

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Пассивные и активные лазерные методы исследования кинетики неравновесных процессов в ударных трубах

А.В. Ерёмин

Ударная труба — один из наиболее универсальных и прецизионных инструментов для изучения кинетики высокотемпературных реакций в газообразных и гетерогенных средах. Возможности детального анализа неравновесных процессов, происходящих за ударными волнами, полностью определяются разнообразием современных методов диагностики. Среди таких методов особое место занимают различные лазерные методы. По мере развития лазерных технологий их возможности существенно расширяются и, соответственно, разрабатываются новые методы их применения. В данном обзоре представлены особенности использования различных пассивных и активных лазерных методов для исследования кинетики неравновесных процессов за ударными волнами. Приведены примеры применения различных лазерных методов, иллюстрирующие широкие возможности и богатые перспективы изучения сложных неравновесных процессов, открывающихся при сочетании ударной трубы с современной лазерной техникой.

Ключевые слова: ударная труба, ударные волны, лазеры, диагностика, пассивные методы, активные методы, неравновесные процессы, кинетика

PACS numbers: 07.35. + k, 42.62. – b, 47.40. – x

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2025.01.039836>

Содержание

1. Введение (721).
 2. Методы пассивной лазерной диагностики (723).
 - 2.1. Лазерный шпирен метод. 2.2. Лазерно-абсорбционная спектроскопия. 2.3. Лазерная экстинкция. 2.4. Лазерное рассеяние.
 3. Активные методы лазерной диагностики (728).
 - 3.1. Лазерно-индуцированная инкаандесценция. 3.2. Лазерно-индуцированная флюоресценция.
 4. Совместное ударно-волновое и лазерное инициирование неравновесных процессов (733).
 - 4.1. Лазерный фотолиз в ударно-нагретом газе. 4.2. Лазерно-индуцированное искровое воспламенение за ударными волнами.
 5. Заключение (735).
- Список литературы (736).

1. Введение

Ударная труба представляет собой достаточно простой и в то же время надёжный инструмент для изучения неравновесных процессов в газовых средах в широком диапазоне температур, давлений и составов смеси.

А.В. Ерёмин

Объединённый институт высоких температур РАН,
ул. Ижорская 13, стр. 2, 125412 Москва, Российская Федерация
E-mail: eremin@jiht.ru

Статья поступила 11 ноября 2024 г.,
после доработки 9 декабря 2024 г.

Основными достоинствами ударной трубы являются высокая однородность параметров за ударной волной, а также возможность варьирования в широких пределах и точного определения таких параметров путём изменения интенсивности ударной волны и измерения её скорости. Устройство и принцип действия ударной трубы довольно просты (рис. 1). Это действительно обычная труба, состоящая из двух секций, разделённых диафрагмой. Более длинная секция (камера низкого давления — КНД) наполняется исследуемой смесью, а другая секция (камера высокого давления — КВД) наполняется толкающим газом при повышенном давлении, и при разрыве диафрагмы образуется ударная волна, которая, дойдя до торца трубы, отражается и образует так называемую пробку неподвижного ударно-нагретого газа, где, как правило, и проводятся исследования различных неравновесных процессов.

Первые попытки создания лабораторных установок для исследования ударных волн происходили уже более 100 лет назад [1]. Однако серьёзный интерес к ударной трубе как инструменту для исследований газодинамических и кинетических процессов в высокотемпературном газе появился лишь после окончания Второй мировой войны. Интересно отметить, что одна из первых в мире ударных труб была изобретена в Советском Союзе. В начале 1950-х гг. аспирантка физфака МГУ Т.В. Баженова*

* Татьяна Валериановна Баженова прожила долгую жизнь, не дожив три недели до своего 100-летия. Много лет она возглавляла в ОИВТ РАН созданный ею отдел физической газодинамики. Во всём мире её называли "бабушкой ударной трубы".

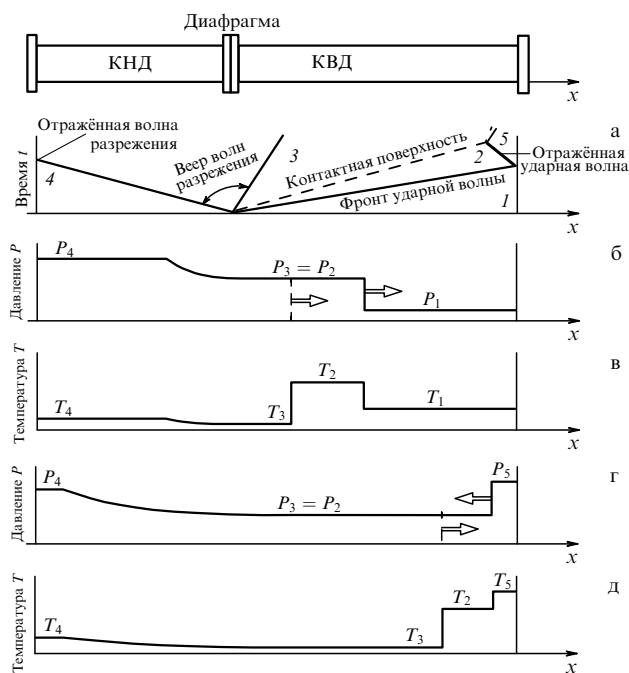


Рис. 1. Устройство и схема действия ударной трубы: (а) $x-t$ — диаграмма распространения ударной волны, контактной поверхности и веера волн разрежения в некоторый момент времени; (б, в) профили давления в некоторый момент после разрыва диафрагмы; (г, д) профили давления и температуры в некоторый момент после отражения ударной волны от торца трубы.



Рис. 2. Изобретатели одной из первых в мире ударных труб: Татьяна Валериановна Баженова (24.07.1923–01.07.2023) и Рем Иванович Солоухин (19.11.1930–06.01.1988).

и студент Р.И. Солоухин (рис. 2) изучали формирование ударных волн при движении поршня, движущегося в трубе под действием высокого давления. Однажды они забыли положить поршень в трубу и с удивлением обнаружили, что ударная волна прекрасно инициируется просто при разрыве диафрагмы. Так возникла одна из первых в мире современных ударных труб [2, 3].

Отметим, что практически в то же время ударные трубы стали активно конструировать в ряде других лабораторий в разных странах мира (см. обзоры [4–6]). Причём первоначально ударные трубы использовались для исследования газодинамических свойств ударных



Рис. 3. Сталий Андреевич Лосев (11.07.1930–10.06.2015) — основоположник советской школы исследований неравновесных процессов в ударных трубах.

волн, а затем физики-экспериментаторы очень быстро оценили, сколь замечательный это инструмент для исследования кинетики неравновесных процессов при высоких температурах [7].

Вслед за этим появился уже ряд монографий [8–11], детально описывающих возможности ударных труб для исследования неравновесных процессов в высокотемпературном газе, на которых выросло новое поколение исследователей, занимающихся изучением кинетики высокотемпературных реакций в ударных трубах. В то время был совершён прорыв в исследовании релаксационных процессов за ударными волнами, и информационная база NIST [12] стала быстро заполняться данными о константах скоростей химических и ионизационных процессов.

Однако в начале 1970-х гг. произошло бурное развитие лазерной техники и появился целый ряд лазерных методов исследования неравновесных процессов. В эти годы С.А. Лосев, один из признанных в мире лидеров в исследованиях релаксационных процессов в ударных волнах (рис. 3), регулярно проводил школы по физико-химической кинетике. И на одной из таких школ, описывая возможности новых лазерных методов, С.А. Лосев заявил, что, возможно, эпоха ударных труб уходит в прошлое. Действительно, при сравнении, например, техники "rimpr-probe", при которой два лазера, работающие в частотном режиме с переменной задержкой, сразу строят на экране осциллографа кинетическую кривую исследуемой реакции, с техникой ударной трубы, где

для получения каждой точки требуется не менее часа времени, а для получения всей кинетической кривой — порядка месяца, возникало ощущение, что ударные трубы больше не нужны.

Однако прошло ещё полвека, а ударные трубы не канули в прошлое [13]. Потому что никакие другие экспериментальные методы не позволяют практически мгновенно создавать однородно нагретый объём газовой смеси при возможности с высокой точностью и в широких пределах варьирования температуры, давления и состава смеси. В недавнем обзоре [14] просуммированы некоторые современные возможности и направления исследований в ударных трубах.

Так что с точки зрения исследований неравновесных процессов перспективы оказались гораздо оптимистичнее — в комбинации возможностей ударно-трубной техники с возможностями различных лазерных методов. Данный обзор как раз и посвящён разнообразным возможностям, которые открывает сочетание ударной трубы и современной лазерной техники.

При этом необходимо указать, что ударно-трубные эксперименты в разных лабораториях сопровождаются богатым разнообразием различных диагностических средств, отнюдь не ограничивающихся лазерной техникой, начиная с пьезодатчиков и ионизационных датчиков, особое место занимают разнообразные эмиссионные и абсорбционные спектроскопические измерения в различных областях спектра, кроме того, применяются методы масс-спектрометрии, хроматографии и т.д. Все перечисленные методы лежат вне темы данного обзора. Более того, различные методы лазерной диагностики успешно применяются для исследования газодинамических процессов в ударных волнах, что тоже выходит за рамки настоящего обзора, посвящённого применению различных лазерных методов для исследования кинетики неравновесных процессов в ударных трубах.

В рамках данного обзора мы условно разделили применяемые лазерные методы на пассивные и активные, имея в виду, регистрируется лишь изменение характеристик самого лазерного луча при прохождении через исследуемую среду или регистрируются изменения в исследуемой среде, вызванные воздействием лазерного луча.

2. Методы пассивной лазерной диагностики

2.1. Лазерный шпирен метод

Одним из первых лазерных методов, применённых для изучения кинетики неравновесных процессов в ударных трубах, явился так называемый лазерный шпирен метод. Существо метода очень простое и заключается в отклонении луча света на градиентах плотности. Такие методы широко и успешно применяются в газодинамике. Очевидно, что если пропустить луч лазера через сечение ударной трубы, он будет резко отклоняться при прохождении фронта ударной волны. Так что если установить узкую диафрагму перед приёмником излучения, то мы увидим резкое уменьшение сигнала в течение короткого времени, определяемого толщиной (и возможной кривизной) фронта волны и скоростью её распространения, а также собственно толщиной лазерного луча. Обычно это время составляет порядка 1 мкс. Однако если за ударной волной возникают реакции, приводящие к изменению плотности среды, шпирен-сигнал будет их также регистрировать, и по его виду можно определить кинетику происходящих процессов. Угол отклонения лазерного луча Θ связан с градиентом плотности простым соотношением:

$$\Theta = \frac{3}{2} K_L W \frac{d\rho}{dz} . \quad (1)$$

Здесь K_L — коэффициент преломления среды, W — ширина ударной трубы. А градиент плотности $d\rho/dz$ непосредственно отражает скорость реакции, сопровождающейся изменением температуры среды.

Данный метод был разработан Джоном Кифером ещё в 1960-х гг. [15], и с его помощью было получено довольно много замечательных результатов. На рисунке 4а приведён пример, как выглядели лазер-шпирен сигналы, зарегистрированные в одной из первых работ Кифера в 1966 г. при колебательной релаксации водорода [16]. Хорошо виден резкий пик сигнала в районе 20 мкс в момент прохождения фронта ударной волны, а последующий плавный спад сигнала до 25 мкс как раз отражает изменение плотности газа в процессе колебательной релаксации водорода. На рисунке 4б приведена

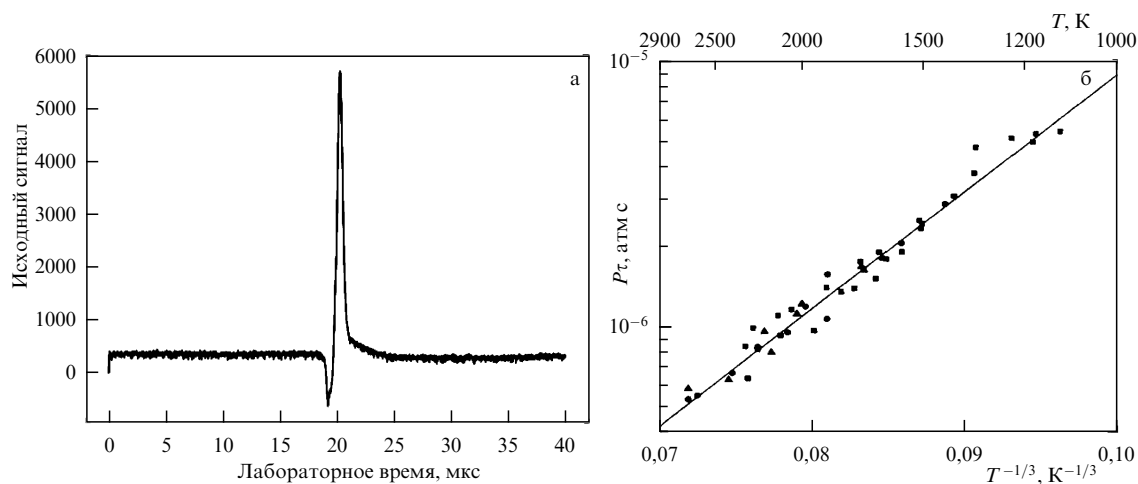


Рис. 4. (а) Лазер-шпирен сигнал за ударной волной в смеси 50 % H_2 + 50 % Ar , $T = 2011$ К, $P = 0,5$ атм. (б) Ландау-теллеровская зависимость колебательной релаксации водорода [16].

ландау-теллеровская зависимость колебательной релаксации водорода, полученная в этой работе.

Позднее Д. Кифер обобщил возможности и достижения лазер-шлирен метода при исследованиях неравновесных процессов в ударных трубах в монографии [17].

Отметим, что данный метод, несмотря на свой интегральный характер, до сих пор применяется при ряде исследований кинетики высокотемпературных реакций за ударными волнами.

2.2. Лазерно-абсорбционная спектроскопия

Но, конечно, гораздо более прецизионным и информативным методом является метод лазерно-абсорбционной спектроскопии. Этот метод основан на резонансном поглощении излучения данной длины волны конкретными молекулами или радикалами и, таким образом, позволяет регистрировать изменение их концентрации в ходе реакций за ударными волнами. Важно подчеркнуть, что, в отличие от лазер-шлирен метода, такая диагностика полностью опирается на последние достижения в лазерной технике.

Признанным лидером в развитии различных методов лазерной диагностики в ударных трубах является лаборатория Рональда Хэнсона [18] (рис. 5) из Стэнфордского университета, в которой методы лазерно-абсорбционной спектроскопии получили наибольшее развитие [19–21].

На рисунке 6 приведён пример из работы [21] применения многоканальной лазерно-абсорбционной диагностики для исследования кинетики процессов пиролиза и воспламенения углеводородных соединений за ударными волнами. Хорошо видно, что авторы использовали большой арсенал различных лазеров, в том числе газовые и диодные ИК-лазеры, He–Ne лазер на различных гармониках, кольцевой лазер на красителях и квантово-каскадные лазеры. Такая техника позволила одновременно измерять температуру смеси, временные профили исходного углеводорода и большого количества промежуточных радикалов и продуктов в ходе реакции.

В таблице приведён список различных диагностируемых компонентов смеси, которые удаётся регистрировать благодаря применению лазерно-абсорбционной техники в УФ, видимой и ИК областях спектра.



Рис. 5. Проф. Рональд К. Хэнсон. (род. 1939 г.), Стэнфордский университет. Признанный лидер в развитии различных методов лазерной диагностики в ударных трубах [18].

Ещё один впечатляющий пример приведён на рис. 7, где показаны результаты одновременных измерений пяти концентраций в процессе окисления н-додекана. Важно обратить внимание, что шкала времени на этом графике дана в логарифмическом масштабе, позволяющем наглядно увидеть, как авторам удалось отдельно

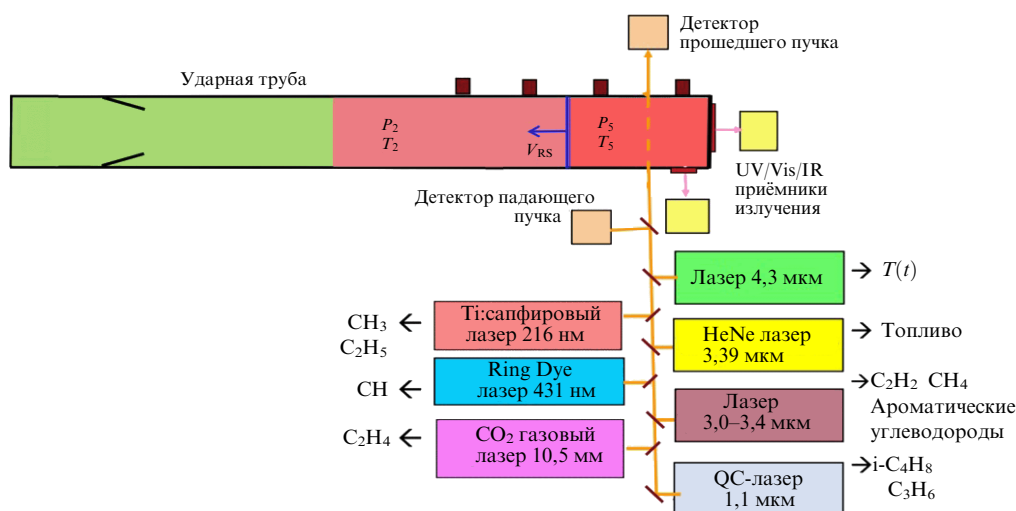


Рис. 6. Применение многоканальной лазерно-абсорбционной диагностики для исследования кинетики процессов пиролиза и воспламенения углеводородных соединений за ударными волнами в Стэнфордском университете [21].

Таблица. Список различных молекул и радикалов, которые удаётся диагностировать с использованием лазерно-абсорбционной техники в различных спектральных диапазонах [21]

Ультрафиолет		Видимый		Инфракрасный	
CH ₃	216 нм	CN	388 нм	H ₂ O	2,5 мкм
NO	225 нм	CH	431 нм	CO ₂	2,7 или 4,3 мкм
O ₂	227 нм	NCO	440 нм	$T(t)$	2,7 + 4,3 мкм
HO ₂	230 нм	NO ₂	472 нм	CH ₄	3,4 мкм
H ₂ O ₂	230 нм	NH ₂	597 нм	CH ₂ O	3,4 мкм
OH	306 нм	HCO	614 нм	OC	4,6 мкм
NH	336 нм	O ₂	670 нм	NO	5,2 мкм
				CH ₃ OH	9,6 мкм
				C ₂ H ₄	10,5 мкм
				C ₃ H ₆	10,9 мкм

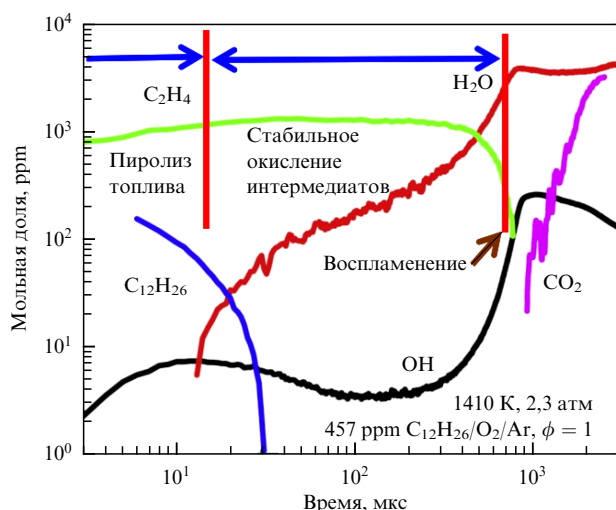


Рис. 7. Пример одновременных измерений концентраций 5 компонентов смеси при окислении н-додекана за ударной волной. Логарифмическая шкала времени позволяет чётко разделить стадии пиролиза, промежуточного окисления и воспламенения [21].

разрешить стадии пиролиза, промежуточного окисления и воспламенения.

Важно подчеркнуть, что многоканальные измерения временных профилей концентраций промежуточных компонентов реакции (интермедиатов) в процессах воспламенения сложных углеводородных топлив с использованием лазерно-абсорбционной диагностики дают возможность существенно улучшить предсказательные способности кинетических моделей горения, включающих сотни элементарных реакций.

С другой стороны, необходимо отметить, что эта техника по-прежнему очень непростая и весьма дорогая, но очевидно, что перспективы исследования различных комплексных неравновесных процессов в ударных трубах лежат именно в данном направлении. Некоторые примеры возможных перспективных направлений развития лазерно-абсорбционных методов для исследования различных классов неравновесных процессов в ударных трубах можно найти в работах [22–26].

2.3. Лазерная экстинкция

Вернёмся теперь от столь тонких методов измерения отдельных концентраций опять к двум более грубым интегральным методам лазерной диагностики, особенность которых заключается в их применимости к исследованию гетерогенных систем, т.е. систем, где в газовой фазе формируются конденсированные наночастицы.

Первый из таких методов — метод лазерной экстинкции — представляет собой весьма простой и в то же время достаточно чувствительный инструмент для регистрации появления конденсированных частиц в процессе химических реакций в ударно-нагретом газе. Суть метода основана на значительно большем показателе преломления конденсированных частиц по сравнению с газовой средой. При этом особенность прохождения лазерного луча через газовую среду с частицами заключается в том, что, помимо поглощения, конденсированные частицы рассеивают излучение, поэтому полное ослабление проходящего излучения определяется комплексным показателем преломления частиц

$$m = n + ik, \quad (2)$$

где действительная n и мнимая k части отражают вклады рассеяния и поглощения в ослабление (экстинкцию) проходящего излучения. В рэлеевском приближении, т.е. когда размер частиц много меньше длины волны, показатель преломления частиц полностью определяется поглощением и коэффициент экстинкции частиц ε может быть выражен в виде [27]

$$\varepsilon = -\frac{6\pi}{\lambda} \text{Lm} \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\}. \quad (3)$$

Вторая особенность таких измерений состоит в том, что обычно в смеси даже в фиксированный момент времени содержатся частицы различных размеров. В связи с этим измеряемый уровень экстинкции обычно связывают с общим объёмом конденсированных частиц в смеси, выражаемым в виде объёмной доли конденсированной фазы f_V . В случае сферических частиц объёмная фракция конденсированной фазы может быть выражена как

$$f_V = \frac{\pi}{6} \int p(d) d^3 dd, \quad (4)$$

где $p(d) = dN/dd$ — распределение частиц по размерам, N — численная плотность частиц данного размера d . В случае моноразмерных сферических частиц их объёмная фракция равна

$$f_V = \frac{\pi}{6} Nd^3 \quad (5)$$

и уровень экстинкции, определяемый как ослабление проходящего излучения, определяется в соответствии с законом Ламберта – Бэра:

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-lf_V\varepsilon(m, \lambda, d)), \quad (6)$$

где l — длина пути луча в поглощающей среде, λ — длина волны зондирующего излучения.

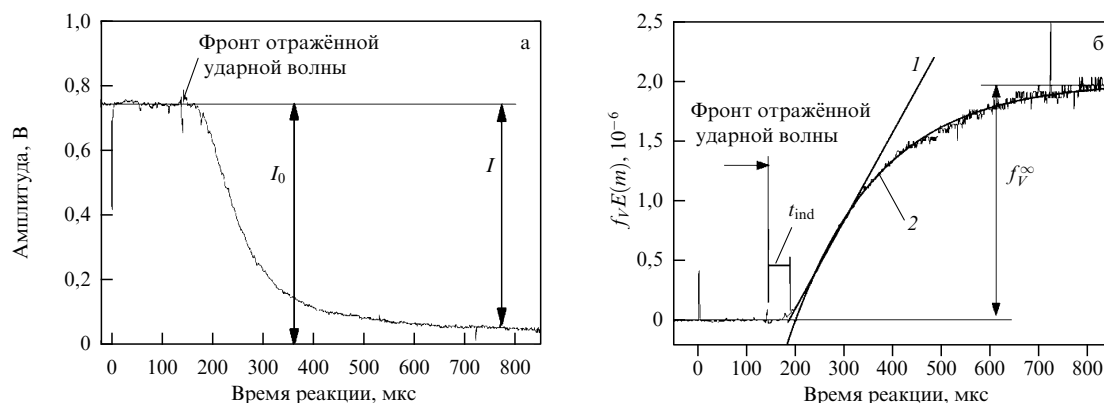


Рис. 8. (а) Типичная осциллограмма лазерной экстинкции при пиролизе бензола за ударной волной, (б) её анализ. Смесь: 1 % C_6H_6 + Ar, $T = 2000$ К, $P = 3$ бар [28].

На рисунке 8 приведён пример типичного сигнала поглощения He–Ne лазера в процессе пиролиза бензола за ударной волной и извлечённые из него характеристики процесса формирования конденсированных углеродных наночастиц [28].

Как показано на рис. 8, из анализа этого сигнала можно извлечь три важнейших параметра процесса формирования конденсированных частиц: время индукции появления конденсированной фазы t_{ind} (пересечение касательной 1 к профилю сигнала с осью времени на рис. 8), текущее и конечное (f_V^∞) значение объёмной фракции частиц (2) и эффективную константу скорости роста частиц k_f , определяемую в предположении, что процесс описывается уравнением релаксационного типа:

$$\frac{df_V}{dt} = k_f (f_V^\infty - f_V). \quad (7)$$

С использованием метода лазерной экстинкции было получено огромное количество данных о процессах формирования различных углеродных, металлических и даже сложных комплексных (например, металло-углеродных) частиц (см., например, [29–31] и ссылки в них).

На рисунках 9–11 приведены некоторые примеры наиболее важных температурных зависимостей формирования конденсированных частиц, полученные при измерениях лазерной экстинкции в процессах пиролиза за ударными волнами. На рисунке 9 представлены "колоколообразные" температурные зависимости нормированной оптической плотности, характеризующей объёмную фракцию частиц, образующихся при пиролизе безводородных углеродных соединений [32]. Следует отметить, что физические причины образования таких колоколообразных температурных зависимостей объёмной фракции конденсированных частиц, наблюдаемые при ударно-волновом пиролизе любых углеродных соединений, до сих пор вызывают разнообразные дискуссии. Качественно, по современным представлениям, левая, низкотемпературная, ветвь этой зависимости отражает увеличение степени диссоциации исходных молекул с ростом температуры, а правая, высокотемпературная, ветвь обусловлена снижением вероятности образования конденсированных частиц при дальнейшем повышении температуры [33, 34]. Сдвиги "колоколов" по температуре, наблюдаемые на рис. 9, отражают различные тепловые эффекты пиролиза разных смесей.

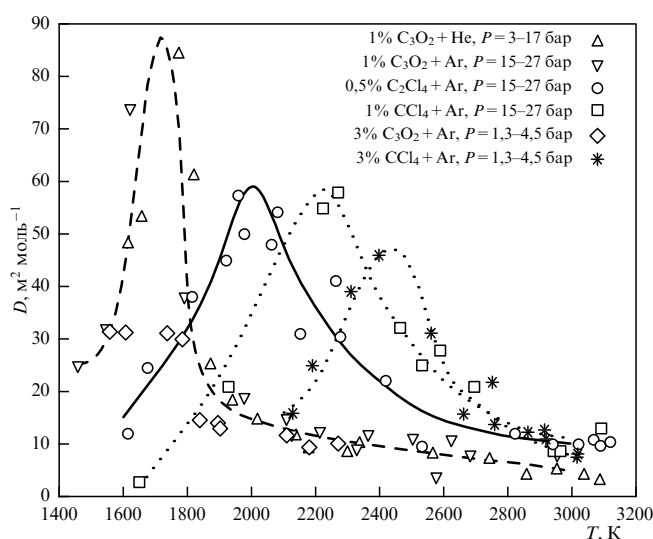


Рис. 9. Температурная зависимость нормированной оптической плотности конденсированных углеродных частиц $D = f_V \epsilon / [C]([C] —$ полная концентрация углерода в смеси) при ударно-волновом пиролизе различных безводородных углеродных соединений [32].

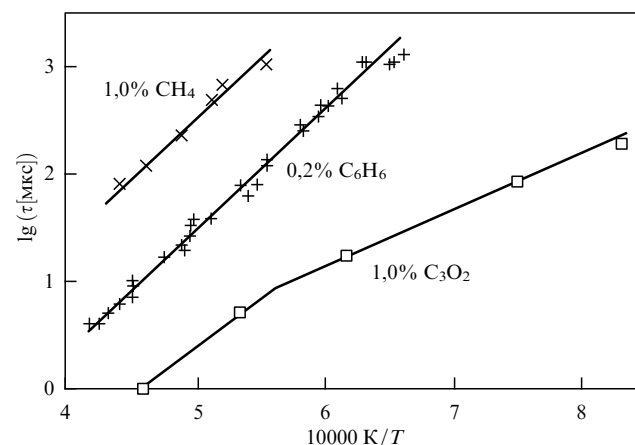


Рис. 10. Аррениусовская температурная зависимость периодов индукции образования частиц при ударно-волновом пиролизе различных соединений [35].

На рисунке 10 приведены примеры аррениусовской температурной зависимости периодов индукции образования частиц, наклон которых отражает эффективную

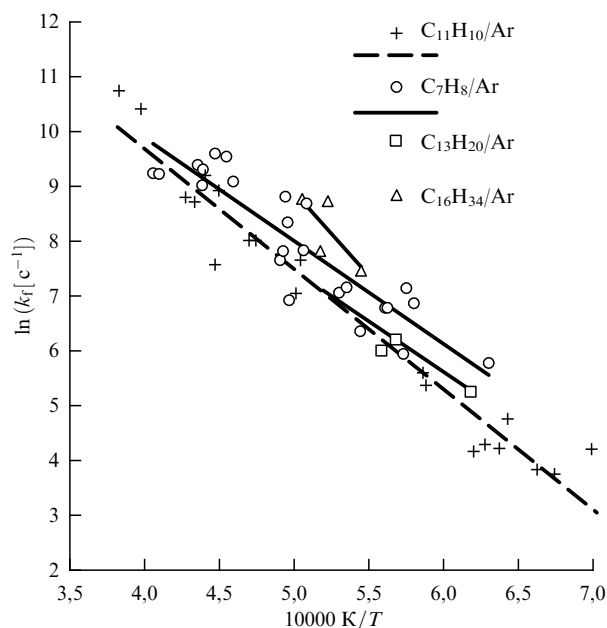


Рис. 11. Аррениусовская температурная зависимость эффективной константы скорости роста частиц при ударно-волновом пиролизе различных углеводородов [36].

энергию активации "узкого горла" процессов пиролиза различных соединений. На практике таким "узким горлом" обычно являются первичные реакции диссоциации исходных молекул, обладающие наибольшей эндотермичностью [29, 35].

На рисунке 11 приведены экспериментальные данные об эффективной константе скорости роста конденсированных частиц (7) при ударно-волновом пиролизе различных углеводородных соединений, свидетельствующие о подобном механизме роста частиц вне зависимости от типа исходного углеводорода [36]. Отметим, что дополнительные подтверждения этого вывода были получены позднее благодаря измерениям, проведённым методом лазерно-индуцированной инкандесценции, представленным ниже среди методов активной лазерной диагностики.

Помимо перечисленных характеристик роста частиц, одновременные измерения лазерной экстинкции на различных длинах волн предоставляют информацию об изменении оптических свойств частиц в процессе их формирования. На приведённой осциллограмме (рис. 12) хорошо видно, как расширяется спектр поглощения частиц от УФ- к ИК-области по мере их роста [37]. Причины наблюдаемого изменения спектра поглощения углеродных частиц по мере их роста, а также температуры их формирования детально проанализированы в недавней работе [34].

И, наконец, измерения лазерной экстинкции при конденсации углеродных частиц за ударными волнами позволили авторам открыть новое физическое явление — формирование детонационной волны конденсации [38]. Изучая кинетику ударно-волнового пиролиза экзотермических углеродных соединений (C_3O_2 и C_2H_2), авторы заметили, что по мере распространения ударной волны скорость роста экстинкции резко возрастает, волна ускоряется и появляются характерные для детонации пики давления и излучения во фронте волны

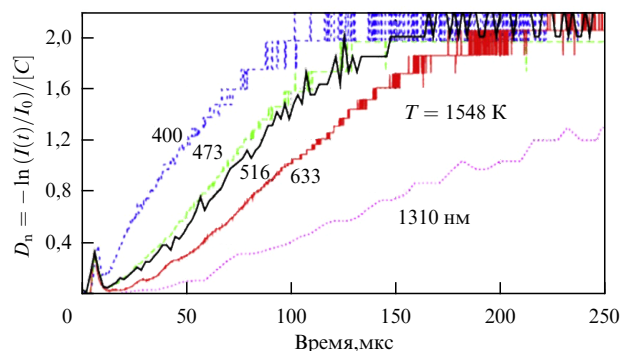


Рис. 12. Пример одновременных измерений лазерной экстинкции на различных длинах волн в процессе пиролиза смеси 1 % C_3O_2 в Ar за отражённой ударной волной. $T = 1548$ K, $P = 28$ бар [37].

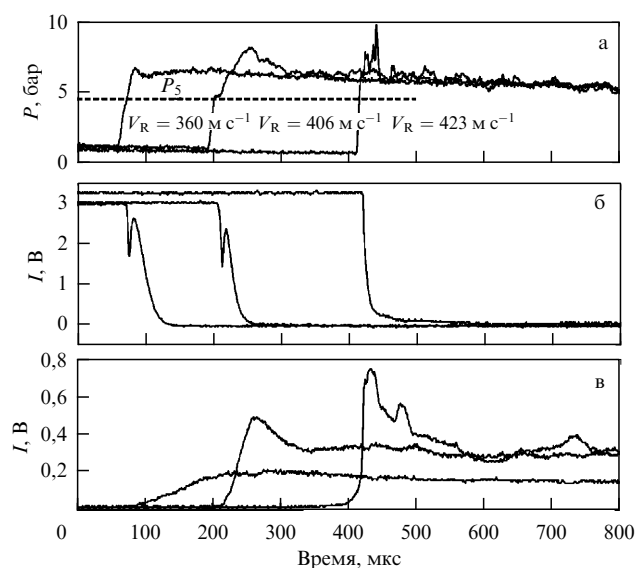


Рис. 13. Осциллограммы давления (а), лазерной экстинкции (б) и излучения (в) на $\lambda = 633$ нм за отражённой ударной волной в смеси 10 % C_3O_2 + 90 % Ar на расстояниях 28 мм, 85 мм и 195 мм от торца трубы. Замороженные параметры за фронтом отражённой ударной волны: $T_5 = 1620 \pm 20$ K и $P_5 = 4,5$ атм [38].

(рис. 13). Существо обнаруженного явления заключается в том, что инициирующая ударная волна, распространяющаяся по экзотермическому углеродному соединению, в результате его быстрой диссоциации формирует сильно пересыщенный углеродный пар, при конденсации которого выделяется энергия, образующая и поддерживающая детонационную волну. Детальный анализ этого явления приведён в обзоре [39].

Добавим, что в силу простоты и высокой чувствительности метод лазерной экстинкции остаётся одним из востребованных и информативных методов диагностики процессов формирования конденсированных наночастиц в ходе высокотемпературных реакций за ударными волнами [40, 41].

2.4. Лазерное рассеяние

Ещё одним методом пассивной лазерной диагностики, применяемым для исследования процессов формирования или сублимации конденсированных частиц за

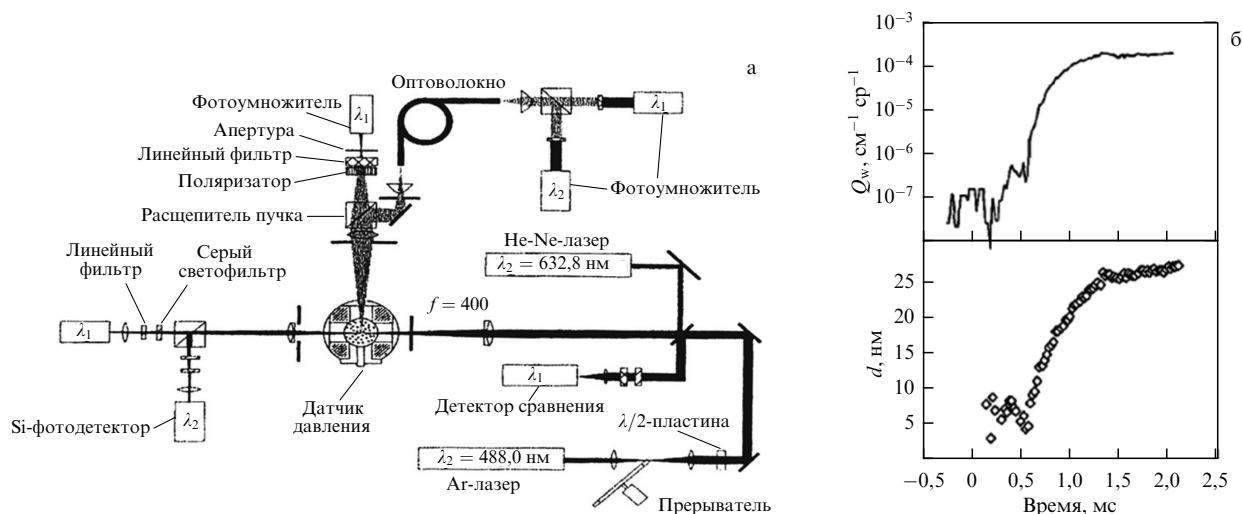


Рис. 14. (а) Схема одновременных измерений лазерного рассеяния и экстинкции за ударными волнами [47]. (б) Осциллограмма интенсивности рассеянного излучения, измеренного при пиролизе н-гептана в работе [44], и рост размера частиц, извлечённых из неё.

ударными волнами, является метод лазерного рассеяния. Поскольку, как уже отмечалось, обычно это рэлеевское рассеяние, его амплитуда весьма мала и приходится использовать достаточно мощные лазеры. Интенсивность рассеянного излучения в рэлеевском приближении можно записать в следующем виде [29]:

$$S_{VV} = \eta Q_{VV} I_{0,V} \Delta Q \Delta V, \quad (8)$$

где η и ΔQ — эффективность и телесный угол апертуры регистрирующей системы, $I_{0,V}$ — поток падающего излучения, ΔV — рассеивающий объём и Q_{VV} — коэффициент рассеяния, зависящий от размера частиц в шестой степени d^6 :

$$Q_{VV} = \frac{\pi^4}{4\lambda^4} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 N \int_0^\infty p(d) d^6 dd. \quad (9)$$

Сильная зависимость сигнала рассеяния от размера частиц, с одной стороны, позволяет добиться высокой чувствительности измерений к любому изменению размера частиц, однако, с другой стороны, она резко ограничивает минимальный размер частиц, доступных измерениям.

Первая серия работ по измерению размеров углеродных частиц, образующихся в процессах пиролиза за ударными волнами, методом лазерного рассеяния была выполнена Грэхемом и Хомером [42, 43]. Позднее аналогичные измерения были проведены в других исследованиях [44–47]. Наиболее информативными оказываются одновременные измерения рассеяния и экстинкции [45, 47]. На рисунке 14а приведён пример организации таких измерений в работе [47], где для рассеяния использовался мощный Ar-лазер на $\lambda = 488$ нм, а для экстинкции — обычный He-Ne-лазер на $\lambda = 633$ нм. А на рисунке 14б приведён пример временного профиля размера частиц при пиролизе гептана, полученного в работе [44] по измерениям рассеяния. Видно, что метод рассеяния можно применять для регистрации частиц размером более 5–10 нм.

3. Активные методы лазерной диагностики

3.1. Лазерно-индуцированная инкаандесценция

Все описанные выше методы основаны на регистрации изменения параметров лазерного луча при прохождении через исследуемую среду, и они не учитывают изменения самой среды под действием лазерного излучения, поэтому относятся к так называемым методам пассивной диагностики. Теперь рассмотрим методы, в основе которых лежит регистрация изменений параметров исследуемой среды при воздействии лазерного импульса.

Поскольку выше были рассмотрены методы исследований газовых сред, содержащих конденсированные наночастицы, начнём с метода лазерно-индуцированной инкаандесценции (ЛИИ), получившего в последние годы очень большое распространение для анализа процессов образования наночастиц в газовой среде.

Существо метода заключается в импульсном лазерном нагреве наночастиц существенно выше температуры окружающего газа и измерении интенсивности их теплового излучения (инкаандесценции), возникающей в результате этого нагрева. Метод был впервые предложен в 1984 г. Линном Мелтоном [48] и сначала применялся для исследования процессов формирования сажи в пламенах, а позднее стал использоваться и в ударных трубах. В настоящее время метод ЛИИ успешно применяется для детальных исследований процессов формирования и различных свойств не только углеродных, но и металлических, а также комплексных металло-углеродных наночастиц в ударных волнах [49–52].

Анализ данных регистрации сигналов лазерно-индуцированной инкаандесценции проводится на основании решения уравнения баланса энергии и массы частиц в процессе их нагрева лазерным импульсом и последующего охлаждения. В общем случае интенсивность и временной профиль инкаандесценции зависит от теплофизических свойств наночастиц, таких как теплоёмкость, плотность, размер частиц, объёмная доля и показатель преломления материала частиц, и от процессов тепло-массообмена между наночастицами и окружающей газо-

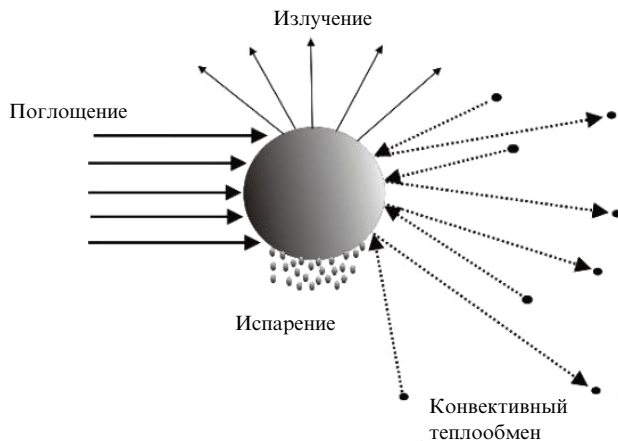


Рис. 15. Схема теплообмена наночастиц в процессах нагрева лазерным импульсом и последующего охлаждения.

вой средой. На рисунке 15 представлена схема теплообмена наночастиц в процессах нагрева лазерным импульсом и последующего охлаждения.

Общая модель ЛИИ, используемая для оценки размера частиц или объёмной доли, учитывает текущую температуру частиц T_p во время их нагрева и охлаждения на основании решения следующих уравнений сохранения энергии и массы [49]:

$$\begin{aligned} \frac{d(m_p c_p T_p)}{dt} &= Q_{\text{abs}} - Q_{\text{rad}} - Q_{\text{cond}} - Q_{\text{evap}}, \\ \frac{dm_p}{dt} &= -J_{\text{evap}}, \end{aligned} \quad (10)$$

где m_p и c_p — масса и теплоёмкость наночастицы, t — время; J_{evap} — скорость потери массы с поверхности частицы в процессе испарения; Q_{abs} — энергия лазера в единицу времени, поглощаемая наночастицей; Q_{rad} , Q_{cond} и Q_{evap} — скорости потери энергии наночастицы при тепловом излучении, конвективной теплопередаче и испарении соответственно.

В рэлеевском приближении энергия излучения на длине волны λ , поглощённая наночастицей диаметром d имеет вид [49]

$$Q_{\text{abs}} = \frac{\pi^2 d^3 R_0 E(m)}{\lambda_{\text{laser}}}, \quad (11)$$

где $E(m)$ — функция коэффициента преломления частиц, R_0 — плотность энергии лазерного излучения.

Для расчёта потока теплового излучения с поверхности наночастиц используется выражение, основанное на законе Планка:

$$Q_{\text{rad}} = \pi d^2 \int_0^\infty \varepsilon_{\lambda_i} \frac{2\pi h c^2}{\lambda_i^5 [\exp(hc/\lambda_i kT) - 1]} d\lambda_i. \quad (12)$$

Конвективный теплообмен наночастиц с окружающей газовой средой в свободномолекулярном режиме представлен в виде

$$Q_{\text{cond}} = \alpha \pi d^2 \frac{p_g c (\gamma + 1)}{8(\gamma - 1)} \left(\frac{T_p}{T_g} - 1 \right), \quad (13)$$

где c — средняя тепловая скорость молекул газа, p_g — общее давление смеси газов, γ — показатель адиабаты газовой среды, α — коэффициент аккомодации тепловой энергии молекул окружающего газа на поверхности наночастиц, T_p — текущая температура наночастицы, T_g — температура окружающего газа. Основная неопределённость при расчёте конвективного теплообмена в свободномолекулярном режиме связана с величиной коэффициента аккомодации. По литературным данным [50], значения этого коэффициента для углеродных наночастиц в различных условиях изменяются в диапазоне от 0,23 до 0,5.

Если нагрев наночастицы происходит до температур, превышающих температуру испарения, то атомы или более крупные кластеры могут покидать поверхность наночастицы. Потери тепловой энергии в результате испарения зависят от молярной массы испарённых частиц W_s (атомы, кластеры), энтальпии парообразования ΔH_V и скорости уноса массы dm_p/dt :

$$Q_{\text{evap}} = - \frac{\Delta H_V}{W_s} \frac{dm_p}{dt}. \quad (14)$$

На практике в большинстве случаев радиационным охлаждением наночастиц можно пренебрегать, и если частицы нагреваются ниже температуры сублимации, то основной механизм их охлаждения — это столкновения с молекулами окружающего газа, описываемые уравнением (13).

Регистрация время-разрешённых сигналов инканDESCенции на двух или более длинах волн даёт возможность определять эволюцию температуры частиц. В некоторых случаях эти измерения позволяют определять функцию коэффициента преломления материала наночастиц [49, 53]. Кроме того, при увеличении плотности потока лазерного излучения пиковая температура нагретых лазером частиц приближается к температуре их испарения/сублимации, что даёт возможность определять её реальную величину [49, 54].

В обычной технике ЛИИ объёмная доля частиц или распределение частиц по размерам определяются, с одной стороны, путём анализа сигналов ЛИИ с учётом предполагаемых свойств наночастиц. С другой стороны, если известны распределение частиц по размерам и другие их свойства, анализ сигналов ЛИИ может предоставить различные свойства частиц (например, коэффициент аккомодации тепловой энергии [49]).

На рисунке 16 представлена схема измерений методом ЛИИ на ударной трубе и типичный вид сигналов инканDESCенции [55].

На рисунках 17, 18 приведены примеры результатов, полученных с помощью метода ЛИИ в ударных трубах. На рисунке 17 показано, как изменяются оптические свойства и размер частиц в процессе пиролиза ацетилена при различных температурах [53]. Характерно, что коэффициент преломления частиц резко возрастает при увеличении их размеров больше 10 нм (рис. 17а). В работе [56] процесс изменения оптических свойств углеродных частиц по мере их роста был детально исследован для частиц, образующихся в процессах пиролиза и горения различных углеводородов. Было показано, что причиной такого изменения свойств частиц является значительная трансформация внутренней структуры сажевых частиц в данном диапазоне размеров от так назы-

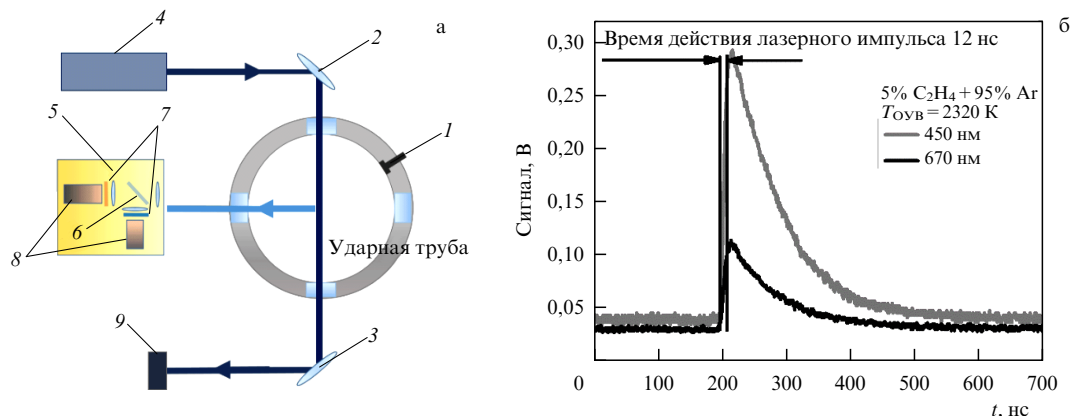


Рис. 16. (а) Схема измерений при помощи метода ЛИИ в ударной трубе: 1 — датчик давления, 2, 3 — лазерное зеркало на 1064 нм, 4 — Nd:YAG лазер, 5 — прибор ЛИИ, включающий в себя: 6 — разделитель луча, 7 — узкополосные оптические фильтры, 8 — ФЭУ; 9 — пирозлектрический датчик энергии лазера. (б) Пример экспериментального профиля сигналов ЛИИ на двух длинах волн [55].

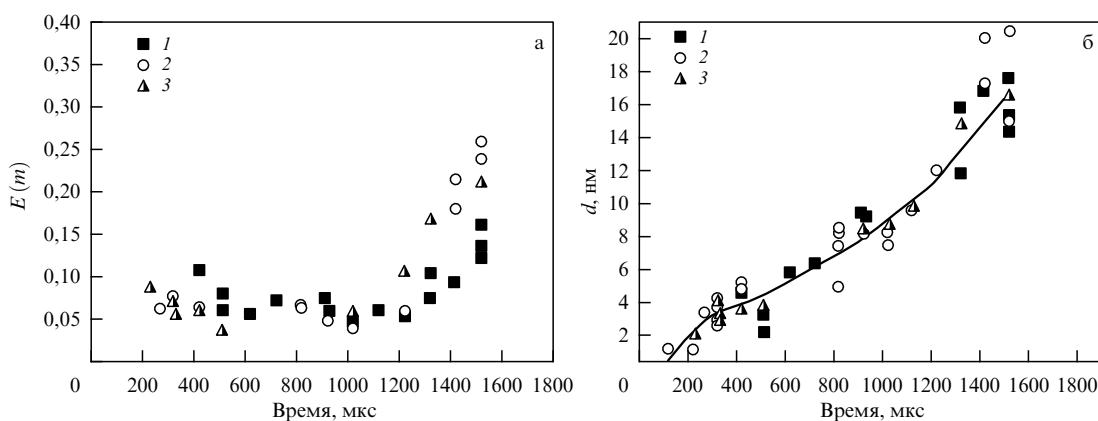


Рис. 17. Рост углеродных наночастиц в процессе пиролиза ацетилена за ударными волнами при различных температурах. (а) Функция коэффициента преломления частиц, (б) средний размер частиц. Символы: 1, 2, 3 — измерения при температурах 1850, 1950 и 2050 К; линия — аппроксимация экспериментальных данных [53].

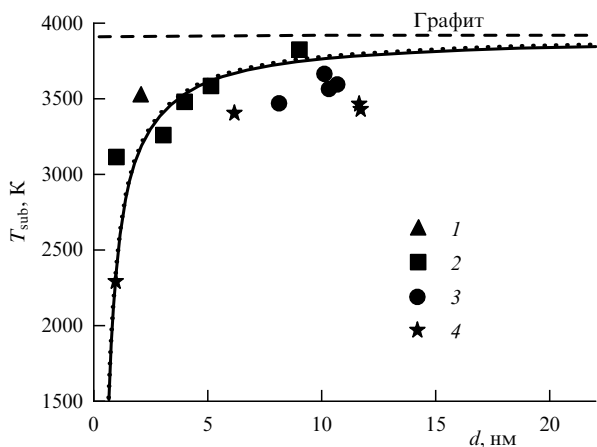


Рис. 18. Изменение температуры сублимации углеродных наночастиц, образованных при пиролизе смеси 1% C₆H₆ + 99% Ar за ударными волнами, в зависимости от размера частиц. Температура за ударной волной: 1 — 2350 К, 2 — 2220 К, 3 — 2100 К, 4 — 1950 К. Кривая — аппроксимация экспериментальных данных. Штриховая прямая — температура сублимации графита [54].

ваемых "молодых" до "взрослых" частиц сажи, после чего их структура и, соответственно, свойства уже не изменяются и рост сажи происходит в основном за счёт

агрегации первичных частиц. При этом существенное изменение оптических свойств сажевых частиц в зависимости от их размеров коррелирует с уменьшением среднего расстояния между соседними параллельными графеновыми плоскостями, составляющими структуру сажевых частиц, от 0,5 нм до значения 0,35 нм, близкого к межплоскостному расстоянию в графите (0,335 нм), при росте средних размеров сажевых частиц от 10 до 25 нм.

Другой характерной чертой процесса роста частиц является то, что скорость данного процесса практически не изменяется при разных температурах (рис. 17б). Этот факт косвенно свидетельствует о том, что в рассматриваемом диапазоне времён рост частиц происходит путём безбарьерных реакций поверхностного роста. Вообще, согласно современным представлениям, формирование конденсированных частиц при пиролизе углеродных соединений может быть условно разделено на три стадии. Первая, эндотермическая, стадия диссоциации исходных молекул, скорость которой резко зависит от температуры, в условиях ударно-трубных экспериментов обычно длится не более нескольких десятков микросекунд. Далее следует стадия поверхностного роста частиц, длящаяся уже от сотен микросекунд до нескольких миллисекунд, в зависимости от концентрации реагирующих молекул, и практически не зависящая от температуры. Кинетиче-

ский механизм такого процесса, предложенный ещё в 1991 г. в работе [57] и, несмотря на ряд дискуссионных моментов, до сих пор считающийся основным механизмом поверхностного роста углеродных частиц при пиролизе углеводородов, носит название "НАСА" (Hydrogen Abstraction Carbon Addition). И последняя стадия роста частиц происходит уже путём коагуляции малых частиц в более крупные. Данный процесс происходит на миллисекундных временах и, как правило, недоступен для наблюдения в ударно-трубных экспериментах.

На рисунке 18 представлены данные об увеличении температуры сублимации углеродных частиц с ростом их размера [54]. Видно, что, также независимо от температуры образования частиц за ударной волной, эта температура приближается к температуре сублимации графита при размерах частиц больше 15 нм. Характерно, что такое изменение термодинамических свойств частиц с увеличением их размера хорошо согласуется с изменением оптических свойств, представленных на рис. 17а, и также отражает изменение их внутренней структуры и приближения её к параметрам графита [56].

Стоит отметить, что метод ЛИИ продолжает развиваться и стал столь распространён в различных лабораториях в мире, что начиная с 2005 г. каждые два года проводятся международные конференции, посвящённые последним достижениям в этой диагностике [58].

3.2. Лазерно-индуцированная флуоресценция

Ещё одним методом активной лазерной диагностики является метод лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ), который заключается в переходе при воздействии лазерным импульсом электронов газовых молекул определённого вида в возбуждённые состояния и регистрации возникающей при этом флуоресценции в спектральном диапазоне, характерном для данного типа молекул. Анализируя полученные спектры ЛИФ (область спектра, его форму, амплитуду и временной профиль), можно идентифицировать отдельные молекулы, их температуру и концентрацию.

Хорошими кандидатами для диагностики методом ЛИФ кинетических процессов за ударными волнами

являются тяжелые органические молекулы, обладающие высокими коэффициентами поглощения и квантовыми выходами. Поглощение ультрафиолетового и видимого излучения в органических молекулах определяется валентными электронами с низкой энергией возбуждения. Спектр поглощения таких молекул обычно достаточно широкий и непрерывный. Как правило, для возбуждения флуоресценции используют УФ-область спектра.

На рисунке 19 представлена схема одновременных измерений ЛИФ и лазерной экстинкции на ударной трубе из работы [59].

Для возбуждения флуоресценции применялся Nd-YAG лазер на четвёртой гармонике ($\lambda = 266$ нм), запускаемый с различной задержкой после прохождения ударной волны, что давало возможность исследовать изменение характера флуоресценции в ходе происходящих реакций. Регистрация спектра флуоресценции производилась с использованием спектрографа и ПЗС камеры. В работе [59] с помощью такой техники был исследован рост полиароматических углеводородных молекул (ПАУ) в процессе пиролиза различных углеводородных топлив за ударными волнами. Возможности такого исследования опирались на существенную зависимость спектров флуоресценции ПАУ от их размера. На рисунке 20 представлены все имеющиеся в литературе данные о спектрах флуоресценции различных ПАУ, собранные в работе [59]. Хорошо видно, что простейший ароматический углеводород — бензол имеет спектр в области 250–300 нм, а по мере увеличения числа ароматических колец спектр смещается в длинноволновый диапазон, и у тяжёлых ПАУ спектр флуоресценции находится вблизи 500 нм.

На рисунке 21а приведён спектр ЛИФ бензола при комнатной температуре, а на рис. 21б — пример изменения спектра флуоресценции при пиролизе бензола на различных временах реакции. Отчётливо видно, как со временем спектр флуоресценции смещается в длинноволновую область, что отражает увеличение размера ПАУ. При этом следует отметить, что, поскольку спектры ЛИФ сильно перекрываются для различных ПАУ, а с

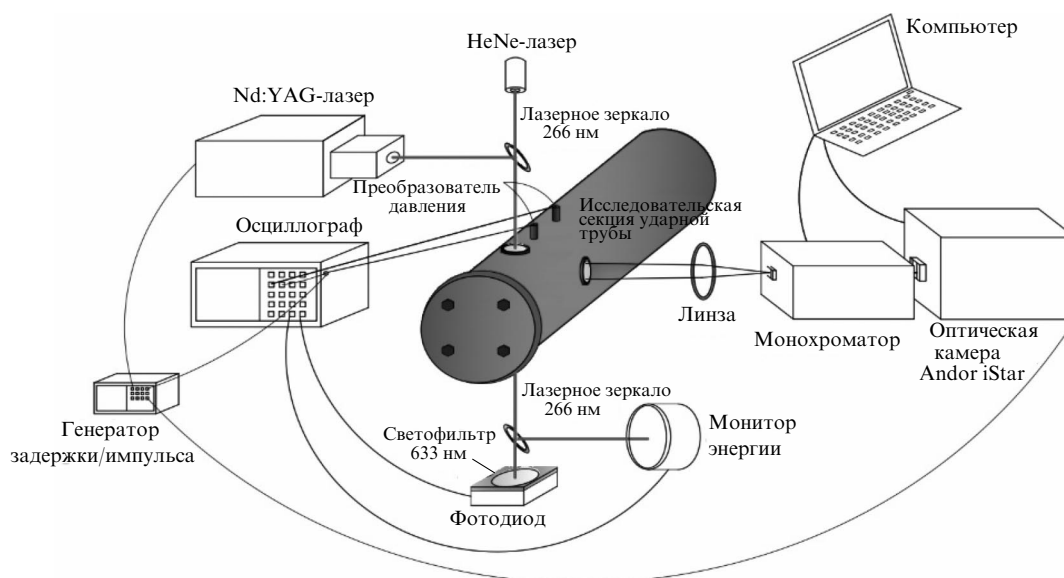


Рис. 19. Схема одновременных измерений ЛИФ и лазерной экстинкции на ударной трубе [55].

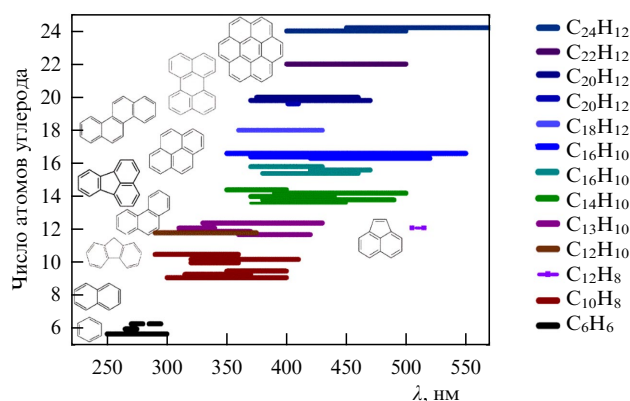


Рис. 20. Спектральный диапазон ЛИФ ПАУ в зависимости от числа атомов углерода [55].

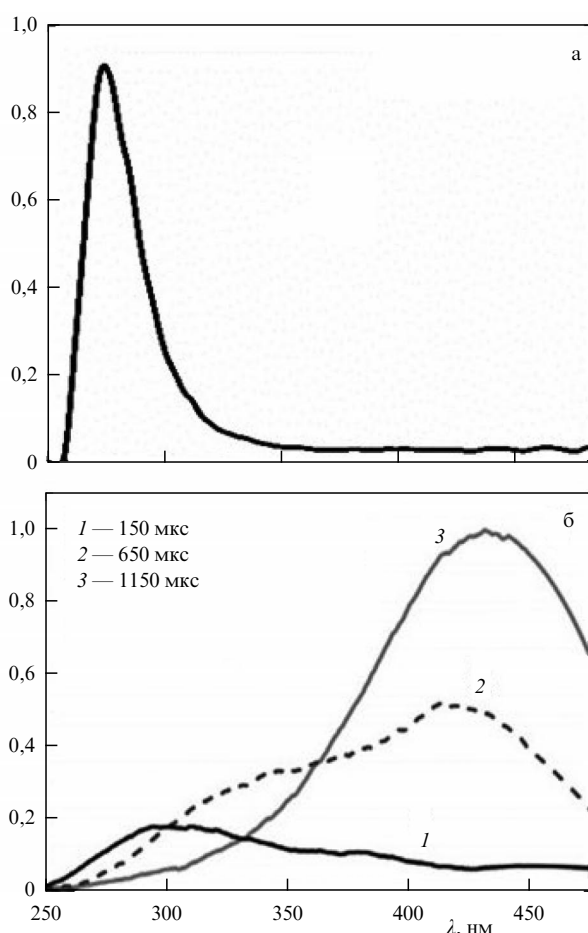


Рис. 21. Спектр флуоресценции бензола при комнатной температуре (а) и за ударной волной при разных временах реакции (б). Смесь: 1 % C_6H_6 + 99 % Ar ; (а) $T = 295$ К, (б) $T = 1500 \pm 15$ К [55].

другой стороны — в реальной реагирующей смеси в любой данный момент времени действительно существует одновременно большой набор различных ПАУ, так что измерения, проведённые в работе [59], разумеется, представили лишь качественный характер роста ПАУ в тех или иных условиях. Тем не менее такие исследования явились одним из первых в мире примеров применения метода ЛИФ в условиях пиролиза углеводородов в ударной трубе и предоставили новые интересные данные об изменении характера роста ПАУ

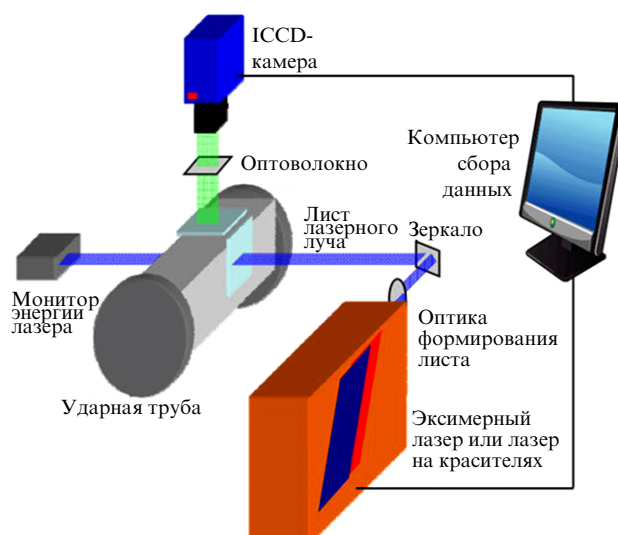


Рис. 22. Схема организации измерений планарной лазерно-индуцированной флуоресценции за фронтом ударной волны в ударной трубе [60].

при добавлении различных типов биотоплив. В частности, на основании полученных спектров ЛИФ и измерений лазерной экстинкции в работе [59] было установлено, что добавки перспективного биотоплива — диметилэфира ускоряют образование небольших ароматических соединений, состоящих из 1–2 колец, и замедляют образование более крупных ПАУ и конденсированных частиц сажи.

Дальнейшее развитие метода ЛИФ для исследования кинетики формирования тяжёлых углеводородных молекул в процессах пиролиза за ударными волнами может быть связано с применением пикосекундных лазеров и измерением временных профилей интенсивности флуоресценции, обычно составляющих несколько десятков наносекунд, что может предоставить более надёжную информацию об изменении концентрации различных типов молекул в ходе реакции.

Ещё одно, совершенно другое, применение эффекта ЛИФ в ударных трубах было реализовано в некоторых лабораториях, в первую очередь — опять-таки в лаборатории Р. Хэнсона, с целью исследования развития различных неравновесных процессов по полю течения за фронтом ударной волны. В данном случае лазерный луч разворачивался в горизонтальную плоскость вдоль течения в ударной трубе и с помощью ПЗС камеры регистрировался не спектр флуоресценции, а её распределение по всему полю течения внутри трубы [60] (рис. 22). Такой метод получил название планарной ЛИФ (ПЛИФ). При этом для возбуждения флуоресценции выбирались различные хорошо излучающие молекулы или радикалы (толуол, NO , OH и т.п.) и анализировалось изменение интенсивности ЛИФ по полю потока.

С помощью вышеописанного метода в работе [61] были измерены времена колебательной релаксации NO . С этой целью поле потока смеси 1 % NO + Ar в ударной трубе освещалось импульсом эксимерного $Ar-F$ лазера, работающего в одномодовом режиме на длине волны 193,34 нм, соответствующей поглощению с первого колебательного уровня основного электронного состоя-

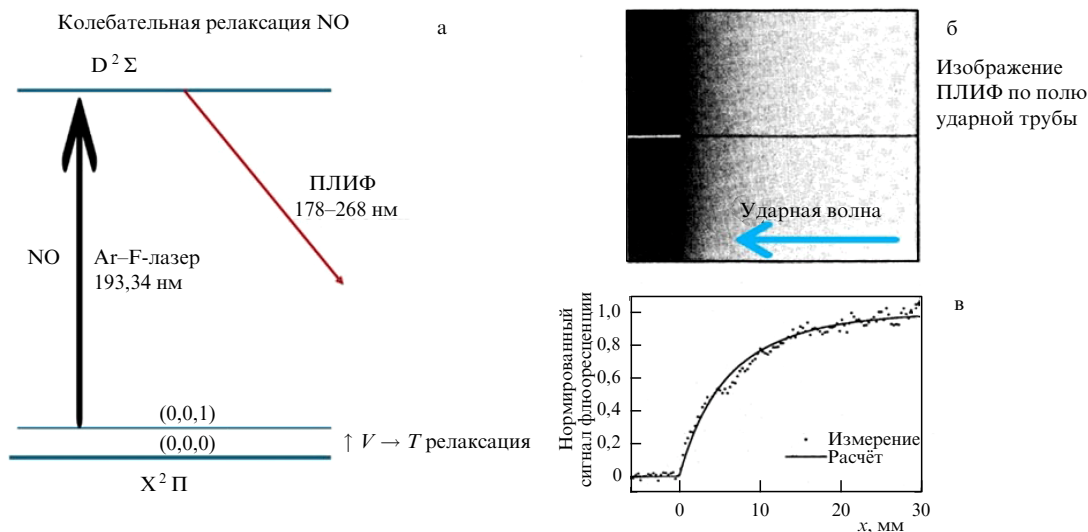


Рис. 23. Применение метода ПЛИФ для регистрации колебательной релаксации окиси азота за фронтом ударной волны [61]. (а) Схема уровней NO, возбуждаемых лазерным импульсом, и последующей флуоресценции, (б) распределение флуоресценции по полю течения в ударной трубе и (в) извлечённый из него профиль колебательной релаксации NO в сравнении с расчётными данными.

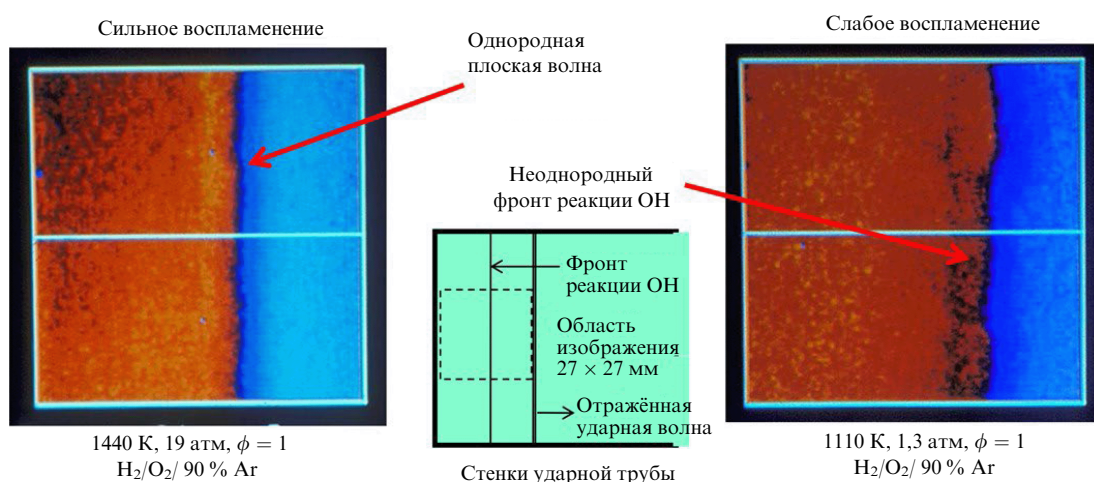


Рис. 24. Применение метода ОН-ПЛИФ для регистрации развития воспламенения в смеси H_2/O_2 за фронтом ударной волны [62].

ния молекул NO ($X^2\Pi$) и с помощью ПЗС камеры регистрировалось распределение интенсивности флуоресценции электронно-возбуждённых молекул NO ($D^2\Sigma$) в диапазоне 187–268 нм по полю течения за ударной волной. Анализ полученных изображений хорошо согласовывался с известными данными о скоростях колебательной релаксации окиси азота (рис. 23).

А в работе [62] с помощью метода ПЛИФ было исследовано развитие воспламенения в горючей смеси за фронтом ударной волны. В этом случае использовалось сочетание эксимерного Xe–Cl лазера с лазером на красителях для получения импульса излучения на длине волны 283 нм, возбуждающего флуоресценцию радикалов ОН. На рисунке 24 представлено, как выглядели поля флуоресценции ОН на длине волны 308 нм при "сильном" и "слабом" воспламенении смеси H_2/O_2 за ударной волной.

Следует, однако, отметить, что такая техника приобрела наибольшее применение при исследовании сложных, неоднородных потоков, поэтому применение её в ударной трубе имеет ограниченное распространение.

4. Совместное ударно-волновое и лазерное инициирование неравновесных процессов

4.1. Лазерный фотолиз в ударно-нагретом газе

К последней группе активных лазерных методов мы отнесли методы, где воздействие лазера не просто изменяет состояние отдельных групп молекул или частиц, а инициирует принципиально новые неравновесные процессы в ударно-нагретой смеси. Таким образом удаётся исследовать кинетику процессов, возникающих исключительно при совместном воздействии ударной волны и лазерного импульса.

Первым примером такого комплексного реактора является применение процессов лазерного фотолиза в ударно-нагретом газе. Как известно, одним из наиболее существенных ограничений работы ударной трубы является короткое время существования невозмущённой пробки за отражённой ударной волной. Обычно такое время составляет порядка 1 мс. Используя режимы "сшивки", т.е. условий, когда отражённая волна, столк-

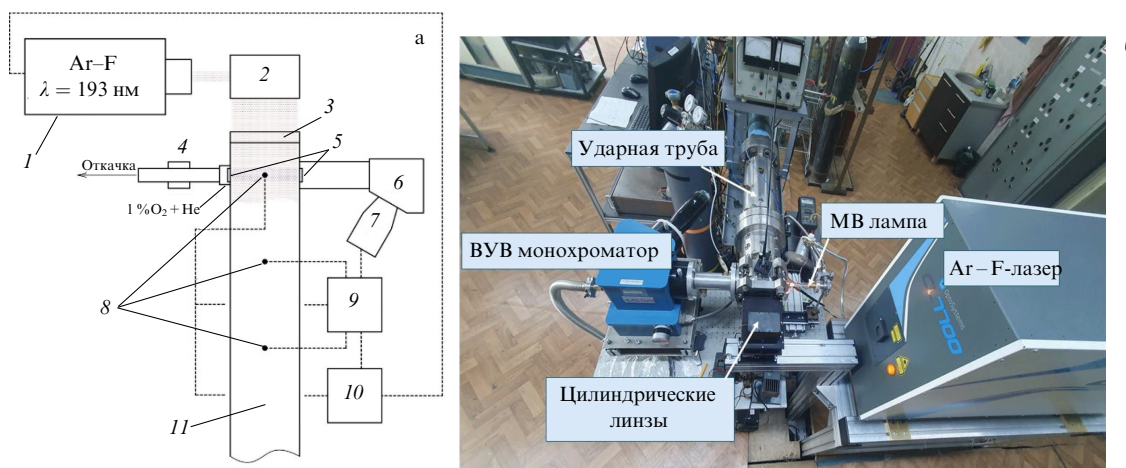


Рис. 25. (а) Схема и (б) внешний вид экспериментального комплекса ударная труба/лазерный фотолиз с системой атомно-резонансных абсорбционных измерений концентрации атомов кислорода. 1 — эксимерный лазер, 2 — оптическая система формирования горизонтального лазерного пучка, 3 — кварцевое окно в торце ударной трубы, 4 — микроволновая лампа с антенной от СВЧ генератора для возбуждения излучения атомов О на длине волны 130,5 нм, 5 — окна из MgF_2 , 6 — вакуумный монохроматор Acton-502, 7 — фотоэлектронный умножитель ФЭУ-181, 8 — датчики давления РСВ, 9, 10 — осциллографы, 11 — ударная труба [70].

ваясь с контактной поверхностью, не образует возмущений, идущих обратно к торцу трубы, удаётся увеличить данное время до нескольких мс, до того как к торцу трубы придёт волна разрежения, отражённая от противоположного торца трубы. Для увеличения указанного времени тоже существуют различные ухищрения — удлинение камеры низкого давления и даже специальные вставки в камеру, компенсирующие падение давления в волне разрежения [19, 63]. При этом, как указывается в работе [63], удалось увеличить рабочее время ударной трубы уже до нескольких десятков мс. Но, так или иначе, в силу различных диссипативных процессов неизменность параметров в пробке заметно ухудшается на миллисекундных временах. С другой стороны, большинство практически важных неравновесных процессов, в особенности процессов горения, происходит при характерных временах реакций, составляющих доли секунды, что не удаётся исследовать в обычной ударной трубе.

Отчасти преодолеть указанную проблему и позволяет применение импульсного лазерного фотолиза в пробке ударно-нагретой смеси. При воздействии лазерного импульса, практически независимо от температуры и давления в данной смеси, в объёме, облучённом лазером, можно создать концентрацию активных атомов или радикалов, вступающих в реакцию с молекулами смеси. Данный метод был впервые реализован в конце 1980 – 1990-х гг. в США в лаборатории Рональда Хэнсона [64, 65], в Японии в группе Хируоки Мацуи [66, 67] и в Германии в лаборатории Пауля Ротта [68, 69]. В настоящее время в России в ОИВТ РАН впервые реализован один из актуальных вариантов такого экспериментального комплекса, состоящего из высоковакуумной кинетической ударной трубы и эксимерного ArF лазера на длине волны 193 нм, импульсом которого в пробке ударно-нагретого газа производится фотолиз кислорода с образованием двух атомов О [70, 71] (рис. 25). Для надёжного и точного определения абсолютной концентрации атомов кислорода в этих условиях используется прецизионный метод атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии (АРАС), называемый "золотым стан-

дартom" в кинетике высокотемпературных реакций. Детали измерений временных профилей абсолютных концентраций атомарного кислорода методом АРАС за ударными волнами подробно изложены в недавней статье [72].

На рисунке 26а приведён пример сигнала резонансного поглощения атомов кислорода на длине волны 130,5 нм в смеси 500 ppm O_2 + аргон при температуре за отражённой ударной волной $T_5 = 1210$ К и давлении $p = 3,3$ атм, а также сигнал с датчика давления в том же сечении при характерных экспериментальных параметрах. Хорошо видны небольшие изменения абсорбционного сигнала после прихода падающей и отражённой ударных волн, обусловленные поглощением молекулярного кислорода на данной длине волны, а также существенный рост поглощения вследствие появления атомарного кислорода в момент импульса Ar–F лазера. Из-за высокого разбавления смеси аргонem и небольшой концентрации атомов О процессы рекомбинации несущественны и концентрация образующихся в результате фотолиза атомов О остаётся неизменной в течение всего времени наблюдения. На рисунке 26б приведена осциллограмма, полученная примерно при тех же температуре и давлении, где в смесь 1000 ppm O_2 + аргон добавлено 10 ppm метана. Падение концентрации атомов О даёт возможность непосредственно определять константу скорости реакции $\text{O} + \text{CH}_4$, а произвольное варьирование параметров за ударной волной позволяет определять температурную зависимость константы скорости этой реакции.

Перспективы применения такого инициирования неравновесных процессов при совместном воздействии ударно-волнового нагрева и импульсного лазерного фотолиза достаточно очевидны — использование лазеров на различных длинах волн может позволить генерировать разнообразные активные атомы или радикалы, а варьирование состава смеси и параметров за ударной волной даёт возможность исследовать кинетику их взаимодействия с различными молекулами в широком диапазоне температур и давлений.

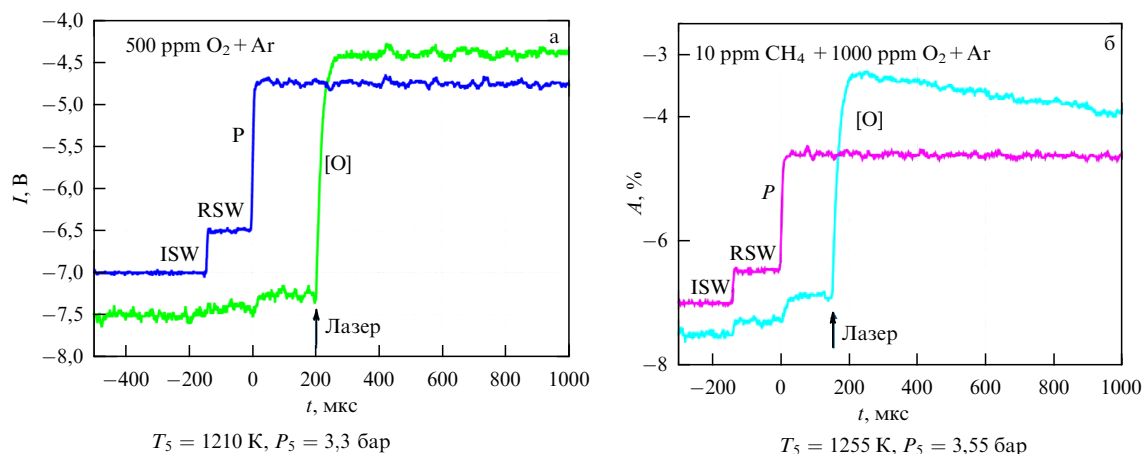


Рис. 26. Примеры характерных осциллограмм концентрации атомов О при лазерном фотолизе кислорода за ударными волнами. P — профиль давления, ISW и RSW — фронты падающей и отражённой ударных волн [70].

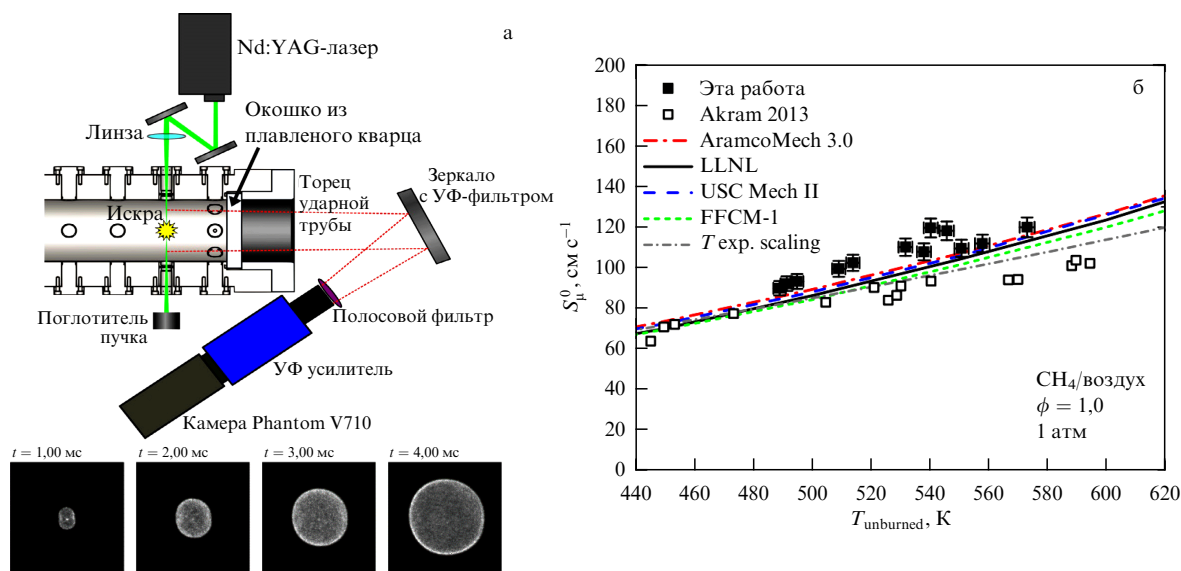


Рис. 27. (а) Схема организации экспериментов по лазерно-искровому воспламенению горючей смеси за ударной волной и примеры изображений распространения пламени в различные моменты времени в работе [73]. (б) Измеренная по этим данным температурная зависимость скорости пламени в метано-воздушной смеси в сравнении с результатами других работ.

4.2. Лазерно-индуцированное искровое воспламенение за ударными волнами

Ещё одну интересную комбинацию ударной трубы с лазером представляет лазерно-индуцированное искровое воспламенение за ударными волнами, предложенное в работах [73–75]. Идея метода состоит в фокусировании импульса лазерного луча в центре трубы с целью точечного искрового воспламенения горючей смеси в пробке за отражённой ударной волной. При этом энергия лазера минимизировалась так, чтобы воспламенение происходило строго только в точке фокусировки луча. А далее процесс распространения пламени регистрировался ПЗС камерой через прозрачный торец ударной трубы. И, как во всех предыдущих методах, основным достоинством такой комбинации ударной трубы с импульсом лазера явилась возможность исследовать процесс распространения пламени в широком диапазоне температур и давлений путём изменения параметров за отражённой ударной волной. На рисунке 27а приведена схема организации таких экспериментов в работе [73] и

пример полученных изображений распространения пламени в различные моменты времени, а на рис. 27б представлена зависимость скорости пламени в метано-воздушной смеси от температуры, полученная в работе [73].

В работе [74] таким образом измерены температурные зависимости скорости пламени в пропано-кислородной смеси, а в работе [75] — в смеси аммиак – воздух.

Очевидно, что такая техника имеет большие перспективы с точки зрения исследования закономерностей изменения скорости распространения пламени в различных горючих смесях в широком диапазоне температур и давлений, трудно осуществимых при других постановках экспериментов.

5. Заключение

Настоящий обзор показывает, сколь широкие возможности предоставляет сочетание ударной трубы с современной лазерной техникой для исследования неравновесных процессов в различных газовых смесях. При этом в

силу постоянного развития лазерной техники такие возможности с каждым годом всё увеличиваются.

С точки зрения перспектив в данной области наиболее интересен, в первую очередь, прогресс в развитии квантово-каскадных лазеров, который может обеспечить как расширение их спектральных диапазонов, так и снижение цены, что позволит реализовывать многоканальные схемы регистрации отдельных компонент в ходе сложных реакций.

Другой интересной перспективой может явиться применение пикосекундных лазеров для регистрации время-разрешённых сигналов ЛИФ в ходе неравновесных процессов за ударными волнами.

И, кроме того, можно ожидать новых находок в направлении совместного ударно-волнового и лазерного инициирования неравновесных процессов, которое, в принципе, позволяет реализовывать условия, недоступные в никаких других реакторах.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российского научного фонда № 23-19-00407.

Список литературы

- Vieille P C.R. *Acad. Sci. Paris* **129** 1228 (1899)
- Bazhenova T V, Soloukhin R I, in *Proc. of the Seventh Intern. Symp. on Combustion* (London: Butterworths, 1959) p. 866
- Солоухин Р И *УФН* **68** 513 (1959); Soloukhin R I *Sov. Phys. Usp.* **2** 547 (1959)
- Glass I I, Gordon H J "Shock tubes", in *Handbook of Supersonic Aerodynamics* (Silver Spring, MD, 1959) Sect. 18
- Рахматуллин Х А, Семенов С С (Ред.) *Ударные трубы* (М.: ИЛ, 1962) Сб. переводных статей
- Ferri A (ed.) *Fundamental Data Obtained from Shock-Tube Experiments* (New York: Pergamon Press, 1961); Пер. на русск. яз.: Ферри А (Ред.) *Основные результаты экспериментов на ударных трубах* (М.: Госатомиздат, 1963)
- Лосев С А, Осипов А И *УФН* **74** 393 (1961); Losev S A, Osipov A I *Sov. Phys. Usp.* **4** 525 (1962)
- Gaydon A G, Hurler I R *The Shock Tube in High-Temperature Chemical Physics* (New York: Reinhold Publ. Corp., 1963); Пер. на русск. яз.: Гейдон А Г, Герл И Р *Ударная труба в химической физике высоких температур* (М.: Мир, 1966)
- Ступоченко Е В, Лосев С А, Осипов А И *Релаксационные процессы в ударных волнах* (М.: Наука, 1965); Пер. на англ. яз.: Stupochenko Ye V, Losev S A, Osipov A I *Relaxation in Shock Waves* (New York: Springer-Verlag, 1967)
- Зельдович Я Б, Райзер Ю П *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений* (М.: Наука, 1966); Пер. на англ. яз.: Zel'dovich Ya B, Raizer Yu P *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena* (Mineola, NY: Dover Publ., 2002)
- Баженова Т В и др. *Ударные волны в реальных газах* (М.: Наука, 1968); Пер. на англ. яз.: Bazhenova T V et al. *Shock Waves in Real Gases* (Washington: National Aeronautics and Space Administration, 1969)
- National Standard Reference Data Series. National Institute of Standards and Technology, <https://www.nist.gov/srd/national-standard-reference-data-series>
- Фомин Н А *Инженерно-физический журн.* **83** 1058 (2010); Fomin N A *J. Eng. Phys. Thermophys.* **83** 1244 (2010)
- Sakthi Balan G, Aravind Raj S *Int. J. Impact Eng.* **172** 104406 (2023)
- Kiefer J H, Lutz R W *Phys. Fluids* **8** 1393 (1965)
- Kiefer J H, Lutz R W *J. Chem. Phys.* **44** 668 (1966)
- Kiefer J H, in *Shock Waves in Chemistry* (Ed. A Lifshitz) (New York: M. Dekker, 1981) p. 219
- Davidson D F et al. *Combustion Flame* **224** 2 (2021) <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.08.039>
- Hanson R K, Davidson D F *Prog. Energy Combust. Sci.* **44** 103 (2014)
- Hanson R K *Proc. Combust. Inst.* **33** (1) 1 (2011)
- Hanson R K, Davidson D F, in *Proc. of the 25th Intern. Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems, ICDERS, August 2–7, 2015, Leeds, UK*, Paper 260
- Wang S et al. *Proc. Combust. Inst.* **39** 755 (2023)
- Krish A, Streicher J W, Hanson R K *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **280** 108073 (2022)
- Krish A, Streicher J W, Hanson R K, in *2021 Intern. Symp. on Molecular Spectroscopy (Virtual) June 21–25, 2021*, Talk FF11, <https://doi.org/10.15278/isms.2021.FF11>
- Pinkowski N H et al. *Meas. Sci. Technol.* **32** 035501 (2021)
- Chao X et al. *Proc. Combust. Inst.* **37** 1345 (2019)
- Bohren C F, Huffman D R *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (New York: Wiley, 1983)
- Eremin A, Gurentsov E, Mikheyeva E *Combust. Flame* **162** 207 (2015)
- Eremin A V *Prog. Energy Combust. Sci.* **38** 1 (2012)
- Гуренцов Е В и др. *Кинетика и катализ* **46** 333 (2005); Gurentsov E V et al. *Kinetics Catalysis* **46** 309 (2005)
- Nativel D et al. *Combust. Flame* **243** 111985 (2022)
- Emelianov A et al. *Proc. Combust. Inst.* **30** 1433 (2005)
- Emelianov A et al. *Proc. Combust. Inst.* **35** 1753 (2015)
- Еремин А В и др. *Теплофизика высоких температур* **62** 563 (2024)
- Dörge K J, Tanke D, Wagner H Gg Z. *Phys. Chem.* **212** 219 (1999)
- Douce F et al. *Proc. Combust. Inst.* **28** 2523 (2000)
- Emelianov A et al. *Proc. Combust. Inst.* **29** 2351 (2002)
- Емельянов А В и др. *Письма в ЖЭТФ* **87** 556 (2008); Emel'yanov A V et al. *JETP Lett.* **87** 470 (2008)
- Ерёмин А В, Фортвов В Е *УФН* **191** 1131 (2021); Eremin A V, Fortov V E *Phys. Usp.* **64** 1073 (2021)
- Nativel D et al. *Proc. Combust. Inst.* **39** 1099 (2023)
- Дракон А В и др. *Кинетика и катализ* **65** 609 (2024)
- Graham S C, Homer J B, in *Recent Developments in Shock Tube Research, Proc.* (Eds D Bershader, W Griffith) (Stanford, CA: Stanford Univ. Press, 1973) p. 712
- Graham S C, Homer J B, Rosenfeld J L *Proc. R. Soc. London* **344** 259 (1975)
- Kellerer H et al. *Combust. Sci. Technol.* **113** 67 (1996)
- di Stasio S, Massoli P, Lazzaro M J. *Aerosol Sci.* **27** 6897 (1996)
- Kellerer H, Wittig S, in *Proc. of the 21th Intern. Symp. Shock Waves, 1998*, p. 177
- Kellerer H, Koch R, Wittig S *Combust. Flame* **120** 188 (2000)
- Melton L A *Appl. Opt.* **23** 2201 (1984)
- Gurentsov E V *Nanotechnol. Rev.* **7** 583 (2018)
- Schulz C et al. *Appl. Phys. B* **83** 333 (2006)
- Eremin A V, Gurentsov E V, Musikhin S A *J. Alloy Compd.* **727** 711 (2017)
- Sipkens T A et al. *Appl. Phys. B* **128** 72 (2022)
- Eremin A V et al. *Appl. Phys. B* **104** 285 (2011)
- Гуренцов Е В, Еремин А В, Михеева Е Ю *Теплофизика высоких температур* **55** 737 (2017); Gurentsov E V, Eremin A V, Mikheyeva E Yu *High Temp.* **55** 723 (2017)
- Дракон А В и др. *Физика горения и взрыва* **58** (4) 41 (2022); Drakon A V et al. *Combust. Explosion Shock Waves* **58** 430 (2022)
- Гуренцов Е В и др. *Теплофизика высоких температур* **60** (3) 374 (2022)
- Frenklach M, Wang H *Symp. Int. Combust.* **23** 1559 (1991)
- Intern. Discussion Meeting and Workshop on Laser-Induced Incandescence: Quantitative Interpretation, Modelling, Application; <http://liiscience.org>
- Drakon A et al. *Combust. Flame* **232** 111548 (2021)
- Hanson R K et al., in *NIST Fuel Summit, Sept. 7–10, 2008*
- McMillin B K, Lee M P, Hanson R K *AIAA J.* **30** (2) 436 (1992)
- McMillin B K et al., in *Proc. of the Twenty-Third Symp. (Intern.) on Combustion, 1990* (Pittsburgh, PA: The Combustion Institute, 1990) p. 1909
- Campbell M F et al. *Shock Waves* **25** 651 (2015)
- Hanson R K, in *Proc. of the 19th Intern. Symp. on Shock Waves, 1993*, p. 7
- Davidson D F, Chang A Y, Hanson R K, in *Twenty-Second Symp. (Intern.) on Combustion* (Pittsburgh, PA: The Combustion Institute, 1988) p. 1877

66. Koshi M, Yoshimura M, Matsui H *Chem. Phys. Lett.* **176** 519 (1991)
67. Ohmori K et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **65** 1317 (1992)
68. Еремин А В и др. *Химическая физика* **17** (7) 16 (1998)
69. Bhaskaran K A, Roth P *Prog. Energy Combust. Sci.* **28** 151 (2002)
70. Быстров Н С и др. *Теплофизика высоких температур* **62** 796 (2024)
71. Быстров Н С и др. *Физико-химическая кинетика в газовой динамике* **25** (5) 73 (2024)
72. Bystrov N S et al. *Combust. Flame* **258** 113096 (2023)
73. Ferris A M et al. *Combust. Flame* **205** 241 (2019)
74. Susa A J, Zheng L, Hanson R K *Proc. Combust. Inst.* **39** 1793 (2023)
75. Figueroa-Labastida M et al. *Combust. Flame* **260** 113256 (2024)

Passive and active laser methods for studying kinetics of nonequilibrium processes in shock tubes

A.V. Eremin

Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences, ul. Izhorskaya 13, str. 2, 125412 Moscow, Russian Federation
E-mail: eremin@jiht.ru

A shock tube is one of the most versatile and precise instruments for studying the kinetics of high-temperature reactions in gaseous and heterogeneous media. The possibilities of detailed analyses of nonequilibrium processes occurring behind shock waves are completely determined by the use of a variety of modern diagnostic methods. Among them, various laser methods occupy a special place. As laser technologies develop, their capabilities are significantly expanded and, accordingly, new methods for their application are developed. This review presents the features of using various passive and active laser methods for studying the kinetics of nonequilibrium processes behind shock waves. Examples of the application of various laser methods are given, illustrating the wide possibilities and rich prospects for studying complex nonequilibrium processes that open up when combining a shock tube with modern laser technology.

Keywords: shock tubes, shock waves, lasers, diagnostics, passive methods, active methods, nonequilibrium processes, kinetics

PACS numbers: **07.35.+k**, **42.62.-b**, **47.40.-x**

Bibliography — 75 references

Received 11 November 2024, revised 9 December 2024

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **195** (7) 721 – 737 (2025)

Physics – Uspekhi **68** (7) (2025)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2025.01.039836>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2025.01.039836>