

# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

## ИССЛЕДОВАНИЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ЯВЛЕНИЙ В УДАРНЫХ ВОЛНАХ

С. А. Лосев, А. И. Осипов

### СОДЕРЖАНИЕ

|   |     |
|---|-----|
| § 1. Введение . . . . .   | 393 |
| § 2. Качественная картина процессов, происходящих в ударной волне . . . . .                         | 394 |
| § 3. Теоретическое рассмотрение отдельных процессов, приводящих к установлению равновесия . . . . . | 396 |
| 3.1. Установление максвелловского распределения . . . . .   | 396 |
| 3.2. Установление равновесия по колебательным степеням свободы (колебательная релаксация) . . . . . | 398 |
| 3.3. Установление равновесия по вращательным степеням свободы (вращательная релаксация) . . . . .   | 402 |
| 3.4. Установление равновесной диссоциации . . . . .   | 404 |
| 3.5. Установление равновесной ионизации . . . . .   | 407 |
| § 4. О работе ударной трубы . . . . .   | 409 |
| § 5. Экспериментальные методы исследования состояния газа в ударной волне . . . . .                 | 412 |
| 5.1. Измерение плотности газа . . . . .   | 412 |
| 5.2. Измерение концентрации компонент газа . . . . .  | 415 |
| 5.3. Измерение интенсивности излучения . . . . .  | 416 |
| 5.4. Измерение температуры газа . . . . .   | 419 |
| 5.5. Измерение концентрации электронов . . . . .  | 421 |
| 5.6. Измерение давления . . . . .   | 423 |
| 5.7. Измерение скорости потока . . . . .  | 423 |
| § 6. Сводка результатов . . . . .   | 424 |
| 6.1. Установление максвелловского распределения (одноатомный газ) . . . . .                         | 424 |
| 6.2. Вращательная релаксация . . . . .  | 425 |
| 6.3. Колебательная релаксация . . . . .   | 427 |
| 6.4. Диссоциация двухатомных молекул . . . . .  | 430 |
| 6.5. Ионизация . . . . .  | 430 |
| Цитированная литература . . . . .   | 431 |

### § 1. ВВЕДЕНИЕ

Распространение сильной ударной волны в газе сопровождается резким изменением состояния, приводящим к нарушению статистического равновесия в среде. Исследование процесса установления равновесия в ударных волнах позволило получить ценные сведения о кинетике релаксационных процессов в газах, которые представляют интерес как для аэродинамики больших сверхзвуковых скоростей, так и в некоторых вопросах физической кинетики и кинетики химических газовых реакций при высоких температурах. К числу этих явлений относится установление максвелловского распределения по поступательным степеням свободы молекул, возбуждение молекулярного вращения и колебаний, термическая диссоциация молекул, излучение и ионизация.

Настоящая работа посвящена обзору основных методов и результатов теоретического и экспериментального исследования различных

релаксационных явлений в ударных волнах. В первой части (§§ 2, 3) проведено теоретическое рассмотрение процессов установления равновесия по отдельным степеням свободы; рассмотрение ведется на основе кинетической теории газов. Феноменологический метод описания состояний неполного статистического равновесия, основанный на введении дополнительных параметров<sup>35</sup>, в данной работе не рассматривается. Вторая часть работы (§§ 4, 5) посвящена экспериментальному исследованию состояния газа в ударных волнах. В настоящее время эти исследования проводятся на различных установках — ударных трубах<sup>81, 157</sup>, взрывных камерах<sup>94</sup>, импульсных установках<sup>34</sup> и т. п. В дальнейшем будут рассматриваться методы исследования, применяемые при работе на ударных трубах — наиболее простых лабораторных установках, позволивших получить наибольшее число результатов по кинетике релаксационных процессов при высоких температурах. В статье рассмотрены лишь эндотермические процессы в газах; некоторые особенности протекания экзотермических процессов в ударных волнах (детонация) обсуждались в опубликованном в этом же журнале обзоре Р. И. Солоухина<sup>56</sup>, а также в других обзорных работах<sup>52, 118</sup> и более подробно исследованы Зельдовичем и Компанейцем<sup>15</sup>.

Рассматриваемые вопросы получили развитие лишь в последние годы; одна из первых работ в этой области принадлежит Я. Б. Зельдовичу, исследовавшему уширение ударных волн за счет замедленного возбуждения колебаний<sup>16</sup>. Настоящая статья примыкает к известной работе Я. Б. Зельдовича и Ю. П. Райзера<sup>17</sup> и посвящена рассмотрению неравновесных явлений, сопровождающих распространение ударных волн в газах.

## § 2. КАЧЕСТВЕННАЯ КАРТИНА ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ В УДАРНОЙ ВОЛНЕ

Ударная волна представляет собой слой определенной толщины, разделяющий два равновесных состояния газа. Под равновесным состоянием подразумевается состояние полного статистического равновесия, что означает равновесие между всеми степенями свободы, включая равновесие между атомами и молекулами, электронами и ионами. При некоторых условиях состояние полного статистического равновесия в ударных трубах не достигается даже у контактной поверхности. В связи с этим целесообразно ввести понятие фронта ударной волны, понимая под последним зону, в которой происходит установление максвелловского равновесия. В этом случае можно говорить о неравновесных процессах, происходящих за фронтом ударной волны. Выделение фронта ударной волны оправдывается также тем, что для процессов за фронтом можно ввести понятие температуры. Переход газа из одного равновесного состояния в другое, осуществляемый в ударной волне, является сложным процессом, состоящим из отдельных, зачастую перекрывающихся процессов установления равновесия по различным степеням свободы. В связи с этим экспериментальному изучению этих процессов целесообразно предпослать теоретическое рассмотрение общей картины возбуждения различных степеней свободы. Имея ориентировочный набор времен релаксации, соответствующих различным степеням свободы, можно попытаться выделить отдельные стадии в общем процессе установления равновесия и изучать их изолированно. При температурах не выше 10 000° К основными процессами, приводящими к установлению термодинамического равновесия, являются процессы обмена и превращения энергии при молекулярных столкновениях. Процессами возбуждения, связанными со световым излучением, в этих условиях можно пренебречь. Последовательность возбуждений различных степеней свободы

молекул определяется числом столкновений, необходимых для возбуждения той или иной степени свободы молекулы. Число столкновений, необходимых для возбуждения какой-либо конкретной степени свободы молекулы, зависит от вероятности обмена или превращения энергии при столкновении. Расчет вероятностей превращения энергии осуществляется квантовомеханическими методами, при этом относительное поступательное движение сталкивающихся молекул можно рассматривать классическим путем<sup>50</sup>. Последнее оправдывает использование классических понятий числа столкновений и времени свободного пробега наряду с квантовомеханическими вероятностями.

Наиболее быстрым процессом, как известно, является обмен энергией между поступательными степенями свободы, который происходит за время порядка среднего времени между двумя столкновениями. Этот процесс приводит к установлению максвелловского распределения. Все остальные степени свободы, как мы увидим в дальнейшем, возбуждаются значительно медленнее. Это дает право усреднять найденные вероятности превращения энергии при неупругих столкновениях с помощью максвелловского распределения скоростей, т. е. пользоваться понятием температуры поступательных степеней свободы.

Возбуждение внутренних степеней свободы молекул происходит значительно сложнее. Качественно характер возбуждения внутренних степеней свободы можно понять, если воспользоваться следующим представлением: молекулу считать классическим осциллятором, а сам процесс столкновения рассматривать как действие внешней силы на осциллятор. В таком случае известно<sup>23</sup>, что эффективность неупругого столкновения, т. е. величина переданной при столкновении энергии, определяется значением  $\omega\tau$ , где  $\omega$  — частота осциллятора, а  $\tau$  — продолжительность столкновения. В случае  $\omega\tau \gg 1$ , соответствующем почти адиабатическим столкновениям, величина переданной при столкновении энергии будет мала, в противоположном случае  $\omega\tau \ll 1$ , соответствующем столкновениям в условиях сильной неадиабатичности, возбуждение внутренних степеней свободы будет происходить сравнительно легко. Полученные результаты сохраняют свою силу и в квантовой теории, только в последнем случае вместо  $\omega$  необходимо рассматривать  $\frac{\Delta E}{h}$ . В случае колебательных степеней свободы  $\omega\tau \gg 1$ , поэтому для возбуждения молекулярных колебаний требуется несколько десятков тысяч столкновений. (В зависимости от температуры и других условий это число может значительно изменяться.) Для вращательных степеней свободы  $\omega\tau \ll 1$  (исключение составляют только легкие газы), поэтому процесс возбуждения вращения осуществляется сравнительно легко, за время порядка десяти столкновений.

Количественный расчет вероятности возбуждения колебательных степеней свободы, основанный на изложенных представлениях, впервые был проведен Л. Д. Ландау и Е. Теллером<sup>25</sup>. Найденные ими значения вероятности, как показано в работе<sup>42</sup>, в точности совпадают с результатами последовательного квантовомеханического расчета<sup>169, 170</sup>. Вероятность возбуждения колебательной энергии имеет вид

$$P \sim \exp(-2\pi\omega\tau),$$

где  $\omega = \frac{\Delta E}{h}$ ,  $\tau = \frac{a}{v}$ ,  $a$  — средний радиус межмолекулярного взаимодействия. После усреднения по максвелловскому распределению скоростей эта формула принимает вид

$$P \sim \exp(-3\chi), \quad \chi = \left( -\frac{\pi^2 a^2 (\Delta E)^2 \mu}{h^2 \cdot 2kT} \right)^{1/3}. \quad (2,1)$$

Для различных газов при комнатных температурах  $\chi$  меняются <sup>170</sup> в пределах 5—10. Выражение (2,1) известно в литературе под названием формулы Ландау — Теллера.

Наиболее медленные процессы установления равновесия связаны с диссоциацией и ионизацией \*). Это объясняется тем обстоятельством, что диссоциация и ионизация молекулы может произойти только в том случае, если сталкивающиеся молекулы обладают достаточно большим запасом энергии. Поскольку такие молекулы содержатся в хвосте максвелловского или больцмановского распределения, то их число невелико, и следовательно, процесс установления равновесной диссоциации и ионизации будет происходить достаточно медленно. Верхняя граница для скорости, т. е. для вероятности такого процесса, будет определяться равновесным числом молекул, обладающих необходимой энергией  $E$ , т. е. вероятность диссоциации на одно столкновение

$$P_D \sim \exp\left(-\frac{E}{kT}\right).$$

Поскольку в обычных условиях  $E/kT \gg 1$ , то  $P_D \ll P$ . Это значит, что процесс установления равновесной диссоциации и ионизации будет происходить медленнее процесса установления равновесия по колебательным степеням свободы.

Таким образом, последовательность процессов возбуждения различных степеней свободы, т. е. последовательность установления равновесия по различным степеням свободы, выглядит следующим образом. Сначала за время порядка  $\tau_1$  происходит возбуждение поступательных степеней свободы и устанавливается максвелловское распределение. Далее, за время  $\tau_2$  устанавливается вращательное равновесие, а за время  $\tau_3$  — равновесие по колебательным степеням свободы.

Наиболее медленными процессами являются установление равновесной диссоциации (время релаксации  $\tau'_4$ ) и ионизации (время релаксации  $\tau''_4$ ).

Таким образом, в реальных условиях для чистых газов может выполняться следующее неравенство \*\*):

$$\tau_1 \ll \tau_2 \ll \tau_3 \ll \tau'_4; \tau''_4.$$

Последнее условие значительно упрощает экспериментальное изучение процессов и облегчает теоретическое рассмотрение задачи, поскольку каждый из указанных процессов можно рассматривать изолированно, считая, что предыдущий процесс уже закончился, а следующий еще не наступил <sup>33</sup>. Подчеркнем, что такое распределение значений времени релаксации различных процессов характерно только для чистых газов при не слишком высоких температурах. В смесях эта последовательность времен релаксации может не соблюдаться. Так, в воздухе <sup>28</sup> время колебательной релаксации для  $N_2$  имеет тот же порядок, что и время установления равновесной диссоциации для  $O_2$ .

### § 3. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРИВОДЯЩИХ К УСТАНОВЛЕНИЮ РАВНОВЕСИЯ

3.1. Установление максвелловского распределения. Первые попытки теоретического определения толщины фронта ударной волны в одноатомных газах носили гидродинамический характер. Толщина фронта ударной волны рассчитывалась с помощью

\*) Считается, что  $kT \ll D$ , где  $D$  — энергия диссоциации.

\*\*) Относительно условия  $\tau_2 \gg \tau_1$  см. п. 6.2.

уравнений гидродинамики вязкой и теплопроводной среды. Схема и результаты решения подробно изложены в работах <sup>19, 24</sup>. Из этого решения следует, что для сильных ударных волн толщина фронта ударной волны порядка длины свободного пробега. Этот результат прежде всего показывает, что толщину фронта сильных ударных волн нельзя определять гидродинамическими методами. Уравнения гидродинамики, как известно, справедливы в том случае, если градиенты макроскопических величин малы на длине свободного пробега, но это условие в случае сильных ударных волн как раз и не выполняется. Вывод уравнения гидродинамики в кинетической теории газов основан на решении кинетического уравнения Больцмана методом Энского — Чэпмена; поэтому для определения толщины фронта сильной ударной волны необходимо непосредственно исходить из уравнения Больцмана. Обычные методы решения уравнения Больцмана основаны на теории возмущения, при этом в качестве нулевого приближения берут максвелловскую функцию распределения. Таков метод Энского — Чэпмена, в таком приближении обычно применяется и метод моментов. Эти методы непригодны для описания структуры фронта сильной ударной волны, поскольку ударная волна приводит к сильному нарушению состояния газа. Для описания структуры фронта сильных ударных волн необходим метод, который уже в первом приближении учитывал бы конечность возмущений. Такой метод решения уравнения Больцмана был предложен Мотт-Смитом<sup>146</sup>. Его рассуждения сводятся к следующему. Поскольку толщина фронта ударной волны имеет порядок длины свободного пробега, то можно ожидать, что в толщину фронта ударной волны проникает значительное число молекул из сверх- и дозвукового потока, подчиняющихся максвелловскому распределению. Это наводит на мысль, что характерным для распределения скоростей во фронте сильной ударной волны является наличие двух максимумов, определяемых температурами сверх- и дозвукового потока. Основываясь на этих рассуждениях, Мотт-Смит предложил в первом приближении искать решение уравнения Больцмана в виде суммы двух максвелловских функций, которое в одномерном случае имеет вид

$$f^{(0)} = v_{\alpha}(x) f_{\alpha} + v_{\beta}(x) f_{\beta}, \quad (3,1)$$

где  $f_{\alpha}$  и  $f_{\beta}$  — максвелловские функции, соответствующие сверх- и дозвуковому потоку,  $v_{\alpha}(x)$  и  $v_{\beta}(x)$  — плотности сверх- и дозвуковой компоненты, отнесенные соответственно к плотности невозмущенного газа в сверх- и дозвуковой области. Выражение (3,1), как легко видеть, не является решением уравнения Больцмана, поэтому для определения неизвестных функций  $v_{\alpha}(x)$  и  $v_{\beta}(x)$  Мотт-Смит воспользовался уравнением переноса. Из решения уравнения переноса следует, что

$$v_{\alpha}(x) = v(-x), \quad v_{\beta}(x) = v(x),$$

$$v(x) \equiv \frac{1}{2} \left( 1 + \operatorname{th} \frac{2x}{X} \right). \quad (3,2)$$

Начало координат расположено в центре фронта ударной волны. Вид функции  $X$  определяется выбором функции переноса. В дальнейшем в работах <sup>165, 166</sup> было показано, что можно найти такое  $X$ , что выражение (3,1) будет решением уравнения Больцмана при больших числах  $M$  в конечной области пространства скоростей. Ширина фронта ударной волны определяется, как видно из формулы (3,2), значением  $X$ . Для модели твердых шаров рассчитанные значения  $X$  равны (в зависимости от числа  $M$ )

|       |          |       |       |       |       |        |
|-------|----------|-------|-------|-------|-------|--------|
| $M$   | $\infty$ | 10    | 5     | 4     | 3     | 2,5    |
| $l/X$ | 0,703    | 0,685 | 0,630 | 0,596 | 0,520 | 0,474, |

где  $l = \frac{1}{\sqrt{2\pi n_0} \sigma^2}$  — средняя длина свободного пробега в невозмущенном сверхзвуковом потоке.

Таким образом, при больших числах  $M$  толщина фронта ударной волны будет составлять примерно две длины среднего свободного пробега в невозмущенном газе. Экспериментальные исследования толщины фронта ударной волны хорошо согласуются с теорией Макенфаса (см. <sup>119</sup>), основанной на использовании бимодального распределения (см. п. 6.1). Непосредственное сравнение экспериментальных данных <sup>119</sup> с результатами Мотт-Смита <sup>146</sup> затруднительно; последние пригодны лишь для больших чисел  $M$ .

Процесс установления максвелловского распределения в смеси газов протекает несколько сложнее. В частности, в бинарной смеси, состоящей из тяжелого газа с небольшой примесью легкого, процесс установления максвелловского распределения будет протекать в две стадии. Сначала за время порядка среднего времени между столкновениями установится максвелловское распределение в тяжелом газе. Затем начнется процесс установления максвелловского распределения в легком газе, причем время релаксации последнего процесса в  $\frac{M}{m}$  раз больше времени релаксации первого процесса ( $M$  — масса тяжелого газа) <sup>46</sup>. В случае, если концентрация легкого газа не мала, быстрому процессу будет соответствовать установление в каждом из газов своего максвелловского распределения. Медленный процесс будет заключаться в выравнивании температур обоих распределений, т. е. в установлении единого максвелловского распределения.

3.2. Установление равновесия по колебательным степеням свободы (колебательная релаксация). Теория колебательной релаксации разработана значительно полнее, чем теория вращательной релаксации. Поскольку последняя во многом строится по образцу первой, то первоначально будет рассмотрена теория колебательной релаксации.

Начнем с изучения простейшего случая — колебательной релаксации двухатомного газа, составляющего небольшую примесь в инертном одноатомном газе. Этот случай особенно удобен для теоретического и экспериментального рассмотрения, поскольку колебательная релаксация в такой смеси не приводит к заметному изменению температуры поступательных степеней свободы, а основным процессом, приводящим к релаксации, является переход кинетической энергии атомов в колебательную энергию молекул. Столкновения молекул друг с другом в данной задаче можно не рассматривать. Система уравнений, описывающая колебательную релаксацию, представляет систему уравнений баланса для числа молекул на каждом колебательном уровне. Если через  $x_n(t)$  обозначить концентрацию молекул на  $n$ -м колебательном уровне, то эта система примет вид

$$\frac{dx_n}{dt} = Z \left( \sum_{m \neq n} P_{mn} x_m - x_n \sum_{m \neq n} P_{nm} \right), \quad (3,3)$$

где  $Z$  — число столкновений, испытываемое молекулой в секунду,  $P_{ij}$  — вероятность перехода молекулы из  $i$ -го состояния в  $j$ -е при столкновении с атомом. Вероятность  $P_{ij}$  определяется формулой (2,1). Ввиду экспоненциального характера зависимости  $P_{ij}$  от энергии  $\Delta E_{ij}$  практически разрешенными оказываются только переходы на соседние уровни. Это утверждение справедливо вплоть до температур порядка характеристических.

Таким образом, систему уравнений (3,3) можно записать в виде

$$\frac{dx_n}{dt} = Z \{ P_{n+1, n} x_{n+1} - [P_{n, n-1} + P_{n, n+1}] x_n + P_{n-1, n} x_{n-1} \}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3,4)$$

Конкретный вид  $P_{mn}$  зависит от выбранной модели молекул \*). Простейшей моделью, достаточно точно описывающей поведение молекул на нижних колебательных уровнях, является модель гармонического осциллятора. Для осциллятора <sup>25</sup>

$$P_{n+1,n} = (n+1) P_{10}, \quad (3,5)$$

а система (3,4) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{dx_n}{dt} &= ZP_{10} \{ (n+1) x_{n+1} - [(n+1) e^{-\theta} + n] x_n + n e^{-\theta} x_{n-1} \}, \\ P_{01} &= P_{10} e^{-\theta}, \quad \theta = \frac{\hbar\omega}{kT}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (3,6)$$

Начальные условия к уравнениям (3,6) задаются в виде  $x_n(0) = f_n(0)$ . Подчеркнем, что система уравнений (3,6) будет удовлетворительно описывать только такие характеристики реального релаксационного процесса, которые связаны с нижними колебательными уровнями. Решение системы уравнений (3,6) полностью определяет процесс колебательной релаксации гармонических осцилляторов. При макроскопическом изучении процесса релаксации интерес представляет не изменение числа молекул на каждом колебательном уровне, а изменение каких-либо макроскопических характеристик, в частности колебательной энергии.

Релаксационное уравнение для колебательной энергии можно получить из системы уравнений (3,6), не решая последнюю. Умножим уравнение (3,6) на  $\hbar\omega n$  и просуммируем по всем  $n$ . После несложных преобразований получаем следующее уравнение:

$$\frac{dE}{dt} = -ZP_{10} (1 - e^{-\theta}) \left\{ E - \frac{e^{-\theta}\hbar\omega}{1 - e^{-\theta}} \right\}, \quad (3,7)$$

где  $E = \hbar\omega \sum n x_n(t)$ . Последний член в фигурных скобках равен равновесному значению колебательной энергии  $E_{\text{равн}}$ . В этом легко убедиться, записав его в виде

$$\hbar\omega \frac{e^{-\theta}}{1 - e^{-\theta}} \equiv \hbar\omega (1 - e^{-\theta}) \sum_n n e^{-n\theta}.$$

Таким образом, релаксационное уравнение для колебательной энергии имеет вид

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{1}{\tau} (E - E_{\text{равн}}), \quad (3,8)$$

где

$$\tau = \frac{1}{ZP_{10} (1 - e^{-\theta})}.$$

Это — общий вид релаксационного уравнения для любого макроскопического параметра, характеризующего неравновесность при небольших отклонениях от равновесия. Для осциллятора же это уравнение справедливо при любых отклонениях от равновесия. Замена системы (3,6) уравнением (3,8) приводит к тому, что картина изменения числа молекул на колебательном уровне остается в тени. Действительно, решение уравнения (3,8)

$$E(t) - E_{\text{равн}} = (E(0) - E_{\text{равн}}) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3,9)$$

зависит только от полной колебательной энергии в начальный и конечный моменты времени и не зависит от способа распределения молекул по

\*) Модель молекулы определяет множитель пропорциональности в (2,1), который зависит от квадрата матричного элемента внутримолекулярной координаты.

колебательным уровням при заданном значении полной колебательной энергии. Время релаксации полной энергии, как видно из (3,8) и (3,9), равно

$$\tau = \frac{1}{ZP_{10}(1 - e^{-\theta})}. \quad (3,10)$$

Эта величина экспериментально измеряема. Сравнение теоретических и экспериментальных значений  $P_{10}$  для различных газов при температурах 300—600° К проведено в работе <sup>170</sup> и обсуждается в п. 6.3.

Совпадение, за исключением нескольких случаев, очень хорошее. В последние годы проведено изучение колебательной релаксации в ударных трубах при более высоких температурах (§ 5). В частности, в работе <sup>77</sup> колебательная релаксация  $O_2$  была изучена до температуры 3000° К. Найденные значения  $P_{10}$  согласуются с ранее вычисленными и впоследствии исправленными значениями Шварца и Герцфельда <sup>170, 123</sup>:

| Температура<br>°К | $P_{10\text{эксп}}$ | $P_{10\text{теор}}$ |
|-------------------|---------------------|---------------------|
| 288               | $4 \cdot 10^{-8}$   | $4 \cdot 10^{-8}$   |
| 900               | $1,1 \cdot 10^{-5}$ | $1,2 \cdot 10^{-5}$ |
| 1200              | $2,4 \cdot 10^{-5}$ | $5,2 \cdot 10^{-5}$ |
| 1800              | $9,8 \cdot 10^{-5}$ | $3,4 \cdot 10^{-4}$ |
| 2400              | $3,7 \cdot 10^{-4}$ | $2,2 \cdot 10^{-3}$ |
| 3000              | $1,2 \cdot 10^{-3}$ | $6 \cdot 10^{-3}$   |

Подчеркнем, что при изменении температуры от 300 до 3000° К  $P_{10}$  изменяется на пять порядков, причем во всем интервале температур экспериментальные данные согласуются с теоретическими. Последнее обстоятельство служит хорошим подтверждением изложенной теории колебательной релаксации.

Для анализа микроскопической картины процесса установления равновесия необходимо исходить из общего решения уравнения (3,6).

Прежде чем излагать методы нахождения общего решения, рассмотрим одно частное решение, имеющее большое практическое значение. Пусть в начальный момент времени функция распределения осцилляторов по колебательным уровням имеет вид бoльцмановской функции с температурой, отличной от температуры поступательных степеней свободы газа. Такое начальное условие типично для газа за фронтом ударной волны, если под последним понимать зону, в которой происходит процесс установления максвелловского распределения. Таким образом, непосредственно за фронтом ударной волны поступательная температура уже приобрела новое значение, а колебательная температура еще сохраняет свое старое значение, равное поступательной температуре невозмущенного газа перед ударной волной.

Таким образом,

$$x_n(0) = (1 - e^{-\theta_0}) e^{-n\theta_0}.$$

Ищем решение системы уравнений (3,6) в виде

$$x_n(t) = (1 - e^{-\theta(t)}) e^{-n\theta(t)}, \quad (3,11)$$

где

$$\theta(0) = \theta_0.$$

Подставляя (3,11) в (3,6), получаем только одно уравнение

$$\frac{d\theta}{dt} = ZP_{10}(1 - e^{-\theta}) [e^{-\theta} - e^{-\theta_0}] e^{\theta}. \quad (3,12)$$



Решение уравнения (3,12) имеет вид

$$\vartheta(t) = \ln \left[ \frac{e^{-\frac{t}{\tau}} (1 - e^{\vartheta - \vartheta_0}) - e^{\vartheta} (1 - e^{-\vartheta_0})}{e^{-\frac{t}{\tau}} (1 - e^{\vartheta - \vartheta_0}) - (1 - e^{-\vartheta_0})} \right].$$

Таким образом, в частном случае начальных условий (3,10) процесс установления равновесия по колебательным степеням свободы происходит таким образом, что функция распределения, сохраняя свою первоначальную форму, меняет только температуру. Подчеркнем, что это утверждение справедливо только для модели гармонического осциллятора. Аналогичный случай встречается и при установлении максвелловского распределения<sup>46</sup>. Заметим, что в случае начального больцмановского распределения процесс установления равновесной заселенности на каждом уровне происходит одновременно. При других начальных условиях эта синхронность может нарушаться. В частности, при начальном  $\delta$ -распределении, соответствующем одному из первых уровней, процесс заселения верхних уровней будет запаздывать по сравнению с процессом заселения нижних уровней.

Общее решение системы уравнений (7) имеет вид

$$x_n(t) = \sum_{\mu_i} A_{\mu_i} l_n(\mu_i) e^{\mu_i t},$$

где  $\mu_i$  и  $l_n(\mu_i)$  — собственные значения и собственные функции матрицы коэффициентов системы (3,6). В работе<sup>145</sup> показано, что  $\mu_i = -ZP_{10}(1 - e^{-\vartheta})i$ , а  $l_n(\mu_i)$  — полиномы Готлиба.

Более удобно, однако, решать уравнение (3,6) методом производящей функции. Введем функцию  $G(z, t) = \sum z^n x_n(t)$ . Умножая уравнение (3,6) на  $z^n$  и суммируя по всем  $n$ , после несложных преобразований получаем уравнение для производящей функции

$$\frac{1}{k} \frac{\partial G}{\partial z} = (z - 1) e^{-\vartheta} \left\{ \frac{\partial G}{\partial z} [(z - 1) + (1 - e^{\vartheta}) + G] \right\}, \quad k = ZP_{10}. \quad (3,13)$$

Решение (3,13) имеет вид

$$G(z, t) = \frac{1 - e^{\vartheta}}{(z - e^{\vartheta}) - (z - 1) e^{-\frac{t}{\tau}}} G_0 \left( \frac{(z - 1) e^{-\frac{t}{\tau}} e^{\vartheta} - (z - e^{\vartheta})}{(z - 1) e^{-\frac{t}{\tau}} - (z - e^{\vartheta})} \right), \quad (3,14)$$

где функция  $G_0(y)$  определяется начальными условиями

$$G_0(y) \equiv G(y, 0) = \sum y^n x_n(0).$$

Подробное рассмотрение решений, соответствующих различным начальным условиям, проведено в работе<sup>145</sup>.

До сих пор рассмотрение ограничивалось системами, в которых двухатомные газы составляли небольшую примесь. Возникает вопрос, каким образом будет происходить колебательная релаксация в системе, целиком состоящей из двухатомных молекул. В системах с небольшой примесью двухатомного газа основным процессом при релаксации являлся переход энергии поступательного движения окружающего газа в колебательную энергию молекул. При релаксации в системе, целиком состоящей из двухатомных молекул, наряду с указанным выше процессом при столкновении двух молекул происходит также процесс обмена колебаниями. Кроме того, в процессе релаксации такой системы температура поступательных степеней свободы не остается постоянной, а уменьшается. Исследованию роли

процесса обмена колебаниями при установлении равновесия посвящены работы <sup>48, 173</sup>. Влияние изменений температуры изучено в работе <sup>121</sup>. В работе <sup>48</sup> показано, что процесс установления равновесия по колебательным степеням свободы в изолированной системе двухатомных молекул происходит в две стадии. В результате первой, быстрой стадии имеющиеся колебательные кванты распределяются между молекулами таким образом, что устанавливается квазистационарное больцмановское распределение с температурой, определяемой первоначальным запасом колебательных квантов и не зависящей от прочих начальных условий.

Во второй, медленной стадии процесса начинается переход поступательной энергии в колебательную, в результате которого происходит эволюция квазистационарного распределения к равновесному; при этом функция распределения, сохраняя больцмановский вид, меняет только свою температуру. Все рассмотрение проведено для модели гармонического осциллятора. В обычных экспериментальных установках газ перед фронтом ударной волны находится в состоянии равновесия. Следовательно, начальному условию процесса колебательной релаксации будет соответствовать такое состояние газа, для которого имеет смысл говорить о двух температурах, соответствующих поступательному и колебательному движениям. Поскольку, в соответствии с предыдущим, процесс релаксации происходит таким образом, что температура колебательного движения все время сохраняет свой смысл (сохраняется форма больцмановского распределения), то процессы, связанные с обменом колебательными квантами, оказываются в данной задаче несущественными. Таким образом, релаксацию колебательного движения в изолированной системе молекул можно рассматривать, не учитывая процессов обмена колебаниями.

Уменьшение поступательной температуры в процессе колебательной релаксации, как показано в работе <sup>121</sup>, приводит к увеличению времени релаксации. Это связано с тем обстоятельством, что  $P_{10}$ , определяющее время релаксации (3,8), становится функцией времени, причем с течением времени функция  $P_{10}$  уменьшается. В этом случае выражение (3,9) уже не будет решением (3,8).

До сих пор рассмотрение ограничивалось чистыми двухатомными газами и смесями двухатомных и одноатомных газов. Практически интересными являются также и смеси двухатомных газов. Одной из таких смесей является, как известно, воздух. Время колебательной релаксации в смеси газов является некоторой суммарной характеристикой смеси. В частности, если оба газа,  $A$  и  $B$ , обладают колебательными степенями свободы и между ними не происходит обмена колебательными квантами, то время релаксации всей смеси ( $\tau$ ) практически определяется наибольшим из времен релаксации колебательного движения каждой компоненты в отдельности. Обмен колебательными квантами может изменить величину  $\tau$ . Поскольку характерное время, связанное с обменом колебаниями, обычно меньше наибольшего времени релаксации колебательного движения отдельных компонент, то величина  $\tau$  будет определяться либо наименьшим временем релаксации колебательного движения отдельных компонент, либо характерным временем, связанным с обменом колебаниями <sup>47</sup>.

**3.3. Установление равновесия по вращательным степеням свободы (вращательная релаксация).** Теория вращательной релаксации молекул строится по аналогии с теорией колебательной релаксации, однако достигнутые на этом пути успехи весьма незначительны.

Поскольку время вращательной релаксации молекул больше (или много больше) времени установления максвелловского распределения и много меньше времени колебательной релаксации, то в качестве модели вращаю-

щейся молекулы с достаточным основанием можно взять модель жесткого ротатора и считать, что скорости поступательного движения центров тяжести таких молекул подчиняются максвелловскому распределению. Простейший случай вращательной релаксации наблюдается в системе, состоящей из одноатомного газа с небольшой примесью ротаторов. Для получения качественных закономерностей естественно принять, по аналогии с гармоническим осциллятором, что при столкновении ротатора с атомом разрешенными являются только переходы между ближайшими уровнями. Это предположение оправдывается для легких молекул<sup>85, 176, 177</sup> и несправедливо для тяжелых. Релаксационные уравнения в этом случае оказываются аналогичными уравнениям колебательной релаксации (3,6). Подробный вывод этих уравнений и методы их решения обсуждаются в работе<sup>120</sup>. Результаты, полученные в этой работе, не являются обнадеживающими. Теоретическое значение времени вращательной релаксации, полученное в этой работе (для  $N_2$  и  $O_2$ ), примерно на два порядка больше экспериментального. Причина такого большого расхождения заключается в том, что установление вращательного равновесия происходит не путем последовательных переходов между ближайшими уровнями, а более быстро. Этот эффект находит свое естественное объяснение в неадиабатичности столкновений, сопровождающихся вращательными переходами.

Следующим шагом является построение такой теории, которая бы учитывала возможность многоквантовых переходов при вращательном возбуждении. При многоступенчатых переходах квантование вращений становится несущественным и задачу можно формулировать в терминах классической механики. Одна из возможных формулировок такой задачи заключается в следующем. Первоначально из классического рассмотрения задачи о столкновении ротатора с какой-либо частицей определяется приращение вращательной энергии, которое далее усредняется по максвелловскому распределению скоростей и всем возможным ориентациям сталкивающихся частиц. Отношение среднего значения вращательной энергии, приходящейся на ротатор в равновесии, к найденному приращению энергии может служить характеристикой времени установления вращательного равновесия. Такая программа проведена в работе<sup>149</sup>. Если определить число столкновений, необходимое для установления вращательного равновесия в газе ( $Z_{вр}$ ) как отношение времени вращательной релаксации к среднему времени свободного пробега, то для  $Z_{вр}$  в работе<sup>149</sup> получено следующее выражение:

$$Z_{вр} = \frac{Z_{вр}^{\infty}}{1 + \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{T^*}{T} \right)^{\frac{1}{2}} + \left( \frac{\pi^2}{4} + \pi \right) \left( \frac{T^*}{T} \right)}, \quad (3,15)$$

где  $Z_{вр}^{\infty} = \frac{1}{16} \left( \frac{ad}{\varepsilon} \right)^2$ ,  $a^{-1}$  — эффективный радиус действия межмолекулярных сил,  $d$  — межъядерное расстояние в молекуле,  $\varepsilon$  — параметр, характеризующий асимметрию межмолекулярного взаимодействия, ответственную за возбуждение вращательных состояний. Полученный результат, возможно, позволит понять некоторые аномалии в поведении толщины фронта ударной волны с ростом температуры<sup>149</sup>.

Теоретический расчет  $Z_{вр}$  для  $Cl_2$ ,  $N_2$  и  $O_2$  проведен в работе<sup>149</sup>. Там же проанализированы имеющиеся экспериментальные данные. Окончательные результаты находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными и теоретическими данными (см. п. 6.2). Следует, однако, помнить, что изложенный теоретический подход носит качественный характер и не отвечает на вопрос о поведении функции распределения ротаторов по

вращательным уровням и о роли различных столкновений в процессе установления вращательного равновесия. Несколько более количественный подход к изучению этой проблемы намечен в работе <sup>189</sup>.

**3.4. Установление равновесной диссоциации.** Для изучения процесса установления равновесной диссоциации необходимо прежде всего понять механизм термической диссоциации двухатомных молекул. Термическая диссоциация двухатомных молекул, как известно, происходит в результате двойных столкновений молекул. Число столкновений между молекулами, приводящих к диссоциации, составляет лишь небольшую часть общего числа столкновений. В связи с этим возникают два основных вопроса: во-первых, каким условиям должны удовлетворять сталкивающиеся молекулы, чтобы произошла диссоциация, и, во-вторых, как часто эти условия реализуются в системе, в которой протекает реакция. Так называемая элементарная теория столкновений <sup>63</sup> решает эти вопросы следующим образом: предполагается, что при столкновении диссоциируют с вероятностью  $\alpha$  те молекулы, энергия которых (энергия внутренних степеней свободы плюс кинетическая энергия относительного движения вдоль линии центров) не меньше энергии диссоциации. Вероятность диссоциации  $\alpha$  считается не зависящей от других характеристик начального состояния сталкивающихся молекул и определяется в дальнейшем из эксперимента. Второй вопрос — как часто встречаются условия, необходимые для диссоциации — элементарная теория столкновений решает, исходя из предположения, что процесс диссоциации не нарушает равновесного распределения молекул по энергетическим уровням.

Полученные таким путем результаты не противоречат экспериментальным данным <sup>88</sup>, однако с теоретической точки зрения решение задачи не является последовательным, поскольку имеется известный произвол в обоих основных пунктах теории. Фигурирующая в теории столкновений вероятность  $\alpha$ , по существу, должна быть вычислена как функция начального состояния сталкивающихся молекул. Эти вероятности в свою очередь должны определять распределение молекул по энергетическим уровням как решение соответствующих газокинетических уравнений. При этом заранее нельзя сказать, при каких условиях и в какой мере это распределение является равновесным.

В связи с этим возникает задача строгой формулировки газокинетических уравнений, описывающих процесс диссоциации. В соответствии с <sup>20, 22</sup> считаем, что основным механизмом диссоциации, хотя и не единственным, является переход молекул из дискретного колебательного состояния в непрерывное. Вероятности таких переходов исследованы в работе <sup>45</sup>, где показано, что диссоциация может произойти только в результате переходов молекул с высоковозбужденных колебательных уровней в непрерывный спектр. Переход с нижних уровней практически оказывается запрещенным. Качественно этот результат можно получить и из формулы Ландау—Теллера (2,1). В силу экспоненциального характера зависимости вероятности  $P$  от  $\Delta E$  вероятность  $P$  будет практически отличаться от нуля только для переходов с высоковозбужденных уровней.

Изложенные соображения позволяют однозначно написать систему газокинетических уравнений, описывающих процесс диссоциации. Эта система уравнений будет аналогична системе уравнений, описывающих колебательную релаксацию с той только разницей, что на верхних уровнях будет действовать отрицательный источник, описывающий процесс распада молекул на атомы.

Так же как и в случае колебательной релаксации, считаем сначала, что диссоциирующий газ составляет относительно небольшую примесь в одноатомном газе.

В таком случае газокинетические уравнения имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx_n}{dt} &= Z \{ P_{n+1, n} x_{n+1} - [P_{n, n-1} + P_{n, n+1}] x_n + P_{n-1, n} x_{n-1} \}, \\ &\quad n = 0, 1, \dots, k-1, \\ \frac{dx_k}{dt} &= Z \{ P_{dk} x_d^2 - [P_{kd} + P_{k, k-1}] x_k + P_{k-1, k} x_{k-1} \}, \\ \frac{1}{2} \frac{dx_d}{dt} &= Z \{ P_{kd} x_k - P_{dk} x_d^2 \}, \end{aligned} \right\} \quad (3,16)$$

где  $ZP_{dk}x_d^2$  — число молекул, образующихся в секунду вследствие рекомбинации атомов,  $\frac{1}{2}x_d$  — число продиссоциировавших молекул (начальное число молекул принимается равным единице). Номером  $k$  обозначен уровень, с которого происходит диссоциация.

В общем случае решение системы (3,16) связано со значительными трудностями, поскольку эта система описывает два процесса — колебательную релаксацию и установление равновесной диссоциации. Времена релаксации этих процессов, как показано в § 2, различны, и это позволяет значительно упростить решение задачи. Поскольку нас интересует медленный процесс — установление равновесной диссоциации, то можно быстрый процесс — колебательную релаксацию, — не рассматривать, а считать, что в каждый данный момент имеет место некоторое квазистационарное распределение молекул по колебательным уровням, которое определяется значением скорости реакции в этот же момент времени.

Эволюция этого квазистационарного распределения (т. е. медленный процесс установления равновесной диссоциации) и определяет скорость диссоциации.

Наличие указанных двух процессов при установлении равновесной диссоциации можно наблюдать экспериментально<sup>9, 31, 126</sup> (см. п. 5.2).

Пользуясь изложенными соображениями, можно довольно просто найти функцию распределения молекул по колебательным уровням в процессе диссоциации и вычислить скорость диссоциации  $k_{\text{дис}} = \frac{1}{2} \frac{dx_d}{dt}$ . Оказывается<sup>39, 57, 58</sup>, что функция распределения молекул на верхних колебательных уровнях в процессе диссоциации заметно отличается от равновесной, что существенным образом сказывается на процессе диссоциации. Для скорости диссоциации в работе<sup>57</sup> найдено явное выражение, которое в диапазоне температур выше характеристических имеет вид

$$k_{\text{дис}} = ZP_{\text{ср}} \left( \frac{\hbar\omega}{D} \right) \left( \frac{D}{kT} \right)^{1,5} \exp \left( -\frac{D}{kT} \right), \quad (3,17)$$

где  $D$  — энергия диссоциации,  $\hbar\omega$  — наибольший колебательный квант,  $P_{\text{ср}} \approx P_{k-1, k}$ .

Для сравнения формулы (3,17) с экспериментальными данными необходимо учесть влияние вращательных и электронных степеней свободы молекул. Усреднение константы скорости  $k_{\text{дис}}$  по всем вращательным состояниям диссоциирующей молекулы приводит, как показано в работе<sup>39</sup>, к появлению в правой части (3,17) добавочного множителя  $g_{\text{вр}} > 1$ . Это обусловлено тем обстоятельством, что эффективная энергия диссоциации вращающейся молекулы уменьшается в результате действия центробежных сил. Учет электронных степеней свободы достигается<sup>39</sup> введением в правую часть (3,17) множителя  $g_{\text{эл}}$ , равного статистическому весу устойчивых электронных состояний, сходящихся к одной и той же энергии диссоциации  $D$ .

Формула (3,17) выведена в предположении, что диссоциирующие молекулы составляют небольшую примесь в одноатомном газе. Примером такой реакции может служить распад брома  $\text{Br}_2 + \text{Ar} \rightarrow 2\text{Br} + \text{Ar}$ , изученный в интервале температур до  $2000^\circ \text{K}$  в ударной трубе <sup>148</sup>. Экспериментальная константа скорости распада равна

$$k = 6 \cdot 10^{-2} Z_0 \left( \frac{D}{kT} \right)^{1,97} \exp \left( - \frac{D}{kT} \right), \quad (3,18)$$

где  $Z_0$  — число столкновений в секунду, испытываемое молекулой в основном состоянии.

Теоретическое значение  $k$ , полученное в работе <sup>39</sup>, имеет вид

$$k \approx 5 \cdot 10^{-2} Z_0 \left( \frac{D}{kT} \right)^{1,5} \exp \left( - \frac{D}{kT} \right). \quad (3,19)$$

Выражения (3,18) и (3,19), как легко видеть, совпадают по порядку величины.

До сих пор мы ограничивались рассмотрением диссоциации двухатомных молекул, составляющих небольшую примесь в одноатомном газе. Возникает вопрос, как изменится скорость диссоциации, если окружающий одноатомный газ заменить диссоциирующими двухатомными молекулами, т. е. рассматривать диссоциацию в однородной системе. При диссоциации двухатомных молекул в среде одноатомного газа основным процессом был переход энергии поступательного движения одноатомного газа в колебательную энергию молекул. При диссоциации в однородной системе наряду с вышеуказанным процессом при столкновении двух молекул будут происходить процессы, связанные с передачей колебательной и вращательной энергий. Первый процесс исследован в работе <sup>40</sup>, второй — в работе <sup>40</sup>. Процесс передачи колебательной энергии при столкновении увеличивает константу скорости диссоциации. Физическая причина этого явления ясна. В процессе диссоциации, как было показано ранее, устанавливается квазистационарное распределение молекул по колебательным уровням, которое на верхних уровнях значительно отличается от равновесного. Скорость диссоциации определяется скоростью подачи молекул с нижних колебательных уровней на верхние. Процессы передачи колебательной энергии благодаря их относительно большой эффективности заметно увеличивают скорость подачи молекул на верхние уровни, что и приводит к увеличению скорости диссоциации. Количественная оценка этого явления показывает<sup>49</sup>, что скорость диссоциации в однородной системе в случае модели «обрезанного» осциллятора для молекулы превосходит скорость диссоциации в среде одноатомного газа в  $\alpha$  раз, где  $\alpha = \frac{Q_{10}}{P_{10}} (Q_{10}$  — вероятность передачи колебательного кванта при столкновении осцилляторов в первом возбужденном и основном состояниях). Для  $\text{O}_2$  в интервале температур от  $288$  до  $1800^\circ \text{K}$   $\alpha$  меняется от  $5 \cdot 10^4$  до  $10$ .

Таким образом, эффект передачи колебаний сказывается в основном при низких температурах, в области высоких температур его можно не принимать во внимание. Полученные результаты, вообще говоря, носят качественный характер, так как использованная модель «обрезанного» осциллятора не учитывает ангармоничность. Однако в случае многоатомных молекул, термическая диссоциация которых происходит с изменением мультиплетности, потенциал взаимодействия вдоль разрывающейся связи достаточно хорошо аппроксимируется моделью обрезанного гармонического осциллятора. Это, в частности, относится к  $\text{N}_2\text{O}$  при диссоциации на

$N_2$  и  $O$ . В этом случае полученные выше результаты претендуют на количественное описание.

Влияние процессов передачи вращательной энергии на константу скорости диссоциации было изучено в работе <sup>40</sup> на примере молекулы  $O_2$ .

В работе <sup>40</sup> было показано, что при столкновении двух молекул наряду с процессом перехода поступательной энергии в колебательную необходимо принимать во внимание также и одновременный процесс перехода части энергии вращения недиссоциирующей молекулы в колебания диссоциирующей молекулы. Учет этого явления приводит независимо от температуры к увеличению скорости диссоциации примерно в 20 раз \*).

Экспериментальные данные (п. 6.4) показывают, что скорость диссоциации в однородной системе больше скорости диссоциации этих же молекул в среде одноатомного газа.

При изложении теории термической диссоциации мы ограничились в основном обзором работ отечественных авторов. Это связано с тем обстоятельством, что подход к этой проблеме в работах <sup>89, 160</sup> вызывает некоторые возражения. Подробный анализ этих работ дан в работах <sup>58, 40, 41</sup>.

**3.5. У с т а н о в л е н и е р а в н о в е с н о й и о н и з а ц и и.** Среди всех релаксационных процессов, рассмотренных в настоящем обзоре, процесс установления равновесной ионизации наименее изучен. Существующие экспериментальные данные <sup>139, 147, 153</sup> позволяют судить о времени установления равновесной ионизации за фронтом ударной волны, однако физические процессы, приводящие к установлению равновесной ионизации, ясны не полностью <sup>50, 153</sup>. При анализе колебательной релаксации и диссоциации квантовомеханическая сторона явления была достаточно хорошо известна и исследовалась статистическая картина явления.

В области кинетики ионизации положение обстоит значительно хуже. Известны основные элементарные акты, приводящие к ионизации в ударных волнах: фотоионизация, ионизация при электронном и атомном ударах. Однако полных квантовомеханических расчетов, относящихся к этим взаимодействиям, не существует. В особенности это относится к последнему механизму. Основная трудность здесь заключается в том, что экспериментальные значения вероятностей электронного возбуждения или ионизации при атомных столкновениях однозначно указывают на неадиабатический характер этих процессов. Природа этой неадиабатичности до сих пор не ясна. Интересная попытка интерпретации этой неадиабатичности сделана в работе <sup>44</sup>. Отсутствие квантовомеханических расчетов, естественно, тормозит статистические расчеты. В связи с этим в настоящее время теория процесса ионизации во фронте ударной волны представляет в основном совокупность некоторых качественных суждений, тесно связанных с экспериментальными работами.

Наиболее хорошо изучена кинетика ионизации аргона \*\*).

<sup>1</sup> Одноатомный газ наиболее благоприятен для изучения ионизации, поскольку в нем отсутствуют диссоциация и другие химические реакции, а время установления максвелловского распределения значительно меньше времени установления равновесной ионизации. В экспериментах Петшeka и Байрона <sup>153</sup> скорость ударных волн соответствовала  $M \sim 18$ , причем в равновесии газ за ударной волной достигал температуры  $14\,000^\circ K$  и оказывался на 25% ионизованным. Время установления равновесия в этом случае составляло  $\sim 10$  мксек (см. п. 5.5).

\*) Проведенные нами более точные расчеты показывают, что эта оценка сильно завышена.

\*\*) Дальнейшее изложение опирается на работу <sup>153</sup>

Основным элементарным процессом, приводящим к ионизации, является столкновение электрон—атом. Сечение этого процесса значительно превосходит сечение процесса ионизации при столкновении атом—атом, поэтому при достаточно большом числе электронов последний процесс можно не рассматривать. Это обстоятельство позволяет считать процесс ионизации за сильной ударной волной в аргоне, происходящим в две стадии. На второй стадии ионизация путем электрон-атомных столкновений является доминирующим процессом. О первой стадии речь будет идти дальше. Для определения скорости ионизации на второй стадии необходимо вычислить, во-первых, скорость, с которой электроны получают энергию путем упругих столкновений, и, во-вторых, скорость, с которой электроны теряют энергию при ионизирующих столкновениях. Затем необходимо написать уравнение баланса и найти электронную температуру и скорость ионизации. Предложенная схема расчета значительно упрощается тем обстоятельством, что в данном случае можно с большой степенью точности говорить о существовании электронной и атомной температур. Действительно, атомы и электроны благодаря большой разнице в массах энергетически хорошо изолированы друг от друга; их можно рассматривать как слабо связанные системы. Расчет показывает, что электрону требуется порядка  $10^5$  соударений с атомами, чтобы потерять свою энергию, но достаточно лишь одного столкновения с другим электроном, чтобы установилось максвелловское распределение. Поэтому максвелловское распределение, а следовательно, и электронная температура будут существовать, если на каждые  $10^5$  столкновений электрона с атомами приходится не менее одного столкновения электрона с другими электронами. С учетом разницы эффективных сечений для этих столкновений степень ионизации при этом должна быть больше  $10^{-8}$ . Вообще говоря, факта энергетической изоляции электронов и атомов еще недостаточно для утверждения о существовании электронной и атомной температур. Действительно, существование отрицательных и положительных источников, связанных в данном случае с исчезновением быстрых и рождением медленных электронов, при ионизации может привести к тому, что квазистационарное распределение в системе будет заметно отличаться от равновесного. В данном случае, однако, это оказывается несущественным. Отрицательный источник, как показано в работе <sup>155</sup>, может приводить к нарушению максвелловского распределения в том случае, если он действует в области энергии  $E < 3kT$ . В рассматриваемом случае  $E \sim 15,7$  эв (потенциал ионизации аргона), т. е.  $E \gg kT$ . С другой стороны, рождение медленных электронов при ионизации, хотя и может привести к локальному нарушению максвелловского распределения в области малых энергий, но не будет сказываться на хвосте максвелловского распределения, которое определяет скорость ионизации.

Расчет скорости ионизации по изложенной программе осуществлен в работе <sup>153</sup>. Там же проведено сопоставление измеренной величины полного времени установления равновесия с расчетным значением скорости ионизации. Результаты расчета показывают, что необходимо предположить существование начальной ионизации, составляющей приблизительно 0,1 равновесной степени ионизации газа. Процессы, приводящие к появлению начальной ионизации, т. е. процессы на первой стадии ионизации, неясны. Попытки объяснить начальную ионизацию процессами термической ионизации при атом-атомных столкновениях или фотоионизацией успеха не принесли. В последнее время предприняты попытки объяснить начальную ионизацию существованием других процессов <sup>113a</sup>. В частности, в работе <sup>5</sup> сделана попытка объяснить начальную стадию ионизации эффектом диффузии резонансного излучения через фронт ударной волны.



## § 4. О РАБОТЕ УДАРНОЙ ТРУБЫ

Исследования кинетики неравновесных явлений в газах при высоких температурах в настоящее время проводятся в основном с помощью ударных труб. Ударная труба является удобной установкой, позволяющей в лабораторных условиях получать за фронтом ударной волны газ достаточно высокой температуры. Особенностью этой установки является то, что в распространяющейся в трубе ударной волне исследуемый объем нагретого газа движется с большой скоростью. Поэтому физико-химическая сторона изучаемого явления тесно связана здесь с газодинамическими условиями протекания его, т. е., с одной стороны, наличие газодинамического потока позволяет получить высокую температуру, а с другой — развитие физико-химических процессов приводит в ряде случаев к существенному изменению газодинамических параметров потока. Поэтому для постановки исследований по изучению кинетики неравновесных явлений в ударных волнах и правильной трактовки получаемых результатов необходимо знание процессов образования и распространения ударных волн в ударных трубах.

Как известно, принцип действия ударной трубы достаточно прост: труба разделена диафрагмой на две камеры — высокого давления, в которой находится сжатый газ, и низкого давления, в которой находится исследуемый газ при низком давлении. После разрыва диафрагмы поток газа из камеры высокого давления образует на некотором расстоянии от места разрыва ударную волну, распространяющуюся в исследуемом газе. Одновременно в камере высокого давления в противоположную сторону распространяется волна разрежения \*).

Для решения задач физической кинетики желательно иметь ударную волну, движущуюся с постоянной скоростью и сопровождаемую одномерным и установившимся потоком газа. Осуществление этих условий в реальной действующей ударной трубе требует знания теории работы ударной трубы. Разработанная к настоящему времени упрощенная одномерная теория работы ударной трубы (см., например, <sup>110, 152, 157</sup>) опирается на ряд предположений, несколько идеализирующих механизм протекания процессов в ударной трубе. Согласно этой теории предполагается, что разрыв диафрагмы, разделяющей камеры высокого и низкого давления, происходит мгновенно, ударная волна образуется сразу же после раскрытия диафрагмы и волна движется далее с постоянной скоростью. Поток в трубе рассматривается как одномерный, газ — идеальный, с постоянной теплоемкостью. Влиянием вязкости, теплопроводности и перемешиванием газов на контактной поверхности, разделяющей газы, пренебрегается.

Однако в действительности процессы в реальной ударной трубе протекают более сложным образом. Отметим в этой связи лишь некоторые известные стороны явлений в ударных трубах. Во-первых, установлено <sup>185</sup>, что диафрагма, разделяющая обе камеры, раскрывается не мгновенно, а в течение конечного промежутка времени. Уайт <sup>185</sup>, работая на ударной трубе квадратного сечения размером  $82,5 \times 82,5$  мм, экспериментально установил (на «просвет»), что под давлением 15—30 ат стальные диафрагмы толщиной 0,25—0,88 мм с насечками, сделанными фрезой, раскрываются на 90% своей площади в среднем за 200 мксек, а целиком — за 600 мксек. Немгновенность раскрытия диафрагмы, как отмечает Уайт, порождает целый ряд волн сжатия, увеличивает расстояние, на котором образуется

\*) Подробное описание принципов работы ударной трубы можно найти в обзорах <sup>152, 181, 151</sup>, а также в работах <sup>81, 157</sup>. Особенно сильные ударные волны получены в ударных трубах с применением гремучей смеси в камере высокого давления <sup>146a</sup>.

установившаяся ударная волна, а также в некоторых случаях ведет к увеличению интенсивности получаемой ударной волны. С другой стороны, постепенность раскрытия диафрагмы приводит к турбулизации контактной области. Это перемешивание, сопровождающееся нагревом холодного толкающего и охлаждением горячего ускоряемого газа, существенно влияет на значение термодинамических и газодинамических величин в конце горячей «пробки» (т. е. объема газа, заключенного между передним фронтом ударной волны и контактной поверхностью) и приводит иногда к изменению скорости ударной волны.

Измерения распределения скорости ударной волны по трубе показали, что в ударной трубе имеются три участка: разгонный участок, на котором скорость ударной волны увеличивается, участок равномерного движения, на котором скорость волны остается практически постоянной, и участок затухания волны, на котором скорость ее падает (рис. 1). Было найдено, что в трубе с внутренним диаметром 50 мм при скорости волны около 3 км/сек (в кислороде) разгонный участок составляет 1,5—2 м; в трубе с диаметром 92 мм при скорости ударной волны 3,2 км/сек (в азоте и воздухе) <sup>61</sup> это расстояние составляет 2,5—3 м. Даже для скорости 16,8 км/сек в работе <sup>146a</sup> было найдено, что волна разгоняется на расстоянии 3 м. Однако Уайт <sup>185</sup> нашел, что эти размеры увеличиваются с ростом начального отношения давлений на диафрагме перед опытом.

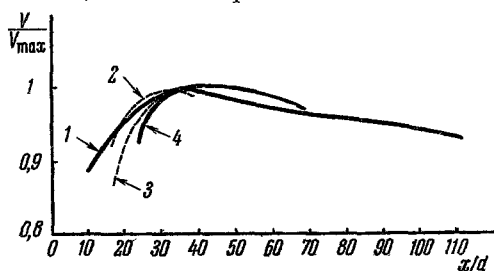


Рис. 1. Измеренное распределение скорости ударной волны по трубе в зависимости от расстояния от места разрыва диафрагмы, отнесенного к диаметру трубы  $d$ .

$V_{\max}$  — максимальное значение скорости волны.  
1 — кислород:  $V_{\max} = 3,02$  км/сек <sup>26</sup>; 2 — азот:  $V_{\max} = 2,38$  км/сек <sup>61</sup>; 3 — воздух:  $V_{\max} = 3,14$  км/сек <sup>61</sup>, 4 — воздух:  $V_{\max} = 13,8$  км/сек <sup>146a</sup>.

странения контактной поверхности не должна отличаться от скорости потока за фронтом бегущей впереди ударной волны. Демьянову <sup>11, 12</sup> удалось объяснить это явление развитием ламинарного пограничного слоя и оценить толщину этого слоя с помощью соотношения

$$\delta = \sqrt{\frac{8vx}{V - \frac{13}{35}u}}, \quad (4,1)$$

где  $V$  — скорость ударной волны,  $u$  — скорость потока,  $v$  — кинематическая вязкость газа за фронтом ударной волны,  $x$  — расстояние от переднего фронта волны. Баженова <sup>4</sup> экспериментальным путем получила распределение значений скорости потока газа между передним фронтом волны и контактной поверхностью для воздуха при скорости ударной волны 0,85 км/сек, когда нельзя ожидать какого-либо заметного влияния процессов физико-химических превращений газа на параметры потока. Она обнаружила постепенный рост скорости потока к концу исследуемого объема, что находится в качественном соответствии с оценками Демьянова. Андерсон <sup>68</sup> и Рошко <sup>181a</sup> простым учетом баланса масс газа, «втекающего»

Наличие участка торможения ударной волны связывается с потерями на стенках трубы из-за развития нестационарного пограничного слоя за фронтом движущейся ударной волны. Опыты показали <sup>44, 110</sup>, что величина скорости контактной поверхности систематически превышает расчетное значение скорости потока за фронтом ударной волны, тогда как согласно упрощенной одномерной теории скорость распро-

в исследуемый объем через передний фронт волны и «вытекающего» за счет торможения в турбулентном (при больших давлениях — Андерсон) или ламинарном (при малом давлении — Рошко) пограничном слое, показали, что расстояние от переднего фронта волны до головной части контактной поверхности в реальной трубе будет всегда меньше, чем по упрощенной одномерной теории; на достаточно больших расстояниях от места разрыва диафрагмы длина «пробки» начинает даже сокращаться. Этот результат соответствует экспериментальным фактам. Анализ влияния пограничного слоя на поток газа в ударной трубе посвящены также работы <sup>91, 104, 142, 105\*</sup>).

Особенно заметно влияние пограничного слоя сказывается при экспериментировании в условиях низких начальных давлений и в трубах малого диаметра <sup>104, 161a</sup>. Так, Дафф <sup>104</sup>, проводя опыты на трубе с внутренним диаметром 33,4 мм, нашел, что при начальном давлении  $p_1 < 0,5$  мм рт. ст. отклонения от одномерной схемы работы трубы столь значительны, что эта схема не может быть положена в основу описания работы трубы. Автор связывает эти отклонения с развитием ламинарного пограничного слоя, занимающего в этих условиях большую часть поперечного сечения трубы. Оценки, сделанные с помощью соотношения (4,1), показывают, что для опытов Даффа условная толщина пограничного слоя на расстоянии 25 см от переднего фронта ударной волны составляла 6—7 мм; пограничный слой в этом случае занимал около половины площади поперечного сечения трубы. Следовательно, согласно оценкам поток можно рассматривать одномерным и пренебрегать влиянием пограничного слоя лишь вблизи переднего фронта ударной волны, в трубах достаточно большого диаметра и при достаточно большом начальном давлении. Количественные оценки для толщины ламинарного пограничного слоя можно в каждом конкретном случае провести, пользуясь соотношениями, полученными в работе <sup>161a</sup>.

Ряд задач физико-химической кинетики процессов можно решать, исследуя состояние газа за фронтом волны, отраженной от торца трубы, т. е. там, где нагретый газ должен покоиться <sup>2, 14, 111</sup>. Однако, как показывают многочисленные опыты и расчеты <sup>56, 140, 175</sup>, это можно делать лишь с известной осторожностью, поскольку однородность объема газа за отраженной волной иногда существенно нарушается вследствие взаимодействия отраженной ударной волны с пограничным слоем, существовавшим в потоке за падающей волной. Поэтому почти все наиболее интересные результаты изучения неравновесных явлений при высоких температурах, обсуждаемые ниже, получены путем исследования состояния газа за фронтом падающей ударной волны.

Итак, наиболее удобными условиями наблюдения неравновесных явлений в ударной трубе являются следующие:

1. Проведение исследования на таком расстоянии от диафрагмы, когда процесс образования и разгона ударной волны закончился и ударная волна движется практически с постоянной скоростью.

2. Исследуемый участок потока за передним фронтом ударной волны должен быть достаточно мал в сравнении со всем расстоянием от переднего фронта волны до контактной поверхности, так как в противном случае возникнут затруднения в выяснении причин изменения тех или иных измеряемых величин.

3. Диаметр трубы и начальное давление должны быть достаточно большими, чтобы затухание ударных волн и пограничный слой не оказывали существенного влияния на параметры потока.

---

\*) Ссылки на указанные работы взяты нами из библиографического указателя «Ударные волны», подготовленного к печати Институтом механики АН СССР.

Предполагается, что в этих условиях поток в исследуемой области за фронтом волны будет одномерным и установившимся; поэтому к этому участку применяются законы сохранения массы, импульса и энергии в интегральной форме с учетом возможности физико-химических превращений (см., например, <sup>124</sup>, § 6 гл. 11).

## § 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТОЯНИЯ ГАЗА В УДАРНОЙ ВОЛНЕ

Экспериментальное изучение описываемых неравновесных явлений предполагает исследование изменения во времени тех или иных параметров, характеризующих состояние газа в ударной волне. Поэтому основной измеряемой величиной является время, в течение которого в газе происходит изменение состава, плотности, температуры или других характеристик состояния газа в процессе установления равновесия. Следовательно, основным критерием пригодности того или иного метода изучения неравновесных явлений служит разрешающая способность установки во времени; естественно, что применяемый метод должен быть также достаточно чувствительным к изменению самих характеристик среды. К настоящему времени разработан целый ряд экспериментальных методов, позволивших накопить значительный фактический материал по исследованию процессов возбуждения вращения, колебаний молекул, заполнения электронных уровней, диссоциации и ионизации в газе за фронтом ударной волны, распространяющейся в ударной трубе. При этом решающую роль сыграли оптические методы, позволившие получить высокое разрешение во времени (доли микросекунды) без заметного влияния на исследуемый объект.

**5.1. Измерение плотности газа.** Плотность газа является одним из основных параметров, характеризующих как термодинамическое, так и газодинамическое состояние среды. Именно путем изучения распределения плотности газа за фронтом ударной волны были получены основные результаты в исследовании возбуждения вращения, колебаний и диссоциации молекул.

Остановимся прежде всего на прецизионной методике измерения распределения плотности во фронте ударной волны, разработанной Хорнигом, Кованом, Грином и Андерсоном (библиографию работ этих авторов можно найти в <sup>69</sup>). В созданной этими авторами установке измерялся коэффициент отражения света от поверхности переднего фронта ударной волны. Интенсивный параллельный пучок света (в первых опытах — от угольной дуги, в последних — от вольфрамовой лампы, что оказалось более выгодным из-за стабильности) падал под углом  $\theta$  (в разных опытах значение  $\theta$  менялось от 62 до 82°) на поверхность переднего фронта ударной волны, проходящей мимо смотровых окон, и затем отраженная доля светового потока попадала на фотоумножитель. Экспериментально измеренное значение коэффициента отражения (составлявшее  $10^{-5}$ — $10^{-7}$ ) сравнивалось с расчетным, вычисленным в определенных предположениях <sup>101</sup> о распределении плотности (связанной известными соотношениями с коэффициентом преломления) во фронте волны. Наиболее подходящим для трактовки полученных результатов оказалось выражение

$$Q = Q_1 + \frac{Q_2 - Q_1}{1 + \exp\left(-\frac{4x}{L}\right)}, \quad (5,1)$$

где  $Q_1$ ,  $Q_2$  — значение плотности газа до и после прохождения переднего фронта волны,  $L$  — эффективная толщина фронта волны  $L = \frac{Q_2 - Q_1}{\left(\frac{dQ}{dx}\right)_{\max}}$

Были получены значения величины  $L$  для ряда газов ( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$  и др.) при скоростях ударных волн, немного превышающих скорость звука в невозмущенном газе (таблица I).

Таблица I

Измеренная толщина фронта ударной волны  $L$  (в  $10^{-5}$  см) в зависимости от числа  $M$  при начальном давлении  $p_1 = 1$  атм и температуре  $T_1 = 300^\circ \text{K}$

| Газ<br>M | $\text{N}_2$ | $\text{O}_2$ | $\text{CO}$ | $\text{N}_2\text{O}$ | $\text{CO}_2$ | $\text{HCl}$ | $\text{Ar}$ |
|----------|--------------|--------------|-------------|----------------------|---------------|--------------|-------------|
| 1,08     |              |              |             |                      |               |              | 28,8        |
| 1,23     | 8,5          | 9,9          | 7,4         | 6,2                  | 5,0           | 6,2          | 8,5         |
| 1,37     | 5,7          | 7,4          | 6,0         | 4,5                  | 4,2           | 5,0          | 6,0         |
| 1,55     | 3,3          | 4,1          | 3,7         | 2,9                  | 2,5           | 2,0          | 4,2         |

Ряд интересных результатов был получен путем измерения градиента плотности в потоке за фронтом ударной волны с помощью шпирен-схемы Теплера, широко применяемой в газодинамических исследованиях <sup>64</sup>. В фотографическом варианте этот метод был использован Гликом и Верстером для изучения процесса диссоциации кислорода за фронтом ударной волны в ударной трубе <sup>112</sup>, в фотоэлектрическом — Реслером и Шейбе — для исследования процесса возбуждения колебаний в  $\text{CO}_2$  и других газах <sup>158, 159</sup>. Фундаментальное рассмотрение принципов работы целого ряда шпирен-схем и вывод формул, необходимых для обработки полученных результатов, проведено в работах Шардина, в частности в работе <sup>167</sup>. Естественно, что фотоэлектрический метод регистрации позволяет получить более высокое разрешение во времени.

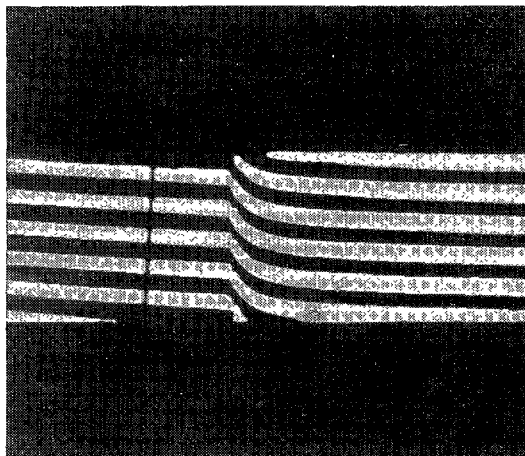


Рис. 2. Интерференграмма распределения плотности в ударной волне, распространяющейся в смеси 66%  $\text{O}_2$  и 34%  $\text{N}_2$  со скоростью 2 км/сек при начальном давлении  $p_1 = 21$  мм рт. ст.<sup>77</sup>.

Наиболее полные исследования распределения плотности за фронтом ударной волны при наличии неравновесных явлений проделаны с помощью интерферометра <sup>76, 77, 117, 143, 144, 174, 156</sup>, который, как известно, позволяет непосредственно измерять значение плотности газа. Для этой цели в одно плечо интерферометра, собранного по схеме Маха—Цандера<sup>64</sup>, вводилась рабочая секция ударной трубы (в другое плечо ставился компенсатор). В ряде работ, <sup>117</sup> и др., снимались мгновенные картины распределения плотности за фронтом ударной волны (рис. 2); в других работах <sup>76, 156</sup> применялся метод фоторазвертки: интерференционные полосы проектировались на щель камеры фоторазвертывающего устройства. В этом случае смещение полос измерялось как функция времени прохождения нагретого газа мимо смотровых окон.

Систематическими исследованиями, проведенными с помощью интерферометра на разных трубах, разными исследователями и в различных условиях был установлен тот факт, что при наличии неравновесного явления в чистых газах и смесях с инертным разбавителем величина плотности за фронтом ударной волны постепенно возрастает, стремясь к равновесному значению \*), т. е. значению, получаемому из интегральных законов сохранения массы, импульса и энергии с учетом равновесного возбуждения внутренних степеней свободы молекул, диссоциации и ионизации атомов и молекул.

С уменьшением начального значения давления в камере низкого давления трубы чувствительность пирных и интерферометрических методов падает. Поэтому для исследования структуры ударной волны при низких давлениях был разработан метод измерения распределения плотности газа в ударной трубе по рассеянию электронного пучка, пропускаемого через исследуемый газ перпендикулярно к оси трубы <sup>74, 104, 106, 182</sup>. В этих опытах электронный пучок, создаваемый в электронной пушке, ускорялся напряжением 10—40 кВ и сквозь тонкую платиновую фольгу проходил в рабочую секцию трубы. В качестве регистрирующего устройства применялся ФЭУ со сцинтиллирующим преобразователем. В выбранном интервале энергий электроны в основном испытывают лишь упругое рассеяние; коэффициент рассеяния при этом зависит от энергии электронов, атомного веса и плотности газа. Таким образом, измерение ослабления пучка во время прохождения ударной волны мимо рабочего отсека позволяет получить распределение плотности газа; разрешающее время таких установок — менее 0,5 мксек. Экспериментируя с аргоном при начальном давлении 0,5 мм рт. ст., Баллард и Венэйбл определили толщину фронта ударной волны в аргоне и нашли, что при скорости волны  $M=3$ ; 4 и 5,8 зона перестройки поступательного движения атомов аргона составляет соответственно 4,4; 3 и 8,5 длины свободного пробега. В тех же условиях, но в более широком диапазоне скоростей ( $M=1,6-7$ ) Дафф и Вебстер <sup>106</sup> нашли, что толщина фронта волны имеет минимум при  $M=3$ , равный 6,5 длины свободного пробега для условий перед волной и затем слабо растет для более сильных ударных волн.

Изучение распределения величины плотности газа за фронтом ударной волны проводилось также по измерению поглощения мягкого (длинноволнового) рентгеновского излучения <sup>93, 129, 132</sup>. Найт и Венэйбл <sup>132</sup> полагают, что поглощение мягкого рентгеновского излучения в тяжелом инертном газе с хорошим приближением подчиняется закону Бугера—Ламберта—Бера

$$I_d = I_0 e^{-\mu_0 d}, \quad (5,2)$$

где  $I_0$  и  $I_d$  — интенсивность падающего пучка и пучка, прошедшего через слой газа толщиной  $d$ ,  $\mu$  — коэффициент поглощения в расчете на единицу длины и единицу плотности. Поэтому определение поглощательной способности  $\alpha = 1 - (I_d/I_0)$  позволяет измерить плотность газа. В установках применяются импульсные рентгеновские трубки, работающие при напряжении до 20—30 кВ с медными анодами и мишенью из вольфрама (а также хрома, меди), дающие сплошной спектр. Трубки монтируются непосредственно на рабочей секции ударной трубы; в качестве окон применяется бериллиевая фольга толщиной менее 0,25 мм. В качестве приемника излучения используется ФЭУ в блоке со сцинтиллятором; разрешающее время —

\*) В таких смесях, как воздух, иногда наблюдается и сверхравновесное значение плотности вследствие одновременного протекания ряда процессов с разной скоростью (см., например, <sup>156</sup>).

0,2—1 мксек. В качестве поглощающего газа наиболее эффективен ксенон; величина  $\mu$  для выбранного рабочего напряжения находится путем статической калибровки — наполнением трубы ксеноном до разного давления. Чезик и Кистяковский<sup>93</sup> использовали ксенон в качестве разбавителя к исследуемым газам ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ) и измерили таким путем время релаксации колебаний и диссоциации молекул за фронтом ударной волны.

5.2. Измерение концентрации компонент газа. Большие успехи достигнуты в исследовании распределения концентраций компонент газа за фронтом ударной волны по методу абсорбционного спектрального анализа. Таким образом получены результаты, относящиеся к диссоциации  $N_2O_4$ <sup>90</sup>,  $I_2$ <sup>82, 83</sup>,  $Br_2$ <sup>84, 148</sup>,  $O_2$ <sup>26, 86</sup>,  $H_2O$ <sup>75</sup>, возбуждению колебаний  $NO$ <sup>161</sup> и  $O_2$ <sup>9, 31</sup>.

Метод достаточно прост: свет от источника (дуга, лампа) проходит через ударную трубу, перпендикулярно к оси ее; необходимый участок спектра выделяется далее светофильтром или спектрографом. Световой импульс преобразовывается фотоумножителем в электрический сигнал, поступающий на осциллограф. В опытах измеряется уровень сигнала до и после прохождения фронта ударной волны; это дает возможность получить распределение величины поглощательной способности  $\alpha$  за фронтом ударной волны. Как известно, регистрируемая поглощательная способность связана с коэффициентом поглощения при непрерывном спектре подсветки соотношением

$$\alpha = \frac{\int \psi (1 - e^{-k_\nu d}) d\nu}{\int \psi d\nu}, \quad (5,3)$$

где  $\psi$  — аппаратная функция используемого прибора,  $k_\nu$  — коэффициент поглощения, зависящий от концентрации  $N_i$  поглощающих молекул типа  $i$  в единице объема, силы осцилляторов  $f$  для соответствующих оптических переходов и частоты  $\nu$ . В случае слабой зависимости  $k_\nu$  от  $\nu$  (в регистрируемом интервале  $\Delta\nu$ ) соотношение (5,3) упрощается и сводится к  $\alpha = 1 - \exp(-\kappa N_i d)$ . Величина  $\kappa$  (коэффициент поглощения в расчете на единицу длины и единичную концентрацию) обычно находится экспериментальным путем, например, для иода и брома в области 4870 и 4360 Å<sup>82 84</sup>, для брома в области 4390 Å<sup>148</sup>. В работе<sup>86</sup> использовался непрерывный спектр поглощения молекулярного кислорода (континуум Шумана—Рунге) в области 1470 Å. Труднее установить зависимость между  $N_i$  и  $\alpha$  в случае полосатого спектра<sup>30, 161</sup>, когда линии, составляющие спектр, реабсорбируются и перекрываются; здесь приходится полагаться лишь на экспериментальные измерения зависимости  $\alpha(N_i, T)$  в точках потока, соответствующих равновесному состоянию среды<sup>16</sup>, т. е. вдали от переднего фронта волны. Зная характер зависимости  $\alpha(N_i, T)$ , можно составить мнение о причине изменения величины поглощательной способности вблизи фронта волны и, измеряя  $\alpha$ , найти время установления равновесия.

Преимущество методов абсорбционной спектроскопии выявляется при исследовании процессов в сложных смесях газов, например таких, как воздух. Исследуя характер поглощения ультрафиолетового излучения за фронтом ударной волны в воздухе<sup>10, 29</sup>, удалось установить, что вблизи  $\lambda = 2200$  Å поглощение света определяется в основном переходами с четвертого и пятого возбужденных колебательных уровней основного электронного состояния  $X^3\Sigma_g^-$  в состояние  $B^3\Sigma_u^-$  молекулы  $O_2$  (полосы Шумана—Рунге). Была установлена зависимость поглощательной способности от температуры и концентрации молекулярного кислорода. Это позволило

провести исследование процесса диссоциации кислорода в воздухе <sup>10, 28</sup> (рис. 3).

Другим достоинством этого метода является возможность разделения зоны релаксации колебаний молекул и диссоциации при высоких температурах, поскольку в этом случае возбуждение колебаний увеличивает поглощающую способность, а диссоциация — уменьшает ее (рис. 4). Это позво-

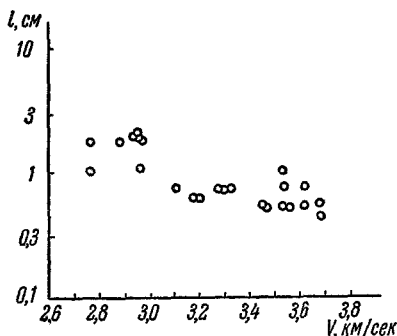


Рис. 3. Размеры неравновесной зоны  $l$  диссоциации кислорода при атмосферном давлении за фронтом ударной волны в воздухе.

применен и в работе с ударной трубой при исследовании кинетики разложения паров воды при температуре  $T=2400-3200^\circ\text{K}$  <sup>75</sup>; авторы регистрировали поглощение в полосах ОН в области 3095 Å.

5.3. Измерение интенсивности излучения. Измерение испускательной способности газа за фронтом ударной волны также было использовано рядом исследователей для изучения релаксационных процессов при высоких температурах 163, 164, 190, 86, 153, 186, 72 и др. К настоящему времени проведено большое число спектральных исследований свечения газа в ударных волнах, получающихся в ударных трубах. Изучался спектральный состав и временные характеристики свечения в воздухе

<sup>127, 128</sup>, кислороде <sup>86</sup>, аргоне <sup>154, 186, 66</sup>, ксеноне <sup>162, 66, 67, 125, 164, 113а</sup>, криптоне, в смесях криптона с водородом <sup>32</sup> и других газах <sup>114, 99, 109, 126</sup>.

Уже первые работы показали, что спектры свечения содержат ряд линий примесей, обладающих низким потенциалом возбуждения (натрий, кальций и др.); даже после тщательной очистки трудно освободиться от присутствия в спектре таких линий, как  $D$ -линии Na. Оказалось, что наблюдающееся в ряде случаев свечение фронта ударной волны также связано с излучением таких примесей, как  $\text{C}_2$  и  $\text{CN}$ , возбужденные молекулы

позволяет измерить зону возбуждения колебаний до начала диссоциации; таким образом было измерено время релаксации колебаний молекул  $\text{O}_2$  до температуры  $T=9-10$  тыс. градусов <sup>9, 31</sup>. Одновременно измерялось и характерное время диссоциации молекул  $\text{O}_2$ ; при этом было показано, что в ударной волне это время намного превышает время релаксации колебаний (таблица II). Разрешающее время регистрирующего устройства составляло в этих опытах менее 0,05 мксек.

Как хорошо известно, больших успехов в исследовании кинетики газовых реакций можно достигнуть, применяя источник подсветки с линейчатым спектром тех компонент, изучение которых проводится <sup>18, 21</sup>. Этот прием был успешно

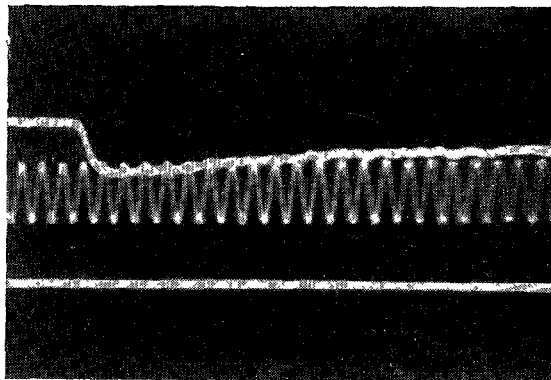


Рис. 4. Осциллограмма распределения поглощательной способности в ударной волне, распространяющейся в кислороде со скоростью 3,1 км/сек при начальном давлении  $p_1=1,5$  мм рт. ст.



Таблица II

Время релаксации колебаний  $O_2$  ( $\tau_{\text{кол}}$ ) и характерное время диссоциации  $O_2$  ( $\tau_{\text{дис}}$ ) в смеси 21%  $O_2$  и 79% Ar ( $p_2$ —давление за фронтом волны)

| $V$ ,<br>км/сек | $p_2$ ,<br>ат | $\tau_{\text{кол}}$ ,<br>мксек | $\tau_{\text{дис}}$ ,<br>мксек | $\tau_{\text{дис}}/\tau_{\text{кол}}$ | $V$ ,<br>км/сек | $p_2$ ,<br>ат | $\tau_{\text{кол}}$ ,<br>мксек | $\tau_{\text{дис}}$ ,<br>мксек | $\tau_{\text{дис}}/\tau_{\text{кол}}$ |
|-----------------|---------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|-----------------|---------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|
| 2,28            | 0,65          | 2,6                            | 21,2                           | 8                                     | 2,57            | 0,83          | 1,8                            | 24,8                           | 14                                    |
| 2,33            | 1,36          | 1,8                            | 26,8                           | 15                                    | 2,64            | 0,88          | 1,1                            | 13,8                           | 13                                    |
| 2,34            | 3,4           | 0,8                            | 10,6                           | 13                                    | 2,70            | 1,84          | 0,7                            | 13,8                           | 20                                    |
| 2,36            | 3,5           | 0,7                            | 17,8                           | 25                                    | 2,78            | 0,97          | 0,5                            | 7,5                            | 15                                    |
| 2,38            | 1,4           | 1,3                            | 19,5                           | 15                                    | 2,86            | 1,02          | 0,4                            | 6,3                            | 16                                    |
| 2,44            | 0,75          | 1,1                            | 8,4                            | 8                                     | 3,09            | 1,18          | 0,4                            | 5,8                            | 14                                    |

которых очень быстро (за время, меньшее 1 мксек) образуются в нагретом газе из примесей, содержащих углерод; парциальное давление примесей в газе перед фронтом волны при этом не превышает  $10^{-2}$ — $10^{-1}$  мм рт. ст.<sup>92, 99</sup>. Это обстоятельство иногда необходимо учитывать при обработке результатов, чтобы не прийти к ложным выводам относительно развития процессов в основном газе (рис. 5).

Для изучения развития процессов за фронтом волны необходимо знать временные характеристики распределения свечения того или иного спектрального состава. Поэтому в опытах чаще всего используются монохроматоры и фотоэлектрические приемники излучения\*). Далее сигнал, как обычно, поступает на импульсный осциллограф. Таким образом Виндзор, Дэвидсон и Тейлор<sup>190</sup>

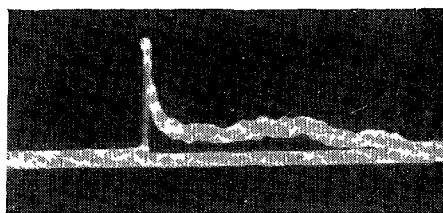


Рис. 5. Осциллограмма распределения свечения ( $\lambda=2600 \text{ Å}$ ) в ударной волне, распространяющейся в кислороде, загрязненном парами бензина, со скоростью 3,8 км/сек при начальном давлении 1,5 мм рт. ст.

измерили время колебательной релаксации молекулы CO, регистрируя распределение инфракрасного излучения в интервале длин волн 2—2,8  $\mu$  (что соответствует переходам со второго колебательно-возбужденного уровня молекулы CO, а также некоторым другим переходам<sup>103</sup>). Приемник инфракрасного излучения имел время установления около 30 мксек; таким образом, удалось измерить лишь продолжительные времена релаксации колебаний (за ударной волной, отраженной от торца ударной трубы).

Олпорт, измеряя распределение интенсивности инфракрасного излучения NO в области 5,3  $\mu$ , изучал кинетику образования NO за фронтом ударной волны в воздухе<sup>73</sup> и механизм распада молекул NO за фронтом волны в чистой окиси азота<sup>72</sup>.

Скорость диссоциации  $N_2$ ,  $O_2$  и воздуха измерялась путем исследования излучения, испускаемого нагретым газом в зависимости от времени, в работе<sup>86, 87</sup>. Использовался двухканальный монохроматор, выделявший участки спектра шириной 33 и 66 Å; измерения проводились вблизи  $\lambda=3410, 3890, 3920$  и 4780 Å. Оказалось, что интенсивность регистрируемого излучения сразу за фронтом волны имеет максимум; далее уровень сигнала экспоненциально уменьшается вплоть до равновесного значения.

\*) Глоэрсен<sup>113а</sup> для записи развертки спектра во времени применил телевизионную камеру с ортиконом.

Несмотря на то, что интенсивность излучения заметно меняется с длиной волны, измеренные для разных длин волн характерные времена релаксации оказались практически одинаковыми. Уменьшение излучения можно связать с падением температуры за фронтом волны в процессе диссоциации. Известно, что интенсивность излучения пропорциональна заселенности возбужденного электронного состояния. Поэтому измеренное время релаксации соответствует двум параллельно идущим процессам — воз-

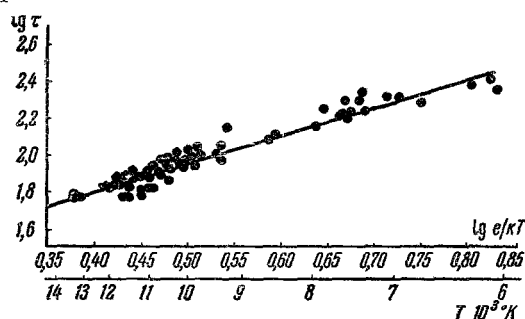


Рис. 6. Время задержки свечения ( $\tau$ , мксек) в ксеноне в зависимости от обратного значения температуры непосредственно за фронтом волны (в эв)<sup>113а</sup>.

Внизу дана шкала температур по Кельвину

тах Глоэрсена<sup>113а</sup> регистрировалось излучение в пяти точках вдоль ударной трубы на расстоянии 40 см друг от друга, а также снимался спектр свечения в области 3000—10000 Å на расстоянии 45 см от конца трубы. Значения времени задержки свечения, полученные Глоэрсеном, приведены на рис. 6. Было обнаружено, что это время не зависит от начального давления газа; зависимость времени от скорости ударной волны такова, что ее нельзя объяснить без учета фотоэлектрической эмиссии со стенок трубы перед фронтом ударной волны. Отмечается возможность влияния геометрии ударной трубы на процесс возбуждения свечения.

Исследуя поведение небольшой добавки воздуха и других примесей в ксеноне, Рот<sup>163</sup> по распределению свечения фиолетовой системы полос CN ( $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ ) за фронтом ударной волны в области 3871, 3883 Å получил результаты по дезактивации колебательных уровней молекулы CN при температурах 6300—9550° К.

Характер возбуждения электронных уровней He I 5876 Å и He II 4686 Å в ударной волне в гелии при скорости 20 км/сек изучался в работе<sup>187</sup>; при этом было достигнуто высокое разрешение по времени (менее 0,05 мксек). В работе<sup>183</sup> было обнаружено излучение линии He I 5687 Å в газе до прихода ударной волны.

Исследование распределения непрерывного излучения за фронтом волны в аргоне в области 4680, 4970 и 5000 Å было проведено Петшеком и Байроном<sup>153</sup>. Ими также использовалась фотоэлектрическая методика регистрации; авторы использовали полученные результаты для измерения распределения концентрации электронов и построения картины процесса термической ионизации за фронтом ударной волны (см. § 3).

В некоторых работах были применены фотографические методы регистрации появления свечения за фронтом ударной волны путем съемки спектра на движущуюся пленку. Так, например, Ниблетт и др.<sup>147</sup> сделали попытку измерить время установления равновесной ионизации за фронтом ударной волны в воздухе; необходимо отметить, что полученные ими результаты являются весьма приближенными.

буждению электронных уровней и диссоциации молекул. Следовательно, этот метод в данном случае позволяет измерить лишь верхнюю границу возможных значений времени релаксации того или иного процесса.

Изучению механизма возбуждения электронных уровней посвящены работы Рота и Глоэрсена<sup>164, 162, 113а</sup>, которые исследовали распределение интенсивности свечения в ударных волнах, распространяющихся в ксеноне со скоростью  $M = 8-11$  при начальном давлении 0,5—4 мм рт. ст. В опы-

5.4. Измерение температуры газа. Большой интерес представляют измерения температуры газа за фронтом ударной волны в ударной трубе. Опубликовано большое число работ, авторы которых измеряли температуру газа пирометрическими методами по излучению и поглощению света в линиях примесей к основному газу (примеси — натрий, барий, индий, хром и т. д.)<sup>54, 55, 59-62, 27, 96-98</sup>. В основу этих методов положены предположения о тепловом равновесии между возбужденными атомами примеси и основным газом, о применимости закона Кирхгофа и малости нарушений радиационного равновесия вследствие выхода излучения из нагретого газа. Одновременное измерение распределения испускательной и поглощательной способности газа за фронтом ударной волны позволяет в случае выполнения указанных предположений в соответствии с законами оптической пирометрии измерить распределение температуры.

Для этой цели в рабочей секции перпендикулярно к оси ударной трубы выделяются два канала (один над другим). По первому каналу через трубу пропускается свет от постороннего источника, стоящего за ударной трубой — для измерения поглощательной способности газа; одновременно в этот канал поступает и собственное излучение газа в трубе. По второму каналу пропускается лишь собственное излучение; этот канал служит для измерения испускательной способности. Далее свет проходит через монохроматор, выделяющий для обоих каналов одинаковые спектральные участки (в области длин волн  $\lambda$ ), и попадает на два фотоумножителя; сигналы регистрируются с помощью двухлучевого импульсного осциллографа. Применяя различные варианты калибровки регистрируемых сигналов по эталонному температурному источнику, можно получить несколько модификаций метода измерения температуры:

а) Калибровка собственного излучения газа непосредственно путем замены рабочей секции трубы эталонной ленточной лампой. Для искомой температуры  $T_x$  при  $T_x < 6000^\circ \text{K}$ , считая справедливым закон Вина, получим

$$T_x = T_0 \left[ 1 - \frac{\lambda T_0}{C_2} \ln \frac{m}{1 - \frac{\beta I''}{I'_n}} \alpha_{\lambda \lambda_0} \right]^{-1}, \quad (5,4)$$

где  $T_0$  — яркостная температура эталона (для длины волны  $\lambda_0$ ),  $I'$  и  $I''$  — амплитуды сигналов по первому и второму каналам,  $\beta$  — коэффициент приведения чувствительности второго канала к чувствительности первого,  $I'_n$  — амплитуда сигнала от источника подсветки,  $m$  — отношение сигналов при измерении и калибровке ( $m = \beta I''/I_k$ ),  $\alpha_{\lambda \lambda_0}$  — коэффициент, учитывающий изменение яркостной температуры эталона при переходе от  $\lambda_0$  к  $\lambda$ ,  $C_2$  — вторая постоянная в формуле Планка.

б) Калибровка источника подсветки по температуре  $T_n$  путем замены его на эталонную ленточную лампу (обобщенный метод обращения спектральных линий). Тогда в тех же условиях, при источнике подсветки, работающем на постоянном токе,

$$T_x = T_n \left[ 1 + \frac{\lambda T_n}{C_2} \ln \frac{1 - \frac{I'}{\beta I''}}{\vartheta} \right]^{-1}, \quad (5,5)$$

где  $\vartheta$  — коэффициент потерь в оптической системе от источника подсветки до внутренней поверхности ударной трубы, а  $T_n$  — яркостная температура источника подсветки, определяемая из соотношения

$$T_n = T_0 \left[ 1 - \frac{\lambda T_0}{C_2} \ln n \cdot \alpha_{\lambda \lambda_0} \right]^{-1} \quad (5,6)$$

( $n$  — отношение сигналов от источника подсветки и эталона).

В работах <sup>96-98</sup> для измерения температуры газа в ударной трубе использовался необобщенный метод обращения линий, требующий достижения «обращения» линий — выравнивания сигналов от источника подсветки и собственного свечения газа в трубе. Преимуществом этого метода является необходимость лишь одного канала регистрации, недостатком — возможность измерения температуры лишь в тех точках, в которых наблюдается «обращение».

Остановимся на основных допущениях, связанных с применением пирометрических методов измерения температуры газа и возможностях применения их к исследованию неравновесных явлений. Естественно, что в непосредственной близости за передним фронтом ударной волны нельзя рассчитывать на наличие теплового равновесия между основным газом и возбужденными атомами примесей — необходим некоторый промежуток времени на испарение, диссоциацию и возбуждение атомов примесей, присутствующих в газе в основном в виде солей. Так, например, для примеси натрия в азоте и воздухе этот промежуток при  $T \sim 4000^\circ \text{K}$  составляет 10–20 *мксек* <sup>61, 96</sup> и достигает даже 50 *мксек* <sup>98</sup>. Это накладывает большое ограничение на возможности применения этих методов для исследования неравновесных явлений за фронтом ударной волны. Применимость закона Кирхгофа к регистрируемому излучению, как показано в работах <sup>36, 65</sup>, определяется наличием больцмановского распределения атомов по электронным уровням, время установления которого определяется числом столкновений атомов примеси с другими частицами и сечением возбуждения. С другой стороны, нарушение больцмановского распределения по уровням, как показал Биберман <sup>6</sup>, может быть связано с выходом излучения за пределы объема нагретого газа (в нашем случае — нагретой «пробки» между передним фронтом ударной волны и контактной поверхностью). Согласно <sup>6</sup> наличие выхода излучения из «пробки» приводит к нарушению закона Кирхгофа и занижению измеренной температуры относительно истинной; величина отклонения  $\Delta T$  увеличивается с уменьшением отношения вероятности удара второго рода к вероятности оптического высвечивания и уменьшением оптической толщины. Имея в виду известные значения вероятностей удара второго рода <sup>8, 37, 51</sup> атомов Na и ряда других металлов с электронами, атомами инертных газов и молекулами  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  и др., можно заключить, что при  $T < 5000^\circ \text{K}$   $\Delta T$  будет наиболее значительно в случае измерения температуры в одноатомном газе из-за малости сечения возбуждения атомов примеси при столкновениях с другими атомами; в этом случае выход излучения превалирует перед возбуждением. Это нашло свое подтверждение в экспериментах <sup>62, 97, 99</sup>; в случае измерения температуры аргона по линии Ba II 4554 Å <sup>62</sup> при давлении в пробке около 0,5 ат измеренные температуры оказались более чем на  $1000^\circ$  ниже расчетных; с ростом давления расхождение уменьшается. Полагая, что температура, рассчитанная по адиабате Гюгонио для ударных волн в аргоне, соответствует истинной, авторы работы <sup>59</sup> получили для эффективного сечения возбуждения ионов Ba II ударами второго рода с атомами аргона при  $T = 4000\text{--}5000^\circ \text{K}$  значение  $4 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ . Такого рода исследования открывают возможность измерения с помощью ударных труб вероятностей возбуждения отдельных электронных уровней в различных условиях.

Иная картина наблюдается при проведении опытов в двухатомных газах: сечение возбуждения линий атомов примеси при столкновении с колебательно-возбужденными молекулами столь велико, что величина  $\Delta T$  будет незначительной. Поэтому Файзуллов, Соболев и Кудрявцев <sup>60, 62</sup>, измеряя температуру за фронтом ударной волны, распространяющейся в азоте и воздухе со скоростью 1,9–4,3 *км/сек*, нашли, что после установления теплового равновесия между возбужденными атомами примеси

и основным газом при давлении  $0,1-4 \text{ ат}$  измеренная температура (в пределах ошибок эксперимента —  $\pm 70^\circ$ ) согласуется с расчетными значениями, полученными из интегральных законов сохранения в предположении полного термодинамического равновесия.

Значительная величина сечения возбуждения атомов натрия колебательно-возбужденными молекулами  $\text{CO}_2$  была использована Герлом и Гейдоном <sup>126</sup> для определения времени релаксации колебаний и диссоциации углекислого газа вблизи  $2500^\circ \text{ К}$ .

В силу отмеченного выше недостатка изложенный метод измерения температуры не позволяет проводить исследования вблизи переднего фронта ударной волны, где знание распределения температуры для изучения неравновесных явлений в исследуемом газе было бы очень желательно \*). Для устранения этого недостатка необходимо измерять температуру по излучению и поглощению света в самом исследуемом газе, а не в примесях к нему, аналогично тому, как это сделано в работе Моделя <sup>38</sup>; это возможно, однако, лишь при достаточно высоких температурах. В этих условиях иногда используется метод измерения  $T$  по абсолютному значению полного излучения, испускаемого той или иной линией в исследуемом газе <sup>138, 137</sup>. При этом удается получить весьма высокую степень разрешения во времени ( $0,05 \text{ мксек}$  и менее), что очень важно для исследования неравновесных явлений.

**5.5. Измерение концентрации электронов.** Интерес к исследованию кинетики термической ионизации определил разработку ряда методов измерения концентрации электронов за фронтом ударной волны. Эти методы явились по сути дела обобщением уже известных приемов изучения газоразрядной плазмы; среди них — зондовые, спектральные, магнитные и радиочастотные методы.

Одним из наиболее ранних методов исследования плазмы является известный метод зондов Лэнгмюра. Первые попытки применения этого метода к измерению электропроводности аргона за фронтом ударной волны в ударной трубе <sup>135</sup> не были успешны: полученные значения электропроводности оказались заметно заниженными против расчетных; это занижение не допускало однозначного истолкования из-за наличия холодного пограничного слоя на измерительном зонде. Дальнейшее усовершенствование методики (использование зондов с «точечной» рабочей поверхностью на конце острия и т. п.) позволило получить некоторые результаты, говорящие об относительном изменении потенциала зонда  $\phi$  при изменении состояния газа, окружающего зонд <sup>133</sup>. В опытах было найдено, что при прохождении фронта ударной волны (в аргоне) потенциал зонда испытывает резкий скачок; далее сигнал остается постоянным (что соответствует малым значениям концентрации электронов  $N_e$  за фронтом ударной волны, когда  $\phi$  постоянно), затем сигнал начинает расти, поскольку для достаточно больших значений  $N_e$

$$\frac{1}{T_e} \frac{d\phi}{dx} \sim \frac{d \ln N_e}{dx}, \quad (5,7)$$

где  $T_e$  — электронная температура,  $x$  — расстояние от переднего фронта волны. В конце концов напряжение на зонде снова становится постоянным; авторы <sup>153</sup> отождествляют этот момент с установлением равновесного

\*) Такими же недостатками страдают и другие методы измерения температуры газа по примесям — метод относительной интенсивности линий (метод Орштейна) и метод измерения  $T$  по распределению интенсивности в молекулярных полосах <sup>55</sup>. Неудовлетворительной временной разрешающей способностью обладает и метод измерения температуры по скорости распространения ультразвуковых колебаний в газе в ударной трубе <sup>141</sup>.

состояния. Таким путем было измерено время установления равновесной ионизации за фронтом ударной волны в аргоне в диапазоне  $M=11-20$ .

Метод зондов позволил обнаружить наличие электронов перед фронтом ударной волны в аргоне при  $M=8-12$ <sup>184</sup>; измерения с помощью внешних электростатических зондов в чистом ксеноне указали на наличие в газе зарядов за 400 мксек до прихода ударной волны<sup>113, 113а</sup>.

В работе<sup>153</sup> изучалось распределение  $N_e$  по изменению интенсивности сплошного свечения в предположении, что свечение определяется рекомбинационным спектром и интенсивность его пропорциональна квадрату величины электронной концентрации. Тогда для относительного изменения интенсивности излучения  $I$  во времени за фронтом волны имеем

$$\frac{1}{I} \frac{dI}{dt} = \frac{2}{N_e} \frac{dN_e}{dt}. \quad (5,8)$$

Эти данные также позволили оценить время установления ионизационного равновесия; авторы указывают на заметное влияние примесей. В последней работе Уайт и Алфер<sup>186</sup>, изучая свечение аргона за фронтом волны (при  $M=10-19$ ), нашли, что величина максимума интенсивности свечения в области 4120 Å пропорциональна равновесной концентрации электронов в степени 1,6 (в диапазоне концентраций  $1,7-17 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ). Авторы отмечают, что максимум свечения достигается позже, чем устанавливается максимум степени ионизации по интерферометрическим наблюдениям<sup>71</sup>.

В работе Петшека и др.<sup>154</sup> для изучения распределения концентрации электронов за фронтом ударной волны было предложено проводить измерение сдвига и уширения контура линий под действием штарк-эффекта, фотографируя отдельные участки спектра на движущуюся пленку. Алямовский и Китаева<sup>1</sup> развили этот метод; в их работе по неподвижной пленке перемещалось изображение спектра, для чего перед входной щелью спектрографа был установлен вращающийся диск с прорезями. Авторы, пользуясь статистической теорией Хольтсмарка, по измеренному сдвигу и контуру линии  $H_\beta$  водорода определили концентрацию электронов за отраженной ударной волной в аргоне, в котором водород составлял 2%. Было обнаружено хорошее согласие измеренных значений  $N_e$  с расчетными, полученными с помощью уравнения Саха для условий за отраженной волной ( $T=12200-13300^\circ \text{ К}$ ,  $N_e \sim 1,3-1,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ). К сожалению, разрешающее время развертывающего устройства было слишком большим, чтобы делать какие-либо заключения о развитии процесса ионизации. Для получения лучшего разрешения во времени в работе<sup>102</sup> изображение одной из линий спектра делилось на семь участков; излучение от каждого участка попадало на фотоумножитель. Таким путем было исследовано поведение контура ряда линий в ударных волнах в гелии и дейтерии.

В другом методе измерения электронной концентрации (уже отмеченном в обзоре<sup>56</sup>, стр. 526) измеряется смещение магнитных силовых линий при появлении в специально созданном внешнем магнитном поле исследуемого объема, ионизованного ударной волной газа<sup>134, 135</sup>. Специальные методы калибровки и расчет э.д.с., наведенной в измерительной катушке вследствие смещения линий, позволили измерить электропроводность аргона<sup>135</sup> и воздуха<sup>134</sup> за фронтом ударной волны. Разрешающее время в этих опытах также значительно (около 5 мксек); поэтому авторы констатируют лишь тот факт, что в воздухе время установления ионизационного равновесия меньше разрешающего времени установки.

Большую перспективу в измерении малых концентраций электронов за фронтом ударной волны имеет применение микрорадиоволн (волн СВЧ). В одной из первых успешных работ в этом направлении измерялось распределение поглощения радиоволн  $\lambda=3 \text{ см}$  в ударных волнах, распространяю-

щихся в воздухе ( $M=8,2-10,4$ ) и азоте с добавкой 0,25% кислорода ( $M=7,4-8,8$ )<sup>139</sup>. Схема измерения коэффициента поглощения волн СВЧ аналогична схеме оптических измерений: по одну сторону измерительной секции ударной трубы стоял генератор 3 см-волн, по другую — детектор, сигнал с которого подавался на осциллограф. Радиоволны вводились в ударную трубу через отверстие размером  $25,4 \times 12,7$  мм; ось волновода была перпендикулярна к оси ударной трубы. Калибровка величины ослабления сигнала проводилась путем замены ударной трубы разрядной трубкой того же диаметра и замером концентрации электронов в статических условиях (разряд в водороде). Авторы нашли, что в исследуемом диапазоне сравнительно слабых ударных волн коэффициент поглощения  $\alpha$  можно записать в виде

$$\alpha = \frac{16 V \pi e^2 N_e Z}{3 m \omega^2}, \quad (5,9)$$

где  $e$ ,  $m$  — заряд и масса электрона,  $\omega$  — круговая частота применяемых радиоволн,  $Z$  — средняя частота столкновений. В исследованном диапазоне значений  $N_e$  ( $10^{10}-10^{12}$  см<sup>-3</sup>) отмечается хорошее совпадение максимальных измеренных значений  $N_e$  с расчетными; отмечается пренебрежимо малый вклад примесей в наблюдаемую ионизацию. Авторы измерили время, необходимое для установления равновесной ионизации (7—12 мксек), и тем самым дополнили результаты работы<sup>147</sup> (рис. 7). Следует отметить невысокую разрешающую способность по времени, что заставляет считать полученные результаты не совсем надежными.

Аналогичную методику разработали Баженова и Лобастов<sup>3</sup>. Брандт и Куртмулаев предприняли попытку применить для измерения концентрации электронов в ударной волне резонаторный метод, суть которого состоит в регистрации изменения добротности резонатора, в центральную часть которого поступает ионизованный ударной волной газ. Методика измерений, применяемая этими авторами, описана в работе<sup>7</sup>.

5.6. Измерение давления. Одним из наиболее удобных индикаторов изменения давления в таких быстропротекающих процессах, как распространение ударной волны в газе, является пьезодатчик с чувствительным элементом из титаната бария. Конструкция такого пьезодатчика описана Зайцевым<sup>13</sup>. После воздействия ударной волны на керамику титаната бария по последней распространяется упругая волна деформации; для ликвидации мешающей отраженной волны керамика имеет акустический контакт с достаточно длинным цинковым стержнем (акустический импеданс керамики и цинка одинаков). Исследования распределения давления, проведенные с помощью такого пьезодатчика, показали, что давление за фронтом падающей ударной волны в ударной трубе практически в пределах «пробки» остается постоянным с точностью до 2—3% и совпадает с расчетным значением, полученным из законов сохранения. Разрешение во времени при этом определяется диаметром применяемой керамики (5—10 мм).

5.7. Измерение скорости потока. В ряде работ для исследования физико-химических превращений изучалось влияние

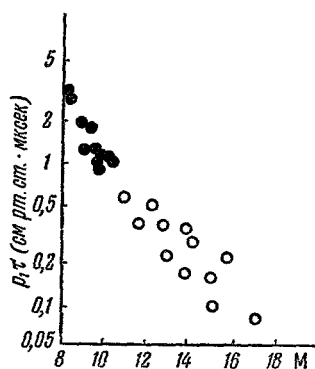


Рис. 7. Время установления ( $\tau$ ) ионизационного равновесия в воздухе, умноженное на значение давления перед фронтом ( $p^1$ ), в зависимости от числа  $M$  ударной волны (сплошные кружки — данные Манхеймера и Лоу<sup>139</sup>, светлые — данные Ниблетта и Блэкмена<sup>147</sup>).

неравновесных процессов на газодинамические характеристики: скорость потока <sup>108</sup> или скорость отраженной ударной волны <sup>2, 175</sup>. В указанных работах с помощью прибора Теплера проводилось фотографирование (фоторазвертка и кадрирование) картины течения газа в ударной трубе — см. обзор <sup>56</sup>. Таким путем Фельдман <sup>108</sup> получил некоторые данные по верхней границе значений скорости рекомбинационных процессов в воздухе; Стрелов и Коэн <sup>175</sup> нашли, что измеренные ими (по скорости отраженной ударной волны) времена релаксации колебаний  $O_2$  и  $N_2$  совпадают с результатами Блэкмена <sup>77</sup>. Баженова и Зайцев <sup>2</sup> изучили влияние неравновесности на скорость отраженной ударной волны в  $CO_2$ . С помощью аналогичной методики Семенов <sup>53</sup>, измерив величину угла присоединенного косого скачка на клине, поставленном в ударную трубу, сделал выбор величины энергии диссоциации азота.

Достоинством этих работ является наглядность полученных результатов, однако при получении количественных результатов приходится преодолевать значительные трудности; эти методы не обладают пока достаточно хорошей разрешающей способностью во времени.

\* \* \*

Подводя итог сделанному здесь обзору методов экспериментального изучения релаксационных явлений при высоких температурах, следует отметить, что наиболее результативными и перспективными показали себя интерферометрический метод измерения распределения плотности и спектральные методы исследования (абсорбционные — в изучении диссоциации и возбуждения колебаний молекул, эмиссионные — в изучении возбуждения электронных уровней и ионизации). Это обусловлено как наличием сильной зависимости плотности и спектральных характеристик от состояния газа и достаточной универсальностью и чувствительностью применяемой аппаратуры, так и возможностью получить достаточно высокую разрешающую способность во времени. Опыты показали, что размеры неравновесных зон возбуждения колебаний за фронтом ударной волны остаются постоянными при распространении волны вдоль трубы с постоянной скоростью и не зависят от геометрии трубы. Так, например, размеры зоны релаксации колебания  $N_2$ , полученные на разных трубах Блэкменом <sup>77</sup> и Байроном <sup>76</sup>, совпадают с точностью до ошибок эксперимента, зоны в  $O_2$  — одинаковы в измерениях Генералова и одного из авторов настоящей работы <sup>9, 31</sup> и Блэкмена <sup>77</sup> и т. п. Что касается процесса возбуждения электронных уровней и ионизации, то, согласно Глоурсену <sup>113a</sup>, определенную роль в развитии этих процессов в одноатомных газах может играть фотоэлектрическая эмиссия со стенок ударной трубы.

## § 6. СВОДКА РЕЗУЛЬТАТОВ

В заключение суммируем результаты экспериментального исследования неравновесных явлений, сопровождающих распространение ударных волн. При этом остановимся лишь на тех результатах, которые, с одной стороны, обладают определенной достоверностью, а с другой — более удобны для сравнения с теоретическими расчетами.

6.1. У с т а н о в л е н и е м а к с в е л л о в с к о г о р а с п р е д е л е н и я (о д н о а т о м н ы й г а з). Экспериментальные значения толщины ударной волны в аргоне и гелии в зависимости от числа  $M$  ударной волны приведены в таблице III (длина свободного пробега в нормальных условиях составляет  $6,9 \cdot 10^{-6}$  см в аргоне и  $1,8 \cdot 10^{-5}$  см в гелии). Из этой таблицы видно, что процесс установления максвелловского распределения происходит



за время, соответствующее нескольким свободным пробегам. Этот результат хорошо согласуется с общими выводами кинетической теории. Результаты конкретного расчета толщины ударной волны в аргоне совместно с экспериментальными данными приведены на рис. 8. Из рисунка следует, что толщина ударной волны, рассчитанная Макенфасом с помощью бимодального распределения <sup>119</sup>, согласуется с экспериментом. Гидродинамический метод расчета, как это и следовало ожидать (см. п. 3.1), приводит к худшему согласию с опытом, причем расхождение увеличивается с ростом  $M$ .

Заметим, что в соответствии с результатами исследований с электронным пучком <sup>74, 106</sup>, толщина волны имеет минимум около  $M=3 \div 4$ . Этот факт не получил еще своего объяснения.

6.2. В р а щ а т е л ь н а я р е л а к с а ц и я. Экспериментально измеренные значения числа столкновений  $Z_{вр}$ , необходимых для установления вращательного равновесия в хлоре, азоте и кислороде, приведены в таблице IV. При этом  $Z_{вр}$  определено как отношение  $\tau_{вр}$  — времени установления вращательного равновесия к  $\tau_{ст} = \frac{1}{2\nu\sigma^2} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}}$  — среднему времени

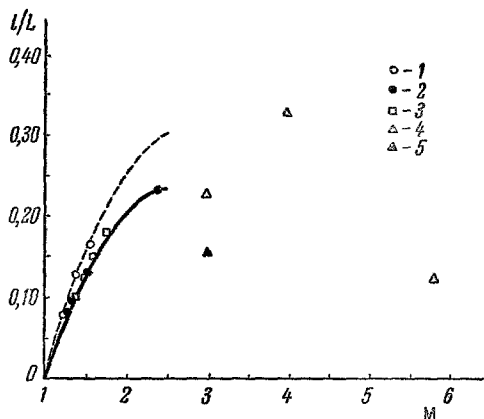


Рис. 8. Отношение длины свободного пробега  $l$  к толщине фронта ударной волны  $L$  в зависимости от числа  $M$  ударной волны. Сплошная линия — расчет с помощью бимодального распределения <sup>119</sup>, пунктир — расчет по уравнениям Навье—Стокса. Обозначения 1—5 см. в таблице III.

Таблица III

Значения толщины фронта ударной волны в одноатомных газах

| Газ | Скорость ударной волны $M$ | Толщина фронта (в длинах свободного пробега) | Авторы                          | Обозначение на рис. 8 |
|-----|----------------------------|--|---------------------------------|-----------------------|
| Ar  | 1,23                       | 12,5   | Андерсон и Хорниг <sup>69</sup> | 1                     |
|     | 1,37                       | 7,9  |                                 |                       |
|     | 1,55                       | 6,1  |                                 |                       |
|     | 1,34                       | 10,1   | Талбот и Шерман <sup>178</sup>  | 3                     |
|     | 1,46                       | 8,1  |                                 |                       |
|     | 1,58                       | 6,6  |                                 |                       |
|     | 1,73                       | 5,5  |                                 |                       |
|     | 1,26                       | 12,1   | Хансен и Хорниг <sup>119</sup>  | 2                     |
|     | 1,33                       | 10,0   |                                 |                       |
|     | 1,51                       | 7,3  |                                 |                       |
|     | 2,38                       | 4,3  |                                 |                       |
|     | 3,0                        | 4,4  | Баллард и Венэйбл <sup>74</sup> | 4                     |
|     | 4,0                        | 3,0  |                                 |                       |
|     | 5,8                        | 8,5  |                                 |                       |
| He  | 1,6                        | >6,5   | Дафф и Вебстер <sup>106</sup>   | 5                     |
|     | 3                          | 6,5  |                                 |                       |
|     | 7                          | >6,5   |                                 |                       |
|     | 1,73                       | 4,7  | Шерман <sup>171</sup>           | —                     |
|     | 1,83                       | 4,5  |                                 |                       |

свободного пробега. Для большей полноты в таблицу IV включены данные ультразвуковых измерений (цитируется по <sup>149</sup>). Для сравнения здесь же приведены результаты теоретического расчета, полученные в работе <sup>149</sup>.

Таблица IV

Число столкновений  $Z_{вр}$ , необходимых для установления равновесия по вращательным степеням свободы молекул ( $T = 300^\circ \text{K}$ )

| Газ             | $Z_{вр}$ |             | Метод определения | Авторы                           |
|-----------------|----------|-------------|-------------------|----------------------------------|
|                 | теория   | эксперимент |                   |                                  |
| Cl <sub>2</sub> | 4,90     | 5,5         | Ударная волна     | Андерсон и Хорниг <sup>70</sup>  |
| N <sub>2</sub>  | 4,01     | 6           | Ультразвустика    | Змуда <sup>191</sup>             |
|                 |          | 3           | »                 | Паркер и др. <sup>150</sup>      |
|                 |          | 5           | »                 | Темпест и Парбрук <sup>179</sup> |
|                 |          | 5,26        | »                 | Гринспан <sup>116</sup>          |
| O <sub>2</sub>  | 3,45     | 5,5         | Ударная волна     | Андерсон и Хорниг <sup>70</sup>  |
|                 |          | 3           | Ультразвустика    | Паркер и др. <sup>150</sup>      |
|                 |          | 12          | »                 | Коннер <sup>100</sup>            |
|                 |          | 5           | »                 | Темпест и Парбрук <sup>179</sup> |
|                 |          | 5           | Ударная волна     | Андерсон и Хорниг <sup>70</sup>  |

Таблица V

Значения времени колебательной релаксации в чистых двухатомных газах

| Газ             | Область температур °K | Диапазон измеренных значений $\tau_{\text{кол}}$ (мксек) при $p=1 \text{ ат}$ | Метод определения                           | Авторы                                    |
|-----------------|-----------------------|---|---|---|
| O <sub>2</sub>  | 292                   | 3180  | Акустика (трубка Кундта)                    | Г. Кнётцель и Л. Кнётцель <sup>133</sup>  |
|                 | 300                   | 1000  | Акустика (метод реверберации)               | Кнезер и Кнудсен <sup>130</sup>           |
|                 | 770—3150              | 60—1,2  | Ударная волна (интерферометр)               | Блэкмен <sup>77</sup>                     |
|                 | 2450—10000            | 5,0—0,17  | Ударная волна (абсорбционная спектроскопия) | Генералов и Лосев <sup>9, 31</sup>        |
| N <sub>2</sub>  | 778—1186              | 1760—796  | Акустика                                    | Лукасики и Юнг <sup>136</sup>             |
|                 | 1470                  | 230   | Ударная волна (интерферометр)               | Блэкмен <sup>78</sup>                     |
| Cl <sub>2</sub> | 3000—4400             | 38,3—6,5  | То же                                       | Байрон <sup>76</sup>                      |
|                 | 3500—5600             | 19,0—4,7  | » »   | Блэкмен <sup>77</sup>                     |
|                 | 241—415               | 6,3—1,6   | Акустика                                    | Эйкен и Беккер <sup>107</sup>             |
|                 | 248—273               | 7,5—4,7   | »   | Шульц <sup>168</sup>                      |
| CO              | 575—1470              | 1,5—0,4   | Ударная волна (интерферометр)               | Смайли и Уинклер <sup>174</sup>           |
|                 | 1273—2073             | 10  | Акустика                                    | Шерат и Гриффитс <sup>172</sup>           |
|                 | 1470                  | 19  | Ударная волна (инфракрасная спектроскопия)  | Виндзор, Дэвидсон и Тейлор <sup>190</sup> |
|                 | 2200—3500             | 10—2,7  | Ударная волна (интерферометр)               | Гринспан и Блэкмен <sup>115</sup>         |
| NO              | 2000—5000             | 50—2,2  | То же                                       | Метьюз <sup>144</sup>                     |
|                 | 450—1300              | 0,47—0,17   | Ударная волна (абсорбционная спектроскопия) | Роббин <sup>161</sup>                     |

Как видно из таблицы IV, процесс вращательной релаксации тяжелых молекул происходит за время, соответствующее нескольким свободным пробегам. Практически время установления вращательного равновесия в этом случае совпадает со временем установления максвелловского распределения. В ударной волне процессы установления вращательного и максвелловского равновесий происходят параллельно, и в случае достаточно тяжелых газов их едва ли можно разделить. Приближенный теоретический расчет числа столкновений  $Z_{вр}$ , основанный на классической картине взаимодействия двух ротаторов, приводит, как видно из таблицы, к удовлетворительному согласию с экспериментальными данными. Следует, однако, подчеркнуть, что теоретический расчет, проведенный в п. 3.3, носит качественный характер. Точные расчеты в данном случае затруднены тем обстоятельством, что процессы установления максвелловского и вращательного равновесий перекрываются.

6.3. Колебательная релаксация. В таблице V приведены экспериментальные значения времени колебательной релаксации двухатомных молекул  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$ ,  $CO$ ,  $NO$ ; как и в предыдущем разделе, эти данные дополнены некоторыми результатами акустических измерений. В таблице VI указаны значения времени релаксации в  $CO_2$  и  $N_2O$ , полученные методом ударных труб.

Таблица VI

Значения времени колебательной релаксации в трехатомных газах, полученные методом ударных труб

| Газ    | Область температуры (°K) | Диапазон измерен. значений $\tau_{кол}$ (мксек) при $p=1\text{ ат}$ | Возможный тип колебаний и соответствующая характеристическая температура $\theta$ | Авторы                                   |
|--------|--------------------------|---|---|--|
| $CO_2$ | 300—1250                 | 5,2—0,85  | Деформационные колебания  | Гриффитс, Брикл и Блэкмен <sup>117</sup> |
|        | 360—600                  | 2,32—0,76   | $\theta = 959^\circ\text{ K}$   | Реслер и Шейбе <sup>158</sup>            |
|        | 380—1000                 | 5,0—0,4   | $\theta = 959^\circ\text{ K}$   | Смайли и Уинклер <sup>174</sup>          |
|        | 600                      | 2   | $\theta = 959^\circ\text{ K}$   | Гринспан и Блэкмен <sup>115</sup>        |
|        | 2200                     | 3,5   | Симметричные валентные колебания $\theta = 1920^\circ\text{ K}$                   | » » »                                    |
| $N_2O$ | 2520—2720                | 54—6  | Не определено   | Герл и Гейдон <sup>126</sup>             |
|        | 305—840                  | 1,4—0,3   | Деформационные колебания $\theta = 847^\circ\text{ K}$                            | Гриффитс, Брикл и Блэкмен <sup>117</sup> |

На рис. 9 приведена зависимость числа столкновений  $Z_{кол}$ , необходимых для установления колебательного равновесия, от адиабатического фактора  $\omega\tau^*$ . При этом считалось, что  $Z_{кол} = \tau_{кол}/\tau_{ст}$ , где  $\tau_{кол}$  — измеренное время релаксации,  $\tau_{ст}$  — среднее время свободного пробега. Значение адиабатического фактора  $\omega\tau^*$  вычислялось из соотношения

$$\omega\tau^* = \frac{2\pi\Delta E}{v^*a^*h},$$

где  $\Delta E$  — величина первого колебательного кванта,  $v^*$  — относительная скорость молекул, столкновения между которыми существенны в процессе возбуждения колебаний (в соответствии с <sup>169</sup> считалось, что

$$v^* = (4\pi^2/kT\Delta E/a^*h\mu^{\frac{1}{3}}), \quad a^* — \text{обратная величина радиуса межмолекулярного}$$

взаимодействия (для потенциала взаимодействия, взятого в виде  $V = V_0 \exp(-ar)$ ). Величина  $a$  определялась путем сопоставления с потенциалом Леннарда—Джонса

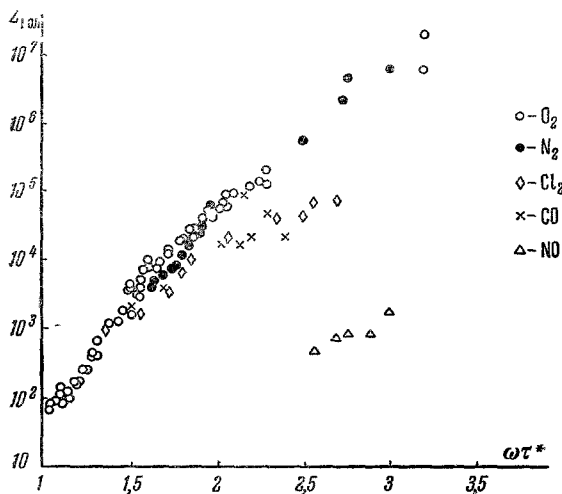


Рис. 9. Зависимость числа столкновений  $Z_{\text{кол}}$ , необходимых для установления колебательного равновесия в двухатомном газе, от адиабатического фактора  $\omega\tau^*$ .

$Z_{\text{кол}} = Z_{\text{кол}}(\omega\tau^*)$  ложатся на одну кривую. Это указывает прежде всего на то, что механизм возбуждения колебаний в этих газах имеет одну и ту же природу. Сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными для кислорода, проведенное в п. 3.2 в большом диапазоне температур, показывает, что предположение об адиабатическом механизме возбуждения колебаний является правильным. Таким образом, можно утверждать, что для большинства рассмотренных здесь молекул механизм возбуждения колебаний при молекулярных столкновениях является адиабатическим. Исключением из этого правила, как видно из рис. 9, является NO. Интересная попытка интерпретировать этот результат с позиций неадиабатических возбуждений сделана в работе <sup>44</sup>.

Небольшой разброс при больших  $\omega\tau^*$  наблюдается

по методу двух точек, описанному Герцфельдом и Литовичем <sup>123</sup>; параметры потенциала Леннарда—Джонса ( $r_0$ ,  $\epsilon$ ) были взяты из книги <sup>124</sup> и соответствовали изученной ранее области температур 300—1000° К. Методом итераций устанавливалось значение  $a^* = a(v^*)$ ; практически оказалось, что  $a$  и  $a^*$  близки друг к другу. С другой стороны, было найдено, что  $v^*$  всегда в несколько раз превышает среднюю тепловую скорость молекул  $\bar{v}$  при данной температуре \*).

Из рис. 9 видно, что для большинства газов экспериментальные точки

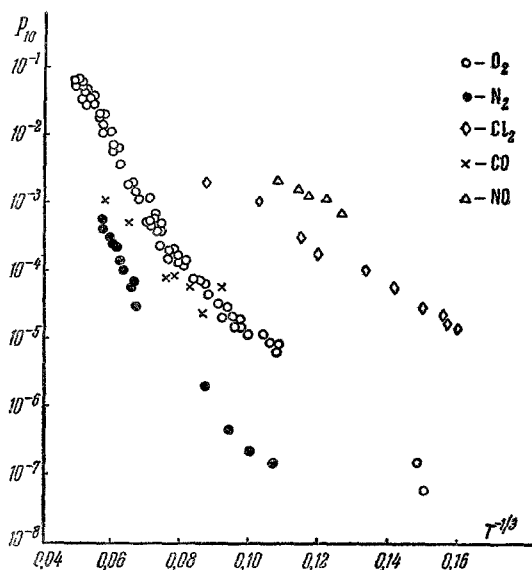


Рис. 10. Вероятность  $P_{10}$  дезактивации первого колебательного уровня.

\* Кнезер <sup>131</sup> приводит зависимость  $Z_{\text{кол}}$  от  $\omega\tau$ , где  $\tau$  — время контакта молекул при столкновении — вычислено как функция  $v$ . Поскольку при возбуждении колебаний молекул существенной оказывается скорость  $v^*$ , то представляет интерес зависимость  $Z_{\text{кол}}$  от  $\omega\tau^*$ , как функции  $v^*$ .

и для других молекул. Поскольку, однако, при меньших  $\omega\tau^*$  данные для  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$  и  $CO$  ложатся на одну кривую, то вряд ли имеются основания утверждать, что процесс возбуждения колебаний в этих молекулах происходит неадиабатическим путем.

На рис. 10 те же результаты представлены в виде зависимости вероятности  $P_{10}$  от значения  $T^{-\frac{1}{3}}$ . При этом, как обычно, считалось, что  $P_{10} = \{\tau_{\text{рол}} Z \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \right]\}^{-1}$ . Этот рисунок удобен для сравнения экспериментальных данных с теорией Ландау—Теллера. В соответствии с этой теорией  $\ln P_{10}$  и  $T^{-\frac{1}{3}}$  связаны линейной зависимостью (см. § 2). Из рис. 10 видно, что линейная зависимость между  $\ln P_{10}$  и  $T^{-\frac{1}{3}}$  выполняется только в небольших интервалах температур. Во всем интервале температур экспериментальные точки не удается аппроксимировать одной прямой. Одна из причин этого, по-видимому, заключается в том, что радиус межмолекулярных сил  $\alpha^{-1}$  не является постоянным. С другой стороны, из сопоставления теоретических значений с экспериментальными можно определить величину  $\alpha$ , т. е. потенциал межмолекулярного взаимодействия, в каждом небольшом интервале температур. Это становится особенно важным в области температур порядка нескольких тысяч градусов, где старые методы

Таблица VII

Значения константы скорости термической диссоциации двухатомных молекул, полученные с помощью ударных труб

| Диссоциирующий газ | Газ-разбавитель  | Область температур, град. | Диапазон полученных значений $K$ (см <sup>3</sup> /моль·сек) | Метод определения       | Авторы                             | Обозначения на рис. 11 |
|--------------------|------------------|---------------------------|--|-------------------------|------------------------------------|------------------------|
| $O_2$              | $O_2$            | 2400—4500                 | $1 \cdot 10^6 - 1,5 \cdot 10^{10}$                           | Интерферометр           | Метьюз <sup>143</sup>              | Спл. линия 2           |
|                    |                  | 2580—4000                 | $1 \cdot 10^6 - 2,7 \cdot 10^9$                              | То же                   | Байрон <sup>76</sup>               | Спл. линия 3           |
|                    |                  | 3000—3500                 | $2,7 \cdot 10^8 - 1,6 \cdot 10^9$                            | Абсорбц. спектр         | Лосев <sup>26</sup>                | Спл. линия 1           |
| $O_2$              | (25% Xe)         | 3100—3500                 | $1,4 \cdot 10^8 - 4,1 \cdot 10^8$                            | Поглощ. рентген. излуч. | Чезик и Кистяковский <sup>93</sup> | ○                      |
| $O_2$              | Ar               | 3300—5680                 | $2,5 \cdot 10^7 - 3,1 \cdot 10^{10}$                         | Абсорбц. спектр         | Камак и др. <sup>86</sup>          | ×                      |
| $Br_2$             | $Br_2$           | 1010—1610                 | $1,7 \cdot 10^7 - 1,3 \cdot 10^9$                            | То же                   | Палмер и Хорниг <sup>148</sup>     | Верхн. пункт           |
| $Br_2$             | Ar               | 1310—2225                 | $8,9 \cdot 10^7 - 1,2 \cdot 10^{10}$                         | » »                     | Те же                              | Нижн. пункт            |
|                    |                  | 1400—1800                 | $8,7 \cdot 10^7 - 2,7 \cdot 10^9$                            | » »                     | Бриттон и др. <sup>84</sup>        | пункт                  |
| $I_2$              | Ar               | 1040—1630                 | $5,6 \cdot 10^7 - 9,5 \cdot 10^9$                            | » »                     | Бриттон и др. <sup>82</sup>        | Нижн. спл. линия       |
| $I_2$              | $N_2$ (не-возб.) | 1000—1560                 | $2,2 \cdot 10^7 - 1,5 \cdot 10^{10}$                         | » »                     | Те же                              | Штрих-пункт            |
| $I_2$              | $CO_2$           | 1120                      | $1,65 \cdot 10^8$  | » »                     | Бриттон и др. <sup>83</sup>        | △                      |
| $I_2$              | $O_2$            | 1275                      | $8,8 \cdot 10^8$   | » »                     | Те же                              | □                      |
| $I_2$              | He               | 1400                      | $1,01 \cdot 10^9$  | » »                     | » »                                | ★                      |

определения потенциала межмолекулярного взаимодействия оказываются непригодными.

6.4. Диссоциация двухатомных молекул. Экспериментальные значения констант скорости термической диссоциации двух-

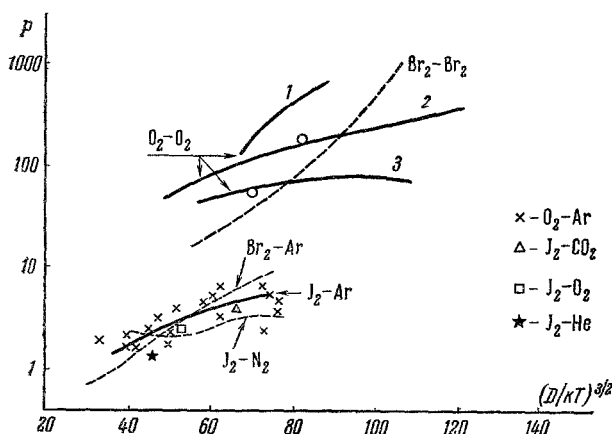


Рис. 11. Предэкспоненциальный множитель  $P$  в выражении для константы скорости термической диссоциации иода, брома и кислорода.

Обозначения см в таблице VII.

собственного газа. Вторая группа соответствует константам скорости диссоциации при диссоциации в среде одноатомных и некоторых других молекул. Предэкспоненциальные факторы в этих группах отличаются примерно на порядок. Это значит, что скорость диссоциации в однородной системе на порядок больше скорости диссоциации в среде одноатомного газа.

Различие в скоростях диссоциации связано, по всей видимости, с участием внутренних степеней свободы налетающей частицы в процессе диссоциации.

Из рис. 11 видно также, что теоретическая зависимость  $P = P \left[ \left( \frac{D}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$  не всегда хорошо передает экспериментальную зависимость  $P$  от  $T$ .

6.5. Ионизация. Как уже указывалось, число экспериментальных работ, посвященных определению

времени установления равновесной ионизации, весьма незначительно, а их результаты не всегда надежны. В связи с этим мы ограничиваемся лишь данными Петипека и Байрона<sup>153</sup>, полученными для случая ионизации аргона. На рис. 12 представлены значения времени установления равновесной ионизации  $\tau$ , полученные в работе<sup>153</sup>, в зависимости от атомной температуры  $T_A$ , устанавливающейся сразу за фронтом волны до начала процесса ионизации (использованы лишь данные относящиеся

атомных молекул при высоких температурах, полученные с помощью ударных труб, приведены в таблице VII. Значения предэкспоненциального множителя  $P$  в выражении Аррениуса для константы скорости  $k = PZ \exp \left( -\frac{D}{kT} \right)$  в зависимости от  $(D/kT)^{3/2}$  представлены на рис. 11.

Из рис. 11 видно, что экспериментальные значения предэкспоненциального множителя  $P$  образуют две группы. Первая группа соответствует константам скорости диссоциации, описывающим диссоциацию в однородной системе, т. е. в атмосфере

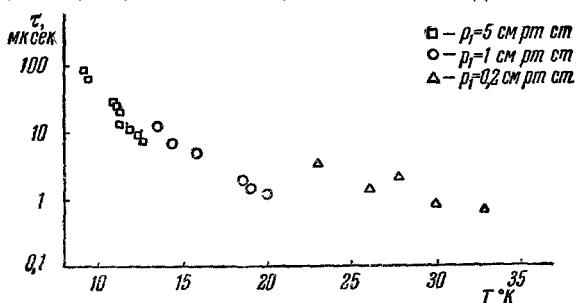


Рис. 12. Время установления  $\tau$  ионизационного равновесия в аргоне в зависимости от атомной температуры.

По оси абсцисс  $T_A$  в  $10^3$  К

к опытам с максимально достигнутой чистотой аргона). Из рис. 12 можно лишь делать выводы, касающиеся порядка времени установления равновесной ионизации  $\tau$  и величины изменения  $\tau$  с температурой. Кинетика ионизации, несмотря на свое большое практическое значение, во многих отношениях является еще не ясной.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Алямовский, В. Ф. Китаева, Оптика и спектроскопия 8, 152 (1960).
2. Т. В. Баженова, С. Г. Зайцев, Труды III Всесоюзного совещания по горению, М., изд. АН СССР, 1960.
3. Т. В. Баженова, Ю. С. Лобастов, Сб. «Физическая газодинамика и теплообмен», М., изд. АН СССР, 1961.
4. Т. В. Баженова, Физическая газодинамика и теплообмен, М., изд. АН СССР (в печати).
5. Л. М. Биберман, Б. А. Векленко, ЖЭТФ 37, 164 (1959).
6. Л. М. Биберман, ЖЭТФ 19, 584 (1949).
7. А. А. Брандт, Р. Х. Куртмулаев, Приборы и техника эксперимента, № 6, 94 (1958).
8. А. Г. Гейдон, Х. Г. Вольфгард, Пламя, его структура, излучение и температура, М., Металлургиздат, 1959.
9. Н. А. Генералов, Вестн. Моск. Унив. (в печати).
10. Н. А. Генералов, С. А. Лосев, Прикладная механика и техническая физика, № 2, 64 (1960).
11. Ю. А. Демьянов, Прикладная математика и механика 21, № 3, 368 (1957).
12. Ю. А. Демьянов, там же 21, № 4, 473 (1957).
13. С. Г. Зайцев, Приборы и техника эксперимента, № 6, 97 (1958).
14. С. Г. Зайцев, Р. И. Солоухин, ДАН СССР 122, № 6, 1039 (1958).
15. Я. Б. Зельдович, А. С. Компанеец, Теория детонации, М., Гостехиздат, 1955.
16. Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ 16, 365 (1946).
17. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер, УФН 63, 613 (1957).
18. Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий, Окисление азота при горении, М., изд. АН СССР, 1947.
19. Я. Б. Зельдович, Теория ударных волн и введение в газодинамику, М.—Л., изд. АН СССР, 1946.
20. Л. Кассель, Кинетика гомогенных газовых реакций, М., Химтеоретиздат, 1937.
21. В. Н. Кондратьев, Спектроскопическое изучение химических газовых реакций, М., изд. АН СССР, 1944.
22. В. Н. Кондратьев, Элементарные химические процессы, М., Химтеоретиздат, 1936.
23. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика, М., Гостехиздат, 1958.
24. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, М., Гостехиздат, 1954.
25. Л. Д. Ландау, Е. Теллер, Phys. Z. Sowjetunion 10, 34 (1936).
26. С. А. Лосев, ДАН СССР 120, 1291 (1958).
27. С. А. Лосев, Н. А. Генералов, Приборы и техника эксперимента, № 3, 108, 195; поправка № 5, 150 (1959).
28. С. А. Лосев, Н. А. Генералов, ДАН СССР 133, 872 (1960).
29. С. А. Лосев, Н. А. Генералов, Л. Б. Тереховина, Оптика и спектроскопия 8, 569 (1960).
30. С. А. Лосев, НДВШ (физ.-матем. науки), № 5, 197 (1958).
31. С. А. Лосев, Н. А. Генералов, ДАН СССР, 1961 (в печати).
32. В. Лохте-Хольтгревен, Изв. АН СССР, физ. сер. 22, 1297 (1958).
33. Ю. П. Лунькин, ЖТФ 27, 1277 (1957).
34. «Магнитная гидродинамика», материалы симпозиума, перевод под ред. Д. А. Франк-Каменецкого, М., Физматгиз, 1958.
35. Л. И. Мандельштам, М. А. Леонтович, ЖЭТФ 7, 438 (1937).
36. С. Л. Мандельштам, Н. К. Суходрев, Изв. АН СССР, сер. физ. 19, 11 (1955).
37. Г. Месси и Е. Бархоп, Электронные и ионные столкновения, М., ИЛ, 1958.
38. И. Ш. Модель, ЖЭТФ 32, вып. 4, 714 (1957).
39. Е. Е. Никитин, ДАН СССР 119, 526 (1958).
40. Е. Е. Никитин, ДАН СССР 132, 395 (1960).
41. Е. Е. Никитин, Диссертация, Москва, Ин-т хим. физ. АН СССР, 1959.

42. Е. Е. Никитин, Оптика и спектроскопия 6, 141 (1959).
43. Е. Е. Никитин, Оптика и спектроскопия 8, 157 (1960).
44. Е. Е. Никитин, Оптика и спектроскопия 9, 16 (1960).
45. А. И. Осипов, Вестник МГУ № 4, 45 (1958).
46. А. И. Осипов, Вестник МГУ № 1, 13 (1961).
47. А. И. Осипов, Вестник МГУ № 4, 96 (1960).
48. А. И. Осипов, ДАН СССР 130, 523 (1960).
49. А. И. Осипов, ДАН СССР 137, 833 (1961).
50. А. И. Осипов, Е. В. Ступоченко, Изв. АН СССР, сер. физ., № 8, 992 (1960).
51. П. Принсгейм, Флуоресценция и фосфоресценция, М., ИЛ, 1951.
52. Г. Д. Саламандра, Т. В. Баженова, С. Г. Зайцев, Р. И. Солоухин, И. М. Набоко, И. К. Севостьянова, Некоторые методы исследования быстропеременных процессов и их применение к изучению формирования детонации, М., изд. АН СССР, 1960.
53. С. С. Семенов, ДАН СССР 114, 841 (1957).
54. Н. Н. Соболев, А. В. Потапов, В. Ф. Китаева, Ф. С. Файзуллов, В. Н. Алямовский, Е. Т. Антропов, И. Л. Исаев, Изв. АН СССР, сер. физ. 22, 730 (1958).
55. Н. Н. Соболев, А. В. Потапов, В. Ф. Китаева, Ф. С. Файзуллов, В. Н. Алямовский, Е. Т. Антропов, И. Л. Исаев, Оптика и спектроскопия 6, 284 (1959).
56. Р. И. Солоухин, УФН 68, 513 (1959).
57. Е. В. Ступоченко, А. И. Осипов, ЖФХ 33, 1526 (1959).
58. Е. В. Ступоченко, А. И. Осипов, ЖФХ 32, 1673 (1958).
59. Ф. С. Файзуллов, Н. Н. Соболев, Е. М. Кудрявцев, Тезисы докладов на XIII Совещании по спектроскопии, Ленинград, изд. АН СССР, 1960.
60. Ф. С. Файзуллов, Н. Н. Соболев, Е. М. Кудрявцев, ДАН СССР 127, 541 (1959).
61. Ф. С. Файзуллов, Н. Н. Соболев, Е. М. Кудрявцев, Оптика и спектроскопия 8, 585 (1960).
62. Ф. С. Файзуллов, Н. Н. Соболев, Е. М. Кудрявцев, Оптика и спектроскопия 8, 761 (1960).
63. Р. Фаулер, Э. Гуггенгейм, Статистическая термодинамика, М., ИЛ, 1949.
64. «Физические измерения в газовой динамике и при горении», М., ИЛ, 1957.
65. С. Э. Фриш, УФН 43, 512 (1951).
66. С. Р. Холев, Изв. вузов (Физика), № 4, 30 (1960).
67. С. Р. Холев, Труды Конференции по магнитной гидродинамике, Рига, Латгосиздат, 1959, стр. 193.
68. G. F. Anderson, J. Aeron. Space Sci. 26, № 3, 184, 1959.
69. W. H. Anderson, D. F. Hornig, Mol. Phys. 2, 49 (1959).
70. W. H. Anderson, D. F. Hornig, Metcalf Research Laboratory, Brown University, Tech. Rep. № 8, 1958.
71. R. A. Alpher, D. R. White, Phys. Fluids 1, 452 (1958).
72. J. J. Allport, Bull. Amer. Phys. Soc. 5, 250 (1960).
73. J. J. Allport, Bull. Amer. Phys. Soc. 4, 328 (1959).
74. H. N. Ballard, D. Venable, Phys. Fluids 1, 225 (1958).
75. C. H. Bauer, G. L. Schott, R. E. Duff, J. Chem. Phys. 28, 1089 (1958).
76. S. R. Bayron, J. Chem. Phys. 30, 1380 (1959).
77. V. Blackman, J. Fluid Mech. 1, 61 (1956).
78. V. H. Blackman, Tech. Rep. 11—20, NR 061—020, Physics Department, Princeton University, 1955.
79. V. Blackman, B. Niblett, G. Schrank, Bull. Amer. Phys. Soc. 2, 216 (1957).
80. J. Bond, Jet propulsion 28, 228 (1958).
81. W. Bleakney, D. B. Wiemer, C. H. Fletcher, Rev. Sci. Instr. 20, 807 (1949).
82. D. Britton, N. Davidson, G. Schott, Disc. Farad. Soc. 17, 58 (1954).
83. D. Britton, N. Davidson, W. Gehman, G. Schott, J. Chem. Phys. 25, 804 (1956).
84. D. Britton, N. Davidson, J. Chem. Phys. 25, 810 (1956).
85. R. Brout, J. Chem. Phys. 22, 934, 1189 (1954).
86. M. Camac, J. Camm, S. Feldman, J. Keck, C. Petty, Chemical relaxation in air, oxygen and nitrogen, IAS, Preprint № 802, N. Y. (1958).
87. J. Camm, J. Keck, Bull. Amer. Phys. Soc., II 2, 216 (1957), 4, 19 (1959).
88. G. Careri, Nuovo cimento 6, 94 (1949); 7, 155 (1950).
89. G. Careri, J. Chem. Phys. 21, 749 (1953).
90. T. Carrington, N. Davidson, J. Phys. Chem. 57, 418 (1953).



91. A. J. Chabai, R. J. Emrich, J. Appl. Phys. 26, 779 (1955).
92. G. Charatis, L. R. Doherty, T. D. Wekerson, J. Chem. Phys. 27, 1415 (1957).
93. J. P. Chesik, G. B. Kistiakowsky, J. Chem. Phys. 28, 956 (1958).
94. R. H. Christian, F. L. Yarger, J. Chem. Phys. 23, 2042 (1955).
95. J. G. Clouston, A. G. Gaydon, Nature 180, 1342 (1957).
96. J. G. Clouston, A. G. Gaydon, I. I. Glass, Proc. Roy. Soc. A248, 429 (1958).
97. J. G. Clouston, A. G. Gaydon, I. R. Hurle, Proc. Roy. Soc. A252, 143 (1959).
98. J. G. Clouston, A. G. Gaydon, Spectrochim. Acta 14, 56 (1959).
99. J. G. Clouston, A. G. Gaydon, Conf. Molecular Spectroscopy, London, Pergamon Press (1959).
100. J. V. Connor, J. Acoust. Soc. Amer. 30, 297 (1958).
101. G. R. Cowan, D. F. Hornig, J. Chem. Phys. 18, 1008 (1950).
102. S. P. Cunnigam, F. R. Scott, R. F. Wenzel, Bull. Amer. Phys. Soc. 5, 124 (1960).
103. J. C. Decius, J. Chem. Phys. 32, 1262 (1960).
104. R. E. Duff, Phys. Fluids 2, 207 (1959).
105. R. E. Duff, Phys. Fluids 1, 546 (1958).
106. R. E. Duff, W. M. Webster, Bull. Amer. Phys. Soc. 4, 283 (1959).
107. A. Eucken, R. Becker, Z. Phys. Chem. B27, 235 (1935).
108. S. Feldman, J. Fluid Mech. 3, 225 (1957).
109. A. R. Fairbairn, A. G. Gaydon, Proc. Roy. Soc. A239, 464 (1957).
110. I. I. Glass, G. N. Patterson, J. Aeron. Space Sci. 22, 73 (1955).
111. H. S. Glick, J. J. Klein, W. Squire, J. Chem. Phys. 27, 850 (1957).
112. H. S. Glick, W. H. Wurster, J. Chem. Phys. 27, 1224 (1957).
113. P. Gloersen, Bull. Amer. Phys. Soc. 4, 283 (1959).
- 113a. P. Gloersen, Phys. Fluids 3, 857 (1960).
114. E. F. Greene, J. Amer. Chem. Soc. 76, 2127 (1954).
115. W. D. Greenspan, V. H. Blackman, Bull. Amer. Phys. Soc. II, 2, 217 (1957).
116. M. Greenspan, J. Acoust. Soc. Amer. 30, 672 (1958).
117. W. Griffith, D. Brickl, V. Blackman, Phys. Rev. 102, 1209 (1956).
118. R. A. Gross, A. K. Oppenheim, Amer. Rock. Soc. J. 29, 173 (1959).
119. K. Hansen, D. F. Hornig, J. Chem. Phys. 33, 913 (1960).
120. R. Herman, K. Shuler, Chem. J. Phys. 29, 366 (1958).
121. R. Herman, Phys. Fluids 2, 547 (1959).
122. K. F. Herzfeld, Thermodynamics and Physics of Matter H, Princeton Univ. Press, 1955.
123. K. Herzfeld, T. A. Litovitz, Absorption and dispersion of ultrasonic waves, Acad. Press. N. Y., 1959.
124. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, Molecular theory of gases and Liquids, N. Y., 1954.
125. R. N. Hollyer, A. C. Hunting, O. Laporte, E. B. Turner, Nature 171, 395 (1953).
126. I. R. Hurle, A. G. Gaydon, Nature 184, Suppl., № 24, 1858 (1959).
127. J. Keck, B. Kivel, T. Wentink, Preprint Inst. of Heat Transfer and Fluids Mech., 1957.
128. J. Keck, J. C. Camm, B. Kivel, T. Wentink, Ann. Phys. 7, 1 (1959).
129. G. B. Kistiakowsky, P. H. Kydd, J. Chem. Phys. 25, 824 (1956).
130. H. O. Kneser, J. Acoust. Soc. Amer. 5, 122 (1933); H. O. Kneser, V. O. Knudsen, Ann. der Phys. 21, 682 (1934); V. O. Knudsen, J. Acoust. Soc. Amer. 5, 112 (1933).
131. H. O. Kneser, Propriétés optiques et acoustiques fluides comprimés et actions intermolecul. CNRS, Paris, 1959, crp. 460.
132. H. T. Knight, D. Vanable, Rev. Sci. Instr. 29, 92 (1958).
133. H. Khötzl, L. Knötzl, Ann. der. Phys. 2, 393 (1948).
134. L. Lamb, S. C. Lin, J. Appl. Phys. 28, № 7, 754, 1957.
135. S. C. Lin, E. Resler, A. Kantorowitz, J. Appl. Phys. 26, 95 (1955).
136. S. J. Lukasik, J. E. Young, J. Chem. Phys. 27, 1149 (1957).
137. E. A. McLean, C. E. Faneuff, A. C. Kolb, T. E. Milligan, H. Greim, Phys. Fluids 3, 843 (1960).
138. E. A. McLean, C. E. Faneuff, Bull. Amer. Phys. Soc. II, 5, 42 (1960).
139. J. Manheimer-Timnat, W. J. Low, J. Fluid Mech. 6, 449 (1959).
140. H. Mark, J. Aeron. Sci. 24, 304 (1957).
141. Marlow D., C. Nisenanger, W. Cad y, J. Appl. Phys. 20, 771 (1949).
142. W. Martin, J. Aeron. Sci. 25, 644 (1958).
143. D. Matthews, Phys. Fluids. 2, 170 (1959).

144. D. L. Matthews, *J. Chem. Phys.* **34**, 639 (1961).
145. F. Montroll, K. Shuler, *J. Chem. Phys.* **26**, 454 (1957).
146. H. Mott-Smith, *Phys. Rev.* **82**, 885 (1951).
- 146a. H. Nagamatsy, K. Geiger, R. Sheer, *J. Aeron. Space Sci.* **27**, 241 (1960).
147. B. Niblett, V. Blackman, *J. Fluid Mech.* **4**, 191 (1958).
148. H. B. Palmer, D. F. Hornig, *J. Chem. Phys.* **26**, 98 (1957).
149. J. G. Parker, *J. Phys. Fluids* **2**, 449 (1959).
150. J. G. Parker, C. E. Adams, R. M. Stavseth, *J. Acoust. Soc. Amer.* **25**, 26, 1953.
151. W. Payman, W. C. F. Shepherd, *Proc. Roy. Soc. A* **186**, 293 (1946).
152. S. S. Penner, F. Harshbarger, V. Vali, *Combustion Researches and Review*, 134, AGAR, Dograph., 15, 1957.
153. H. Petschek, S. Byron, *Ann. der Phys.* **1**, 270 (1957).
154. H. Petschek, P. Rose, H. Glick, A. Kane, A. Kantorowitz, *J. Appl. Phys.* **21**, 83 (1955).
155. R. P. Present, *J. Chem. Phys.* **31**, 747 (1959).
156. E. L. Resler, B. B. Cary, *Proc. Conf. Aeron.*, 1957, *crp.* 320.
157. E. Resler, S. C. Lin, A. Kantorowitz, *J. Appl. Phys.* **23**, 1390 (1952).
158. E. L. Resler, M. J. Scheibe, *J. Acoust. Soc. Amer.* **27**, 932 (1955).
159. E. L. Resler, M. Scheibe, *Ind. Eng. Chem.* **47**, 1182 (1955).
160. O. Rice, *J. Chem. Phys.* **21**, 751 (1953).
161. F. Robben, *J. Chem. Phys.* **31**, 420 (1959).
- 161a. A. Roshko, *Phys. Fluids* **31**, 835 (1960).
162. W. Roth, *J. Chem. Phys.* **31**, 844 (1959).
163. W. Roth, *J. Chem. Phys.* **31**, 720; (1959); **31**, 1683 (1959).
164. W. Roth, P. Gloersen, *J. Chem. Phys.* **29**, 820 (1958).
165. A. Sakurai, *J. Fluid Mech.* **3**, 3 (1957).
166. A. Sakurai, *Res. Rep. Tokyo Electr. Engng College* **5**, 39 (1957).
167. H. Schardin, *Ergebn. exakt. Naturwissenschaften* **20**, 304 (1941).
168. R. Schulze, *Ann. der Phys.* **34**, 41 (1939).
169. R. N. Schwartz, Z. I. Slawsky, K. F. Herzfeld, *J. Chem. Phys.* **20**, 1591 (1952).
170. R. N. Schwartz, K. F. Herzfeld, *J. Chem. Phys.* **22**, 767 (1954).
171. F. S. Sherman, *NACA, Tech. Note* 3298, 1955.
172. G. G. Sherratt, E. Griffith, *Proc. Roy. Soc. A* **147**, 292 (1934).
173. K. E. Shuler, *J. Chem. Phys.* **32**, 1692 (1960).
174. E. Smiley, E. Winkler, *J. Chem. Phys.* **22**, 2018 (1954).
175. R. A. Strehlow, A. Cohen, *J. Chem. Phys.* **30**, 257 (1959).
176. K. Takayanagi, *Progr. Theor. Phys.* **8**, 497 (1952).
177. K. Takayanagi, T. Kiyhimoto, *Progr. Theor. Phys.* **9**, 578 (1953).
178. L. Talbot, F. S. Sherman, *Inst. of Eng. Res., Report No He-150-137. Univ. California*, 1956.
179. W. Tempest, H. D. Parbrook, *Acustica* **7**, 354 (1957).
180. *Transport Properties in Gases*, Northwest, Univ. Press, 1958, *crp.* 75.
181. M. S. Travers, *Memorial de l'attel. franc.* **27**, 699 (1953).
182. D. Venable, D. Kaplan, *J. Appl. Phys.* **26**, 639 (1955).
183. H. G. Voorhies, F. R. Scott, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **4**, 40 (1959).
184. H. D. Weymann, *Phys. Fluids* **3**, 545 (1960).
185. D. R. White, *J. Fluid Mech.* **4**, 585 (1958).
186. D. R. White, R. A. Alpher, *Bull. Amer. Phys. Soc. II* **5**, 362 (1960).
187. W. Wiese, H. F. Berg, H. R. Greim, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **5**, 42 (1960).
188. W. Wiese, H. F. Berg, H. R. Greim, *Bull. Amer. Phys. Soc. II* **5**, 251 (1960).
189. B. Widom, *J. Chem. Phys.* **32**, 913 (1960).
190. M. W. Windsor, N. Davidson, R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **27**, 315 (1957).
191. A. J. Zmuda, *J. Acoust. Soc. Amer.* **23**, 472 (1951).