\text{NO}_2$  и  $\text{O}_2$  над поступательной температурой газа в ходе разложения. Наличие быстрого квазирезонансного  $V-V'$ -обмена между  $\text{O}_2$  и  $\text{NO}_2$  позволило выделить подсистемы колебательной энергии ансамбля  $\text{NO}_2-\text{O}_2$  и энергии термализованных степеней свободы. Собственные значения  $\lambda_{1,2}$  получены из решения характеристического уравнения при проведении анализа на устойчивость линеаризованных уравнений баланса энергии термализованных и колебательных степеней свободы. Собственные значения  $\lambda_{1,2} < 0$  соответствуют решениям типа устойчивого седла  $\omega=0$ , устойчивого  $\lambda_{1,2} = \beta + i\omega$ ,  $\beta < 0$  и неустойчивого  $\lambda_{1,2} = \beta + i\omega$ ,  $\beta > 0$  фокусов.

Решение типа неустойчивого фокуса соответствует тем режимам течения, при которых имеет место генерация (или усиление) возмущений с частотой  $\omega_m$ , отвечающей максимуму коэффициента усиления  $\beta$ . Оказалось, что существуют области относительной концентрации  $\text{NO}_2$  и интервалы температуры, в которых действительная часть собственных значений  $\text{Re } \lambda = \beta > 0$ , т. е. решение типа неустойчивого фокуса реализуется в эксперименте. Анализ в рам-

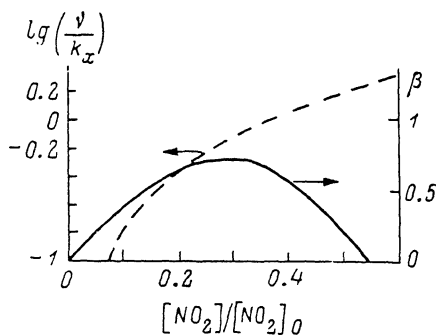
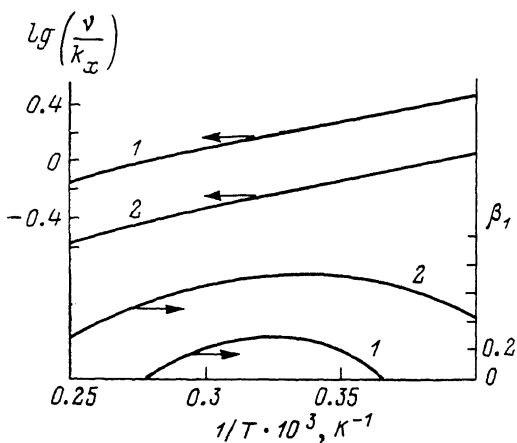


Рис. 3. Расчет температурной зависимости приведенной частоты осцилляций  $\nu/k_x$  и коэффициента усиления  $\beta$  (100%-ный  $\text{NO}_2$ ).

1 —  $[\text{NO}_2]/[\text{NO}_2]_0=0.5$ , 2 —  $[\text{NO}_2]/[\text{NO}_2]_0=0.25$ .

Рис. 4. Расчет приведенной частоты осцилляций и коэффициента усиления от степени разложения  $\text{NO}_2$  при  $T=3000$  К (100 %-ный  $\text{NO}_2$ ).

ках модели концентрационных и температурных границ возникновения осцилляций сигналов поглощения  $\text{NO}_2$  в ходе разложения дает для 100%-го  $\text{NO}_2$   $[\text{NO}_2]/[\text{NO}_2]_0=0.55-0.01$  и  $T=2500-3100$  К, что хорошо согласуется с экспериментом.

Анализируемая система уравнений весьма близка к широко известной модели Лоттки—Вольтерра (ЛВ), поэтому не удивительно, что частота колебаний при максимальном усилении ( $\beta = \beta_m$ ), полученная в анализе, как и в модели ЛВ, в основном зависит от характерных кинетических констант

$$\omega_m = \sqrt{\frac{C_v}{C_T} \frac{q_{3\phi} D}{\epsilon_v^0} k_x k_{\text{рел}}},$$

где  $k_x$  — константа скорости расходования  $\text{NO}_2$  в химических процессах,  $k_{\text{рел}}$  — константа скорости релаксации  $\text{NO}_2^*$ ,  $q_{3\phi}$  — эффективная теплота разложения  $\text{NO}_2$ ,  $D$  — эффективный барьер разложения  $\text{NO}_2$ ,  $\epsilon_v^0$  — равновесная колебательная энергия  $\text{NO}_2$  при данной температуре,  $C_v/C_T$  — отношение теплоемкостей колебательных и термализованных степеней свободы реагирующей системы.

Величина и температурная зависимость частоты осцилляций системы определяются главным образом константами скорости разложения и релаксации высоковозбужденных молекул  $\text{NO}_2$ . Результаты линейного анализа на устойчивость уравнений баланса энергии термализованных и колебательных степеней свободы системы  $\text{NO}_2-\text{Ag}$  удовлетворительно описывают наблюдавшиеся в опытах закономерности: пороговый характер эффекта, зависимости частотных параметров от температуры и состава за фронтом УВ (рис. 3, 4). Подробное изложение теоретической модели осциллирующего режима реакции с неравновесным распре-

делением энергии по колебательным степеням свободы мы предполагаем дать в отдельной публикации.

В заключение выделим наиболее важные, с нашей точки зрения, моменты работы: обнаружен режим протекания эндотермической реакции, которая благодаря действию химического источника колебательно-возбужденных молекул формирует активную среду, способную к генерации и усилению возмущений; предложена новая физическая модель, описывающая осциллирующий режим неравновесной химической реакции за фронтом УВ.

### Список литературы

- [1] Griffith R. W., Sanderman R. J., Hornung H. G. // J. Phys. D. 1976. Vol. 9. N 12. P. 1681—1692.
- [2] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Гидродинамика. 3-е изд., перераб. М.: Наука, 1986. 736 с.
- [3] Кузнецов Н. М. // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. Вып. 2. С. 470—475.
- [4] Барышников А. С., Скворцов Г. Е. // ЖТФ. 1979. Т. 49. Вып. 11. С. 2483—2485.
- [5] Мишин Г. И., Бедин А. П., Ющенкова Н. И. и др. // ЖТФ. 1981. Т. 51. Вып. 11. С. 2315—2324.
- [6] Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 491 с.
- [7] Scott S. K. // Acc. Chem. Res. 1987. Vol. 20. P. 186—191.
- [8] Борисов А. А., Заслонко И. С., Когарко С. М. // Физика горения и взрыва. 1968. № 3. С. 387—393.
- [9] Заслонко И. С., Мукосеев Ю. К., Слинкин С. В. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 3. С. 299—303.
- [10] Заслонко И. С., Мукосеев Ю. К., Тюрин А. Н. // Хим. физика. 1988. Т. 7. С. 1459—1465.

Институт химической физики АН СССР  
Москва

Поступило в Редакцию  
21 апреля 1988 г.

## ДИНАМИКА РАЗВИТИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ БЕЗЭЛЕКТРОДНОГО РАЗРЯДА

Л. П. Грачев, И. И. Есаков, Г. И. Мишин, А. Б. Федотов

Одно из направлений неравновесной плазмохимии связано с использованием разряда, формируемого в фокусе сходящегося пучка электромагнитного (ЭМ) излучения [1]. В плазмохимии наибольший интерес представляют высокие давления газа. Однако реализация неравновесного разряда в этом случае затруднена из-за развития плазменных неустойчивостей [2]. Теоретическое рассмотрение типичных неустойчивостей СВЧ плазмы проведено в работах [3, 4]. В настоящей работе представлены результаты экспериментов по исследованию структуры разряда, формируемого в фокусе широкоугольного сходящегося пучка ЭМ волны диапазона 10 см. Прослеживается динамика его развития и приводятся результаты измерения уровня ионизации. По скорости распада плазмы определяется степень ее неравновесности. Экспериментальные данные сравниваются с выводами теории.

Исследования проводились на установке, основные элементы которой описаны в [5]. ЭМ излучение поступало на зеркало и фокусировалось, отразившись от его вогнутой поверхности. Амплитуда поля (в падающей на зеркало волне  $E_n = 5 \cdot 10^2$  В/см, а в фокусе  $E_f = 5 \times 10^3$  В/см) достаточна для пробоя воздуха при давлениях до 130 Тор. Длительность ЭМ импульса ( $t_n$ ) варьировалась от 4 до 40 мкс. Пауза между импульсами была не менее 1 мин.

Разряд фотографировался с двух направлений. Фиксировалась его проекция на плоскость, образованную волновым и электрическим векторами ( $E$ -плоскость), и на плоскость, перпендикулярную электрическому вектору ( $H$ -плоскость). Время экспозиции превышало время свечения разряда.

Плазма зондировалась непрерывным микроволновым излучением с длиной волны 1 см. Измерялось его затухание при распространении через плазму. Ось зондирования была перпендикулярна  $E$ -плоскости и проходила через ось волнового пучка. Размер области, занятой плазмой, вдоль оси определялся по фотографиям разряда. Поперечный размер зондируемой области 3 см.