

УДК 537.525

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ МОЛЕКУЛ C_2 В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗОНАХ, ФОРМИРУЕМЫХ В СВЕРХЗВУКОВОМ ПОТОКЕ ВОЗДУХА ПРИ ИНЖЕКЦИИ ЭТИЛЕНА, ПРОПАНА И КИСЛОРОДА В ОБЛАСТЬ РАЗРЯДА

© 2022 г. С. И. Иншаков^{1, 2, *}, В. В. Скворцов¹,
В. А. Шахатов³, Е. Д. Кудрявцева¹, А. А. Успенский¹

¹Центральный аэрогидродинамический институт им. Н.Е. Жуковского, Жуковский, Россия

²Московский авиационный институт (МАИ), Москва, Россия

³Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия

*E-mail: mera@tsagi.ru

Поступила в редакцию 06.10.2020 г.

После доработки 08.11.2021 г.

Принята к публикации 23.11.2021 г.

Методом эмиссионной спектроскопии исследованы распределения вращательной температуры молекул C_2 в промежутке между анодом и катодом электроразрядных модулей, размещавшихся в сверхзвуковом потоке, которые реализовывались в областях, занятых разрядом, при инжекции в зону разряда этилена, пропана и кислорода. Вращательные температуры указанных молекул полагались в условиях эксперимента близкими к газокинетическим. Анализ альтернативной возможности сопоставления газокинетической температуры с вращательной температурой молекул CN показал, что последняя близка к более высокой колебательной температуре, по-видимому, вследствие того, что молекулы CN образовывались в основном в результате химических реакций, которые шли с участием сильно возбужденных компонент, возникающих под действием электронов. Установлена корреляция напряжения на разрядном промежутке и уровня температур в зонах выделения энергии с величиной скоростного напора в окрестности анода.

DOI: 10.31857/S004036442201029X

ВВЕДЕНИЕ

Систематические исследования дуговых и неравновесных разрядов в сверхзвуковых потоках воздуха при инжекции в них дополнительных компонент были начаты в [1–7]. В рамках развития этого направления в [8] изложены методики создания в основном продольных разрядов, реализованные на основе разработок [9–11] при инжекции в разряды одновременно пропана и кислорода, и усовершенствованная методика бесконтактного определения газодинамической температуры [12] в высокотемпературных областях, которые образуются в этом случае. В настоящей работе приведены результаты дальнейших исследований особенностей формирования указанных областей. Рассматриваются результаты спектроскопических исследований с акцентом на возможность определения температуры газа в таких зонах. Поскольку контактные методики измерения температуры в этих зонах неприменимы, из получаемых спектров с помощью модифицированного метода [12] извлекались значения вращательной температуры молекул C_2 , как наиболее близкой к газокинетической

температуре. Он дает значения, осредненные вдоль линии визуализации поперек нагретой зоны.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Эксперименты проводились в установке, рабочая часть которой имела прямоугольный канал с поперечным сечением 120×120 мм² и длиной 400 мм. Канал стыковался с тем или иным профилированным прямоугольным соплом, рассчитанным на требуемое значение числа Маха M . Для создания разрядов использовались электроразрядные модули, схема которых показана на рис. 1. Они состояли из устанавливаемых по потоку трубчатого анода и катода в виде пластины с двумя выступами. Электроды были выполнены из нержавеющей стали. Анод 3 герметично вводился через стенку проточной части 1 с использованием изолятора 2 и имел подвод топлива и окислителя, его форма удобна для размещения в рабочей части. Он заканчивался полый камерой 4, в которой при создании разряда происходило образование химически активной смеси, инжестируемой в поток. Вспомогательное топливо подводилось к этой ка-

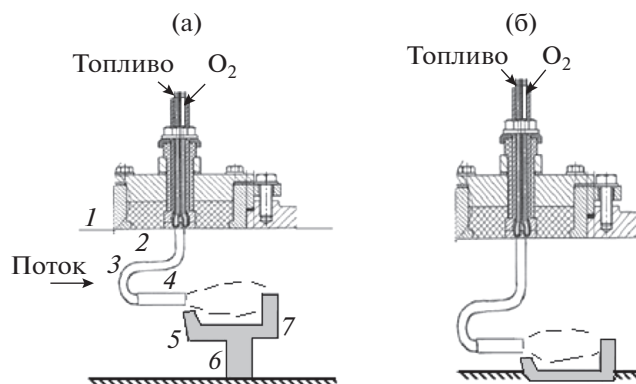


Рис. 1. Схемы создания разряда в центре рабочей части (а) и около стенки (б): 1 — стенка проточной части, 2 — изолятор, 3 — анод, 4 — полая камера на конце анода, 5 и 7 — выступы катода, 6 — основание катода.

мере по трубке, которая была проложена внутри анода. Окислитель подавался по наружной трубке, являвшейся корпусом анода.

Катод 6 имел тот же потенциал, что и металлическая стенка рабочей части. Ближний к аноду выступ катода 5 предназначен для надежного пробоя разрядного промежутка. После зажигания разряда он сносился потоком вдоль катода и при определенной величине разрядного тока замыкался в основном на дальний от анода выступ 7. Вместе с тем при некоторых условиях, обсуждаемых ниже, он мог не достигать этого выступа и замыкался на катод в промежутке между выступами. Анод располагался либо в центре рабочей части (рис. 1а), либо около его стенки (рис. 1б). Последний вариант реализации модуля предназначен для того, чтобы использовать эффект турбулизации основного потока топливовоздушной смеси около стенки для расширения области воздействия разряда. Размеры изолятора выбраны такими, чтобы исключить скользящий пробой по его поверхности при подаче на анод высокого напряжения.

Как видно из геометрии анодов на рис. 1, область инъекции находилась далеко от места формирования головной ударной волны. Поэтому можно предполагать, что последняя не влияла на течение в промежутке анод–катод. Но этот вопрос, как и влияние других пространственных газодинамических структур на формирование течения в разрядных промежутках, не были предметом проведенного исследования.

Эксперименты были выполнены при $M = 2$, статической температуре холодного потока ~ 160 К, статическом давлении 3.92×10^4 Па (294 Торр), коэффициенте избытка инжектируемого кислорода от ~ 2 до 0.95, токах разряда 1.5 и 1.8 А. Центр отверстия в аноде и верхняя кромка катода находились на одной горизонтальной линии. Расстояние между выступами катода было равно

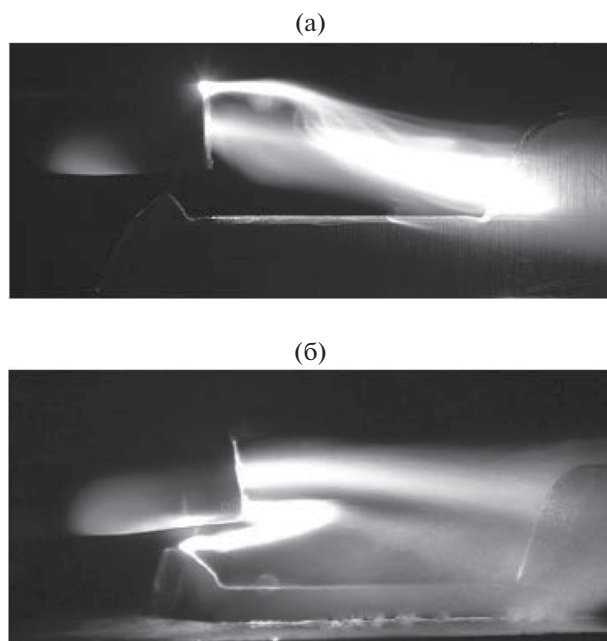


Рис. 2. Фотографии разряда при напряжениях на разрядном промежутке: (а) — 1.2, (б) — 0.5 кВ.

35–37 мм. На рис. 2 приведены фотографии разряда, полученные при токе разряда 1.5 А, инъекции этилена с расходом 1.5 г/с, кислорода — 6.15 г/с при расположении анода модуля в центре потока (а) и его расположении около стенки (б), экспозиции 1/500 с. В последнем случае расход кислорода был равен 7 г/с.

В сравниваемых случаях значения напряжения на разрядах оказались существенно различными: 1.2 кВ при создании разряда в центре рабочей части и 0.5 кВ около стенки. Во втором случае разряд замыкался преимущественно на передний выступ катода, а по напряжению горения был близок к дуговому разряду. При увеличении тока до 1.8 А напряжение на разряде снижалось до 0.2–0.3 кВ. В выполненных экспериментах, результаты которых рассмотрены ниже, была выяснена причина такого различия.

При проведении бесконтактных исследований основным измерительным инструментом был эмиссионный спектрометр HR4000CG-UV-NIR, в котором применялся детектор Toshiba TSD 1304 AP, обеспечивавший его работу в диапазоне длин волн 200–1100 нм (число элементов диодной линейки — 3648, обратная дисперсия — 0.254 нм/пиксел) при полуширине аппаратной функции 0.6 нм. Его интегрирование с установкой, на которой проводилось исследование, описано в [8]. Измерительный объем, из которого спектрометр получал информацию, имел диаметр примерно 1 мм в плоскости, перпендикулярной линии визирования, и длину 5–6 мм вдоль этой линии. Для настройки спек-

трома использовались газоразрядная лампа низкого давления ДРГС-12 и градуированная вольфрамовая лампа СИ-8-200. Инструментальная функция спектрометра составляла 1.3 нм. Расстояние между соседними длинами волн, при которых регистрировались интенсивности излучения, было равно 0.27 нм. Поскольку спектрометр обладал невысокой дисперсией, то для определения параметров плазмы использовались методы неразрешенной вращательной и частично разрешенной колебательной структуры.

Прибор был применен для сравнения интегральных спектров, которые возникали в различных условиях реализации разряда, получения данных о распределении излучающих компонент в межэлектродном пространстве, определения вращательной температуры молекул C_2 .

Для расчета колебательно-вращательных спектров углеводородных компонент (в данной работе — молекул C_2), возникающих в условиях формирования исследуемых разрядов, использовался подход, обобщенный в [12], в котором посредством многопараметрической подгонки расчетных спектров к экспериментальным эмиссионным спектрам восстанавливались функции распределения частиц (атомов, молекул и их ионов) по квантовым излучающим состояниям, отклоняющиеся от распределений Больцмана, при наличии спектрального переналожения атомарных линий и молекулярных полос в излучении газового разряда. Детали расчета колебательно-вращательных спектров C_2 и подгонки спектров более подробно изложены ниже в Приложении. Отличительная особенность используемой модели расчетов спектров излучения состояла в том, что она включала базу данных измеренных и рассчитанных спектров и не требовала каких-либо предположений о характере функций распределения частиц по возбужденным состояниям. База данных использовалась для тестирования и развития модели. Программные коды были адаптированы под спектрометр, используемый для измерений спектров. Распределение интенсивности излучения, нормированной на максимальное значение в пределах колебательной секвенции $\Delta v = 0$ молекулы C_2 в переходе $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$ системы Свана для ряда значений вращательной температуры T_r , рассчитанное на основе используемого программного обеспечения, представлено на рис. 3а.

Аналогичные расчеты проведены также для секвенций $\Delta v = -1$ и $\Delta v = +1$. Установлено, что коротковолновая часть спектра (например, для секвенции $\Delta v = 0$ в диапазоне 490–516 нм) сильно изменяется в зависимости от величины T_r . Поэтому путем многопараметрической подгонки расчетных и экспериментальных спектров можно определять величину T_r . Такая подгонка состояла в приведении экспериментального спектра к нормированному

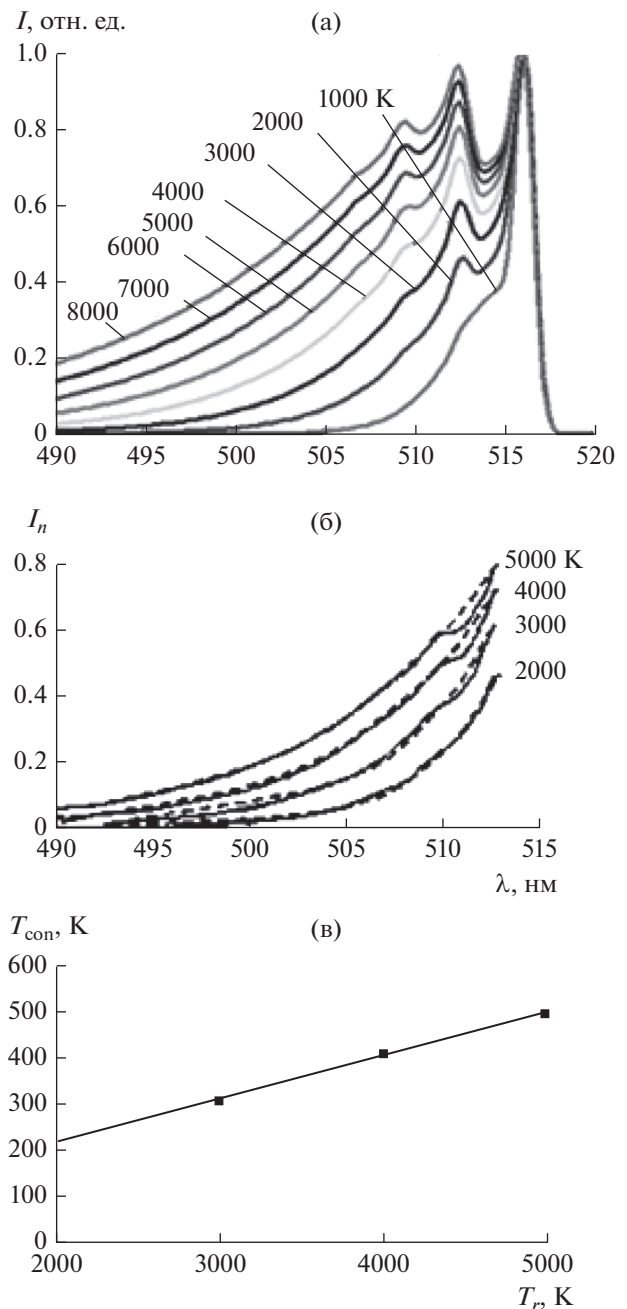


Рис. 3. Расчетные зависимости нормированной интенсивности излучения от длины волн в пределах колебательной секвенции $\Delta v = 0$ молекулы C_2 в переходе $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$ системы Свана для ряда значений вращательной температуры T_r : (а) — в диапазоне 490–518 нм, (б) — 490–513 нм, (в) — зависимость условной температуры от вращательной.

виду вычитанием фона и делением на максимальное значение интенсивности в пределах секвенции и варьировании расчетных относительных заселенностей колебательных уровней и вращательной температуры до наилучшего совпадения спектров.

Выполненный в [8] и в данной работе сравнительный анализ чередования интенсивностей полос

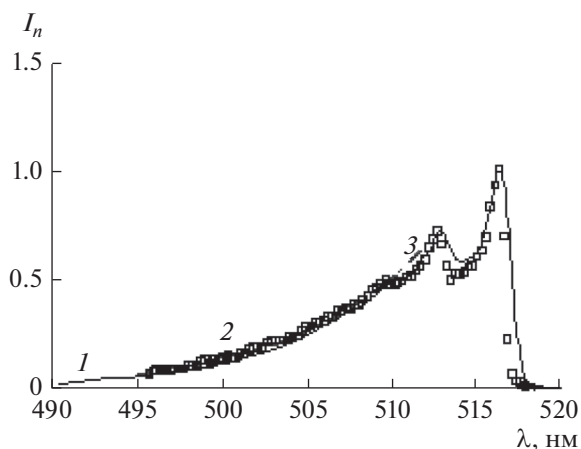


Рис. 4. Пример определения вращательной температуры по упрощенной методике: 1 – расчетная зависимость нормированной интенсивности излучения от длины волны в пределах колебательной секвенции $\Delta v = 0$ молекулы C_2 системы Свана для вращательной температуры 4000 К; 2 – распределение, полученное экспериментально в спектре этилена; 3 (штриховая линия) – экспоненциальная аппроксимация для $T_r = 4200$ К.

фиолетовой системы молекулы $CN(B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma)$ и молекулы $C_2(d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$ системы Свана в эмиссионных спектрах исследуемых разрядов показал, что вращательные температуры, определяемые по уровням молекулы CN , оказываются высокими, близкими к колебательной температуре. По-видимому, это обусловлено образованием молекулы CN в результате химических реакций, которые идут с участием сильно возбужденных компонент, возникающих под действием электронов. Значения вращательной температуры, соответствующие функции распределения по электронно-колебательно-вращательным уровням молекулы C_2 в излучающем состоянии $d^3\Pi_g$, были ближе к ожидаемым значениям газокинетической температуры в газовом разряде в сверхзвуковом потоке. Поэтому в дальнейшем использовалась методика, ориентированная на получение данных для этих молекул.

Для более оперативного получения информации о вращательной температуре применялась аппроксимация участков спектров, представленных на рис. 3а, при длинах волн меньше 513 нм экспоненциальными распределениями (штриховые кривые на рис. 3б) с той или иной условной (conditional) температурой T_{con} :

$$I = I_{\lambda_0} \exp\left(-\frac{hc}{kT_{con}}\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}\right)\right),$$

где h – постоянная Планка; c – скорость света; k – постоянная Больцмана; λ_0 – длина волны, при которой находится максимум вблизи $\lambda = 513$ нм. Связь величин T_{con} и T_r оказывается линейной (рис. 3в). Это позволяет получать оценки вра-

щательной температуры в эксперименте построением графиков, аналогичных рис. 3б, определения по ним T_{con} для конкретного случая, а затем и T_r линейным перерасчетом. Пример определения вращательной температуры по такой методике приведен на рис. 4 (ток разряда – 1.5 А, напряжение на разряде – 1.2 кВ, расход этилена – 1.5 г/с, кислорода – 6.15 г/с).

В условиях, когда возбуждение уровней молекул не подвержено влиянию нетепловых факторов (например, под действием электронов или при передаче энергии, выделяемой в химических реакциях), равновесие между вращательными и поступательными степенями свободы молекул устанавливается за 3–5 столкновений молекул между собой. В проведенных экспериментах характерное время релаксации было порядка 1 мкс и мало по сравнению с пролетным временем 30–70 мкс. Поэтому газокинетическая и вращательные температуры были близки друг к другу.

Высокая скорость обработки данных электронной схемой спектрометра позволяла получать информацию о распределении интенсивности излучения эмиссионных спектров в том или ином сечении разряда за один пуск аэродинамической установки.

Сравнение интегральных спектров, которые возникали при высоком и низком напряжении горения разряда в областях наиболее интенсивного излучения при токе разряда 1.5 А, представлено на рис. 5.

Распределения ряда излучающих компонент в середине разрядного промежутка поперек разряда показаны на рис. 6 (координата Y отсчитывается от горизонтальной линии, которая соединяет центр камеры на конце анода и край дальнего выступа катода). Эти экспериментальные данные отражают существенно различный характер процессов (в частности, формирования значений температур электронов, химических реакций), которые были ответственны за возникновение излучения. При низком напряжении горения разряда излучение молекул CN , CH и атомов водорода слабо выделялось на уровне излучения C_2 в отличие от разряда при высоком напряжении между электродами.

Уменьшение напряжения на разряде приводит к снижению энерговыклада и уменьшению газокинетической температуры. Это отражается и на значениях вращательной температуры молекул C_2 . Распределение указанной температуры по высоте в центре разрядного промежутка ($X = 16.5$ мм от среза камеры на конце анода) при токе разряда 1.5 А для высокого (1) и низкого (2) напряжений на разряде представлено на рис. 7.

При использовании разрядов, создаваемых по схеме, представленной на рис. 1б, желательно, чтобы разряд занимал весь межэлектродный промежуток между выступами катода. С учетом предыдущего опыта работы с похожими разрядами [8–11] было

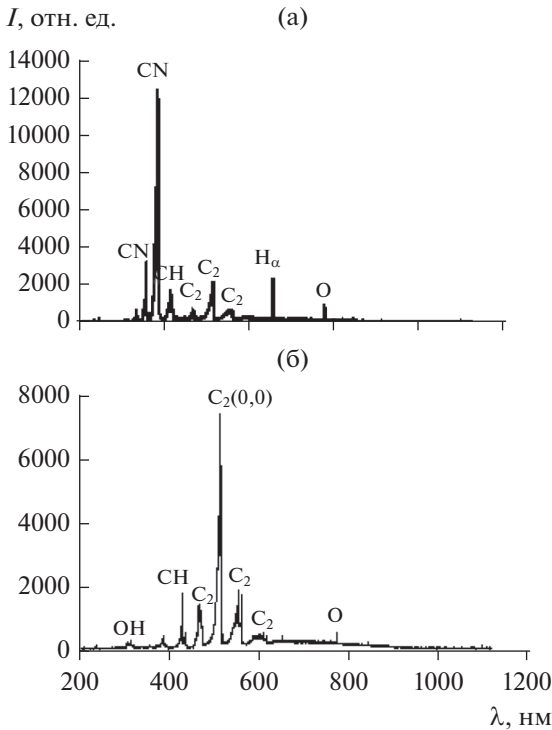


Рис. 5. Сравнение интегральных спектров разряда при высоком и низком напряжении: (а) – $U = 1.2$ кВ, расход этилена – 1.5 г/с, кислорода – 6.15 г/с; (б) – $U = 0.3$ кВ, расход этилена – 1.27 г/с, кислорода – 8.4 г/с.

предполагается, что причиной замыкания разряда в основном на передний выступ катода в рассмотренных выше экспериментах был низкий скоростной напор потока в промежутке между горизонтальным участком анода и пластиной, на которой устанавливался катод, вследствие торможения потока на длине этого промежутка. Для проверки данного предположения длина горизонтального участка анода была уменьшена до минимально возможной по технологии изготовления анода (в конкретном случае от 85 до 42 мм). Это изменение, действительно, привело к разворачиванию разряда на значительно большую длину и повышению напряжения на разряде до 1–1.4 кВ. Соответствующие исследования были выполнены при использовании как этилена, так и пропана в качестве вспомогательного газа. Распределения вращательной температуры по высоте разрядного промежутка, полученные на ряде расстояний от среза анода для этих газов при токе разряда 1.5 А, представлены на рис. 8.

Система координат та же, что и на рис. 6. В эксперименте с этиленом расход газа составлял 1.5 г/с, расход кислорода – 6.2 г/с (коэффициент избытка кислорода $\alpha \approx 1.2$). При этом напряжение на разряде регистрировалось на уровне 0.95–1 кВ. При использовании пропана расход

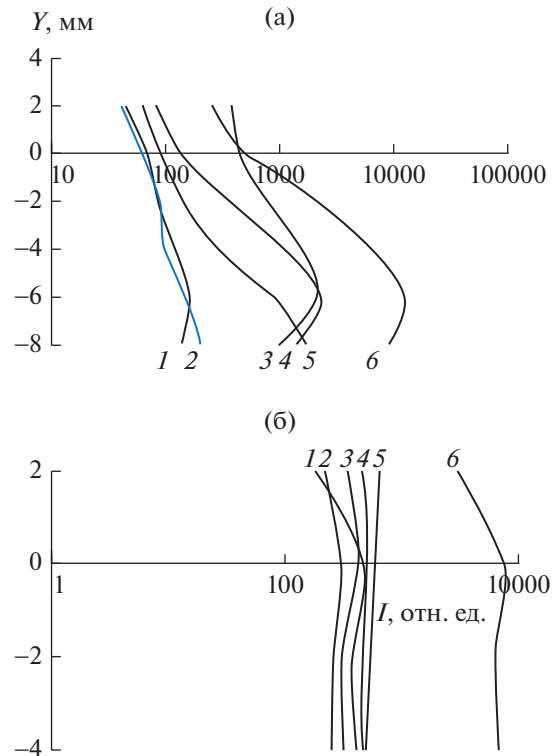


Рис. 6. Распределения относительной интенсивности излучения ряда компонент в среднем сечении разрядного промежутка при высоком (а) и низком (б) напряжении на разряде, полученные в результате обработки интегральных спектров: (а) 1 – CH, 2 – OH, 3 – C_2 , 4 – H_α , 5 – O, 6 – CN; (б) 1 – CH, 2 – OH, 3 – CN, 4 – H_α , 5 – O, 6 – C_2 .

газа был также равен 1.5 г/с, расход кислорода составлял 7.14 г/с ($\alpha \approx 1.3$), напряжение на разряде было равно 1.1–1.2 кВ. Полученные данные показывают, что в обоих случаях основная зона тепловыделения была смещена в область ниже координат

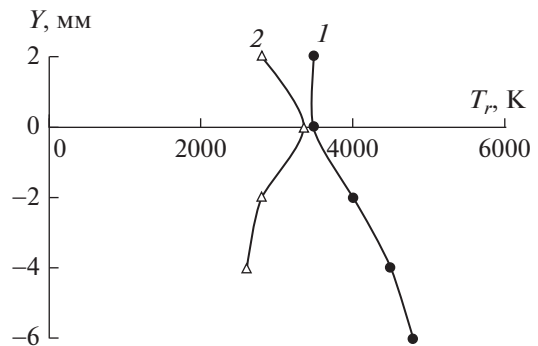


Рис. 7. Распределение вращательной температуры молекул C_2 по высоте разрядного промежутка при высоком и низком напряжении на разряде: 1 – $U = 1.2$ кВ, расход этилена – 1.5 г/с, кислорода – 6.15 г/с; 2 – $U = 0.3$ кВ, расход этилена – 1.27 г/с, кислорода – 8.4 г/с.

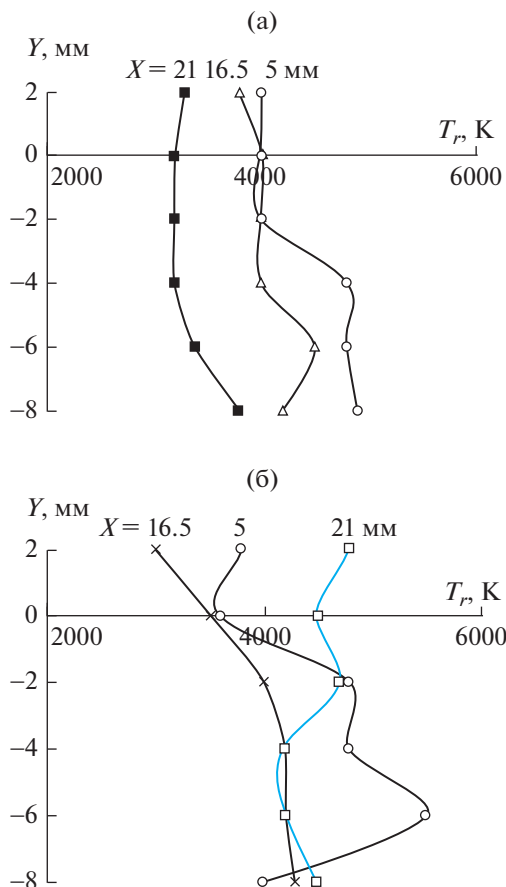


Рис. 8. Распределения вращательной температуры по высоте разрядного промежутка, полученные на ряде расстояний от среза анода для этилена (а) и пропана (б) при токе разряда 1.5 А и длине горизонтального участка анода 42 мм.

наты $Y=0$, и отражают неравномерность энерговыделения в исследуемой зоне. При использовании пропана зарегистрированы более высокие максимальные температуры, чем при использовании этилена, т.е. имела место такая же ситуация, как в соответствующих пламенах. На одном и том же удалении от анода $X = 21.5$ мм температура в случае пропана оказалась более высокой, чем при использовании этилена. В проведенных экспериментах могли реализоваться температуры на уровне 3500–4500 К, более высокие, чем в этилен-кислородном и пропан-кислородном пламени (~3000 К) или в сверхзвуковом потоке воздуха, нагреваемом одним неравновесным разрядом при сопоставимых значениях подводимой электрической мощности и равных значениях статического давления (~2000 К).

С целью проверки предположения о роли величины скоростного напора в формировании области с высокой температурой за анодом в отсут-

ствии разряда были проведены измерения пневмометрическими датчиками статического и полного давлений в промежутке между нижней кромкой анода и пластиной при длине горизонтального участка анода 42 и 85 мм. По этим данным рассчитаны значения $q = \rho w^2$ [кг/м²с²], где ρ – плотность газа в потоке, w – его скорость. Результаты измерений, выполненных на срезе выходного канала анода между его нижней горизонтальной кромкой и пластиной, представлены на рис. 9. Из них следует, что в случае анода с длинным горизонтальным участком скоростной напор около анода примерно в два раза более низкий, чем при коротком горизонтальном участке анода.

Существенное влияние тока разряда на вращательную температуру молекул C_2 , полученное в эксперименте при использовании анода с более коротким горизонтальным участком и комбинации пропана с кислородом в качестве инжектируемых газов (расход пропана – 1.5 г/с, кислорода – 7.14 г/с), показано на рис. 10.

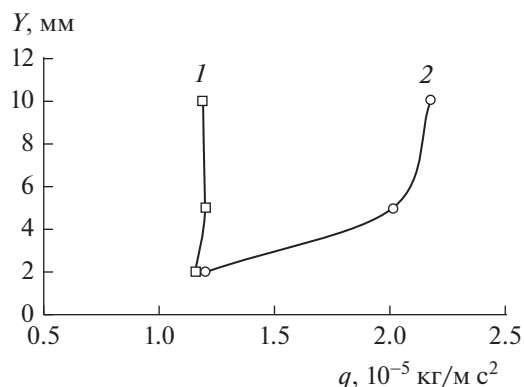


Рис. 9. Распределение скоростного напора в промежутке между нижней кромкой анода и пластиной при длине горизонтального участка анода 85 (1) и 42 мм (2).

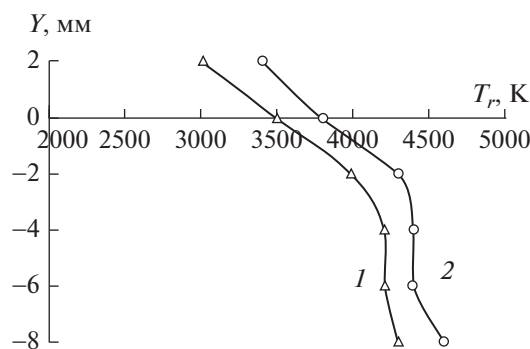


Рис. 10. Распределение вращательной температуры по высоте разрядного промежутка в средней зоне при токах разряда 1.5 (1) и 1.8 А (2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование методом эмиссионной спектроскопии температуры и ее распределения в зонах, которые формируются в высокоскоростных потоках воздуха продольными и близкими к продольным разрядами постоянного тока при инъекции в них углеводородных топлив и кислорода, показало, что этот способ может приводить к образованию высокотемпературных зон с температурами, более высокими, чем в обычных этилен-кислородном и пропан-кислородном пламенах или в сверхзвуковом потоке воздуха, нагреваемом одним неравновесным разрядом при сопоставимых значениях подводимой электрической мощности и равных значениях статического давления. Полученные результаты свидетельствуют о том, что увеличение скоростного напора основного потока приводит к трансформированию зоны разряда, в которой происходят плазмохимические реакции, увеличению ее длины, повышению напряжения на разряде и температуры.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Многопараметрическая подгонка (см. ниже) основана на результатах анализа расчетов электронно-колебательно-вращательных спектров C_2 , выполненных в [12].

В этом анализе рассматривались интенсивные электронно-колебательно-вращательные (ЭКВ) молекулярные полосы, соответствующие системе Свана $C_2(d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$ молекулы диуглерода C_2 . При этом учитывалось, что электрический дипольный переход между триплетными электронными состояниями $d^3\Pi_g$ и $a^3\Pi_u$ молекулы C_2 определяется правилами отбора, типом связи (взаимодействия электронов с ядрами частицы), свойствами симметрии этих состояний [13, 14].

Мощность $\epsilon_{mn}(\tilde{\nu}_{rad} - \tilde{\nu}_{mn})$, излучаемая в единице объема молекулами C_2 в результате электрического дипольного перехода $m \rightarrow n$ на единичный интервал волнового числа $\tilde{\nu}_{rad}$, рассчитывалась в рамках квантовой электродинамики и физической кинетики [13–18]. Индексы m и n в последнем выражении обозначают наборы квантовых чисел. Положение в спектре испускания ЭКВ-линии молекулы C_2 , соответствующее переходу $m \rightarrow n$, определяется волновым числом $\tilde{\nu}_{mn}$. Предполагалось, что длины волн электромагнитного поля много больше размеров молекулы C_2 . Это условие справедливо для ультрафиолетового, видимого и инфракрасного диапазонов длин волн, представляющих интерес для практической спектроскопии. Электромагнитное поле, взаимодействующее с молекулой C_2 , является слабым. Это взаимодействие приводит к поглощению и излучению одного фотона. Энергия фотона равняется разности энер-

гий квантовых состояний молекулы C_2 , которые устанавливаются правилами отбора для электрического дипольного перехода молекулы C_2 . Спектры испускания молекулы C_2 в высокотемпературной зоне между электродами возникают преимущественно в результате спонтанного излучения молекулы C_2 в возбужденном состоянии $d^3\Pi_g$. Зависимость $\epsilon_{mn}(\tilde{\nu}_{rad} - \tilde{\nu}_{mn})$ от концентраций частиц N_m в возбужденном излучающем состоянии $d^3\Pi_g$ дается выражениями [13–18]:

$$\begin{aligned} \epsilon_{mn}(\tilde{\nu}_{rad} - \tilde{\nu}_{mn}) &= S_{mn}(\tilde{\nu}_{rad} - \tilde{\nu}_{mn})\epsilon_{mn}^{int}(\tilde{\nu}_{mn}), \\ \epsilon_{mn}^{int}(\tilde{\nu}_{mn}) &= A_{mn}N_mhc\tilde{\nu}_{mn}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь $\epsilon_{mn}^{int}(\tilde{\nu}_{mn})$ – мощность, излучаемая в единице объема молекулами C_2 ; A_{mn} – вероятность спонтанного излучения. Функция $S_{mn}(\tilde{\nu}_{rad} - \tilde{\nu}_{mn})$ от волнового числа $\tilde{\nu}_{rad}$ обозначает истинный контур ЭКВ-линии, соответствующий электрическому дипольному переходу молекулы C_2 .

В модели расчета спектров испускания учитывались неоднородное доплеровское и однородное уширение ЭКВ-линий [19], обусловленное тепловым движением молекул C_2 и взаимодействием между тяжелыми частицами (молекулами и атомами) соответственно. При учете в модели однородного уширения предполагалось, что уширение линий, обусловленное столкновениями между тяжелыми частицами, много больше, чем естественное уширение, и сдвиг линии, обусловленный столкновениями между частицами при газокинетической температуре $T_g \geq 2000$ К, много меньше ее доплеровского уширения. При оценке однородного уширения ЭКВ-линий в спектре молекулы C_2 использовались [20]: модели твердых сфер (с применением различных аппроксимаций зависимости сечения столкновений между частицами от температуры T_g); модели, в которых потенциал взаимодействия при столкновении частиц аппроксимируется потенциалами Леннарда–Джонса или Борна–Майера. Учет однородного и неоднородного уширения линий обуславливал зависимость величины $\epsilon_{mn}(\tilde{\nu}_{rad} - \tilde{\nu}_{mn})$ от параметров потенциалов взаимодействия и поступательной температуры газа T_g в высокотемпературной зоне.

Для двухатомной молекулы C_2 применение адиабатического приближения [13–18] допускает ряд преобразований выражения (1):

$$\begin{aligned} \epsilon_{mn}^{int}(\tilde{\nu}_{J'J''}) &= \frac{16\pi^3c}{3}\tilde{\nu}_{J'J''}^4 S_{e'_st e''_st}(r_{v'v''}) q_{v'v''} \times \\ &\times \frac{S_{J'J''}}{(2J'+1)K'} N_{J'v'e'_st}. \end{aligned}$$

Здесь m и n выражены через совокупность квантовых чисел v', J' и v'', J'' соответственно. Величины с верхним индексом “” соответствуют верхнему излучающему состоянию $e'_{st} = d^3\Pi_g$ молекулы C_2 , а с индексом “” – нижнему электронному состоянию $e''_{st} = a^3\Pi_u$; J', J'' – квантовые числа полного углового момента вращения молекулы C_2 ; $\tilde{\nu}_{J', J''}$ – волновое число, определяющее положение ЭКВ-линии в спектре испускания молекулы. Величина $S_{J', J''}$ является силой ЭКВ-линии (фактором Хенля–Лондона); $S_{e'_{st}e''_{st}}(r_{v', v''})$ обозначает силу электронного перехода $J', v', e'_{st} \rightarrow J'', v'', e''_{st}$; $N_{J', v', e'_{st}}$ – концентрация молекул C_2 в возбужденном ЭКВ-состоянии $J', v', e'_{st} = d^3\Pi_g$; K' – коэффициент нормировки факторов Хенля–Лондона [18]. Величина $r_{v', v''}$ является r -центроидой, а $q_{v', v''}$ обозначает фактор Франка–Кондона. Значения $S_{J', J''}$, наборы квантовых чисел J', v', e'_{st} и J'', v'', e''_{st} определяются промежуточным типом связи по Гунду ([13], с. 426–430), свойствами симметрии верхних и нижних ЭКВ-состояний молекулы C_2 и правилами отбора для электрических дипольных переходов $J', v', e'_{st} \rightarrow J'', v'', e''_{st}$ [13–15].

Для определения величины $\epsilon_{mn}^{int}(\tilde{\nu}_{mn})$ созданы базы данных на основе ряда работ (например, [13, 18, 21–26]), которые включают: спектроскопические константы электронно-возбужденных состояний молекулы C_2 ; значения $S_{e'_{st}e''_{st}}(r_{v', v''})$, $q_{v', v''}$, длин волн и вероятности излучательных переходов молекулы C_2 . Для расчета $S_{e'_{st}e''_{st}}(r_{v', v''})$ используется полуэмпирическое выражение [18]

$$S_{e'_{st}e''_{st}}(r_{v', v''}) = 33(1 - 0.52r_{v', v''})^2.$$

Определение положений в спектре вращательных линий $\tilde{\nu}_{J', J''}$ выполнено с учетом промежуточного типа связи по Гунду, правил отбора и свойств симметрии ЭКВ-состояний согласно соотношению [13–15, 18]

$$\tilde{\nu}_{J', J''} = \tilde{\nu}_{v', v''} + F(J', v') - F(J'', v'').$$

Для расчета спектральных вращательных термов $F(J', v')$ и $F(J'', v'')$ в колебательных состояниях v' и v'' соответственно использовались выражения из [13–18], в которых учитывается колебательно-вращательное, центробежное и спин-орбитальное взаимодействия. Совокупность ЭКВ-линий, наблюдаемых в спектре испускания молекулы C_2 , обусловлена переходами между различными

вращательными уровнями J' и J'' при фиксированных значениях колебательных состояний v' и v'' . Величина $\tilde{\nu}_{v', v''}$ при расчете значений $\tilde{\nu}_{J', J''}$ для конкретного электронно-колебательного перехода $v', e'_{st} = d^3\Pi_g \rightarrow v'', e''_{st} = a^3\Pi_u$ является постоянной [14, 15]. Она определяет начало электронно-колебательной полосы (нулевую линию) и рассчитывается в модели на основе выражения [13–18]:

$$\tilde{\nu}_{v', v''} = \tilde{\nu}_{e'_{st}e''_{st}} + G(v') - G(v'').$$

Величина $\tilde{\nu}_{e'_{st}e''_{st}}$ определяется разностью значений верхнего $T_{e'_{st}}$ и нижнего $T_{e''_{st}}$ спектральных электронных термов, соответствующих состояниям $e'_{st} = d^3\Pi_g$ и $e''_{st} = a^3\Pi_u$:

$$\tilde{\nu}_{e'_{st}e''_{st}} = T_{e'_{st}} - T_{e''_{st}}.$$

Она является постоянной в пределах рассматриваемого электронно-колебательного перехода $v', e'_{st} = d^3\Pi_g \rightarrow v'', e''_{st} = a^3\Pi_u$. Величины $G(v')$ и $G(v'')$ определяют спектральные колебательные термы, которые соответствуют верхнему $e'_{st} = d^3\Pi_g$ и нижнему $e''_{st} = a^3\Pi_u$ электронным состояниям молекулы C_2 . Значения $G(v)$ рассчитывались в модели на основе соотношения, взятого из работ [13–18].

В работе [13] отмечается, что распределение интенсивности в отдельных участках ЭКВ-спектра испускания молекул в электрических разрядах могут характеризоваться различными значениями вращательной температуры (“холодные” и “горячие” участки спектров испускания молекул). Возникновение “холодных” и “горячих” участков в спектрах молекул обусловлено физико-химическими процессами с участием молекул в электронно-возбужденных состояниях. В отличие от опубликованных в литературе моделей расчета спектров испускания ([27–29] и других), созданные в данной работе вычислительные коды допускают определение набора значений $T_{tot}(e'_{st})$, соответствующих различным вращательным термам $F(J', v')$ и выделенным группам квантовых чисел J' .

Многopараметрическая подгонка рассчитанных спектров к экспериментальным. Перед выполнением процедуры подгонки рассчитанные и экспериментальные спектры приводятся в единый формат, удобный для сравнения. Чередувание интенсивности $I_c(\lambda)$ от длины волны λ в спектрах нормализуется на максимум интенсивности.

Процедура многopараметрической подгонки рассчитанных спектров к измеренным состоит в следующем.

Чтобы ускорить обработку экспериментальных данных, создается массив данных: на первом этапе подгонки рассчитывается библиотека зависимостей интенсивностей $I_c(\lambda)$ от длины волны λ для полос, принадлежащих секвенциям ($\Delta v = 0, \pm 1$) системы Свана ($d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$) молекулы C_2 при значениях вращательной температуры $T_r(d^3\Pi_g) = 1000\text{--}8000$ К. На этом этапе температура $T_r(d^3\Pi_g)$ полагается равной T_g и колебательной температуре $T_v(d^3\Pi_g)$, соответствующей бoльцмановской функции распределения молекул C_2 по электронно-колебательным уровням v' состояния $e'_{st} = d^3\Pi_g$. Из сопоставления с экспериментальными спектрами определяются максимальное и минимальное значения $T_r(d^3\Pi_g)$, при которых интенсивности в измеренном спектре $I_{\text{exp}}(\lambda)$ удовлетворяют условию

$$I_c^{\min}(\lambda) \leq I_{\text{exp}}(\lambda) \leq I_c^{\max}(\lambda). \quad (2)$$

Здесь $I_c^{\min}(\lambda)$ и $I_c^{\max}(\lambda)$ – интенсивности, полученные в результате расчетов при условии, что разности $I_{\text{exp}}(\lambda) - I_c^{\min}(\lambda)$ и $I_c^{\max}(\lambda) - I_{\text{exp}}(\lambda)$ являются минимальными. На рис. 11 приведены результаты расчетов распределения интенсивности в зависимости от длины волны в полосах секвенций ($\Delta v = 0, \pm 1$) системы Свана молекулы C_2 при различных значениях $T_r(d^3\Pi_g)$ и равновесии между поступательными и внутренними степенями свободы молекулы. Расчеты показывают, что участок спектра, соответствующий коротким длинам волн, значительно изменяется в зависимости от $T_r(d^3\Pi_g)$.

На втором этапе подгонки изменяются пять значений $N_{e'_{st}v'}/N_{e'_{st}v'=0}$ ($v' = 1\text{--}5$) при найденной на первом этапе температуре $T_r(d^3\Pi_g)$ таким образом, чтобы удовлетворить условию (2). На этом этапе

температура T_g , как и на первом, полагается равной $T_r(d^3\Pi_g)$.

На третьем этапе подгонки изменяется величина $T_r(d^3\Pi_g)$ при найденных на втором этапе значениях $N_{e'_{st}v'}/N_{e'_{st}v'=0}$ таким образом, чтобы удовлетворить условию (2). Температура T_g , как и на первых двух этапах, полагается равной $T_r(d^3\Pi_g)$.

Последующие этапы подгонки многократно повторяют второй и третий этапы до наилучшего совпадения измеренной и рассчитанной зависимостей интенсивности $I_c(\lambda)$ от λ в полосах различных секвенций ($\Delta v = 0, \pm 1$) системы Свана молекулы C_2 . Если значения $T_r(d^3\Pi_g)$, соответствующие полосам для различных секвенций, совпадают, то проводится анализ условий, при которых найденное значение $T_r(d^3\Pi_g)$ можно отождествить с газокинетической температурой T_g в высокотемпературной зоне. Они соответствуют [13].

Время релаксации энергии τ_{R-T} , запасенной в ЭКВ-степенях свободы молекулы C_2 , должно быть больше, чем время поступательной релаксации τ_{T-T} молекулы, и меньше времени $\tau_{e'_{st}}$ самопроизвольного (спонтанного) радиационного распада, соответствующего переходу $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$ молекулы C_2 , $\tau_{T-T} < \tau_{R-T} \ll \tau_{e'_{st}}$. Чтобы оценить τ_{R-T} , предполагается, что характерное время τ_{R-T} сопоставимо по порядку величины с временем поступательной релаксации τ_{T-T} молекулы C_2 . Значение τ_{T-T} имеет порядок величины среднего времени столкновений молекул C_2 с частицами в высокотемпературной зоне, $\tau_{T-T} \approx (2\text{--}5) \times 10^{-9}$ с в диапазоне температур от 1000 до 5000 К. Значение $\tau_{e'_{st}}$ составляет $(1\text{--}8) \times 10^{-7}$ с [18]. Условие $\tau_{R-T} \ll \tau_{e'_{st}}$ удовлетворяется в высокотемпературной зоне.

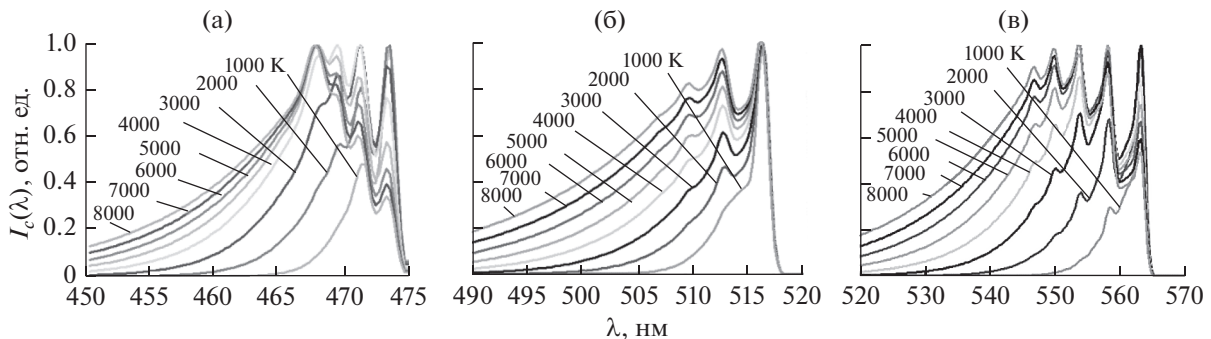


Рис. 11. Расчет распределения интенсивности $I_c(\lambda)$ в полосах секвенции системы Свана молекулы C_2 в диапазоне поступательной температуры $T_g = 1000\text{--}8000$ К при равновесии между поступательными и внутренними степенями свободы молекулы: (а) – $\Delta v = -1$, (б) – $\Delta v = 0$, (в) – $\Delta v = +1$.

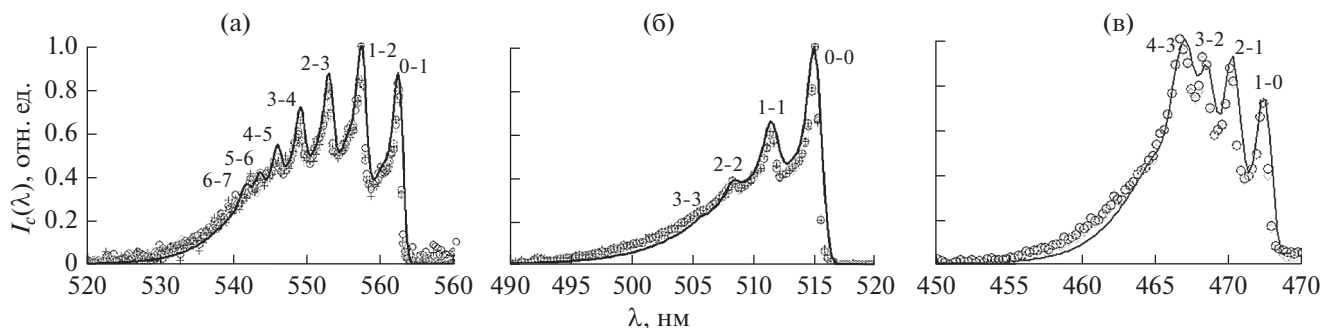


Рис. 12. Сравнение измеренных (символы) и рассчитанных (сплошные линии) распределений интенсивности $I_c(\lambda)$ в полосах секвенции системы Свана C_2 при нарушении равновесия между вращательными и колебательной степенями свободы молекулы в состоянии $d^3\Pi_g$: (а) $-\Delta v = -1$, $T_r(d^3\Pi_g) = 2230 \pm 300$ К, $T_v(d^3\Pi_g) = 5800 \pm 900$ К для $v = 0-2$; (б) $-\Delta v = 0$, 2300 ± 300 К, 6600 ± 900 К; (в) $-\Delta v = +1$, 2000 ± 300 К, 6000 ± 900 К.

Предполагается, что характерные времена прямых и обратных неупругих процессов и химических реакций с участием молекул C_2 в возбужденном состоянии $d^3\Pi_g$ значительно больше, чем времена τ_{R-T} и $\tau_{e_{st}}$.

Время пребывания τ_L молекул C_2 в возбужденном состоянии $d^3\Pi_g$ в высокотемпературной зоне должно быть больше, чем времена τ_{R-T} и $\tau_{e_{st}}$. Так как $\tau_L \approx (3-7) \times 10^{-5}$ с [30], это условие выполняется. Как получено в данной работе, значения $T_r(d^3\Pi_g)$ увеличиваются с ростом энерговклада в разрядной зоне. Это также косвенно указывает на то, что $T_r(d^3\Pi_g) = T_g$. Таким образом, газокинетическая температура T_g совпадает с вращательной температурой $T_r(d^3\Pi_g)$ в высокотемпературной зоне.

Результаты определения вращательной температуры $T_r(d^3\Pi_g)$ посредством многопараметрической подгонки приведены на рис. 12. Символы соответствуют интенсивностям, которые измерены в условиях электрического продольного разряда, подробно обсуждаемых в [8–10]. Сплошные линии — результаты расчетов интенсивностей. Функция распределения по ЭКВ-уровням молекулы диуглерода в триплетном состоянии $d^3\Pi_g$ удовлетворительно описывается больцмановским распределением; вращательные температуры, соответствующие различным секвенциям, совпадают в пределах погрешности (± 300 К) и лежат в диапазоне $T_r(d^3\Pi_g) = 2000-2300$ К. В междуэлектродную область вводится пропан C_3H_8 с массовым расходом $G_{C_3H_8} = 1$ г/с. Спектры испускания записаны в сечении разрядного канала, расположенного на расстоянии $X = 21$ мм от передней кромки катода [8–10].

Отличительная особенность используемой модели расчетов спектров испускания состоит в том, что она не требует каких-либо предположений о характере функций распределения молекул C_2 по колебательным уровням v' . Из сравнения измеренных и рассчитанных спектров испускания в высокотемпературной зоне определяются значения $N_{e_{st}v'}/N_{e_{st}v'=0}$ по зависимости

$$\ln(N_{e_{st}v'}/N_{e_{st}v'=0}) = f(hcG(v')),$$

которая является искомой функцией распределения молекул C_2 по электронно-колебательным уровням в состоянии $e'_{st} = d^3\Pi_g$. В случае ее линейной зависимости от $hcG(v')$ функция распределения молекул C_2 по электронно-колебательным уровням v' является больцмановской. В модели вводится понятие температуры колебательного возбуждения $T_v(d^3\Pi_g)$ для данных колебательных уровней v' состояния $e'_{st} = d^3\Pi_g$. Ее значение определяется по углу наклона прямой, построенной методом наименьших квадратов, для определенной зависимости $\ln(N_{e_{st}v'}/N_{e_{st}v'=0})$ от $hcG(v')$. На рис. 13 приведены результаты определения функции распределения по электронно-колебательным уровням v' молекулы диуглерода в возбужденном состоянии $d^3\Pi_g$.

Установлено, что состояние ионизированной газовой среды в междуэлектродной зоне является неравновесным [8–10]. Для всех секвенций функция распределения по шести электронно-колебательным уровням ($v' = 0-5$) не описывается больцмановским распределением. Функция распределения по трем электронно-колебательным уровням

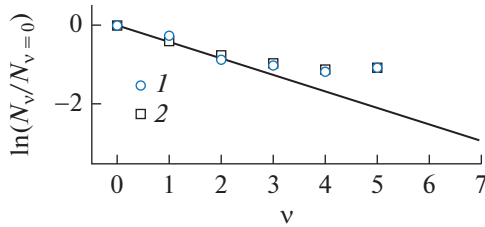


Рис. 13. Функция распределения по колебательным уровням v молекулы C_2 в возбужденном состоянии $d^3\Pi_g$ (символы) по результатам обработки спектров испускания секвенций $\Delta v = 1$ (1) и 0 (2) системы Свана: линия – расчет по формуле Больцмана при колебательной температуре $T_v(d^3\Pi_g) = 6000$ К; N_v – концентрация молекул C_2 , возбужденных на колебательный уровень v ; условия те же, что и на рис. 12.

($v' = 0-2$) является больцмановской с температурой 5800–6600 К, превышающей вращательную температуру (2000–2300 К). Иерархия температур, соответствующая различным степеням свободы молекулы диуглерода, имеет следующий вид:

$$T_v(d^3\Pi_g) > T_r(d^3\Pi_g) \approx T_g.$$

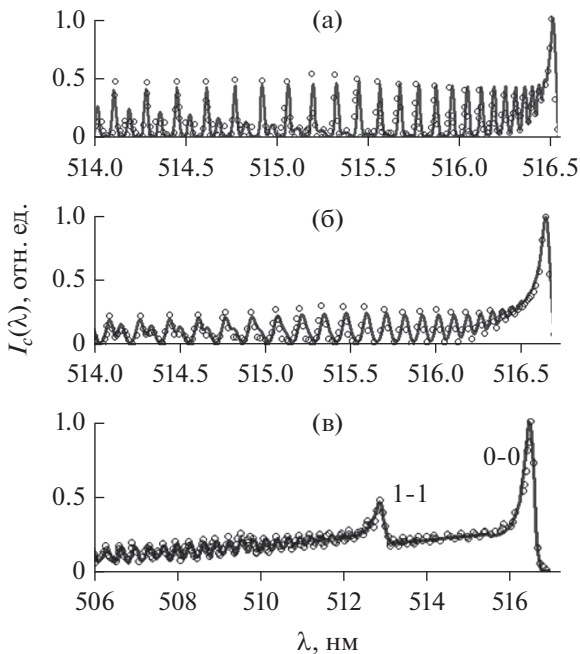


Рис. 14. Сопоставление расчетов по моделям из [27–29] (символы) и данной работы (кривая) интенсивности излучения $I_c(\lambda)$ в полосах системы Свана молекулы C_2 для секвенции $\Delta v = 0$: (а), (б) – $T_r(d^3\Pi_g) = 6000$ [27] и 4000 К [28] соответственно; (в) – $T_r(d^3\Pi_g) = 4000$ К и $T_v(d^3\Pi_g) = 5000$ К для $v = 0-1$ [29].

База данных измеренных и рассчитанных спектров используется для проверки и развития модели. На рис. 14 показано сопоставление результатов расчетов спектров испускания молекулы C_2 по модели, разработанной в данной работе, и моделям [27–29]. Наблюдается удовлетворительное согласие между результатами расчетов и определения вращательной и колебательной температур по различным моделям.

Обработка спектров испускания состоит из идентификации спектра, вычитания фона, определения спектрального отклика и передаточной функции оптической системы. Предполагается, что интенсивность в наблюдаемых спектрах испускания молекул C_2 в высокотемпературной зоне не искажается в результате реабсорбции, рефракции, переотражения от элементов оптической системы и т.д.

При идентификации спектров высокотемпературной зоны применяются табличные данные [21] и метод сравнения спектров [13]. В методе сравнения спектров используются идентифицированные спектры из различных литературных источников [13, 22–32]. Для определения интенсивности фона рассматриваются участки спектра, свободные от атомных линий и молекулярных полос. Калибровочные характеристики оптической системы позволяют учесть искажение спектрального распределения интенсивности в результате взаимодействия электромагнитного излучения с элементами рабочей части установки и оптической системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takita K., Uemoto T., Sato T. et al. Ignition Characteristics of Plasma Torch for Hydrogen Jet in an Airstream // J. Propul. Power. 2000. V. 16. № 2. P. 227.
2. Jacobson L.S., Gallimore S.D., Schetz J.A., O'Brien W.F. Integration of an Aeroramp Injector/Plasma Igniter for Hydrocarbon Scramjets // J. Propul. Power. 2003. V. 19. № 2. P. 170.
3. Klimov A., Bityirin V., Brovkin V. et al. Optimization of Plasma Generators for Plasma Assisted Combustion // AIAA-2001-2874.
4. Anikin N., Pancheshnyi S., Starikovskaia S., Starikovskii A. Air Plasma Production by High-voltage Nanosecond Gas Discharge // AIAA-2001-3088.
5. Esakov I.I., Grachev L.P., Khodataev K.V., VanWie D.M. Investigation of the Undercritical Microwave Streamer Discharge for Jet Engine Fuel Ignition // AIAA-2001-2939.
6. Chernikov V., Ershov A., Shibkov V. et al. Gas Discharges in Supersonic Flows of Air – Propane Mixtures // AIAA-2001-2948.
7. Leonov S., Bityirin V., Savelkin K., Yarantsev D. Hydrocarbon Fuel Ignition in Separation Zone of High Speed Duct by Discharge Plasma // The 4th Workshop on Magnetoplasma Aerodynamics for Aerospace Applications (Abstracts). Moscow. 9–11 April 2002. P. 56.
8. Иншаков С.И., Скворцов В.В., Рожков А.Ф., Шахатов В.А., Иншаков И.С., Успенский А.А., Урусов А.Ю.

- Спектроскопические исследования продольных разрядов в сверхзвуковом потоке воздуха при инъекции пропана, этилена и кислорода в зону разряда // ТВТ. 2019. Т. 57. № 6. С. 835.
9. *Иванов В.В., Скворцов В.В., Ефимов Б.Г., Пындык А.М., Киреев А.Ю., Крашенинников В.Н., Шиленков С.В.* Спектроскопические исследования продольного разряда в сверхзвуковом потоке воздуха при инъекции пропана в зону разряда // ТВТ. 2008. Т. 46. № 1. С. 7.
 10. *Ефимов Б.Г., Иванов В.В., Иншаков С.И., Скворцов В.В., Стародубцев М.А.* Исследование формирования пространственного положения продольного разряда в сверхзвуковом потоке с помощью подбора конфигурации анода в условиях инъекции пропана и керосина в зону разряда // ТВТ. 2011. Т. 49. № 4. С. 497.
 11. *Скворцов В.В.* Аэродинамические исследования при участии потоков синтезированной и низкотемпературной плазмы. М.: Физматлит, 2013. 219 с.
 12. *Шахатов В.А.* Уровневые полумпирические столкновительно-излучательные модели в оптической диагностике газовых разрядов. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2016. 593 с.
 13. *Очкин В.Н.* Спектроскопия низкотемпературной плазмы. М.: Физматлит, 2006. С. 224.
 14. *Герцберг Г.* Спектры и строение двухатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1949.
 15. *Ельяшевич М.А.* Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Физматлит, 1962.
 16. *Пластинин Ю.А.* В сб.: Свойства газов при высоких температурах. М.: Наука, 1967. С. 82.
 17. *Kovacs I.* Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules. Budapest: Akademiai Kiado, 1969.
 18. *Кузнецова Л.А., Кузьменко Н.Е., Кузяков Ю.Я., Пластинин Ю.А.* Вероятности оптических переходов двухатомных молекул / Под ред. Хохлова Р.В. М.: Наука, 1980.
 19. *Демтредер В.* Лазерная спектроскопия: Основные принципы и техника эксперимента. М.: Наука, 1985.
 20. *Физико-химические процессы в газовой динамике.* Спр. Т. 1. Физико-химическая кинетика и термодинамика / Под. ред. Черного Г.Г., Лосева С.А. М.: Науч.-изд. центр механики, 2002.
 21. *Purc P., Tejdon A.* Отождествление молекулярных спектров. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. С. 96.
 22. *Jeunehomme M., Schwenker R.P.* Focused Laser Beam Experiment and the Oscillator Strength of the Swan System // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 2406.
 23. *Danylewicz L.L., Nicholls R.W.* Intensity Measurements on the $C_2(d^3\Pi_g - a^3\Pi_u)$ Swan Band System // Proc. R. Soc. London. 1974. V. A339. P. 197.
 24. *Cooper D.M., Nicholls R.W.* Measurements of the Electronic Transition Moments of C_2 – Band Systems // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1975. V. 15. P. 139.
 25. *Curtis L., Engman B., Erman P.* High Resolution Lifetime Studies of the $d^3\Pi_g, C^1\Pi_g$ and $D^1\Sigma_u^+$ States in C_2 with Applications to Estimates of the Solar Carbon Abundance // Phys. Scr. 1976. V. 13. P. 270.
 26. *Cooper D.M.* Absolute Measurements of the Electronic Transition Moments of Seven Band Systems of the C_2 Molecule. PhD Thesis. Toronto: York University, 1979.
 27. *Coitout H., Faure G.* Measurement of Rotational Temperature by Simulated Molecular Spectra // Spectrosc. Lett. 1996. V. 29. № 7. P. 1201.
 28. *Nasser H.* C_2 Swan Spectrum Used as a Molecular Pyrometer in Transferred Arc and the Influence Noise to Signal Ratio on the Temperature Values // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 511. ID012066.
 29. *Mizeraczyk J., Hrycak B., Jasinski M., Dors M.* Spectroscopic Investigations of Plasma Generated by Waveguide-Supplied Nozzleless Microwave Source // Int. J. Plasma Environmental Sci. Technol. 2012. V. 6. № 3. P. 239.
 30. *Caubet P., Dorthe G.* Origin of C_2 High-Pressure Bands Observed in the Products of a Microwave Discharge through CO // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 218. P. 529.
 31. *Arnold J.O.* A Shock Tube Determination of the Electronic Transition Moment of the C_2 (Swan) Bands // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1968. V. 8. P. 1781.
 32. *Bongers W., Bouwmeester H., Wolf B., Peeters F., Welzel S., Van den Bekerom D., Den Harder N., Goede A., Graswinckel M., Groen P.W., Kopecki J., Leins M., Van Rooij G., Schulz A., Walker M., Van de Sanden R.* Plasma-Driven Dissociation of CO_2 for Fuel Synthesis // Plasma Process. Polym. 2017. V. 14. ID1600126.