

测定电离复合速率常数的激波管方法

范秉诚, 崔季平, 何宇中, 万士昕

(中国科学院力学研究所, 高温气体动力学开放研究实验室, 北京 100080)

摘要: 发展了测定电离复合速率常数的一种新的激波管方法。在这一方法中使用反射激波加热预混气体使之电离, 相继用可控制的强稀疏波使之快速冷却, 冷却速度很快, 可达 10^6 K/s , 使之在冷却过程中, 电离远离平衡态。用压电传感器和 Langmuir 探针监测状态变化历程和离子浓度, 并可获得过程中所有的状态参数。测定了 $\text{NO}^+ + e$ 电离复合速率常数。实验表明这一方法简易可靠。

关键词: 激波管; 非平衡; 电离复合; 速率常数;

中图分类号: V.64 文献标识码: A 文章编号: 1007-3124(1999)00-0036-04

A shock tube method for Determination of the rate constants for ionization recombination

FAN Bing-cheng, CUI Ji-ping, HE Yu-zhong, WAN Shi-xin

(Laboratory of High Temperature Gas Dynamic, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: A new shock tube method has been developed for determination of the rate constant of ionization recombination, in which the premixed gas is ionized by the reflection shock wave and subsequently quenched by a strong rarefaction wave. The quenching speed is so rapid as 10^6 K/s , That the ionization is in far from equilibrium during the quenching process. A piezoelectric transducer and a Langmuir probe are used to monitor the changing history of the states and the ion density, by which all the state parameters can be obtained during the process. The rate constants for the ionization recombination of $\text{NO}^+ + e$ are studied. It is shown that the method is simple and reliable.

Key words: shock tube; ionization; nonequilibrium; ionization recombination; rate constant

0 引 言

现有研究电离和复合动力学的气动实验方法大致上可分为两种。一种是在激波管反射区, 气体达到高温电离, 然后通过与激波管末端相连接的喷管进行定常膨胀实现电离非平衡, 在喷管内进行测量。Dunn 和 Lordi^[1~3] 利用这一过程测定了空气中氧分子离子、

收稿日期: 1998-11-29

基金项目: 国防科工委预研基金, 国家自然科学基金资助

作者简介: 范秉诚(1939), 男, 河北人, 中科院力学所高级工程师。

氮分子离子和氧化氮分子离子的电离复合速率常数。另一种是用正向激波中欠电离的非平衡弛豫结构求电离复合速率常数^[4]。本项研究提出的方法不同于这两种，其主要区别是利用激波管反射区达到电离平衡后，用可控制的稀疏波快速冷却，在激波管端区实现电离非平衡，并测定电子复合速率常数。其原理见图 1 所示之单脉冲激波管运行波系图。此方法比现存的两种方法更为简便可靠，可在远离平衡与冻结之间进行复合过程的监测。稀疏波冷却比喷管膨胀冷却表现上的优点是设备简单易于操作，而内在的优点是在端部的一个测点上即可追踪同一团气体由初始的高温电离态到经受稀疏波冷却进入逆向电离复合的非平衡的全过程，只用一只压力传感器即可监测整个过程的状态变化历程。强稀疏波可以获得高达 10^6 K/s 的冷却速率，使电离状态远离平衡，提供了研究电离复合和亲电动力学过程的条件。

用这一实验方法研究了 NO^+ 离子的电离复合反应，



历史上 Dunn 和 Lordi 喷管膨胀法的结果，与 Lin 和 Teare^[4]正激波后电离速率测量结果不一致，这一分歧至今仍然未能解决。因此用一种新的方法对这一问题进行研究是有必要的。

1 实验装置和运行状态

上述实验方法是在一个单脉冲激波管上实现的^[5]。激波管高压室内径 $d_1 = 44\text{mm}$ ，长 1.2m，低压室内径 $d_2 = 44\text{mm}$ ，长 1.8m，在低压室近膜片处有一 T 型管连接一个 20L 的容纳室，容纳室与低压室起始压力相同，其作用是吸收反射激波和加快冷却速度。在激波管端部实验气体被反射激波加热，随后由高压室端部反射回来的强稀疏波将其冷却。低压室用纯度为 99.8% 的氧气和纯氮气配置于纯氩之中，其配比相当于 4.7% 的空气稀释于氩气中。高压室使用氢气作为驱动气体，用纯铝箔膜片和用针刺破膜以保证有高的实验重复性。激波速度的测量是用压电传感器和 A/D 变换器以及 PC 机完成。最后调好的激波管的运行状态为： $T_1 = 323\text{K}$ ， $P_1 = 4 \times 10^{-3}\text{MPa}$ ，激波速度 $V_1 = (1.41 \pm 5\%)\text{mm}/\mu\text{s}$ ， $M_1 = 4.06$ ，反射区温度 $T_5 = 4150\text{K}$ ，反射区压力 $P_5 = 4.0 \times 10^{-1}\text{MPa}$ ，持续时间 t_5 为 $300\mu\text{s}$ 。从入射激波到来，反射激波后状态的持续，以及后续稀疏波的作用全部过程都由装在尾盖上的压力传感器进行记录。稀疏波过程，压力变化的历程由等熵关系可直接换算出密度与温度变化的历程，

$$\begin{aligned} (t)/t_5 &= [p(t)/p_5]^{1/\gamma} \\ T(t)/T_5 &= [p(t)/p_5]^{(\gamma-1)/\gamma} \end{aligned}$$

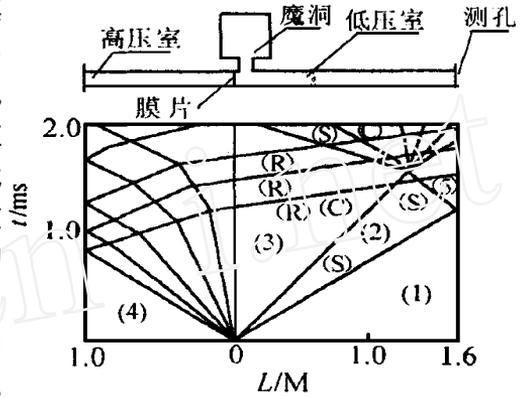


图 1 单脉冲激波管运行之波系图
Fig.1 Wave diagram of the single pulse shock tube

- (R) 稀疏波 (S) 激波 (C) 分界面
- (1) 激波前区 (2) 激波后区 (3) 膨胀均匀流区
- (4) 稀疏波前区 (5) 反射激波后区

其中 γ 为比热比。在相同的实验状态下对多次实验平均得到 $\ln[p(t)/p_5] \sim t$ 的测量结果,进而转化为 $\ln[p(t)/p_5] \sim t$ 的值。以稀疏波头到达的时刻为时间起点,用计算机拟合成密度变化曲线为

$$\ln[p(t)/p_5] = -1.66 \times 10^3 t + 2.14 t^2 - 9.5 \times 10^{-4} t^3 \tag{2}$$

其中 t 的单位为 s , 见图 2。在实际的测量中,稀疏波刚到达之后,靠近这一时间起点区域内,气体的状态离开平衡太近,作动力学问题的研究很困难,因此我们放弃了 $t < 50\mu s$ 以内的区域,而把注意力集中在,在 $50\mu s < t < 300\mu s$ 区域,拟合得到公式

$$\ln[p(t)/p_5] = -1.04 \times 10^3(t + t_0), 5 \times 10^{-5} < t < 3 \times 10^{-4} \tag{3}$$

式中的 t 为实验室的真实时间,以 s 为单位,而 t_0 为这一拟合中的一个虚的时间零点。拟合

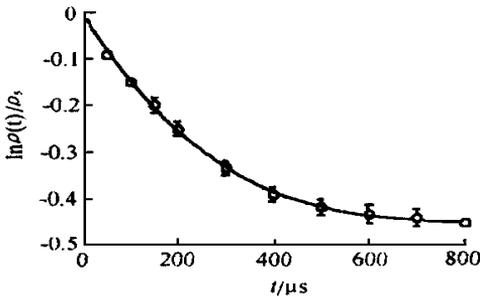


图2 激波管5区在冷却过程中密度随时间的变化

Fig.2 Density variation of shock tube region(5) vs. time in the quenching process

结果 $t_0 = 5 \times 10^{-4} s$, 在稀疏波达到 $50\mu s$ 后和 $300\mu s$ 之间选取状态,考察其微分变化。当变化中相伴的化学反应是冻结的或者是平衡时,这样做不会造成影响,但对于有限反应速率的相伴过程,必须涉及到到达这一状态前的历程,则要做相应的修正。

本实验方法关于电离性质的测量采用的是 Langmuir 探针。探针工作在负压偏置之下,为的是有效的检测正离子的浓度。工作在反射激波后近静止区的探针,其基本工作特征如下:

(1) 探针半径 $r_p = 1 \times 10^{-2} cm$ 。

(2) 离化气体之 Debye 距离 $D = (k_B T / 4 n_e e^2)^{1/2}$, 其中 k_B 为玻尔兹曼常数, n_e 为电子密度, e 为电子电荷。本实验典型状态, $T = 4000 K$, 及 $n_e = 3 \times 10^{12} cm^{-3}$ 下, $D = 3 \times 10^{-4} cm$ 。故有 $D / r_p = 10^{-2}$ 。

(3) 离子—原子碰撞自由程 $\lambda_{i-a} = (n_a \sigma_{i-a})^{-1}$, $\lambda_{i-a} = 1 \times 10^{-15} cm^2$, 反射区 $n_a = 8 \times 10^{18} cm^{-3}$, 故 $\lambda_{i-a} = 1 \times 10^{-4} cm$, 探针可视为在薄鞘层离子自由沉积下工作。

(4) 反射激波后气体由于气流非理想性,存在尺度与 r_p 可比的湍流脉动,造成探针其沉积流起伏频率可达 $10^5 Hz$, 与数据采集频率上限相近,因此其冷边界层厚度应按不定常增长考虑,其最大厚度 δ_{max} 与脉动周期 t 之方根成正比,

$$\delta_{max} = \left(\frac{\lambda}{c_p}\right)^{1/2} (t)^{1/2} \tag{4}$$

其中 λ 为热传导率, ρ 为气体密度, c_p 为气体比热。对本实验 $\delta_{max} = 10^{-3} cm$, 与 D 同级。探针在接近于不受冷边界层效应的影响下工作。基于以上分析有探针电流

$$I^+ = \frac{1}{4} \bar{c} A n^+ \tag{5}$$

其中 n^+ 为正离子浓度, A 为探针表面积, \bar{c} 为离子平均热运动速度。

2 实验结果

从电探针获得的沉积电流经多次实验平均处理,并转化成正 NO^+ 离子无因次浓度,

拟合得到

$$\ln([NO^+]/[NO^+]_5) = -6.53 \times 10^3 t + 8.7 t^2 - 4.31 t^3, \quad (t \text{ 的单位 s}) \quad (6)$$

见图 3。为了数据处理简便可靠，将 $\ln[NO^+]/[NO^+]_5$ 在 $50\mu\text{s}$ 到 $300\mu\text{s}$ 之间的数值拟合成线性函数

$$\ln([NO^+]/[NO^+]_5) = -4.26 \times 10^3(t + t_0) \quad 5 \times 10^{-5} < t < 3 \times 10^{-4} \quad (7)$$

其中取 $t_0 = 50\mu\text{s}$ ，对于处理动力学方程时只涉及状态与非平衡浓度的局部值及其导数时，这样做不会引起误差。

反应 (1) 的动力学方程可直接写为

$$\frac{d[NO^+]}{dt} = [NO^+] \frac{d \ln}{dt} - k_r^+ [NO^+] [e] + k_f^+ [N][O] \quad (8)$$

利用关系 $k_f^+ = k^+ \cdot k_r^+$ 关系，并注意到有电荷守恒 $[NO^+] = [e]$ ，得到

$$k_r^+ [NO^+] = \left(\frac{d}{dt} \ln - \frac{d}{dt} \ln [NO^+] \right) / \left(1 - k^+ \frac{[N][O]}{[NO^+]^2} \right) \quad (9)$$

其中 k_r^+ 为反应 (1) 的速率常数，也就是实验中待定的 NO^+ 的电离复合系数。在稀疏波冷却的早期阶段，气体的状态离开平衡状态很近，(9) 式右端的分子与分母都接近于零，不适合用来测定复合速率常数。在本实验中只采用 $t > 50\mu\text{s}$ 以后的实验数据。(9) 式右方之浓度 $[N]$ 和 $[O]$ 是未知的。经分析，我们采用：设 $2O + Ar \rightleftharpoons O_2 + Ar$ 是平衡的，反应 $2N + Ar \rightleftharpoons N_2 + Ar$ 是冻结的，而 $N + O + Ar \rightleftharpoons NO + Ar$ 和 $N + O \rightleftharpoons NO^+ + e$ 为有限速率的模型，以 5 区平衡浓度为起始条件，对 $[N]$ 和 $[O]$ 的方程求解得到它们在冷却过程的变化历程，其中使用了相关平衡常数和速率常数^[6]。将测得的 $[NO^+]$ ，的值和算得的 $[N]$ ， $[O]$ 的值代入 (9)，经拟合得到

$$k_r = 5.5 \times 10^{17} T^{-0.52} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (10)$$

(10) 的适用范围 $3100\text{K} < T < 3700\text{K}$ 。这一结果与 Lin 和 Teare^[4] 的结果一致，比 Dunn 和 Lordi^[1] 的结果差 3 倍。进一步的讨论见文献[8]。

本工作受到国防科工委预研基金，国家自然科学基金及中国空气动力研究与发展中心的支持，特此一并感谢。

参考文献：

[1] Dunn, M. G, Lordi J A. AIAA. J. 1969, 7: 2099.
 [2] Dunn M. G, Lordi J A. AIAA. J. 1970, 8: 339.
 [3] Dunn M. G, Lordi J A. AIAA. J. 1970, 8: 614.
 [4] Lin S c, Teare J D. Phys. Fluids. 1963, 6: 355.
 [5] 范秉诚, 崔季平. 魔洞型单脉冲激波管. 气动实验与测量控制, 1990, 4(3): 58~62.
 [6] Park C. AIAA-89-1740, 1989.
 [7] Hansen C F. AIAA J. 1994, 32: 564.
 [8] 崔季平, 范秉诚, 何宇中, 万士昕. 中国学术期刊文摘, 1998, 4 (2): 2184.

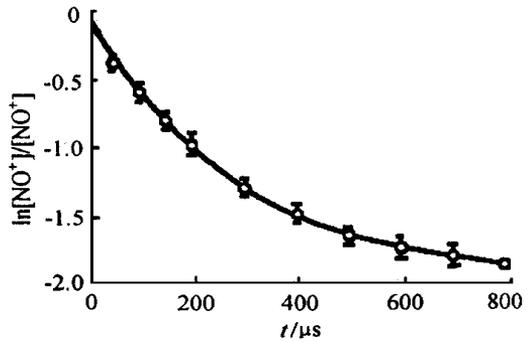


图3 激波管 5 区在冷却过程中 NO^+ 离子浓度随时间的变化
 Fig.3 NO^+ concentration variation of shock tube region (5) vs. time in the quening process