

**ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ИОНИЗАЦИИ
И ИЗЛУЧЕНИЯ
ЗА СИЛЬНЫМИ УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ В ВОЗДУХЕ**

B. A. Горелов, L. A. Кильдюшова

(Жуковский)

В 1960—1970 гг. проведены многочисленные эксперименты по изучению излучательных процессов в воздухе (см., например, [1]) в основном в ударных трубах. Исследования охватывали широкий спектральный диапазон ($\lambda = 200$ —6000 нм), равновесные значения температур 2000—14000 К при давлении газа $p_0 > 13$ Па. На основе экспериментов установлена роль различных излучательных процессов и уточнены значения параметров, необходимых для квантово-механических расчетов излучения. Результаты подробного расчета равновесного излучения воздуха представлены в таблицах [1, 2].

Сравнивая расчетные значения спектральной интенсивности излучения воздуха с данными экспериментальных работ, можно сделать следующее заключение. Основной массив экспериментальных результатов, полученных в ударных трубах, относится к значениям $T \leq 10^4$ К и $\rho \geq 10^{-3} p_0$ (p_0 — плотность в нормальных условиях, ρ — плотность газа). При этом видно хорошее согласие между результатами экспериментов и расчетов. Более сложная ситуация наблюдается при анализе данных, найденных при высоких температурах и низких значениях ρ . Большая часть экспериментов при $T > 10^4$ К выполнена в ударных трубах при наблюдении излучения в области за отраженной ударной волной (УВ) при относительно высокой плотности и давлении газа. При низких давлениях и $T > 10^4$ К изучение излучательной способности проводилось в немногих работах (например, [3, 4]). В них не анализировались экспериментальные условия для выяснения наличия за УВ локального термодинамического равновесия (ЛТР). Считалось, что в области за УВ, соответствующей выходу регистрируемого сигнала приемника излучения на квазистационарный уровень, существует ЛТР. Полученные в этих условиях значения спектральной интенсивности излучения $\lambda = 500$; 6100 нм) при $v_s > 11$ км/с заметно ниже соответствующих расчетных величин (если расчет проведен с использованием [1, 2]).

В [5] обращено внимание на то, что в условиях ударных труб, работающих в режиме больших скоростей ($v_s > 9$ км/с) и низких начальных давлений воздуха ($p_0 < 132$ Па), когда основным ионизационным процессом становится электронный удар в квазистационарной пробке нагретого газа, за УВ может не наблюдаться ЛТР вследствие высвечивания излучения в линиях и обеднения заселенности уровней возбужденных атомов. Отсутствие ЛТР проявляется в уменьшении значений электронной концентрации n_e в пробке газа за УВ [5, 6]. Эффект уменьшения n_e по сравнению с равновесным уровнем при $v_s > 9$ км/с и $p_0 = 13$ Па впервые, по-видимому, обнаружен в [7]. Уменьшение степени ионизации в случае нарушения условий ЛТР должно существенным образом влиять на параметры газа в пробке газа, так как при $v_s > 9$ км/с ионизация воздуха за УВ становится энергоемким процессом. В этих условиях можно ожидать существенного отклонения излучательных характеристик газа в ударном слое от равновесных значений. В [5] обнаружено, что при $v_s = 12$ км/с и $p_0 = 26$ Па излучение в линии кислорода ($\lambda = 773,3$ нм) более чем в 40 раз меньше соответствующего равновесного значения. Однако данных о систематическом изучении излучательных характеристик воздуха в вышеуказанных условиях нет, что и послужило основанием для настоящей работы, где помимо результатов измерений излучательных характеристик представлены результаты экспериментов по измерению ионной концентрации, электронной температуры и температуры возбуждения атомов кислорода.

1. Эксперименты по изучению параметров газа за сильной УВ проводились в электроразрядной ударной трубе [8], в них исследовались УВ, распространяющиеся в каналах длиной $l = 4$ —5 м с различным внутренним диаметром ($d = 35$; 57; 110 мм). Основная часть канала представляла собой стеклянную трубу (толщина стенок 5—10 мм), которая оканчивалась стальным отсеком с окнами наблюдения и ионизационными датчиками для определения скорости v_s падающей УВ. Точность определения v_s системой с цифровым отсчетом $\sim 2\%$. Весь канал трубы очищался после трех пусков, перед каждым пуском заменялись стекла в окнах наблюдения. Канал перед пуском откачивался и заполнялся осущенным воздухом до $p_0 = 66$ —6,6 Па. Основная часть экспериментов проведена при $p_0 = 26$ Па. В контрольных пусках непрерывно прокачивался воздух при заданном давлении.

В спектральных исследованиях применялся 4-канальный дифракционный спектрометр ДФС-33. При $\lambda < 600$ нм измерения проводились в спектре второго порядка (линейная дисперсия $\sim 1,3$ нм/мм) с использованием ФЭУ-18, при $\lambda > 600$ нм — в спектре первого порядка с ФЭУ-22. Сигналы с фотоумножителей через предварительные усилители поступали на осциллографы С8-2. Установка блоков с ФЭУ в заданном участке спектра контролировалась по спектрам Hg, He, H₂ при $\lambda \leq 600$ нм и по линиям неона в инфракрасной области. Погрешность при установке входной щели блока ФЭУ в области сплошного спектра воздуха не превышала ± 1 нм. Точная настройка на исследуемые линии 01 в инфракрасной области производилась по спектру воздуха искрового разряда между медными электродами. Разряд инициировался искровым генератором ИГ-3.

Для уменьшения систематических ошибок при измерениях интенсивности излучения использовались оптические системы освещения входной щели двух типов. Двухлинзовая система обладала большей светосилой, а однолинзовую гарантировала отсутствие виньетирования. Для разделения порядков при одновременной регистрации в видимой и инфракрасной областях спектра применялись стеклянные светофильтры.

Энергетическая градуировка каналов регистрации проводилась вольфрамовой лампой СИ-6-100, метрологическая тарировка лампы — в режиме питания постоянным током от стабилизированного источника МТКС-35 на длине волны $\lambda = 650$ нм. Градуировочные данные по спектру пересчитывались на основе результатов [9].

Концентрацию ионов в пробке за УВ определяли с помощью цилиндрических электростатических зондов одноразового использования, радиус зондов $r_p = 80$ мкм (число Кнудсена $K_p \approx 1$ при $p_0 = 26$ Па), зондовое напряжение $V = -10$ В. Предварительно проведены подробные исследования функционирования зондов в условиях эксперимента [10]. При $v_s > 9$ км/с зондовые измерения контролировались измерением n_e по штарковскому уширению линии H_β [6].

Электронная температура T_e определялась с помощью одного из вариантов «плавающего» тройного зонда [11]. Три цилиндрических электрода зонда P_1 , P_2 , P_3 диаметром 80 мкм, длиной рабочего участка 2 мм располагались на расстоянии 2,5 мм друг от друга. Наряду с цилиндрическими электродами в части экспериментов применялись плоские электроды размером 2×7 мм (толщина $\sim 0,1$ мм). Все зонды были одноразового использования, перед пуском они очищались тлеющим разрядом. На электроды P_2 — P_3 подавалось напряжение ~ 5 В от изолированного источника, а разность потенциалов $V_{1,2}$ между электродами P_1 — P_2 регистрировалась дифференциальной системой с высокоомным выходом. В упрощенном варианте [11] соотношение между $V_{1,2}$ и T_e имеет вид $V_{1,2} = (kT_e/2) \ln 2$. Анализ нижеприведенных результатов определения T_e таким способом показал, что при $v_s = 6,5$ — $9,5$ км/с измеренные квазистационарные значения T_e в пробке газа за УВ согласуются с соответствующими равновесными расчетными значениями.

2. Результаты измерения n_e за УВ при $p_0 = 6,6$ — 26 Па показаны на рис. 1. По оси отложены отношения измеренных значений n_e к соответствующим равновесным [12]: $\bar{n} = n_e/n_{ep}$ (точки 1—3 относятся к $p_0 = 26$; 13; 6,6 Па и $d = 57$; 102; 102 мм). Стрелками I и II около оси абсцисс показаны значения $v_{sI,II}$, при которых в равновесном расчете [12] концентрации NO⁺ и N⁺ сравниваются. При $v_s > v_{sI,II}$ основным механизмом ионизации становится электронный удар. Видно существенное отличие измеренных значений n_e в пробке за УВ от соответствующих n_{ep} .

На рис. 2 приведен вид осцилограммы сигнала с тройного зонда при регистрации T_e ($p_0 = 13$ Па, $v_s = 9,7$ км/с). Значение сигнала пропорционально T_e . Отметим его характерные особенности. Перед фронтом УВ наблюдается плавное возрастание T_e в зоне предшествующей ионизации. Непосредственно за фронтом во всем исследованном диапазоне v_s наблюдается резкий пик сигнала, что свидетельствует о наличии зоны

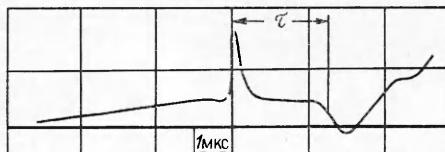
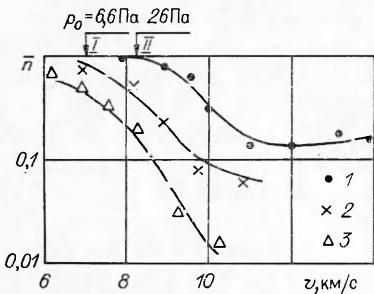


Рис. 1

Рис. 2

с высоким значением T_e в релаксационной области ударного фронта. При $v_s > 8$ км/с после начального пика T_e выходит на квазистационарный уровень в пробке ударно-нагретого газа. При $v_s \leq 7,5$ км/с после пика T_e сигнал падает до некоторого минимального значения с последующим его возрастанием до соответствующего квазистационарного уровня.

На рис. 3 представлены полученные зависимости $T_e = f(v_s)$ для квазистационарной области (точки 1 и 2) и максимума T_e в неравновесном пике (точки 3, 4). Максимальные значения T_e в пике могут быть заниженными вследствие недостаточного пространственного разрешения ($\Delta x = 2$ мм). Линия I — расчет T за УВ для совершенного газа, III — расчетная равновесная температура T_p за УВ. Видно, что при $v_s \leq 9$ км/с измеренные значения T_{es} в квазистационарной области согласуются с T_p . При больших скоростях $T_{es} > T_p$ и при $v_s = 12$ км/с $T_{es}/T_p \approx 2-2,5$.

Результаты измерения спектрального коэффициента излучения j_λ на длинах волн $\lambda = 510, 520$ нм приведены на рис. 4 (точки 1). Так как в экспериментах при фиксированном значении v_s не было замечено различия в значениях j_λ при $\lambda = 510$ и 520 нм, они на рис. 4 обозначены одинаково. Кривая I — расчет j_λ при $\lambda = 510$ нм в равновесных условиях по таблицам [1, 2]. Видно, что при $v_s \leq 9$ км/с экспериментальные значения j_λ согласуются с расчетными, а при больших скоростях УВ измеренные значения j_λ существенно (в 4–6 раз при $v_s = 10-12$ км/с) меньше расчетных.

Проведен приближенный расчет зависимости $j_\lambda = f(v_s)$ при $\lambda = 510$ нм с учетом результатов экспериментов по измерению n_e при $v_s = 8-12$ км/с. Предполагалось, что все молекулярные коэффициенты поглощения (в системах $N_2(1+)$, $N_2^+(1-)$, $NO(\beta)$) отвечают равновесным значениям p и T за УВ по [1, 2]. При расчетах коэффициентов поглощения в свободно-свободных и свободносвязанных переходах использовались равновесные значения N , O , NO и экспериментально измеренные n_e и n_i . Коэффициент поглощения, обусловленный фотоотрывом O^- , расчетан при сечении процесса $\sigma = (6,5-7) \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ [1]. Результат этого

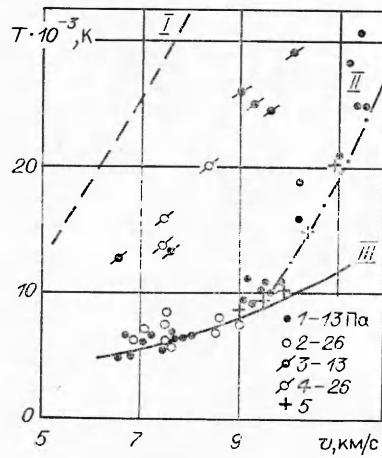


Рис. 3

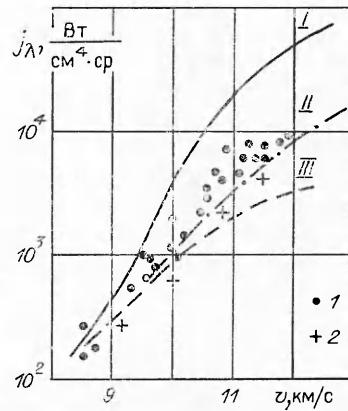


Рис. 4

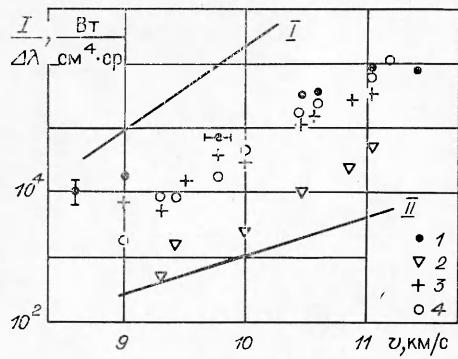


Рис. 5

расчета представлен на рис. 4 кривой III. Видно, что результаты эксперимента при $v_s > 9,5$ км/с лежат выше нее. При $v_s > 10$ км/с расхождение между расчетом и экспериментом превышает погрешность последнего. Точки 2 — осредненные значения j_λ , полученные в [4]. Эксперименты проводились в ударной трубе с внутренним диаметром канала 152 мм при $p_0 = 13$ Па. Сравнение данных этих измерений с расчетом j_λ по [1] показывает, что при $v_s \geq 10$ км/с также наблюдается отмеченное выше расхождение между расчетом и экспериментом.

На рис. 5 показаны результаты измерения излучения четырех линий кислорода в инфракрасной области спектра $\lambda = 777,3; 794,9; 844,6; 926,3$ нм при $p_0 = 26$ Па. Спектральные характеристики этих линий даны в [1, 2]. На рис. 5 интенсивность излучения в линиях определена через излучение I, регистрируемое спектрометром в интервале $\Delta\lambda = 1,3$ нм, содержащим исследуемую линию и фон сплошного спектра. Представленные результаты экспериментов позволяют наглядно сопоставить интенсивность спектральной линии и фона в эксперименте. Кривая II отвечает интенсивности излучения сплошного спектра при $\lambda = 800$ нм в рассматриваемом спектральном интервале, I — расчет равновесного значения излучательной характеристики линии $\lambda = 777,3$ нм. Видно, что расчетные значения существенно превышают экспериментальные при $v_s > 8,5$ км/с.

Среднеквадратичное относительное отклонение измеренных зондовым методом значений n_e от соответствующих равновесных при $p_0 = 26$ Па и $v_s = 4-9$ км/с не превышает 30 %. При $v_s > 9$ км/с разброс результатов зондовых измерений не превосходит ± 50 %, они хорошо (см. [6]) согласуются с измерением n_e по штарковскому уширению линии H_β . Точность последнего метода оценивается в ~ 20 %. При $p_0 = 13,66$ Па измерений n_e было выполнено меньше, их анализ показывает, что n_e определяется с точностью до коэффициента 2.

Значения T_e , измеренные тройным зондом при $v_s \leq 9$ км/с, согласуются с соответствующими равновесными с относительным среднеквадратичным отношением 7—10 %. При $v_s > 9$ км/с точность определения T_e оценивается в 20 %.

Суммарная погрешность определения интенсивности излучения в сплошном спектре и в линиях оценивается в 60—70 %. Ошибка, обусловленная вкладом далеких крыльев линий, не попадающих в спектральный интервал регистрации, составляет ее малую часть, так как даже для самой уширенной линии ($\lambda = 794,9$ нм [2]) оценка ошибки из-за неучета крыльев линии (по [13]) дает ~ 12 %. Для всех остальных линий эта ошибка уменьшается на порядок и более.

3. Как уже отмечалось, отличие n_e за сильной УВ при низких значениях p_0 от расчетных равновесных в [5] объясняется отсутствием в пробке газа локального термодинамического равновесия вследствие влияния высвечивания на заселенность возбужденных уровней атомов N и O. В рассматриваемых условиях отсутствие ЛТР подтверждается невыполнимостью критерия Грима [13] для оптически прозрачной плазмы:

$$(3.1) \quad n_e \geq 10^{18} \left(\frac{E_r}{E_i} \right)^3 \left(\frac{kT_e}{E_i} \right)^{1/2}, \text{ см}^{-3},$$

где E_i — энергия ионизации атома; E_r — энергия возбуждения резонансного уровня. В условиях эксперимента (3.1) сводится к требованию

$n_e \gtrsim 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Измеренные значения $n_e < 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ($p_0 = 26 \text{ Па}$, $v_s \leqslant 15 \text{ км/с}$), а при $v_s = 10-11 \text{ км/с}$ $n_e = (2-4) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Другим процессом, который может влиять на n_e в пробке относительно небольших размеров, является диффузия.

Критерий, определяющий условия, при которых следует ожидать влияния на n_e процессов диффузии, можно получить, проводя известную аналогию между течением газа в пробке за падающей УВ и в ударном слое около критической точки затупленного тела. В [14] приведена корреляционная зависимость $n_e/n_{ep} = K$ для вязкого ударного слоя в области критической точки тела с радиусом затупления R ($K = Re_0 \Lambda_i^2 / (1 + \Lambda_i^2)$, $Re_0 = u_\infty \rho_\infty R / \mu_0$, μ_0 — вязкость, $\Lambda_i = \tau / \tau_i$, τ — характерное газодинамическое время течения, τ_i — время ионизации за прямой УВ). Отношение $n_e/n_{ep} < 1$, если $K < 10^3$. В случае рассмотрения условий в пробке за УВ можно ввести $Re_s = v_s \rho_1 \Delta / \mu_1$ (ρ_1 , μ_1 — плотность и вязкость за УВ, Δ — толщина пробки) и соответствующий корреляционный параметр K_s . Расчет показывает, что при $v_s = 10-11 \text{ км/с}$, $p_0 = 26 \text{ Па}$, $\Delta \approx 3 \text{ см}$ $K_s \approx 10^3$. Таким образом, в рассматриваемых условиях диффузия, по-видимому, не влияет существенным образом на электронную концентрацию в пробке. Заметное влияние диффузии следует ожидать при $p_0 < 6,5 \text{ Па}$.

При $v_s \geqslant 10 \text{ км/с}$ степень ионизации газа за УВ $\alpha_i \geqslant 0,1$ и E_i становится существенным слагаемым полной внутренней энергии E (при $v_s = 11 \text{ км/с}$ $E_i = 0,2E$). В этом случае отсутствие равновесия по ионизации влияет на основные термодинамические параметры газа за УВ. В частности, снижение уровня ионизации должно приводить к возрастанию температуры газа в пробке T . Результаты расчета T с учетом измеренных значений n_e и данных термодинамического расчета состояния газа за УВ при наличии ЛТР [12] представлены на рис. 3 кривой II. Видно, что расчетная кривая хорошо согласуется с результатами измерения T_e . Отметим, что время установления равновесия по температуре между ионами и электронами в условиях эксперимента [13] $\tau_{i,e} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ с} \ll \tau$.

С учетом увеличения T в пробке за УВ пересчитана зависимость от v_s коэффициента излучения j_λ в области сплошного спектра при $\lambda = 510 \text{ нм}$. Соответствующая кривая II на рис. 4 находится в лучшем согласии с результатами экспериментов.

Из данных, представленных на рис. 5, видно, что заселенности возбужденных атомарных уровней в квазистационарной пробке газа отличаются от равновесных. В режимах простейшего подхода [5] заселенность уровня j в оптически неплотной плазме может быть представлена в виде

$$(3.2) \quad n_j = n_{jp} / (1 + \tau_c / \tau_p),$$

где n_{jp} — равновесная заселенность уровня; τ_p — радиационное время жизни; τ_c — характерное время безызлучательного столкновительного перехода (время тушения в столкновениях). Предположим, что для уровней, отвечающих исследуемым линиям спектра кислорода, значения τ_c / τ_p одинаковые. Тогда распределение заселеностей можно характеризовать температурой возбуждения T_b . Результаты ее определения по методу относительных интенсивностей представлены на рис. 3 точками 5. Характерно, что T_b согласуется с T_e и T .

ЛИТЕРАТУРА

1. Каменников В. А., Пластиинин Ю. А., Николаев В. М., Новицкий Л. А. Радиационные свойства газов при высоких температурах.— М.: Машиностроение, 1971.
2. Авилова И. В., Биберман Л. М., Воробьев В. С. и др. Оптические свойства горячего воздуха.— М.: Наука, 1970.
3. Allen R. A., Textoris A., Wilson J. Measurements of the freebound and free-free continua of nitrogen, oxygen and air // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.— 1965.— V. 5.— P. 95.

4. Wilson J. Ionization rate of air behind high-speed shock waves // Phys. Fluids.— 1965.— V. 9, N 10.
5. Залогин Г. Н., Лунев В. В., Пластиинин Ю. А. Ионизация и неравновесное излучение воздуха за сильными ударными волнами // Изв. АН СССР. МЖГ.— 1980.— № 1.
6. Горелов В. А., Кильдюшова Л. А. О результатах зондовых измерений ионизации воздуха за сильными ударными волнами // Письма в ЖТФ.— 1981.— Т. 7, вып. 21.
7. Sharfman W. E., Taylor W. C. Use ion probes in supersonic plasma flow // AIAA J.— 1970.— V. 8, N 6. Рус. пер. Использование ионных зондов в условиях сверхзвукового потока плазмы // РТК.— 1970.— Т. 8, № 6.
8. Гладышев М. К., Горелов В. К., Чернышев В. М. Электроразрядная ударная труба для аэрофизических исследований // Проблемы физической газовой динамики (Тр. ЦАГИ).— 1975.— Вып. 1656.
9. De Vos J. A new determination of the emissivity of tungsten ribbon // Physica.— 1954.— V. 20, N 10.
10. Горелов В. А., Кильдюшова Л. А. Особенности характеристик электрических зондов в переходном режиме в сверхзвуковом потоке плазмы // ТВТ.— 1985.— Т. 23, № 2.
11. Chen Sin-Li, Sekiguchi T. Instantaneous direct-display system of plasma parameters by means of triple probe // J. Appl. Phys.— 1965.— V. 36, N 10.
12. Кузнецов Н. М. Термодинамические функции и ударные адабаты воздуха при высоких температурах.— М.: Машиностроение, 1965.
13. Грим Г. Спектроскопия плазмы.— М.: Атомиздат, 1969.
14. Горелов В. А., Королев А. С., Никольский В. С. Об ионизации газа в вязком ударном слое и моделировании этого процесса в лабораторном эксперименте // ПМТФ.— 1985.— № 6.

Поступила 5/VIII 1986 г.

УДК 533.601.18

ДИФФУЗИОННОЕ ОПИСАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В БИНАРНОЙ СМЕСИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ — КВАНТОВЫХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

O. B. Скребков
(Черноголовка)

Впервые химическая активация системы с последующим преодолением активационного барьера рассмотрена Крамерсом [1] как диффузионный стохастический процесс в фазовом пространстве с использованием формализма теории броуновского движения Эйнштейна. В последующие годы диффузионная модель применялась к различным кинетическим процессам, как например: конденсация [2], электронное возбуждение и ионизация [2], установление равновесия по поступательным степеням свободы молекул (TT -релаксация) [3], вращательно-поступательная RTT - и RT -релаксация [4, 5], колебательно-поступательная VT -релаксация [6—9] (с учетом реакции диссоциации — рекомбинации [10—12] и радиационной дезактивации [13]), колебательно-вращательно-поступательная VRT -релаксация и диссоциация [14], колебательная VVT -релаксация в однокомпонентном газе [15—17] (с учетом гибели возбужденных частиц в химических реакциях [18]), колебательная $VVV'T$ -релаксация в бинарной газовой смеси [19—22].

Во всех перечисленных случаях с термином «диффузионный процесс» связывается процесс одномерной [1—3, 5—18, 20—23] или двумерной [4, 14, 19] диффузии в непрерывном пространстве импульсов, моментов и (или) энергий либо соответствующих квантовых чисел *, описывающийся обобщенным уравнением диффузии типа уравнения Фоккера — Планка или при наличии дискретных состояний системой таких уравнений [22, 23]. Основным условием, обеспечивающим применимость диффузионной модели, является малость изменения $\Delta\varepsilon$ координаты ε (колебательная или вращательная энергия, момент импульса, масса зародыша и т. п.) в элементарном акте (колебательный или вращательный переход, присоединение молекулы к зародышу и т. п.), т. е.

$$(1.1) \quad \Delta\varepsilon \ll \varepsilon \text{ или } n \ll v$$

(v и n — квантовое число и его изменение в элементарном акте). С другой стороны, в релаксационных задачах, для того чтобы пространство (например, энергию или соответствующее квантовое число) можно было считать непрерывным, система долж-

* При описании процесса конденсации, согласно теории Я. Б. Зельдовича (1942) (см. [2]), это процесс диффузии в «пространстве размеров» зародышей конденсированной фазы.