

03:07;12

Излучение смеси $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ в ударных волнах: эксперимент и теория

© Г.Н. Залогин,¹ П.В. Козлов,¹ Л.А. Кузнецова,¹ С.А. Лосев,¹ В.Н. Макаров,¹
Ю.В. Романенко,¹ С.Т. Суржиков²

¹ Институт механики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,
117192 Москва, Россия

² Институт проблем механики РАН,
Москва, Россия
e-mail: kozlov@imec.msu.ru

(Поступило в Редакцию 10 апреля 2000 г. В окончательной редакции 15 августа 2000 г.)

На основе анализа опубликованных и проведенных вновь экспериментов по излучению смесей $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ за ударными волнами разработана физико-химическая модель таких смесей, рекомендуемая для расчета теплообмена и излучения аппаратов, спускающихся в атмосферу Марса. Показано, что часто используемое предположение о локально-равновесной заселенности электронно-возбужденных состояний нарушается. Это приводит к необходимости рассматривать каждое электронно-возбужденное состояние как отдельную компоненту. Определены константы скоростей процессов возбуждения электронных состояний $\text{CN}(A^2\Pi)$, $\text{CN}(B^2\Sigma^+)$, $\text{C}_2(d^3\Pi_g)$ при соударении с тяжелыми частицами.

Введение

При рассмотрении аэрофизических проблем движения спускаемых аппаратов в атмосфере Марса диапазон высот, на которых неравновесное протекание физико-химических процессов играет определяющую роль, существенно шире, чем в атмосфере Земли. В связи с этим влияние неравновесных процессов на теплообмен и излучение распространяется на более широкий класс спускаемых аппаратов (СА), включая аппараты баллистического спуска. Для решения этих задач становится необходимой разработка термодинамической модели процессов в смесях $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$, включающей различные неравновесно протекающие физико-химические процессы, а для расчета интенсивности излучения также и механизмы образования электронно-возбужденных состояний атомов и молекул.

Вопросу неравновесного протекания физико-химических процессов в таких смесях посвящено большое количество как экспериментальных, так и расчетно-теоретических исследований, связанных с планируемыми полетами к Марсу и Венере. В разработанных ранее моделях [1–7] разными авторами используются различные системы химических реакций с существенно различающимися между собой константами их скоростей. Аналогичные исследования проводились в 60-х годах [7–10]. В этих работах излучение считалось локально-равновесным. Однако еще в ранних исследованиях показано, что в релаксационной зоне за ударной волной или в ударном слое возможно нарушение максвелловского распределения атомов и молекул по электронно-возбужденным состояниям. Этот эффект получил название "предел по столкновениям" [11]. Причем он может проявляться как в воздухе [12], так и в других газах — CO_2 [13] или смесях $\text{CO}_2\text{-N}_2$ [14], что приводит к существенному отличию интенсивности излучения от соответствующих

локально-равновесных значений, особенно при низких плотностях.

При больших скоростях входа в атмосферу излучение смесей $\text{CO}_2\text{-N}_2$ может давать существенный вклад в суммарный тепловой поток к поверхности СА. Но даже и в случае низких скоростей входа и отсутствия влияния излучения на теплообмен, оно остается важной характеристикой, определяющей работу оптических приборов, установленных на борту СА. Кроме того, как показано в [15], по излучению ударного слоя около СА могут быть уточнены отдельные параметры атмосферы исследуемой планеты. Решение последних двух задач должно предусматривать рассмотрение не только основных излучающих компонентов, но и источники излучения малой интенсивности, что существенно расширяет круг рассматриваемых процессов. При расчетах излучения интерес представляет не только интегральная его интенсивность, но и спектральный состав. В сравнении с излучением воздуха при сопоставимых условиях необходимо отметить два качественных отличия излучения рассматриваемых смесей. Это, во-первых, то, что интенсивность излучения таких смесей при умеренных скоростях полета существенно превышает соответствующее значение для воздуха, и, во-вторых, основными источниками излучения являются молекулы, образующиеся в результате химических реакций (CN , CO , C_2) аналогично молекулам окиси азота в высокотемпературном воздухе. В релаксационной зоне за ударной волной в воздухе молекулы O_2 и N_2 переходят в возбужденные состояния в результате соударений с электронами и другими частицами находящимися в смеси. В случае смесей $\text{CO}_2\text{-N}_2$ при расчетах излучения необходимо рассматривать дополнительно возможность образования электронно-возбужденных состояний молекул непосредственно в результате химических превращений, что существенно усложняет интерпретацию экспериментальных данных.

В данной работе для анализа неравновесного излучения за ударной волной в смеси $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ используется подход, предложенный в [16]. В этом случае константы скоростей основных химических реакций фиксируются, а для совпадения расчетной и экспериментально измеренной интенсивности излучения варьируются только сечения возбуждения электронных состояний, что и позволяет уточнить их значения. Константы скоростей основных химических реакций ионизации заимствованы из литературных данных, а определенная часть сечений возбуждения электронных состояний молекул CN и C_2 , являющихся основными источниками излучения, определялись путем соответствующей обработки специально поставленных экспериментов на ударной трубе.

Экспериментальное исследование излучения за фронтом ударной волны

На рис. 1 приведена блок-схема экспериментальной установки [17]. Состав атмосферы Марса соответствовал принятому в проекте INTERMARSNET [18]. Для более сильного нагрева газовой смеси за фронтом ударной волны она разбавлялась аргоном в пропорции 1:10 и 1:20. Такое разбавление смеси, удлиняя "пробку" нагретого газа, также позволяет уменьшить возможное влияние толкающего газа и контактной поверхности на радиационные характеристики исследуемой смеси. На основании этих соображений были выбраны два состава смеси: I — $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{Ar} = 0.096:0.003:0.901$, II — $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{Ar} = 0.048:0.0015:0.9595$. С этими газовыми смесями были проведены три серии экспериментов: первая — в смеси I для начального давления $P_1 = 1$ Torr и средней скорости ударной волны $V_s = 3.45$ km/s; вторая — в смеси I для $P_1 = 5$ Torr и $V_s = 2.94$ km/s; третья — в смеси II для $P_1 = 0.5$ Torr и $V_s = 3.75$ km/s.

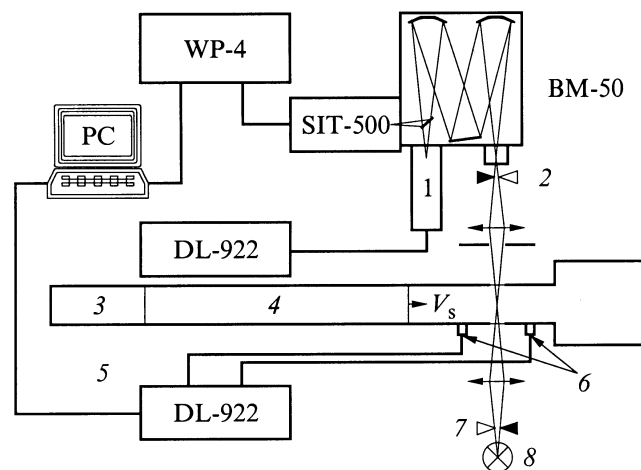


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — ФЭУ; 2 — прерыватель; 3, 4 — КВД, КНД (камеры высокого и низкого давления); 5 — диафрагма; 6 — пьезодатчики; 7 — затвор; 8 — ленточная лампа.

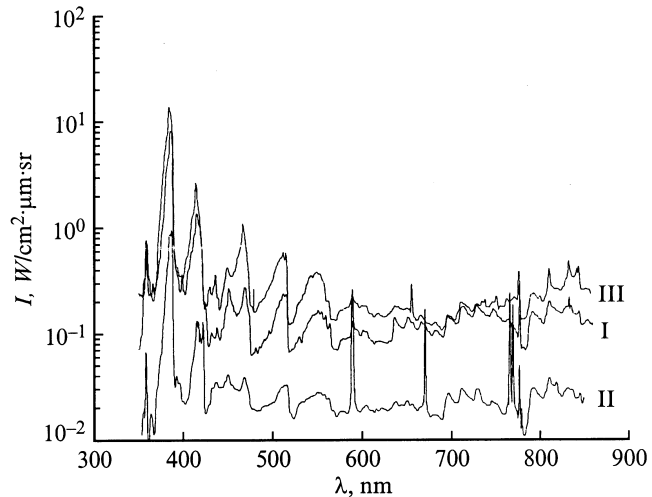


Рис. 2. Интенсивность излучения ударной волны, пересчитанная для направления "вперед": I — $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{Ar} = 0.096:0.003:0.901$, $P_1 = 1$ Torr, $V_s = 3.45$ km/s; II — $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{Ar} = 0.096:0.003:0.901$, $P_1 = 5$ Torr, $V_s = 2.94$ km/s; III — $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{Ar} = 0.048:0.0015:0.9595$, $P_1 = 0.5$ Torr, $V_s = 3.75$ km/s.

Измерения абсолютной интенсивности излучения проводились стандартным методом сравнения с излучением калиброванного источника [17]. Приемная камера регистрировала распределение интенсивности $U_c(\lambda) = \Delta t_c \cdot k_c(d_L, d_S) \cdot F_{\text{SI-8}}(\lambda)$, где Δt_c — время облучения эталонной лампой СИ-8 приемной камерой SIT-500, $k_c(d_L, d_S)$ — коэффициент зависящий от выбранной геометрии оптической схемы (размер диафрагмы на линзе d_L и щели спектрографа d_S), $F_{\text{SI-8}}(\lambda)$ — интенсивность лампы СИ-8 в единицах $\text{W}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{sr})$.

При обработке эксперимента предполагалось, что поглощение излучения в газе отсутствует. Для проверки этого предположения за окном, противоположным окну наблюдения, располагалось алюминиевое зеркало; при этом регистрируемый сигнал излучения молекул C_2 и CN увеличивался в два раза. Общая погрешность определения спектральной яркости излучения ударной волны с учетом точности калибровки спектроанализатора OSA-WP4 (точность установки щелей монохроматора, точность определения длительности открытия затвора, точность юстировки оптической системы), точности наполнения исследуемым газом и натекания ударной трубы составила 90%.

На рис. 2 показано экспериментальное распределение спектральной плотности излучения ударной волны для первой, второй и третьей серии экспериментов. Для идентификации спектров использовались справочники [19,20]. Спектры получены со спектральным разрешением 0.6 nm. На полученных спектрах присутствуют красная и фиолетовая полосы молекулы CN , полосы Свана молекулы C_2 , линии атомарного кислорода и углерода. Линии натрия, калия и кальция, присутствующие во второй серии экспериментов, связаны с излучением

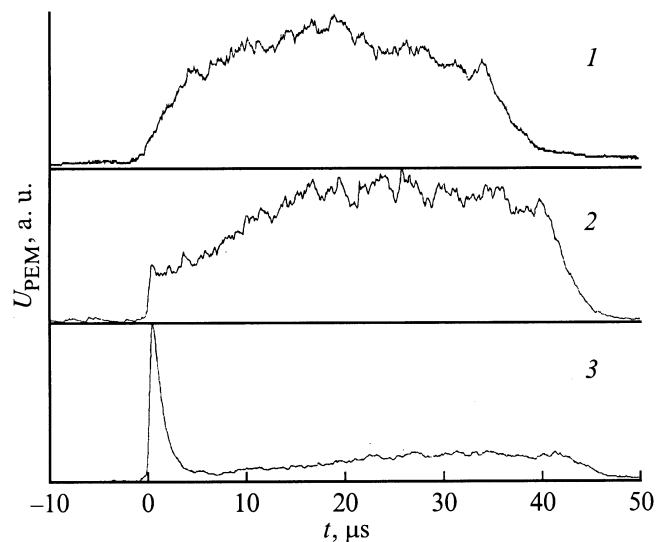


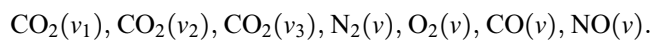
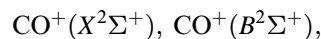
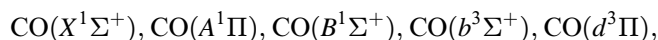
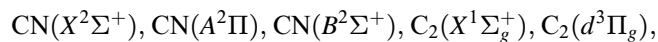
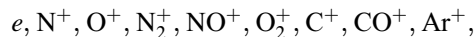
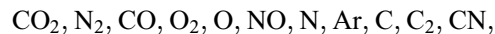
Рис. 3. Временное поведение излучения за фронтом ударной волны для смеси $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{Ar} = 0.096:0.003:0.901$, $P_1 = 1$ Torr, $V_s = 3.45$ km/s. 1 — фиолетовая система CN (B): $\lambda = 387$ nm, $\Delta\lambda = 1.33$ nm; 2 — красная система CN (A): $\lambda = 650$ nm, $\Delta\lambda = 1.33$ nm; 3 — полоса Свана C_2 : $\lambda = 470$ nm, $\Delta\lambda = 7.8$ nm.

пограничного слоя у окна наблюдения в измерительной секции ударной трубы. Подтверждением этому является появление излучения этих линий достаточно далеко за фронтом ударной волны, а также то, что при замене окна из MgF_2 на окно из стекла К8 яркость этих линий увеличивается примерно на порядок.

На рис. 3 (кривая 1) приведена временная зависимость излучения фиолетовой системы CN (полоса 0–0) в спектральном интервале шириной 1.33 nm с центром интервала на длине волны 387 nm, зарегистрированная с помощью ФЭУ. Излучение одной из красных полос CN в интервале 1.33 nm с центром интервала на длине волны 650 nm представлено кривой 2. Следует отметить характерное различие во времени нарастания излучения фиолетовой и красной полос CN непосредственно за фронтом ударной волны. Кривой 3 представлено временное поведение излучения одной из полос Свана молекулы C_2 в районе 470 nm в интервале 7.8 nm. На осциллограмме ярко выражен пик излучения непосредственно за фронтом ударной волны. Такой пик был обнаружен для всех наблюдаемых в эксперименте полос Свана. Было проведено дополнительное экспериментальное исследование спектрального состава пика излучения. В связи с этим излучение пика регистрировалось стробируемым многоканальным анализатором спектра OSA, который включался на 2 и 3 μs после прихода фронта ударной волны в измерительную секцию. Спектральный состав излучения пика оказался идентичен составу излучения за все время свечения ударной волны в данном спектральном диапазоне, который идентифицировался как полосы Свана C_2 .

Термохимическая модель высокотемпературных неравновесно излучающих смесей $\text{CO}_2\text{--N}_2\text{--Ar}$

При численном моделировании основных явлений за фронтом ударной волны (для сопоставления экспериментальных данных с расчетными) учитывались следующие компоненты и их электронные и колебательные состояния:



Возбужденные электронные состояния молекул N_2 , NO , ... не учитывались, поскольку исходная концентрация N_2 намного меньше концентрации CO_2 . Термохимическая модель смеси, соответствующей атмосфере Марса, при высоких температурах включала следующие типы процессов: химические реакции с участием нейтральных и заряженных частиц, процессы возбуждения и дезактивации электронных состояний молекул, радиационные процессы с участием возбужденных частиц, процессы колебательного ($V\text{T}$ и VV') энергообмена с участием различных мод многоатомных молекул, CV -процессы, учитывающие влияние химических реакций на колебательную релаксацию [21,22].

Константы скоростей химических реакций были взяты из работ [1,5,22,23]. Значения констант скоростей обратных реакций вычислялись через константу равновесия с привлечением приведенного термодинамического потенциала [24]. Полный список реакций и времена колебательного энергообмена приведены в [17].

В термически неравновесном газе, когда отсутствует равновесие между поступательными и колебательными степенями свободы молекул-реагентов, константа скорости химической реакции зависит не только от поступательной T , но и от колебательной температуры T_v . В этом случае константу скорости удобно записать в виде $k(T, T_v) = Z(T, T_v) \cdot k^0(T)$, где $k^0(T)$ — термически равновесная константа скорости; $Z(T, T_v)$ — фактор неравновесности. Анализ существующих двух температурных моделей констант скорости химических реакций и фактора неравновесности приведен в [25]. Для описания термически неравновесного распада молекул CO_2 использовалась модель Кузнецова [26].

Учитываемые процессы возбуждения и тушения электронных состояний молекул приведены в табл. 1. Там же указаны константы скоростей $k_j = A \cdot T^n \exp(-E/T)$ прямых реакций. Скорости обратных процессов рассчитывались через константу равновесия. В кинетических формулах процессов 1,3 и 10 M_1 означает любую

Таблица 1.

№ процесса	Процесс	A	n	E, К	A
1	CN(X ² Σ ⁺) + M ₁ ↔ CN(B ² Σ ⁺) + M ₁	2.24 · 10 ¹⁰	0.5	37 000	1.8 · 10 ¹¹
2	CN(X ² Σ ⁺) + e ↔ CN(B ² Σ ⁺) + e	7.8 · 10 ¹³	0.5	37 000	6.24 · 10 ¹⁴
3	CN(X ² Σ ⁺) + M ₁ ↔ CN(A ³ Π) + M ₁	1.5 · 10 ¹⁰	0.5	13 300	1.5 · 10 ¹¹
4	CN(X ² Σ ⁺) + e ↔ CN(A ² Π) + e	6 · 10 ¹³	0.5	13 300	6 · 10 ¹⁴
5	CO(X ¹ Σ ⁺) + M ↔ CO(A ¹ Π) + M	4.5 · 10 ²	2.86	93 000	
6	CO(X ¹ Σ ⁺) + M ↔ CO(A ¹ Σ ⁺) + M	2.2 · 10 ²	2.86	125 000	
7	CO(X ¹ Σ ⁺) + M ↔ CO(b ³ Σ ⁺) + M	10 ¹⁴	0.5	120 900	
8	CO(X ¹ Σ ⁺) + e ↔ CO(A ² Σ ⁺) + e	2 · 10 ¹⁴	0.5	66 000	
9	C ₂ (X ¹ Σ _g ⁺) + e ↔ C ₂ (d ³ Π _g) + e	7.82 · 10 ¹⁵	0.15	28 807	
10	C ₂ (X ² Σ _g ⁺) + M ₁ ↔ C ₂ (d ³ Π _g) + M ₁	1.95 · 10 ¹²	0.15	28 807	5.2 · 10 ¹³

частицу, кроме электронов. Для процессов излучения времени жизни τ_{mn} соответствующих электронных состояний выбирались согласно [27] и представлены в табл. 2. Константы скоростей возбуждения электронных состояний B²Σ⁺ и A²Π молекулы циана (реакции 1 и 3 в табл. 1) были получены из сопоставления расчетных данных по интенсивности излучения фиолетовой и красной системы полос с экспериментальными данными [7]. Поскольку различия по частицам в реакции возбуждения не проводилось, то определялась некоторая эффективная величина характеризующая всю возможную совокупность процессов, ведущих к возбуждению соответствующих состояний. Данные о константах скорости возбуждения CN(B²Σ⁺) и CN(A²Π) при столкновениях с электронами (процессы 2 и 4) получены на основе формул Дравина [26]. Полученные таким образом константы дают удовлетворительное согласие с экспериментальными данными различных авторов по интенсивности неравновесного излучения в смесях CO₂-N₂ в довольно широком диапазоне скоростей ударных волн и давлений газа.

Процессы, обратные излучению, важны в оптически плотных газах. В релаксационной зоне за ударной волной, как правило, газ оптически прозрачен (по крайней мере для основных источников излучения), так что здесь поглощение излучения рассматриваться не будет.

В столкновительных процессах, ведущих к возбуждению электронных состояний, весьма эффективны

ми являются электроны. Для определения электронной температуры T_e в газе за фронтом ударной волны использовалось уравнение баланса энергии электронов $n_e \sum_k Q_k^e = 0$, где n_e — концентрация электронов, Q_k^e — скорость обмена энергией электронов для различных процессов (упругие столкновения с атомами и молекулами; упругие столкновения с ионами; возбуждение вращений молекул; возбуждение колебаний молекул; возбуждение электронных состояний атомов и молекул; ионизация атомов, молекул и рекомбинации зарядов).

Описанные ниже результаты связаны с определением и уточнением констант скорости возбуждения тех молекул, которые вносят основной вклад в интенсивность излучения газа, моделирующего процессы в атмосфере Марса при температурах в несколько тысяч градусов. Речь прежде всего будет идти об электронно-возбужденных состояниях молекул C₂ и CN. Указанные исследования включали как описанные выше эксперименты [28], выполненные на ударной трубе с целью получения количественной картины излучения атмосферы Марса, так и проведение расчетов с учетом основных кинетических процессов за ударной волной и получение расчетного спектра излучения. Уточнение значений констант скоростей указанных процессов осуществлялось в результате совмещения экспериментальных и расчетных распределений спектра. Расчет концентраций компонент за ударной волной проводился с применением автоматизированной системы, описанной в [21,29].

Как видно из рис. 2, основной вклад в излучение ударно-нагретого газа в условиях наших экспериментов вносят молекулярные системы полос. Для каждой системы полос рассчитывалась интенсивность излучения, интегрированная по всей области регистрации спектра (350–850 nm). Расчет излучения двухатомных молекул может быть выполнен с использованием различных моделей [30]. Выбор модели определяется объемом проводимых вычислений и требуемой точностью расчета. Наиболее точной является модель "line by line" с учетом мультиплетной структуры спектра и контуров вращательных линий [31]. Однако эта модель требует больших затрат машинного времени, поэтому используется только в диагностических задачах, требующих

Таблица 2.

Процесс	$\tau_{mn}, \text{ s}$
CN(B ² Σ ⁺) → CN(A ² Π) + hν	6.25 · 10 ⁻⁸
CN(B ² Σ ⁺) → CN(X ² Σ ⁺) + hν	6.25 · 10 ⁻⁸
CN(A ² Π) → CN(X ² Σ ⁺) + hν	8.0 · 10 ⁻⁶
C ₂ (d ³ Π _g) → C ₂ (a ³ Π _u) + hν	1.07 · 10 ⁻⁷
CO(A ¹ Π) → CO(X ¹ Σ ⁺) + hν	1.0 · 10 ⁻⁸
CO(B ¹ Σ ⁺) → CO(A ¹ Π) + hν	2.37 · 10 ⁻⁸
CO(B ¹ Σ ⁺) → CO(X ¹ Σ ⁺) + hν	2.37 · 10 ⁻⁸
CO(b ³ Σ ⁺) → CO(a ³ Π) + hν	5.62 · 10 ⁻⁸
CO ⁺ (B ² Σ ⁺) → CO ⁺ (X ² Σ ⁺) + hν	5.2 · 10 ⁻⁸
CO ⁺ (B ² Σ ⁺) → CO ⁺ (A ² Π) + hν	5.2 · 10 ⁻⁸

высокой точности и при проведении расчетов в узких спектральных диапазонах. Поскольку погрешность измерений интенсивности в условиях наших экспериментов могла составлять 90%, то выбор столь прецизионной модели является неоправданным. Нами была использована модель усреднения вращательной структуры спектра, известная как "just overlapping line model", или модель Q-ветви [32]. Эта модель рассматривает спектр как состоящий только из одной ветви. Каждая линия этой ветви характеризуется средним спектральным коэффициентом испускания, равным отношению ее интегрального коэффициента к расстоянию до соседней вращательной линии. Интегральный коэффициент излучения этой линии равен сумме интегральных коэффициентов излучения всех вращательных линий электронно-колебательной полосы с данным значением J'' , определяемых в соответствии с рекомендациями [33,34].

Результаты исследования

С использованием разработанной модели были проведены расчеты концентраций компонентов в основном и возбужденных состояниях за фронтом волны, распространяющейся в атмосфере Марса и в смеси 10% по составу атмосферы Марса + 90% Ar для скоростей ударной волны до 8 km/s и для давлений порядка нескольких Торр. Эти расчеты сопоставляли с аналогичными вычислениями других авторов, в частности с данными Парка и Кандлера [5]. При этом наши результаты оказались близки к расчетам [5] по концентрациям нейтральных, заряженных частиц и колебательным температурам. Отметим, что в [5] неравновесное распределение электронно-возбужденных частиц не учитывалось.

Что касается кинетики с участием электронно-возбужденных частиц, то следует сделать следующие замечания. Хотя электронно-возбужденные частицы вносят основной вклад в спектр излучения атмосферы Марса, концентрации их малы и влияние варьирования значений констант скоростей k_j образования этих частиц на распределение концентраций компонент в основных состояниях отсутствует. Кроме того, характерные длины волн спектров излучения частиц $CN(A^2\Pi)$, $CN(B^2\Sigma^+)$, $C_2(d^3\Pi_g)$ (именно эти молекулы вносят основной вклад в спектр излучения в наших условиях) не совпадают друг с другом, что практически исключает взаимную корреляцию по величинам констант скоростей k_j , определяющих значения концентраций возбужденных состояний этих молекул [17]. В этом случае указанное выше решение обратной задачи по совмещению расчетных и экспериментальных картин спектра позволяет по одному эксперименту определить сразу несколько констант скоростей возбуждения и дезактивации электронных состояний частиц.

На рис. 4, *a* показано изменение концентраций, компонент нейтральных и заряженных частиц за фронтом ударной волны ($V_s = 3.45$ km/s, $P_1 = 1$ Torr, $CO_2:N_2:Ar = 0.096:0.003:0.901$). Из рис. 4, *a* виден

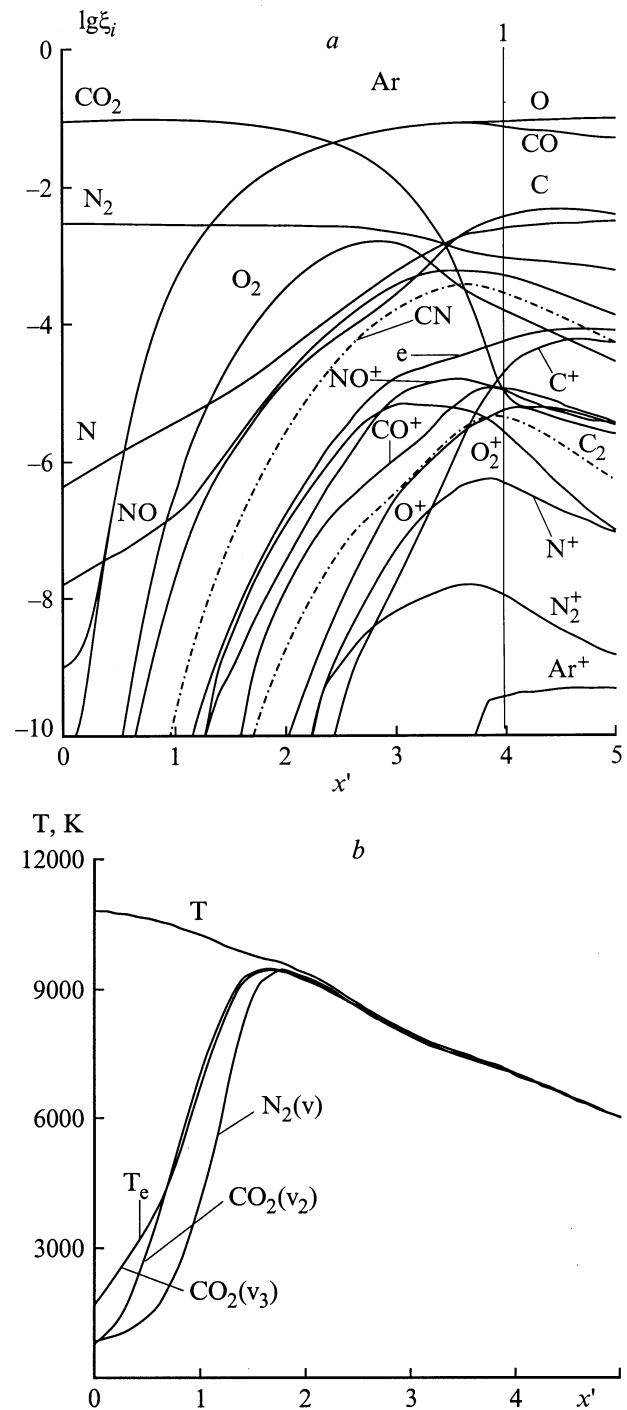


Рис. 4. *a* — распределение молярных долей ξ_i для нейтральных и заряженных частиц для смеси $CO_2:N_2:Ar = 0.096:0.003:0.901$, $P_1 = 1$ Torr, $V_s = 3.45$ km/s в зависимости от $x' = \lg(x/L_c)$, x — расстояние от фронта ударной волны, L_c — средняя длина свободного пробега за фронтом (при $x = 0$), длительность свечения газа за фронтом ударной волны отмечена вертикальной линией 1; *b* — распределение поступательной T , электронной T_e и колебательных температур в зависимости от $x' = \lg(x/L_c)$, x — расстояние от фронта ударной волны, L_c — средняя длина свободного пробега за фронтом (при $x = 0$), для смеси $CO_2:N_2:Ar = 0.096:0.003:0.901$, $P_1 = 1$ Torr, $V_s = 3.45$ km/s.

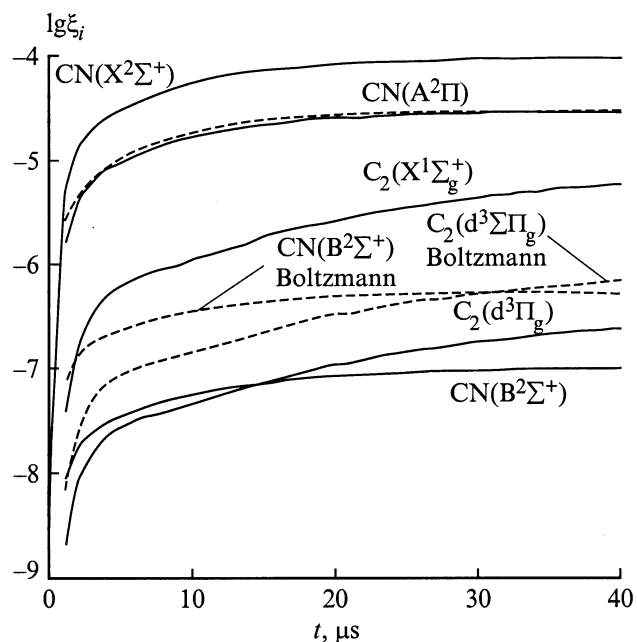


Рис. 5. Распределения молярных долей ξ_i частиц $\text{CN}(X^2\Sigma^+)$, $\text{CN}(A^2\Pi)$, $\text{CN}(B^2\Sigma^+)$, $\text{C}_2(X^1\Sigma_g^+)$, $\text{C}_2(d^3\Pi_g)$ в зависимости от лабораторного времени t (в μs), в области проведения экспериментальных измерений. Штриховые кривые — расчет в предположении бoльцмановского распределения по электронно-возбужденным состояниям. $P_1 = 1.0 \text{ Torr}$, $V_s = 3.45 \text{ km/s}$, $\text{CO}_2 : \text{N}_2 : \text{Ar} = 0.096 : 0.003 : 0.901$.

неравновесный характер изменения концентраций компонент в области экспериментальных измерений (длительность свечения газа за фронтом ударной волны отмечена вертикальной линией). Отметим, что на рис. 4, *a* не указаны распределения концентраций частиц, определяющих спектр излучения за волной: необходимые для этого случая данные приведены на рис. 5. Данные рис. 4, *b* соответствуют аналогичной картине распределения поступательной T , электронной T_e и колебательных температур. Видно, что в области проведения экспериментальных измерений все температуры близки друг к другу.

Согласие расчетного и экспериментального спектров для красной и фиолетовой полос CN достигается, если константу скорости процессов 1 и 2 в табл. 1 увеличить в 8 раз, а каналов 3,4 — в 10 раз. Согласие расчетных и опытных данных по спектру в полосе Свана C_2 достигается, если константу скорости процессов $\text{C}_2(X^1\Sigma_g^+) + M_1 \rightarrow \text{C}_2(d^3\Pi_g) + M_1$ (реакция 10 в табл. 1) полагать равной $k_{10} = k_9/150$, где k_9 — константа скорости рассматриваемого канала при столкновении с электронами (реакция 9 в табл. 1). Рекомендуемые нами значения A для констант скоростей прямых процессов 1–4, 10 приведены в последней колонке табл. 1.

На рис. 5 показано изменение концентраций $\text{CN}(A^2\Pi)$, $\text{CN}(B^2\Sigma^+)$, $\text{C}_2(d^3\Pi_g)$, $\text{CN}(X^2\Sigma^+)$, $\text{C}_2(X^1\Sigma_g^+)$ за фронтом ударной волны, соответствующей экспериментам в ударной трубе и с указанными выше поправками констант

скоростей процессов 1–4, 9 и 10 из табл. 1. Штриховые кривые на рис. 5 соответствуют модели, предполагающей бoльцмановское распределение излучающих компонентов по электронным состояниям. Из представленных на рис. 5 результатов следует, что заселенность состояний $\text{CN}(B^2\Sigma^+)$ и $\text{C}_2(d^3\Pi_g)$ значительно отличается от бoльцмановского, а заселенность состояния $\text{CN}(A^2\Pi)$ близка к нему. Это свидетельствует о необходимости использования при моделировании приближения, в котором каждое из электронно-возбужденных состояний рассматривается как отдельная компонента.

Распределения экспериментального и рассчитанного излучения при оптимальном выборе констант скоростей процессов 1–4, 9 и 10 из табл. 1 для первой серии экспериментов показаны на рис. 6. Из сопоставления расчетных данных с экспериментальными результатами следует, что согласие имеет место как в фиолетовой и красной системе полос CN , так и в полосе Свана для молекул C_2 .

Следует отметить, что используемая кинетическая схема не позволяет описать аномальный характер излучения полос Свана молекул C_2 непосредственно за фронтом ударной волны в области лабораторного времени $t_{\text{л}} \sim 1 \mu\text{s}$ при скорости $V_s = 3.45 \text{ km/s}$ (рис. 3). В связи с этим исходная кинетическая схема в [17] была дополнена процессами, протекающими за фронтом ударной волны до начала диссоциации CO_2 : $\text{CO}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2(X^1\Sigma_g^+) + \text{O}_2 + \text{O}_2$, $\text{CO}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2(d^3\Pi_g) + \text{O}_2 + \text{O}_2$. В [17] осуществлена попытка определения констант скорости этих процессов.

Расчеты также показали, что в условиях экспериментов вклад излучения молекул CO мал. Отметим, что молекулы CO образуются в результате диссоциации CO_2

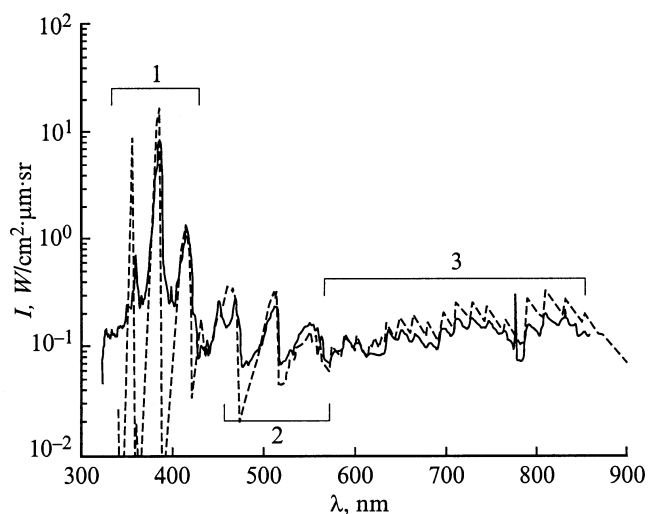


Рис. 6. Экспериментальный и суммарный расчетный спектры излучения переходов: 1 — $\text{CN}(B^2\Sigma^+) \rightarrow \text{CN}(X^2\Sigma^+)$, 2 — $\text{C}_2(d^3\Pi_g) \rightarrow \text{C}_2(a^3\Pi_u)$, 3 — $\text{CN}(A^2\Pi) \rightarrow \text{CN}(X^2\Sigma^+)$ в зависимости от длины волны λ . $P_1 = 1.0 \text{ Torr}$, $V_s = 3.45 \text{ km/s}$, $\text{CO}_2 : \text{N}_2 : \text{Ar} = 0.096 : 0.003 : 0.901$. Сплошная кривая — эксперимент, штриховая — теория.

($\text{CO}_2 + M \rightarrow \text{CO} + \text{O} + M$) и представляется маловероятным образование CO в электронно-возбужденных состояниях в результате химических реакций.

Заключение

1. Предложенная физико-химическая модель смесей $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ удовлетворительно описывает как интегральную, так и спектральную интенсивность излучения от нагретого ударной волной газа.

2. Для расчета интенсивности излучения и его спектрального распределения в релаксационной зоне за фронтом ударной волны или в ударном слое около тел, летящих в атмосфере, необходимо учитывать возможное отклонение распределения электронных состояний молекул от больцмановского.

Список литературы

- [1] Gupta R.N., Lee K.P. // AIAA-94-2025. American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1994.
- [2] Kay R.D., Netterfield M.P. // AIAA-93-2841. American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1993.
- [3] Gallis M.A., Harvey J.K. // AIAA-95-2095. American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1995.
- [4] Ибрагимова Л.Б., Лосев С.А. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 2. С. 263–271.
- [5] Park C., Howe J.T., Jaffe R.L., Candler G.V. // J. Thermophys. and Heat Transfer. 1994. Vol. 8. N 1. P. 9–23.
- [6] Candler G.V. // AIAA-90-1695. American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1990.
- [7] McKenzie R.L., Arnold J.O. // AIAA-67-322. American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1967.
- [8] Менис, Маккензи // РТК. 1969. № 3. С. 239–241.
- [9] Томас, Менард // РТК. 1966. № 2. С. 48–61.
- [10] Арнольд, Райс, Вудвард // РТК. 1965. № 11. С. 49–57.
- [11] Тур Т., Георгиев С., Аллен Р. // Исследование гиперзвуковых течений / Под ред. Ф.Р. Риддела. М.: Мир, 1964. С. 205–230.
- [12] Залогин Г.Н., Лунев В.В., Пластинин Ю.А. // Изв. АН СССР. МЖГ. 1980. № 1. С. 105–112.
- [13] Горшков А.Б., Залогин Г.Н., Лунев В.В. // Ракетно-космическая техника. М.: ЦНИИМАШ, 1994. Сер. 2. Вып. 1. С. 74–94.
- [14] Залогин Г.Н. // Изв. АН СССР. МЖГ. 1974. № 6. С. 81–87.
- [15] Анфимов Н.А., Демьянов Ю.А., Заверняев Ю.А., Залогин Г.Н. и др. // Изв. АН СССР. МЖГ. 1981. № 1. С. 36–45.
- [16] Flagan R.C., Appleton J.P. // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 56. N 3.
- [17] Залогин Г.Н., Козлов П.В., Кузнецова Л.А. и др. Препринт Института механики МГУ. М., 1998. № 40-98. 85 с.
- [18] INTERMARSNET. Report on Phase-A Study. European Space Agency // D/SCI(96) 2. 1996. April.
- [19] Pearse R.W.B., Gaydon A.G. The Identification of Molecular Spectra. London: Chapman and Hall, 1976.
- [20] Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М. и др. Таблицы спектральных линий. М.: Наука, 1977.
- [21] Макаров В.Н. // Квантовая электрон. 1997. Т. 24. № 10. С. 895–899.
- [22] Макаров В.Н. // ПМТФ. 1996. Т. 37. № 2. С. 69–82.
- [23] Evans J.S., Schexnayder C.J., Grose W.L. // J. Spacecraft. 1974. Vol. 11. N 12. P. 84–88.
- [24] Гурвич Л.В., Ртищева Н.П. // ТВТ. 1965. Т. 3. № 1. С. 33–46.
- [25] Ковач Э.А., Лосев С.А., Сергиевская А.Л. // Хим. физ. 1995. Т. 14. № 9. С. 44–76.
- [26] Физико-химические процессы в газовой динамике. Компьютерный справочник. Т. I. Динамика физико-химических процессов в газе и плазме / Под ред. Г.Г. Черного, С.А. Лосева. М.: Изд-во МГУ, 1995. 350 с.
- [27] Kuznetsova L.A., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V. // Russ. J. Phys. Chem. 1993. Vol. 67. P. 2046–2049.
- [28] Козлов П.В., Лосев С.А., Романенко Ю.В. Препринт Института механики МГУ. М., 1997. № 33-97. 24 с.
- [29] Макаров В.Н. // Хим. физ. 1999. Т. 18. № 4. С. 48–52.
- [30] Kuznetsova L.A., Surzhikov S.T. // AIAA-97-2564. 1997.
- [31] Churchill D.R., Hangstrom S.A., Landshoff R.K.M. // JQSRT. 1964. Vol. 4. P. 291–321.
- [32] Patch R.W., Shackelford W.L., Penner S.S. // JQSRT. 1962. Vol. 2. P. 263–271.
- [33] Whiting E.E., Schadee A., Tatum J.B. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1980. Vol. 80. P. 249–256.
- [34] Kuznetsova L.A., Surzhikov S.T. // ASME Proc. 7th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conf. 1998. Vol. 1. P. 41–49.