

Неадиабатическое возбуждение молекул йода в зоне поступательной неравновесности ударной волны

© В.Ю. Великодный, А.В. Емельянов, А.В. Еремин

Научно-исследовательский центр теплофизики импульсных воздействий
Объединенного института высоких температур РАН,
127412 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 9 марта 1998 г.)

Кратковременные пики неравновесного излучения в области 320–350 nm были зарегистрированы во фронте ударных волн в He, Ne, Ar и H₂, содержащих от 0.1 до 3% молекул йода. Эффект наблюдался в диапазоне чисел Маха от 3.2 до 6.3, начальные давления смеси составляли от 133 до 2660 Pa. Выделяемое излучение было отнесено к электронной полосе I₂(D³Σ → B³Π), расположенной на энергиях возбуждения 5.45 → 1.8 eV, т.е. существенно выше порога диссоциации молекул йода (1.54 eV). Анализ полученных результатов показал, что ведущую роль в возбуждении молекул йода играют высокоэнергетичные соударения в зоне поступательной неравновесности ударной волны. Наилучшее описание экспериментальных данных было достигнуто при эффективной энергии соударений во фронте, вычисленной на основании численного решения уравнения Больцмана модифицированным методом Тамма–Мотт–Смита. Абсолютные значения этой энергии в условиях проведенных экспериментов оказались примерно в 10 раз больше средней энергии соударений в равновесной зоне за ударной волной. При этом вероятность неадиабатических суперстолкновений I₂ + I₂ → I₂(D³Σ) + I₂ – 6.4 eV превышала адиабатические значения в 10¹⁵–10²⁰ раз.

Введение

Возможность влияния эффектов поступательной неравновесности во фронте ударной волны (УВ) на кинетику физико-химических процессов впервые была высказана в работе [1]. Сущность явления заключается в следующем. Как известно, плоская УВ, двигаясь по газу со сверхзвуковой скоростью V и скачком изменяя его плотность от ρ_1 до ρ_2 , вовлекает газ в движение с ненамного меньшими скоростями $v = V(1 - \rho_1/\rho_2)$, существенно превышающими средние тепловые скорости молекул перед УВ. При этом функция распределения молекул по скоростям (ФР) трансформируется от покоящегося узкого "холодного" распределения к движущемуся "размазанному" высокотемпературному и зону трансформации ФР можно рассматривать как область взаимодействия более плотного пучка горячих молекул с менее плотной и холодной газовой средой. При таком подходе качественно ясно, что средняя энергия соударений во фронтальной зоне будет в большей мере определяться не тепловыми скоростями молекул c_1 и c_2 , а скоростью движения фронта и при определенных условиях может существенно превышать средние энергии соударений молекул в равновесной зоне за УВ.

Естественно, что реальные энергии соударений могут быть определены лишь на основе детального рассмотрения трансформации ФР во фронте УВ. Впервые подобный анализ был выполнен в работе [2], где было проведено решение уравнения Больцмана для ФР, заданной в виде суперпозиции начального и конечного распределений с переменными по координате весовыми множителями. Позднее эта задача неоднократно решалась как методом Монте-Карло [3,4], так и на базе решения обобщенного уравнения Больцмана модифицированным методом

Тамма–Мотт–Смита [5]. Качественно результаты всех этих работ дают для средних потоковых характеристик подобные результаты.

Однако для исследования высокопороговых физико-химических процессов с $E \gg kT_1$ необходимо знание ФР в высокоэнергетичной области, что усложняет задачу. Поэтому теоретические результаты в этом направлении появились позднее. Возможности использования методов прямого численного моделирования Монте-Карло для этой цели довольно ограничены. В настоящее время расчеты проведены для двухкомпонентных смесей с порогами $E \leq 30kT_1$ [6,7]. В этом случае эффект невелик. Превышение парциального вклада соударений с такими энергиями над равновесным за УВ не превышает 10 раз. В то же время численное решение уравнения Больцмана модифицированным методом Мотт–Смита [8] позволило показать, что вклад соударений с энергиями $E \cong 100\text{--}250kT_1$ может превышать равновесный в 10⁶–10⁷ раз.

Наиболее сильно описываемый эффект должен проявляться в случае распространения УВ в легком газе, содержащем малую примесь тяжелых молекул. В этом случае легкий газ, имеющий высокую скорость звука, служит как бы ускорителем медленно движущихся тяжелых молекул и их относительные скорости при соударениях с молекулами перед фронтом оказываются столь высокими, что кинетические энергии сталкивающихся частиц могут превышать несколько электрон-вольт даже в слабых УВ. Качественно проиллюстрируем сказанное простым примером. Если УВ с числом Маха $M = 2$ распространяется в гелии ($c_{\text{He}} = 1050$ m/s), содержащем малую примесь молекул йода ($c_{\text{I}_2} = 100$ m/s), то "парциальное" число Маха для йода будет $M(\text{I}_2) \approx 20$, что

соответствует средним энергиям соударений за фронтом УВ порядка 1.5 eV. На самом деле кинетическая энергия соударений молекул йода, сталкивающихся с относительной скоростью $v \approx 1200$ m/s, составляет порядка 3.5 eV, так что их парциальная "продольная температура" может быть еще выше. (Естественно, что такое рассмотрение применимо лишь на расстояниях порядка нескольких длин свободного пробега, пока парциальная ФР молекул йода не станет равновесной с атомами гелия).

Важно, однако, подчеркнуть, что с практической точки зрения наличие таких высокоэнергетических соударений представляет интерес лишь постольку, поскольку эта энергия может проявиться в неупругих процессах, а именно в возбуждении внутренних степеней свободы молекул. В этом плане наиболее существенную роль может играть иницирование процессов, имеющих энергию активации E , значительно превышающую равновесные значения kT_2 за фронтом УВ. Для того чтобы оценить вклад неравновесных соударений в неупругие процессы, обратимся к наиболее общему выражению для эффективной константы скорости такого процесса

$$k_{\text{eff}} = \iint_{v_{ij(\min)}}^{\infty} P_{\text{eff}} \sigma_{\text{el}} |v_{ij}| f(v_i) f(v_j) dv_i dv_j, \quad (1)$$

где σ — сечение упругого столкновения, P_{eff} — эффективная вероятность перехода с передачей энергии E , v_{ij} — относительная скорость сталкивающихся частиц, $v_{ij(\min)} = \sqrt{2E/\mu}$ (μ — приведенная масса) и $f(v_i) f(v_j)$ — их ФР.

В равновесной зоне за УВ выражение (1) приобретает классический аррениусовский вид

$$k_{\text{eff}} = P_{\text{eff}} \sigma_{\text{el}}(v) \exp(-E/kT_2). \quad (2)$$

При этом достаточно очевидно, что вероятность перехода P_{eff} , вообще говоря, должна являться функцией не только скорости соударения, но и конкретного механизма передачи энергии. В частности, в зоне за фронтом УВ, где характерное время неупругого процесса много больше между упругими соударениями, процесс может носить многоступенчатый характер с передачей энергии малыми порциями ΔE и

$$P_{\text{eff}} = \sum_{\Delta E=0}^{\Delta E=E} P(\Delta E), \quad (3)$$

в то время как для однократных высокоэнергетических соударений во фронте $P_{\text{eff}} = P(E)$. Следует, однако, подчеркнуть, что в работах, посвященных роли поступательной неравновесности во фронте УВ в иницировании физико-химических превращений [8,9], вопрос о реальной эффективности передачи таких больших порций энергии $\Delta E \geq 1$ eV во внутренние степени свободы молекул в одном соударении не был детально рассмотрен и использовались либо простейшая модель твердых реагирующих сфер, предполагающая, что если

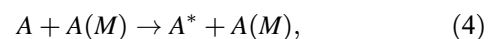
энергия столкновения $\geq E$, то вероятность перехода $P = 1$ (модель "сильных" соударений), либо модель адиабатических переходов.

На самом деле, согласно современным представлениям, основным механизмом активации высокопороговых процессов является механизм "слабых" соударений, при котором энергия передается во внутренние степени свободы малыми порциями $\Delta E \ll E$, как правило не превышающими энергию колебательного кванта [10,11]. Очевидно, что такой ступенчатый механизм, требующий большого количества возбуждающих столкновений, в условиях данной задачи не осуществим и реальная вероятность процесса определяется парциальной вероятностью передачи аномально большой порции энергии при единичном соударении. В адиабатическом приближении, где вероятность перехода экспоненциально убывает с ростом параметра Мессе $\xi = Ea/hv$ (a — прицельный параметр) [12], вклад таких процессов оказывается пренебрежимо мал даже при $E = 1$ eV и $v = 5000$ m/s, поэтому эффективное сечение неупругого соударения с передачей нескольких электрон-вольт полностью определяется вероятностью "сильного" неадиабатического перехода.

Наиболее разработанной моделью неадиабатических переходов является приближение Ландау–Зинера, опирающееся на рассмотрение потенциальных поверхностей квазимолекулы, образующейся из сталкивающихся частиц, однако количественные расчеты вероятностей перехода даже для простейших систем типа атом-двухатомная молекула оказываются весьма сложными и ненадежными [12]. В последние годы дискуссия о роли "сильных" соударений развернулась с новой силой в связи с открытием "суперстолкновений", играющих, несмотря на малые вероятности переходов, существенную роль в кинетике релаксации многоатомных молекул [13]. Однако механизм таких "суперстолкновений" изучен еще довольно слабо как в связи с трудностями анализа маловероятных процессов в траекторных расчетах, на которых основаны все теоретические рассуждения, так и в связи с чрезвычайной ограниченностью имеющегося экспериментального материала [14,15].

В этом плане предлагаемый экспериментальный подход вызывает особый интерес, так как открывает новые возможности для исследования самых различных типов неупругих процессов с передачей аномально больших порций энергии. В частности, такими процессами с энергиями 1–10 eV могут явиться возбуждение высоколежащих колебательных и электронных уровней, диссоциация и ионизация.

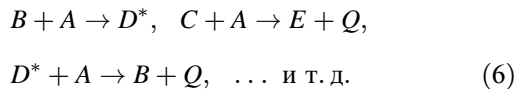
Если попытаться классифицировать различные типы практически интересных эффектов, которые могут быть вызваны неравновесными соударениями во фронте УВ, то можно выделить: 1) импульсные эффекты первой стадии



кратковременно заселяющие высоковозбужденные состояния A^* исходных молекул A , что может приводить к возникновению пиков интенсивного излучения в видимой и УФ областях спектра; 2) микроскопические эффекты второй стадии



проявляющиеся в появлении малых концентраций продуктов распада и/или ионизации исходных молекул, рекомбинирующих в течение достаточно долгого времени, и, наконец, 3) макроскопические эффекты третьей стадии



отражающие возможное инициирование возникшими во фронте активными частицами лавинообразных цепных реакций в экзотермических системах (Q — теплота реакции), таких как воспламенение, детонация, электрический разряд.

Следует отметить, что до настоящего времени единственными экспериментальными свидетельствами существования неравновесных эффектов в зоне поступательной релаксации УВ являются наблюдения пиков неравновесного излучения электронно-возбужденных молекул [7,16], более того, интерпретация возможных механизмов заселения излучающих состояний и их взаимосвязь с эволюцией ФР проработаны в опубликованных работах явно недостаточно. Поэтому постановка экспериментального исследования, нацеленного на наблюдение и детальный анализ всех перечисленных типов неравновесных эффектов во фронте УВ, представляется чрезвычайно актуальной и интересной.

В частности, целью исследования, составившего предмет данной работы, являются экспериментальное наблюдение импульсных эффектов первой стадии во фронте УВ, анализ возможных механизмов передачи энергии и попытка извлечения количественных данных о вероятностях "суперстолкновений" при высокоэнергетичных соударениях тяжелых молекул.

В качестве конкретного объекта исследований были выбраны УВ в инертных газах (He, Ne, Ar) и водороде, содержащих малую примесь молекул йода. В экспериментах регистрировались кратковременные пики неравновесного излучения перехода $I_2(D^3\Sigma \rightarrow B^3\Pi)$ в области 340 нм. Верхний уровень излучающего состояния $D^3\Sigma$ имеет энергию порядка 5 eV, что существенно выше порога диссоциации молекул йода (1.54 eV), поэтому его заселение путем последовательного возбуждения колебательных уровней в "слабых" соударениях исключено и единственным механизмом, ответственным за появление неравновесного излучения в районе 340 нм в зоне поступательной неравновесности, являлись неадиабатические "суперстолкновения".

Эксперимент

Эксперименты были проведены на ударной трубе диаметром 50 мм, оснащенной техникой эмиссионной и абсорбционной спектроскопии высокого временного и пространственного разрешения. Скорость ударной волны измерялась с помощью пьезодатчиков на трех базах с точностью не ниже 1%. Перед каждым пуском ударная труба откачивалась до давлений $2 \cdot 10^{-1}$ Па и промывалась исследуемым газом. Напуск паров йода проводился путем пропускания исследуемого газа через объем, содержащий кристаллический йод, нагретый до известной температуры. Начальные давления исследуемых смесей составляли от 133 до 2660 Па, а концентрации паров йода варьировались в пределах от 0.1 до 3%. Реальное содержание йода в смесях в момент прохождения УВ контролировалось по измерениям равновесных температур и давлений за фронтом. Такая возможность определялась тем, что эффективная скорость звука смеси легкого газа с малой примесью йода и соответственно число Маха УВ при известной скорости ее распространения существенно менялись при самом незначительном изменении содержания йода. Так, увеличение концентрации йода на 0.1% приводило к увеличению числа Маха в смеси 1% $I_2 + 99\%$ He примерно на 10%.

Измерение интенсивности спонтанного излучения молекул йода проводилось с использованием длиннофокусной оптической системы, обеспечивающей пространственное разрешение в ударной трубе ≤ 1 мм. Временное разрешение регистрирующей аппаратуры не превышало 0.1 μ s. Для измерений в видимой и ближней УФ областях спектра были использованы высокочувствительные ФЭУ-171, сигналы с которых передавались на цифровой осциллограф С9-8 и записывались компьютером. Необходимое спектральное разрешение обеспечивалось использованием узкополосных интерференционных фильтров, а абсолютная калибровка измерений проводилась с помощью ленточной вольфрамовой лампы ТРУ1300-2350.

В экспериментах регистрировались эмиссионные сигналы в нескольких спектральных областях, характерных для различных электронных полос молекул йода, в том числе в области 900 ± 4.5 нм, соответствующей переходу $A^3\Pi \rightarrow ^1\Sigma_g^+$, в области 501 ± 2.5 нм, соответствующей переходу $B^3\Pi \rightarrow ^1\Sigma_g^+$, и в области 320–350 нм, соответствующей высоколежащему переходу $D^3\Sigma \rightarrow B^3\Pi$.

Результаты измерений в областях 900 и 501 нм не обнаружили существенных пиков излучения во фронте, в то время как в области 340 нм были зарегистрированы резкие пики излучения, интенсивность которых в ряде случаев на несколько порядков превышала интенсивность равновесного излучения за фронтом ударной волны. Характерное время нарастания излучения в пиках составляло не более 0.2–0.5 μ s, а времена спада излучения колебались в пределах от 0.5 до 2 μ s. Пики излучения были зарегистрированы в аргоне при

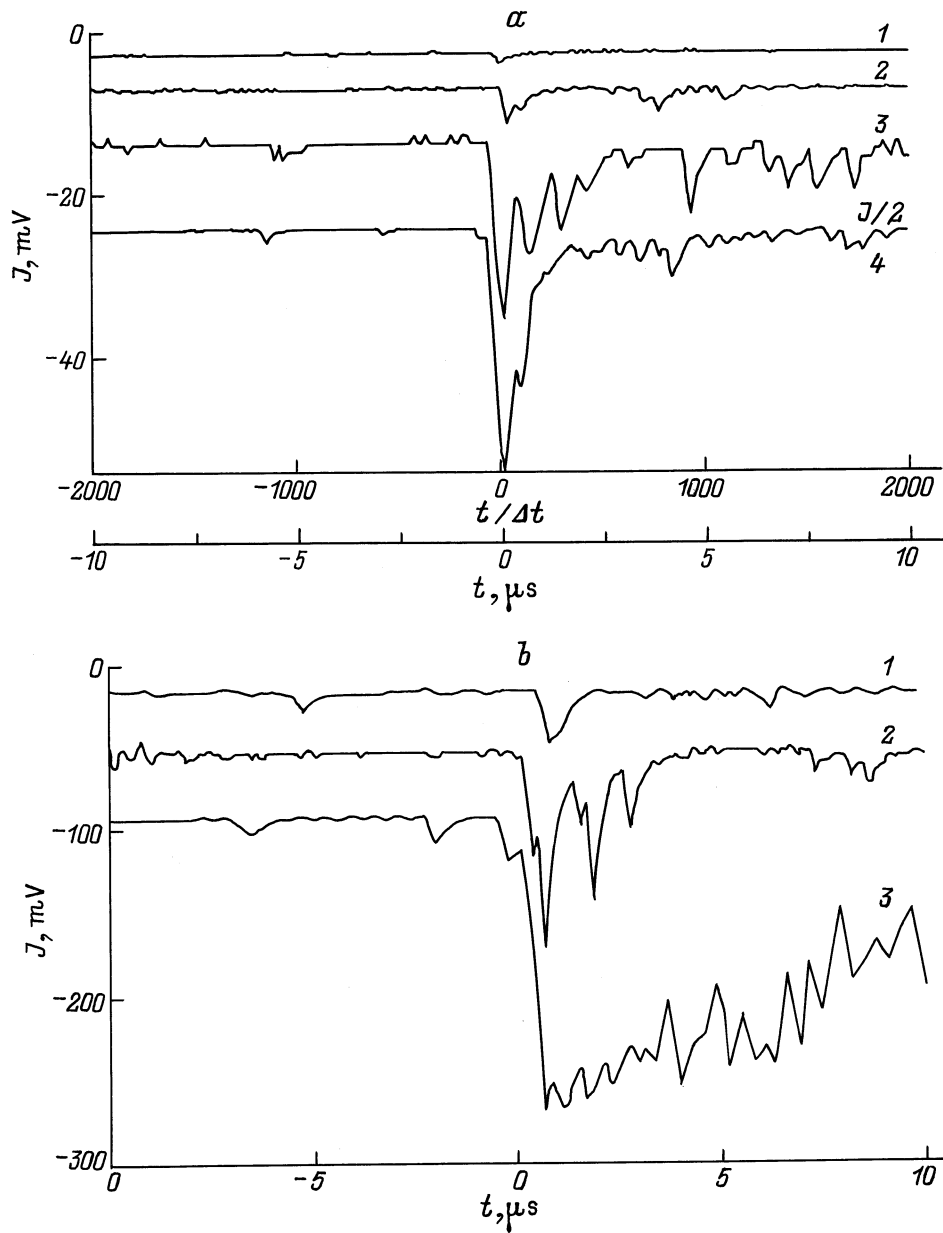


Рис. 1. *a* — осциллограммы эмиссионных сигналов в области $\lambda = 320\text{--}340\text{ nm}$ в смесях, содержащих около 1% I_2 в различных газах при равновесных температурах за ударной волной $T_2 = 2100 \pm 100\text{ K}$; Δt — время между соударениями $\text{I}_2 + M$; M : 1 — Ar, 2 — Ne, 3 — He, 4 — H_2 (сигнал в водороде уменьшен вдвое); *b* — зависимость сигналов излучения в области $\lambda = 320\text{--}340\text{ nm}$ в смесях 1% $\text{I}_2 + \text{Ne}$ от числа Маха падающей ударной волны; M : 1 — 4.46, 2 — 5.95, 3 — 6.55; *c* — пример сигнала поглощения молекул йода в области $187.5 \pm 3.5\text{ nm}$, J_0 — полный сигнал от зондирующего источника, $(J_0 - J_1)$ — поглощение йода перед фронтом УВ, $(J_0 - J_2)$ — поглощение йода за фронтом УВ; *d* — импульс излучения йода во фронте ударной волны в водороде: 1 — смесь 0.8% I_2 в H_2 , $T_2 = 1770\text{ K}$, $P_2 = 1.73 \cdot 10^4\text{ Pa}$; 2 — смесь 1.2% I_2 в H_2 , $T_2 = 1955\text{ K}$, $P_2 = 1.88 \cdot 10^4\text{ Pa}$; 3 — смесь 1.9% I_2 в H_2 , $T_2 = 2507\text{ K}$, $P_2 = 2.62 \cdot 10^4\text{ Pa}$.

числах Маха $M > 4.5$, в неоне — при $M > 4.2$, в гелии — при $M > 3.7$ и в водороде — при $M > 3.2$. На рис. 1, *a* представлены характерные примеры эмиссионных сигналов в полосе 340 nm при числах Маха УВ $M = 4.4\text{--}4.6$ в инертных газах и $M = 5.12$ в водороде, содержащих около 1% йода. Хорошо видно, что с увеличением скорости звука газа-носителя резко возрастает амплитуда пика и заметно увеличивается

время спада сигнала в инертных газах. Характерно, что время нарастания сигнала во всех случаях соизмеримо с временем поступательной релаксации йода, в то время как время его затухания оказывается существенно большим, что можно было качественно связать со ступенчатой релаксацией энергии возбуждения состояний, более высоколежащих, чем наблюдаемые уровни энергии состояния $D^3\Sigma$.

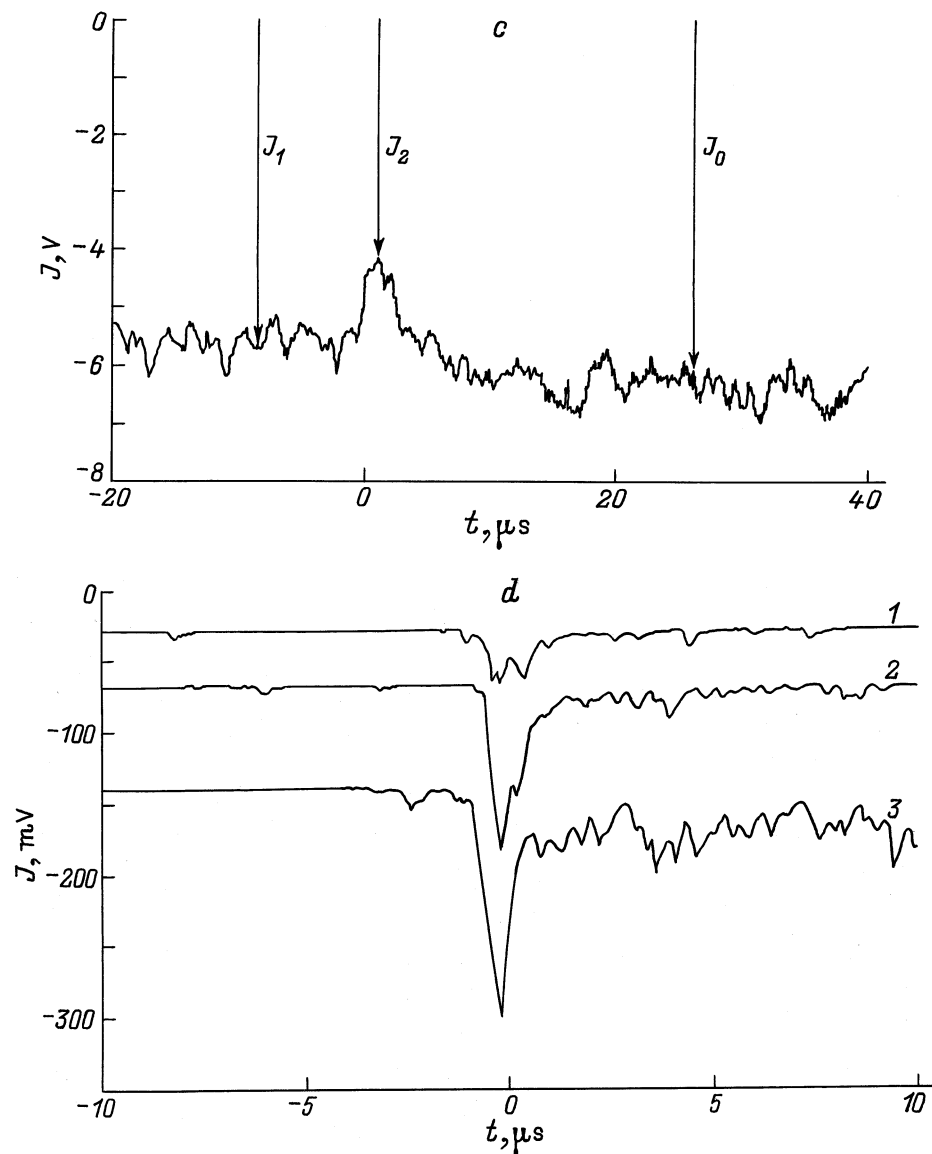


Рис. 1 (продолжение).

На рис. 1, *b* сопоставлены сигналы, полученные в смесях йода с неоном при различных числах Маха. В этом случае также наблюдаются рост интенсивности излучения и увеличение времени спада сигнала с ростом скорости ударной волны. При наиболее горячем режиме ($M = 6.19$, $T > 4000$ К) наблюдается квазистационарный уровень сигнала, который принимался равным равновесной интенсивности излучения полосы $I_2(D^3\Sigma \rightarrow B^3\Pi)$ при данных параметрах ударной волны. Подобные виды эмиссионных осциллограмм в области 340 нм были получены во всех исследованных смесях йода с инертными газами.

В дополнение к эмиссионным измерениям была проведена специальная серия абсорбционных измерений в диффузных полосах Кордеса молекул йода в ВУФ

области 180–200 нм. Эти измерения давали возможность следить за текущей концентрацией молекул йода и определить возможное влияние процесса термического распада I_2 за фронтом УВ на реальный уровень эмиссионных сигналов. В качестве источника излучения использовалась дейтериево-неоновая лампа, имеющая в этой области сплошной спектр излучения, спектральным прибором служил монохроматор ВМ-1. В экспериментах выделялась область спектра 187.5 ± 3.5 нм, соответствующая максимальным коэффициентам поглощения полос Кордеса. На рис. 1, *c* приведен пример абсорбционного сигнала в области 187.5 ± 3.5 нм в смеси 2% $I_2 + 98\%$ Не при температуре $T_2 = 2750$ К и давлении $P_2 = 4.55 \cdot 10^4$ Па. На осциллограмме хорошо видны резкий скачок поглощения во фронте УВ и медленный

спад поглощения, обусловленный распадом молекул йода. Константа скорости диссоциации, определенная по этой осциллограмме, составляет $k_d = 1.1 \cdot 10^{11} \text{ см}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$, что хорошо согласуется с данными обзора [17]. Эти данные о скорости термического распада йода позволили с большой степенью надежности пренебрегать процессом убыли молекул йода в смесях с инертными газами в течение $\leq 2 \mu\text{s}$ после прохождения фронта во всем исследованном диапазоне температур.

Особое место среди полученных данных заняли результаты измерений в смесях 0.2–2% $\text{I}_2 + \text{H}_2$. Во всех проведенных экспериментах при числах Маха от 4.5 до 7, что соответствовало равновесным температурам за фронтом УВ в диапазоне от 1300 до 2700 К, наблюдались чрезвычайно интенсивные пики излучения в полосе 340 нм, при этом время затухания излучения составляло не более $2 \mu\text{s}$ и уменьшалось с ростом температуры (рис. 1, *d*). Качественно этот эффект можно было связать с вращательной и колебательной релаксацией водорода и эффективным электронно-колебательным обменом $\text{I}_2^* + \text{He}_2 \rightarrow \text{I}_2 + \text{He}_2(v)$. Другой особенностью смесей йода с водородом была необходимость учета изменения состава смеси вследствие быстрых химических реакций в системе $\text{I}_2 + \text{H}_2$. Расчеты по расширенной кинетической схеме [17] показали, что при температуре 2500 К и давлении $5 \cdot 10^4 \text{ Па}$ начальное содержание молекул йода уменьшается за $5 \mu\text{s}$ на 10%, за это же время в смеси появляется соответствующее количество молекул HI , оптически активных в области 340 нм. Отмеченные особенности не оказывали тем не менее заметного влияния на уровень максимального излучения молекул йода в пике, который достигался менее чем за $1 \mu\text{s}$. Поэтому анализ эффективности высокоэнергетических соударений в смесях йода с водородом отличался от смесей с инертными газами лишь необходимостью учета вращательной релаксации H_2 , время которой при этих условиях может быть сравнимо с временем поступательной релаксации молекул йода.

Обсуждение

Первой стадией обработки экспериментальных данных явилось построение температурных зависимостей интенсивностей излучения в области 340 нм. Для определения уровня неравновесности излучения во фронте представлялось целесообразным сопоставить значения, полученные в максимумах пиков, с равновесным уровнем излучения в полосе $\text{I}_2(D^3\Sigma \rightarrow B^3\Pi)$, наблюдаемым за наиболее интенсивными ударными волнами. Ширина выделяемого спектрального диапазона 320–350 нм не позволяла, естественно, разрешать колебательную структуру полосы, и поскольку оптический слой в выделяемом диапазоне был заведомо оптически тонким для всех исследованных режимов, то полагалось, что равновесная интенсивность излучения J_{eq} в полосе $\text{I}_2(D^3\Sigma \rightarrow B^3\Pi)$ пропорциональна интегральной заселенности состояния

$[\text{I}_2(D^3\Sigma)] = n_{\text{eq}}^*$, которая в свою очередь связана бoльцмановской зависимостью

$$n_{\text{eq}}^* = n \exp(-E/kT_2) \quad (7)$$

с полной концентрацией молекул йода $[\text{I}_2] = n$ и энергией возбуждения E состояния $\text{I}_2(D^3\Sigma)$. На рис. 2, *a* приведены данные эмиссионных измерений в смесях йода с гелием, в высокотемпературной области определенные по стационарному уровню излучения, а при более слабых УВ — по максимуму излучения в пиках. Измеренные значения интенсивности J_{eq} во всех случаях нормированы на постоянную величину — интенсивность излучения эталонной вольфрамовой лампы в области 320–350 нм J_0 при температуре $T_0 = 1600 \text{ К}$. Наклон экспериментальной зависимости

$$\ln(J_{\text{eq}}/J_0 \cdot n) \propto 1/T \quad (8)$$

должен отражать эффективную энергию возбуждения верхнего излучающего состояния $\text{I}_2(D^3\Sigma)$. Прямая, проведенная по методу наименьших квадратов через данные равновесных измерений J_{eq} , определила $E = 5.45 \text{ eV}$, что достаточно хорошо согласуется с известной геометрией молекулы йода [18]. В то же время данные, полученные при более низких температурах по максимумам фронтальных пиков J^* , обнаруживают не только существенное превышение интенсивности над равновесной, но и значительное уменьшение наклона температурной зависимости, физический смысл которого можно связать с относительным уменьшением вклада кинетической энергии ударной волны в энергию неупругих соударений в зоне поступательной релаксации.

На рис. 2, *b* приведена сводка экспериментальных данных об интенсивностях фронтальных пиков неравновесного излучения йода в различных газах, представленных в виде эмпирических зависимостей (8). Помимо шкалы обратных температур T_2^{-1} , на графике приведена шкала обратных равновесных энергий соударений за фронтом УВ $E_{\text{eq}}^{-1} = (kT_2)^{-1}$. Хорошо видно, что эффект, подобный отмеченному в гелии на рис. 2, *a*, наблюдается во всех исследованных газах, наибольшей величины достигая в водороде. Следует отметить, что данные, полученные в смесях $\text{I}_2 + \text{H}_2$, отнесены к значениям T_2 , рассчитанным в предположении поступательно-вращательного равновесия молекул водорода, хотя время вращательной релаксации H_2 в такой смеси может быть соизмеримо с временем поступательной релаксации молекул йода. Сделанное предположение основано на результатах контрольного расчета T_2 до вращательной релаксации, который приводил к физически маловероятному результату чрезвычайно низкого уровня излучения (на 3–4 порядка ниже равновесного) даже при температурах около 4000 К. Можно предположить, что скорость вращательной релаксации водорода на молекулах йода существенно возрастала благодаря колебательно-вращательному обмену с молекулами йода, имеющими заметное колебательное возбуждение уже при комнатных температурах $\text{I}_2(v) + \text{H}_2 \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2(r)$.

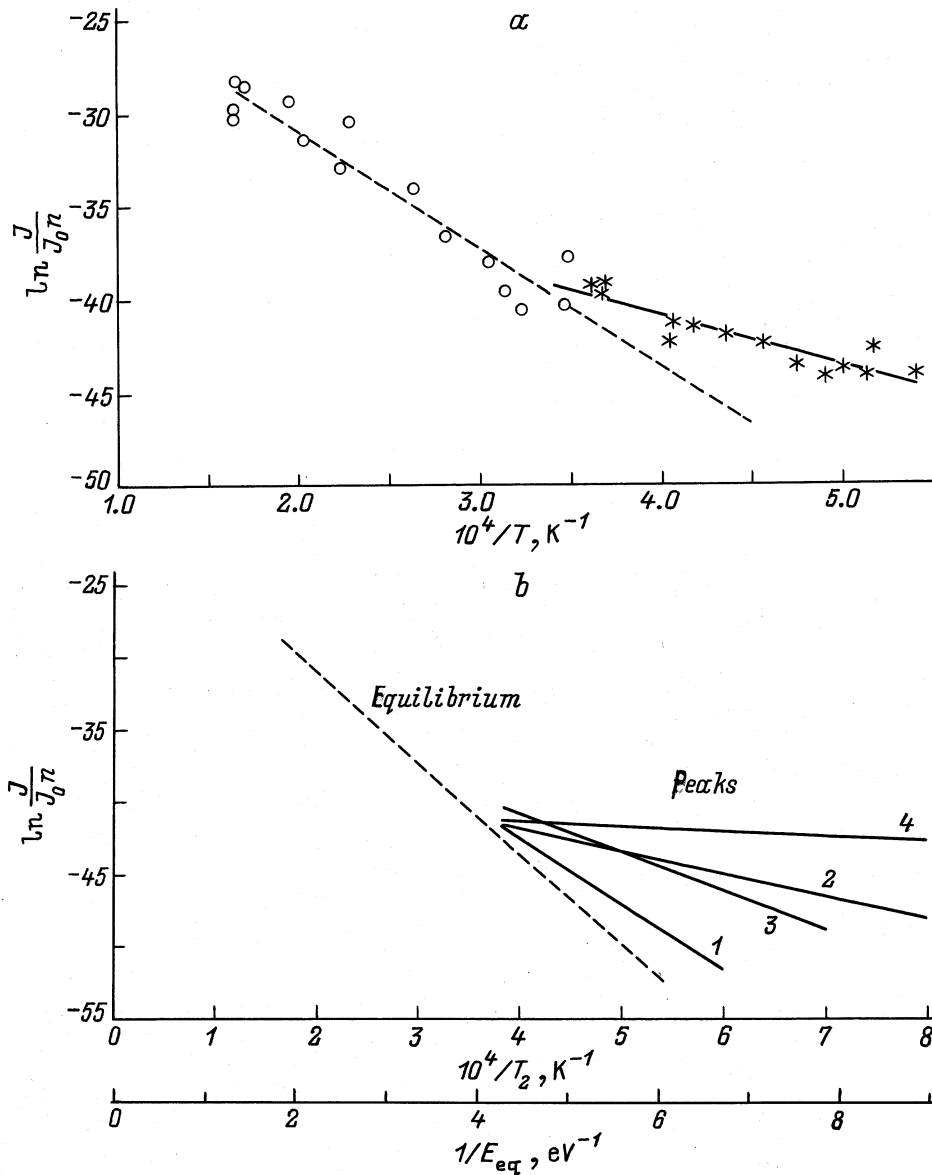
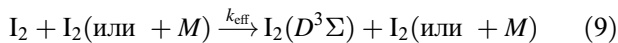


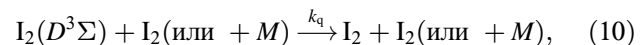
Рис. 2. Сравнение болъцмановской зависимости квазиравновесного излучения йода с максимумом излучения в пиках в области 340 nm от равновесной температуры за ударной волной: *a* — смеси 0.2–2% I₂ в гелии, *o* — уровень равновесного излучения, * — максимум излучения в пиках; *b* — эмпирические зависимости для различных газов-носителей: 1 — Ar, 2 — Ne, 3 — He, 4 — H₂.

Для того чтобы перейти к количественному анализу неравновесных эффектов во фронте УВ, необходимо было сделать некоторые предположения о кинетических механизмах, ответственных за появление наблюдаемого излучения. Выше уже было указано, что измеряемая интенсивность излучения в полосе 320–350 nm отражает интегральную заселенность состояния I₂(D³Σ), которая в общем случае определяется балансом процессов возбуждения йод на при однократных суперстолкновениях типа

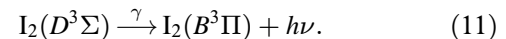


(где *M* — газы-разбавители He, Ne, Ar и H₂) и дезактивации возбужденных молекул, которая может происходить

как в тушащих соударениях



так и вследствие радиационного перехода



При традиционном кинетическом подходе эти процессы описываются следующим уравнением для заселенности возбужденных молекул:

$$\begin{aligned} \frac{dn^*}{dt} = & k_{\text{eff}}n^2(\text{или } k_{\text{eff}}nM) \\ & - k_qn^*n(\text{или } k_qn^*M) - \gamma n^*. \end{aligned} \quad (12)$$

Однако важнейшей особенностью процессов в зоне поступательной неравновесности являлось то, что эффективная "константа" скорости процесса возбуждения (1) является чрезвычайно сильной функцией времени и, как будет показано ниже, существенно меняется даже за время между упругими соударениями Δt . С другой стороны, время жизни исследуемого состояния $D^3\Sigma$ составляет $1/\gamma \approx 7$ ns [19] и в условиях проведенных экспериментов было существенно меньше характерных времен тушения. Поэтому можно было полагать, что наблюдаемый максимум излучения обусловлен "наработкой" возбужденных молекул в одном, наиболее высокоэнергетичном, соударении

$$n^* \approx k_{\text{eff}} n^2 \Delta t \text{ (или } k_{\text{eff}} n M \Delta t \text{)}. \quad (13)$$

Для того чтобы определить, какой тип возбуждающих столкновений преобладает — $I_2 + I_2$ или $I + M$, была проведена специальная серия измерений зависимости J^* от концентрации газа-разбавителя M . Оказалось, что интенсивность излучения в пиках не зависит от концентрации легких газов H_2 и He и возрастает пропорционально концентрациям более тяжелых разбавителей Ne и Ar . На основании этого был сделан вывод, что в наиболее легких газах ведущую роль в возбуждении молекул йода играют столкновения $I_2 + I_2$, в то время как соударения $I_2 + Ne$ и $I_2 + Ar$ оказываются более эффективными.

Дальнейший количественный анализ касался неупругих соударений $I_2 + I_2$ в среде H_2 и He . В предположении, что сечение неадиабатического процесса (9) слабо зависит от кинетической энергии столкновения [12], k_{eff} (1) может быть приближенно представлена в виде

$$k_{\text{eff}} \approx P_{na} \sigma_{el} F(v_{ij}), \quad (14)$$

где σ_{el} — сечение упругого соударения, P_{na} — вероятность неупругого перехода (фактор неадиабатичности);

$$F(v_{ij}) = \int_{v_{ij(\min)}}^{\infty} f(v_i) f(v_j) dv_i dv_j \quad (15)$$

— интеграл столкновений, который в случае поступательного равновесия преобразуется в "аррениусовский фактор" константы скорости (2)

$$F_{eq} = \langle v \rangle \exp(-E/kT_2). \quad (16)$$

На рис. 3 представлена эволюция значений $F(v_{ij})$ для соударений $I_2 + I_2$ в зоне поступательной релаксации ударной волны, отнесенных к F_{eq} , рассчитанная на основании численного решения уравнения Больцмана модифицированным методом Тамма–Мотт–Смита [8]. Сопоставление расчетных профилей $F(v_{ij})$ с экспериментальными данными рис. 1, а обнаруживает качественное подобие как во временах нарастания сигналов, так и в их зависимостях от рода газа-носителя. В то же время характерные времена спада излучения, как уже отмечалось выше, оказываются примерно на порядок

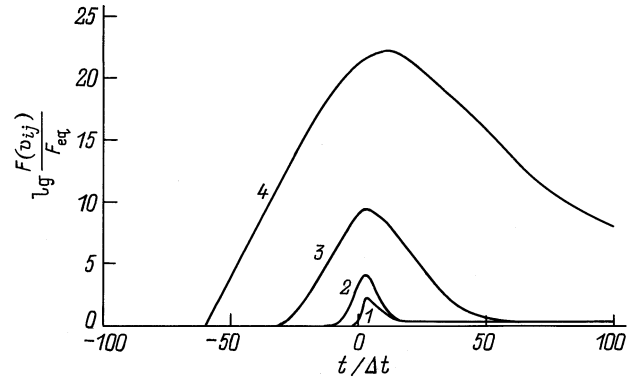


Рис. 3. Эволюция функции $F(v_{ij})/F_{eq}$ (формулы (15), (16)) для соударений $I_2 + I_2$ в зоне поступательной релаксации ударной волны в смесях 1% I_2 с различными газами при $M = 4.5$, $E = 5.45$ eV. 1–4 — то же, что на рис. 2, b.

длиннее расчетных времен релаксации $F(v_{ij})$, что, по-видимому, характеризует интегральное время релаксации электронной энергии молекул йода, запасенной во фронте. Другой важнейший вывод, следующий из анализа зависимостей рис. 3, состоит в том, что величина $F(v_{ij})$, а следовательно и k_{eff} , изменяется существенно даже за время между соударениями $I_2 + I_2 - \Delta t$

$$\Delta t = (n \sigma_{el} \langle v \rangle)^{-1}. \quad (17)$$

Помимо того, как было указано выше, наблюдаемый максимум излучения обусловлен "наработкой" возбужденных молекул в одном, наиболее высокоэнергетичном, соударении, эффективную энергию которого E^* можно было оценить, записав по аналогии с [16],

$$F^*(v_{ij}) = \langle v \rangle \exp(-E/E^*). \quad (18)$$

Здесь $F^*(v_{ij})$ — максимальное значение интеграла (15). Сделанные предположения давали возможность оценить максимальные значения концентрации возбужденных молекул $n^* = [I_2(D^3\Sigma)]$, "наработанные" за время Δt пренебрегая тушением (10) и радиационными процессами (11)

$$n^* \approx k_{\text{eff}}^* n^2 \Delta t. \quad (19)$$

Принимая во внимание (14), (16)–(18), получаем

$$n^*/n = P_{na} \exp(-E/E^*). \quad (20)$$

На рис. 4 приведены экспериментальные значения $\ln(n^*/n)$, измеренные в He и H_2 , в зависимости от обратной эффективной энергии соударений E_i . Помимо значений $E_i = E^*$, вычисленных по формулам (15), (18), на рисунке приведены оценки эффективной энергии соударений $E_i = \mu v^2/2$ ($\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ — приведенная масса) в приближении молекулярного пучка легких $E_i = E_l \approx m_{He} v^2/2$; $m_{H_2} v^2/2$ и тяжелых $E_i = E_h = m_{I_2} v^2/4$ молекул, движущихся со скоростью потока за ударной волной. Хорошо видно, что использование таких значений E_l и E_h приводит как к существенному расхождению

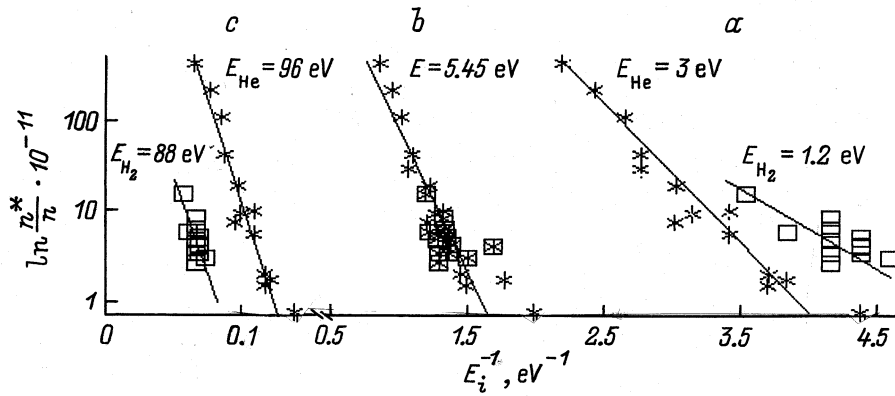


Рис. 4. Сравнение неравновесных заселенностей n^* состояния $I_2(D^3\Sigma)$ в зависимости от эффективной энергии соударений E_i во фронте ударных волн в гелии (*) и водороде (\square): $a - E_i = E_h = m_{H_2} \cdot v^2/2, m_{He} \cdot v^2/2$; $b - E_i = E$; $c - E_i = E_h = m_{I_2} \cdot v^2/4$.

абсолютных величин n^* в He и H_2 , так и к явно неверным значениям энергии возбуждения E состояния $I_2(D^3\Sigma)$. В то же время зависимости $\ln(n^*/n) \propto (E^*)^{-1}$ достаточно хорошо описывают экспериментальные данные как с точки зрения совпадения абсолютных значений n^* в разных газах, так и по наклону общей касательной, неплохо согласующемуся с полученным выше значением $E = 5.4 \text{ eV}$. Этот результат позволяет сделать принципиально важный вывод о том, что использованная модель приближенного решения уравнения Больцмана [8] приводит к правильным значениям эффективных энергий соударений $I_2 + I_2$ во фронте волны E^* , вычисленных по формулам (15), (18), и в дальнейшем подобные расчеты могут быть использованы для количественного анализа различных экспериментальных данных о неупругих процессах во фронте УВ.

Сопоставление полученных значений E^* с равновесными энергиями соударений за фронтом $E_{eq} = kT_2$ (рис. 2, b) позволяет определить реальный масштаб неравновесных эффектов в зоне поступательной релаксации УВ. В частности, легко видеть, что средние эффективные энергии наиболее высокоэнергетичных соударений $I_2 + I_2$ во фронте УВ в He и H_2 примерно в 5–10 раз превышают равновесные значения в потоке за фронтом.

Более пристальный взгляд на экспериментальную зависимость $\ln(n^*/n) \propto (E^*)^{-1}$, приведенную на рис. 4, b , позволяет заметить, что ее наклон несколько увеличивается с ростом E^* . Этот факт может быть интерпретирован двояко. Если придерживаться сделанного выше (см. формулу (13)) предположения, что вероятность неадиабатического перехода (9) $P_{na} \approx \text{const}$ в рассматриваемом диапазоне энергий соударений, то наблюдаемое изменение наклона можно связать с изменением средней эффективной энергии возбуждения молекул йода, приобретаемой во фронте. Так, при наиболее слабых режимах $E^* \approx 0.5 \text{ eV}$ наблюдаемое значение E близко к нулевой энергии состояния $I_2(D^3\Sigma)$ $E' \cong 4.8 \text{ eV}$, в то время как при наиболее интенсивных УВ, где энергия

соударений во фронте достигает $E^* \approx 1 \text{ eV}$, средняя энергия возбуждения составляет $E'' \cong 8.5 \text{ eV}$, что близко к барьеру распада состояния $I_2(D^3\Sigma)$. Такой вывод может служить косвенным подтверждением сделанного выше предположения, что большое время затухания наблюдаемых пиков излучения отражает ступенчатую релаксацию более высоколежащих состояний йода, заселенных во фронте.

С другой стороны, изменение наклона зависимостей рис. 4 можно связать как раз с изменением вероятностей перехода в зависимости от кинетической энергии соударения. В таком предположении текущие значения P_{na} могут быть извлечены непосредственно из экспериментальных измерений. Действительно, определив отношение интенсивности излучения в пике J^* к экстраполяции соответствующей равновесной зависимости J_{eq} (рис. 2, b) и принимая во внимание соотношения (7) и (20), получим

$$\frac{J^*}{J_{eq}} \cong \frac{n^*}{n_{eq}} = \frac{P_{na} \exp(-E/E^*)}{\exp(-E/kT_2)}. \quad (21)$$

На рис. 5 экспериментальные значения P_{na} сопоставлены с эффективной адиабатической вероятностью перехода

$$P_{ad} \cong (1/F(v_{ij})) \int \int_{v_{ij}(\min)}^{\infty} \exp(-\xi) |v_{ij}| f(v_i) f(v_j) dv_i dv_j, \quad (22)$$

рассчитанной с учетом параметра Мессе $\xi = Ea/hv_{ij}$ ($E = 5.45 \text{ eV}$, $a \cong 2 \text{ \AA}$ — прицельный параметр [20]). Обе вероятности экспоненциально зависят от энергии соударений и могут быть аппроксимированы простыми зависимостями

$$P_{na} = 1.75 \cdot 10^{-4} \exp(-2.66/E^*),$$

$$P_{ad} = 4.61 \cdot 10^{-19} \exp(-13.27/E^*).$$

Обращает на себя внимание тот факт, что помимо чрезвычайно большой разницы в абсолютных значени-

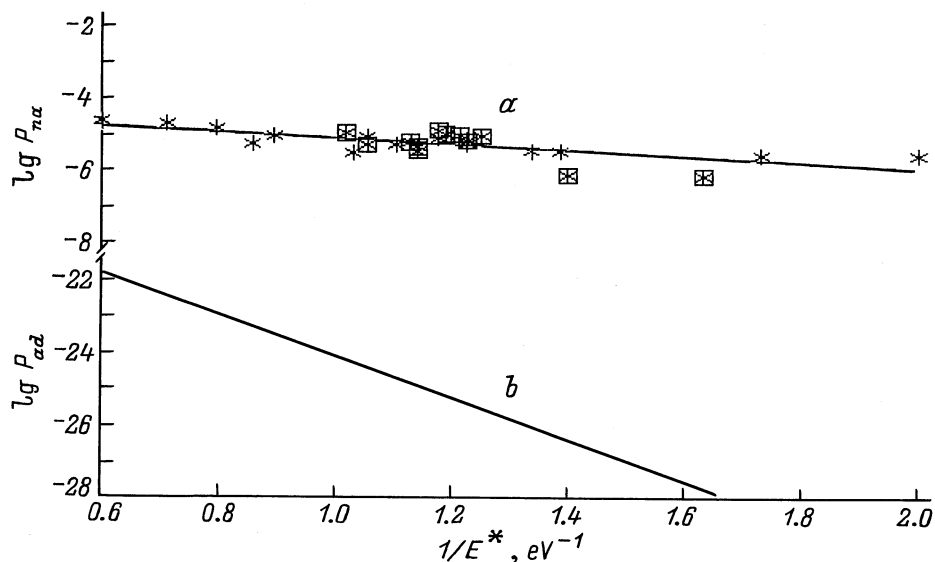


Рис. 5. Вероятности неадиабатических суперстолкновений $I_2 + I_2 \rightarrow I_2(D^3\Sigma) + I_2$: *a* — определенные из эксперимента по уравнению (21); *b* — адиабатическая вероятность перехода, рассчитанная по уравнению (22).

ях P_{na} и P_{ad} , достигающей 10^{29} (!), расчетные значения адиабатической вероятности перехода P_{ad} обнаруживают эффективный энергетический порог, более чем вдвое превышающий значение $E = 5.45$ eV, что может быть связано с увеличением вклада высокоэнергетичного "хвоста" функции распределения по мере роста E^* . С другой стороны, реальная вероятность перехода P_{na} довольно слабо зависит от энергии соударений, т.е. имеет порог, примерно вдвое более низкий, чем E . Качественно перечисленные факты свидетельствуют о том, что соударения $I_2 + I_2$ представляют собой определенный тип неадиабатических суперстолкновений, скорее всего идущих по пути образования промежуточного комплекса I_4 . Очевидно, что количественный анализ механизмов неадиабатических переходов при столкновениях $I_2 + I_2 \rightarrow I_4 + I_2(D^3\Sigma) + I_2$, опирающийся на рассмотрение потенциальных поверхностей комплекса I_4 , выходит за рамки данной работы и может явиться предметом специального теоретического рассмотрения.

Заключение

1. Экспериментально зарегистрированы резкие пики излучения в области 320–350 nm во фронте ударных волн в инертных газах и водороде с примесью 0.1–3% молекул йода. Это излучение было отнесено к полосе $I_2(D^3\Sigma \rightarrow B^3\Pi)$, расположенной на энергиях возбуждения 5.45 → 1.8 eV, т.е. существенно выше порога диссоциации йода (1.54 eV).

2. Интенсивность излучения в пиках существенно возрастала с ростом скорости звука газа-разбавителя при неизменном числе Маха ударной волны. Максимальные интенсивности излучения в наиболее легких газах (Не и

H_2) превосходили равновесные значения в 10^3 – 10^5 раз при числах Маха $3.2 \leq M \leq 5.5$.

3. Интенсивность излучения молекул йода не зависела от концентраций Не и H_2 , однако увеличивалась пропорционально концентрациям Не и Ar. На основании этого был сделан вывод, что в наиболее легких газах (Не и H_2) ведущую роль в возбуждении молекул йода играют столкновения $I_2 + I_2$, в то время как соударения $I_2 + Ne$ и $I_2 + Ar$ оказываются более эффективными.

4. Сопоставление экспериментальных зависимостей интенсивностей пиков излучения йода от скорости ударной волны в Не и H_2 показало, что наилучшее описание полученных данных достигается при величине эффективной энергии соударений $I_2 + I_2$ во фронте E^* , вычисленной на основании численного решения уравнения Больцмана модифицированным методом Тамма–Мотт–Смита. Абсолютные значения этой энергии в условиях проведенных экспериментов оказались примерно в 10 раз больше средней энергии соударений за ударной волной kT_2 .

5. Вероятность перехода $I_2(1^1\Sigma_g^+ \rightarrow D^3\Sigma)$, извлеченная из анализа экспериментальных данных, превышала значения, рассчитанные в адиабатическом приближении, на 15–20 порядков величины. Таким образом, возбуждающие соударения $I_2 + I_2$ определенно носят неадиабатический характер и, вероятнее всего, представляют определенный тип комплексообразующих суперстолкновений.

В заключение авторы благодарят Т.В. Баженову (НИЦ ТИВ РАН) и А.И. Осипова (МГУ) за полезные обсуждения полученных результатов.

Финансовая поддержка работы осуществлялась РФФИ, грант № 96-02-19694а.

Список литературы

- [1] Зельдович Я.Б., Генич А.П., Манелис Г.Б. // ДАН СССР. 1979. Т. 248. № 2. С. 349–351.
- [2] Mott-Smith H. // Phys. Rev. 1951. Vol. 82. P. 885.
- [3] Bird G.A. // Phys. Fluids. 1970. Vol. 13. N 3. P. 1172–1177.
- [4] Черчиньяни К. Теория и приложения уравнения Больцмана. М.: Мир, 1978.
- [5] Струминский В.В., Великодный В.Ю. // ДАН СССР. 1982. Т. 266. № 1. С. 28–31.
- [6] Bird G.A. // Rarefield Gas Dynamics. Tokio, 1984. Vol. 1. P. 175–182.
- [7] Генич А.П., Куликов С.В., Манелис Г.В., Черешнев С.Л. Препринт СИХФ АН СССР. Черногловка, 1991.
- [8] Великодный В.Ю., Битюрин В.А. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. Вып. 4. С. 39–45.
- [9] Kulikov S.V. // Shock Waves, 1997. Vol. 7. N 1. P. 25–28.
- [10] Troe J. // Fast reactions in energetic systems / Ed. by R. Cepellos, D. Walker. Rheidel Publishing Company. 1981. P. 125–139.
- [11] Еремин А.В., Заслонко И.С., Шумова В.В. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 4. С. 485–490.
- [12] Никитин Е.Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970. 456 с.
- [13] Lenzer T., Luther K., Troe J. et al. // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 103. N 2. P. 626–641.
- [14] Bernshtein V., Oref I., Lendvay G. // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. N 23. P. 9738–9744.
- [15] Mullin A.S., Michaels C.A., Flynn G.W. // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 102. N 15. P. 6032–6045.
- [16] Козлов П.В., Лосев С.А., Романенко Ю.В., Шаталов О.П. // Препринт ИМех МГУ. М., 1997. № 27-29.
- [17] Baulch D., Duxbury J., Grant S., Montagu D. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1981. Vol. 10. Supply 1,1-1.
- [18] Mc Cusker M. // Excimer lasers / Ed. by Ch.K. Rhodes. Berlin; Heidelberg; Springer Verlag, 1979. P. 69–117.
- [19] Sauer M., Mulac W., Cooper R., Grieser F. // J. Chem. Phys. 1976. Vol. 64. N 11. P. 4587–4591.
- [20] Dashevskaya E.I., Nikitin E.E., Oref I. // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97. P. 9397–9402.