

N. N. Pilyugin, A. V. Pronin, The determination of the $N_2^+ + e$ recombination rate constant from ballistic experiments, *TVT*, 1993, Volume 31, Issue 2, 163–168

<https://www.mathnet.ru/eng/tvt3730>

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use

<https://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.14.80

May 15, 2025, 22:56:33



УДК 629.7.018.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕКОМБИНАЦИИ $N_2^+ + e$
ИЗ БАЛЛИСТИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

© 1993 г. Н. Н. Пилюгин, А. В. Пронин

НИИ механики МГУ

Поступила в редакцию 26.05.92 г.

Для обработки результатов измерений электронной концентрации в следе за телом используется решение линейаризованных уравнений неравновесного осесимметричного ламинарного пограничного слоя. С помощью методов нелинейного регрессионного анализа и на основе результатов СВЧ-измерений электронной концентрации в следе за телом, движущимся с гиперзвуковой скоростью в чистом азоте, получены: амбиполярное число Шмидта, константы, определяющие распределение температуры вдоль оси следа, начальный диаметр следа и зависимость скорости реакции диссоциативной рекомбинации $N_2^+ + e$ от температуры. На основе найденных констант и решений выполнены расчеты распределений температуры, электронной концентрации, роста ширины следа. Получено хорошее согласие численных и экспериментальных данных.

Химически неравновесное течение газа за телом, летящим по баллистической трассе с гиперзвуковой скоростью, характеризуется довольно широким диапазоном изменения термодинамических параметров и длиной зоны химических реакций, достигающей нескольких тысяч диаметров тела [1]. Поэтому в баллистическом эксперименте за один опыт удается зафиксировать неравновесные физико-химические процессы в широком интервале изменения параметров. В настоящее время в литературе имеются результаты многочисленных измерений в разных газах распределений концентрации заряженных частиц вдоль оси следа и интенсивности хемилюминесцентного излучения [1 - 7]. В [4], используя измерения открытым СВЧ-резонатором электронной концентрации в следе за телом, летящим в воздухе, была решена обратная задача по определению ряда физико-химических констант в следе, в том числе и константы скорости рекомбинации $NO^+ + e$. Приведенные сопоставления расчетов электронной концентрации, температуры и роста ширины следа с другими независимыми измерениями дают основание надеяться, что предложенная в [4] методика обработки экспериментальных результатов может быть успешно применена для получения констант и в других газах.

В данной работе на основе модифицированной методики [4] и результатов измерений [5 - 7] интегральных величин, связанных с электронной концентрацией в следе за телом, летящим с гиперзвуковой скоростью в чистом азоте, а также измерений роста его ширины, получены амбиполярное число Шмидта, константы, определяющие распределение температуры вдоль оси следа, начальный диаметр следа и температурная зависимость скорости реакции рекомбинации $N_2^+ + e$.

Отметим, что эта реакция является важной в аэрономии и в теории верхней атмосферы, но значение и зависимость от температуры ее скорости известны недостаточно хорошо [8]. Так, по данным [8] она не зависит от T , а по данным [9] — зависит степенным образом.

Основные предположения и расчетные соотношения

В области расширения потока сразу за миделем тела при рассматриваемых экспериментальных условиях температура газа имеет величину ~ 4000 К, что сопоставимо с энергией колебательных квантов двухатомных молекул, деленной на постоянную Больцмана k . Например, для молекул азота [10] характерная колебательная энергия составляет $E/k = 3340$ К. Возбуждение колебательных степеней свободы происходит в ударном слое около лобовой поверхности тела, а установление термодинамического равновесия между поступательными и колебательными степенями свободы в следе требует некоторого времени, масштабом которого служит время релаксации τ_k . Эта величина определяет выравнивание колебательной и поступательной температуры в неравновесной системе и входит в уравнение для релаксации колебательной энергии [10]. В [11] экспериментально получена следующая зависимость от температуры для времени колебательной релаксации молекул азота, обработанная в соответствии с теорией Ландау–Теллера:

$$\tau_{N_2} = 1.59 \times 10^{-6} \left(\frac{\rho_\infty}{\rho_0} \right) e^{240T^{-1/3}}, \text{ мкс,}$$

где ρ_∞, ρ_0 – плотность газа при данных и нормальных условиях.

С другой стороны, характерное время движения частицы газа в следе за телом будет равно

$$t_x = L/V_\infty,$$

где L – характерный размер области течения в следе.

Для условий экспериментов, рассматриваемых в данной работе

$$(L \geq 20D \sim 10 \text{ см}, V_\infty = 4 \times 10^5 \text{ см/с}, T \approx 4000 \text{ К}, \rho_\infty / \rho_0 < 0.025),$$

имеем

$$\frac{\tau_{N_2}}{t_x} \approx 0.006 \ll 1.$$

Это неравенство свидетельствует о том, что на расстояниях $x/D > 20$ для данных экспериментальных условий отличие колебательной температуры T_k от поступательной T можно пренебречь, так как быстро происходит релаксация колебаний молекул. Поэтому далее рассматривается зависимость скорости рекомбинации от поступательной температуры T в потоке.

Для определения газодинамических параметров на расстояниях $x/D = 20 - 300$ за телом будем использовать теорию осесимметричного химически неравновесного пограничного слоя для течения в следе [4]. Решение соответствующей системы уравнений приведено в [4]. Остановимся подробнее только на уравнении, описывающем распределение электронной концентрации в следе

$$\frac{\partial c}{\partial \xi} = \frac{1}{Sc_e} \frac{1}{\eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta \frac{\partial c}{\partial \eta} \right) + \tilde{W},$$

$$\tilde{W} = \frac{\mu_\infty D}{\mu_\delta u_\delta \rho_\delta} W, \quad c = \frac{\rho_\delta}{\rho} = \frac{n_e m_e}{\rho}, \quad (1)$$

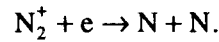
$$c(0, \eta) = c_0(\eta), \quad c(\xi, \eta \rightarrow \infty) = 0,$$

$$\frac{\partial c}{\partial \eta}(\eta = 0) = 0.$$

Здесь ξ, η – преобразованные координаты Дородницына вдоль оси следа и поперек его, μ, ρ – вязкость и плотность газа, Sc_e – число Шмидта амбиполярной диффузии, c, n_e – массовая и числовая концентрации электронов, D – диаметр тела, u_δ – скорость газа вдоль оси, \tilde{W} – источник образования электронов. Индексы ∞ и δ отмечают параметры в набегающем потоке и на внешней границе пограничного слоя. Распределение параметров $u_\delta, \rho_\delta, \mu_\delta$ и температуры вдоль оси следа получено в [4].

Для электронов основной химической реакцией за телом, летящим в азоте, при $10 \leq x/d \leq 10^3$,

согласно оценкам [3, 8 - 12], является реакция рекомбинации



Коэффициент скорости реакции с точностью до неизвестных заранее констант k_0 и m имеет вид

$$k_r(T) = k_0 T^{-m} \times 10^{21},$$

$$\bar{k}_0 = k_0 \times 10^{21}, \text{ см}^3/\text{с (град)}^{-m} \text{ моль}.$$

В этом случае источник электронов в (1) принимает вид

$$\tilde{W} = -A(\xi) c^2,$$

$$A(\xi) = \frac{\bar{k}_0 M_m^2}{M_e R_A^2} \frac{\mu_\infty D Sc_e}{\mu_\delta \rho_\delta u_\delta} \frac{p_\delta^2(x)}{T^{2+m}(\xi, \eta)},$$

где M_m, M_e – молекулярный вес газа и электронов, R_A – универсальная газовая постоянная. Уравнение (1) совпадает по виду с аналогичным уравнением диффузии с нелинейным источником, исследованным в [4].

Используя решение, полученное в [4], приведем окончательные соотношения.

Радиус следа в безразмерном виде определяется соотношением

$$R_p = \frac{D_p}{2D} = \sqrt{\frac{4}{Sc_e} \xi + \delta_0} \sqrt{\frac{1 + \theta / (2\xi)}{\varphi(x)}},$$

$$\varphi(x) = \frac{T_\infty u_\delta Re}{T_* V_\infty D^2} \frac{(1 + \frac{b}{x})}{(1 + \frac{b_1}{x})}, \quad b_1 = b \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} \right). \quad (2)$$

Температура газа вдоль оси следа

$$T(\xi, 0) = T_* \left(1 + \frac{b_1}{x} \right) \left(1 + \frac{\theta}{\xi} \right), \quad \theta = \alpha M_\infty^2. \quad (3)$$

Среднее по сечению значение электронной концентрации имеет вид

$$N_e(x) = 0.7218 \frac{\rho_\infty T_\infty}{m_e T_*} \frac{(1 + \frac{b}{x})}{(1 + \frac{b_1}{x})} \frac{\bar{c}_e(x)}{(1 + \frac{\theta}{\xi})},$$

$$\bar{c}_e(x) = \frac{4}{3A_0(\xi + a)} \times$$

$$\times \left[\int_{\xi_H}^{\xi} \frac{(1 + \frac{b}{x}) d\xi}{\left[(1 + \frac{b_1}{x}) \left(1 + \frac{\theta}{\xi} \right) \right]^{2-m} (\xi + a)} \right]^{-1},$$

$$a = \frac{Sc_e}{4} \delta_0, \quad A_0 = \frac{\bar{k}_0 \rho_\infty D T_\infty^2}{M_e \mu_\delta T_*^{2-m}},$$

$$\xi(x) = \frac{T_*}{T_\infty} \left[(x - x_H) + b_1 \ln \left(\frac{x}{x_H} \right) \right], \quad (4)$$

где $\xi(x)$ – преобразованная продольная координата [4], m_e, M_e – масса и молекулярный вес электрона, δ_0 – константа, определяющая начальный размер следа, $\mu_\delta, T_*(1 + b/x)$ – скорость и температура на внешней границе пограничного слоя, γ – эффективное отношение теплоемкостей.

Из выражений (2) - (4) видно, что в них содержатся искомые константы: $\bar{k}_0, m, \theta(\alpha), Sc_e, \delta_0$.

Методика определения физико-химических констант на основе регрессионного анализа

Для определения физико-химических констант использовались измеренные в баллистических экспериментах распределения вдоль оси следа усредненной по сечению следа электронной концентрации $N_e(x)$ и данные о ширине следа, приведенные в [5 - 7]. В табл. 1 под номерами 1, 2 представлены условия проведения этих экспериментов: диаметр модели D , давление азота p_∞ в набегающем потоке, скорость набегающего потока V_∞ , а также рассчитанные числа Маха M_∞ и Рейнольдса Re_∞ .

Результаты измерений $N_e(x)$ показаны на рис. 1 штриховыми линиями, номера кривых соответствуют номерам экспериментов из табл. 1. Вертикальные черточки отмечают погрешность измерений. Для нахождения констант $\bar{k}_0, m, \theta(\alpha), Sc_e$ и δ_0 использованы совместные измерения $N_e(x)$ и $R_p(x)$ в следах за сферами, движущимися в азоте [5 - 7]. Способ нахождения искомых констант несколько отличается от аналогичной методики [4]. В отличие от [4] при решении не используются итерации. Перепишем (2) в виде

$$U(x) = R_p^2(x) \xi \varphi(x) = \frac{4}{Sc_e} (\xi + a) \left(\xi + \frac{\theta}{2} \right). \quad (5)$$

Видно, что регрессия описывается параболой с неизвестными параметрами Sc_e, a, θ . В соответствии с методом наименьших квадратов [13], используя экспериментальные значения $R_p^2(x)$ в M координатных точках, получим из (5) систему трех линейных алгебраических уравнений для определения Sc_e, a, θ . После этого из квадратного уравнения легко рассчитываются Sc_e, δ_0 и θ . Теперь на основе формул (2) путем сопоставления с экспериментальными данными для $N_e(x)$ найдем \bar{k}_0 и m .

Из-за сильной нелинейной зависимости N_e от параметра m в [4] использован метод расчета, предложенный в [13]. Для некоторого заданного значения $m^{(0)}$ из интервала $-2 \leq m \leq 0$ по M координатным точкам рассчитывается дисперсия σ отклонения измеренного $N_e(x)$ от рассчитанного по формуле (4). Методом наименьших квадратов по дисперсии находится ряд значений k_0 , затем то же проделывается для других $m^{(k)}$. Из последовательности минимальных значений σ находится наименьшее и соответствующие ему значения \bar{k}_0 и m .

В расчетах принималось: $T_\infty = 300$ К, $x_H/D = 10$, число экспериментальных точек M бралось равным 19.

Отметим, что в литературе часто используется понятие о коэффициенте диссоциативной рекомбинации $\alpha(T)$, который связан с $k_r(T)$ простым соотношением

$$\alpha(T) = k_r(T) / N_A, \text{ см}^3/\text{с},$$

где N_A – число Авогадро.

Результаты расчетов и определение констант

По изложенному выше методу в результате численного решения обратной задачи с использованием экспериментальных распределений $N_e(x)$ и $R_p(x)$ в следах за сферическими моделями были определены следующие значения констант, приведенные в табл. 2.

Для построения доверительного интервала к среднему \bar{x} с коэффициентом доверия p использу-

Таблица 1

Номера эксперимента	p_∞ , мм рт. ст.	V_∞ , км/с	D , мм	M_∞	$Re_\infty \times 10^5$
1	7.6	4.42	68.6	12.5	1.78
2	20	4.42	68.6	12.5	4.67

Таблица 2

Номера эксперимента	α	Sc_e	δ_0	θ	$k_0 \times 10^{-21}$, см ³ К/(моль с)	m
1	0.386	0.266	1457.6	60.4	0.033	-1.0
2	0.383	0.265	1465.6	60.0	0.02	-1.0
Средние значения	0.385 ± 0.009	0.266 ± 0.003	1461.6 ± 25.2	60.2 ± 1.3	0.0265 ± 0.007	-1.0 ± 0.01

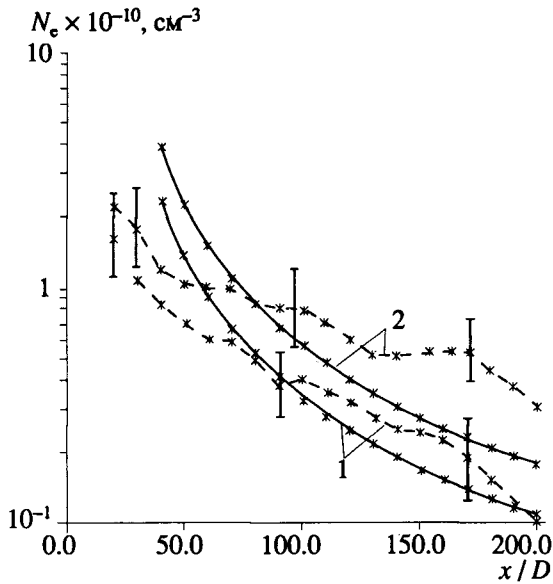


Рис. 1.

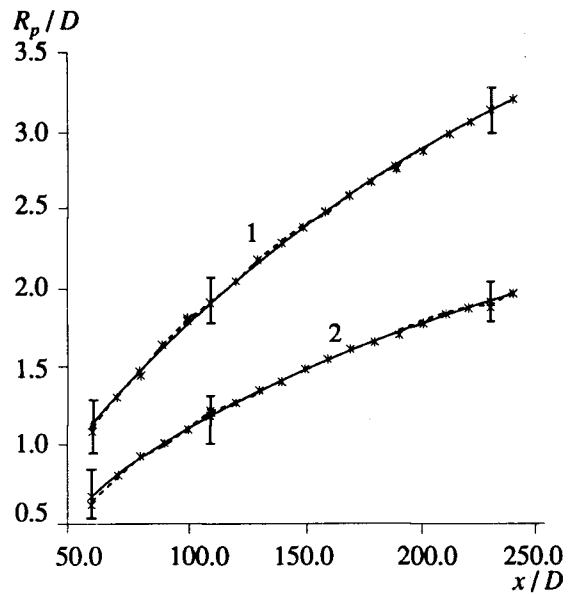


Рис. 2.

ется распределение Стьюдента (t – распределение) с $(N - 1)$ степенями свободы. Для этого вводится величина

$$\tau = \sqrt{N}(\bar{x} - a) / \sigma, \quad (6)$$

где a – истинное математическое ожидание генеральной совокупности, σ – несмещенная дисперсия.

Тогда при заданном значении p , равном 0.9, вероятность выполнения неравенства $|\tau| < t_p$ равна

$$P(|\tau| < t_p) = p, \quad (7)$$

где P – плотность вероятности (распределения Стьюдента) с $(N - 1)$ степенями свободы, число t_p находится из таблиц [14] и удовлетворяет условию (7). Доверительный интервал с учетом (6), (7) имеет вид

$$\bar{x} - t_p \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \leq a \leq \bar{x} + t_p \frac{\sigma}{\sqrt{N}}. \quad (8)$$

В последних двух строках табл. 2 приведены средние значения искомых констант и доверительные интервалы, рассчитанные по формулам (6) - (8).

С помощью найденных констант для сравнения с разными экспериментальными данными рассчитаны распределения вдоль оси следа величин $R_p(x)$, $N_e(x)$, $T(x)$ и дефекта температуры $DT = (T_0 - T_\delta) / T_\delta = f(x)$.

На рис. 1 для $p_\infty = 7.6$ мм рт.ст. (кривая 1) и 20 мм рт.ст. (кривая 2) представлены экспериментальные [5] (штриховые) и рассчитанные (сплошные линии) значения $N_e(x)$. Графики построены в полулогарифмическом масштабе, т.е. в координатах, обычно используемых при экспериментальной обработке.

На рис. 2 для $p_\infty = 7.6$ мм рт.ст. (кривая 1) и 20 мм рт.ст. (кривая 2) показаны измеренные (штриховые) и вычисленные (сплошные линии) радиусы плазменного следа $R_p(x)$. Видно их хорошее согласие.

Согласие зависимостей $N_e(x)$ на рис. 1 менее удовлетворительное, в основном при $x/D < 50$. Это обусловлено тем, что результаты расчетов радиуса плазменного следа точнее, так как константы, используемые для нахождения $R_p(x)/D$, вычислены при использовании регрессионного полинома более высокой степени. Константы \bar{k}_0 и m , определяющие $N_e(x)$, вычислены менее точным методом [11] при отыскании минимума дисперсии. Отметим также, что из теоретической обработки $N_e(x)$ исключены первые три точки (при $x/D = 20 - 40$), которые соответствуют “грубым” промахам измерений [12].

На рис. 3 показано распределение температуры $T(x)$ вдоль оси следа для $p_\infty = 7.6$ мм рт.ст. Кривая 1 представляет результаты расчетов по изложенной методике в чистом азоте. Кривая 2 построена по экспериментальным данным [7]. Вертикальные отрезки соответствуют погрешности измерений. Кривой 3 показано распределение температуры в следе за телом, летящим в воздухе при том же числе Маха, рассчитанное по методике [4]. Видно хорошее совпадение экспериментальных результатов с расчетами по предложенной методике. Отметим, что температура в чистом азоте в следе по сравнению с воздухом держится на более высоком уровне. Это обстоятельство объясняется некоторым отличием термодинамических свойств азота и воздуха. В частности, потенциал ионизации азота выше, чем у окиси азота в воздухе.

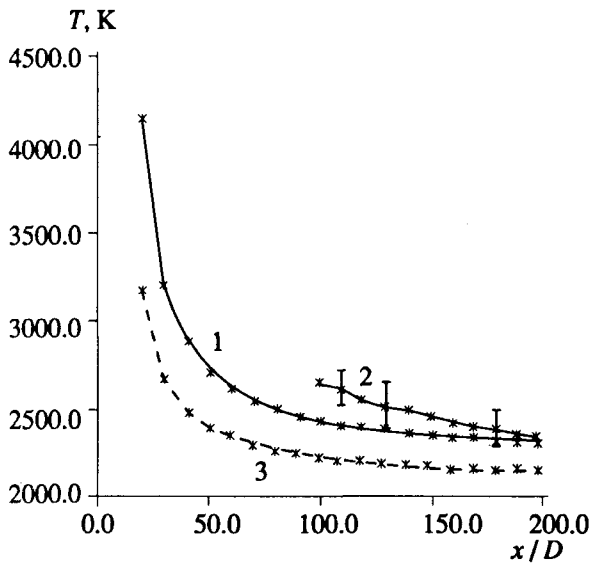


Рис. 3.

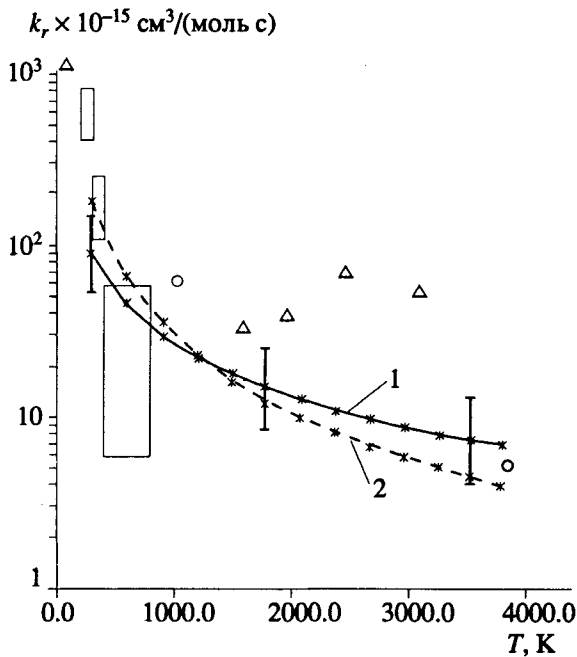


Рис. 4.

Зависимость дефекта температуры DT от координаты на оси следа в логарифмическом масштабе, рассчитанная по данному методу, очень хорошо описывается прямой линией. Это подтверждает экспериментальную зависимость $DT(x) \sim 1/x$, полученную в [7].

Сравнение чисел Шмидта Sc_e амбиполярной диффузии электронов, полученных из экспериментов для воздуха в [4] и для азотной плазмы в данной работе, показывает, что в азоте Sc_e на 12% больше. Значения Sc_e для $x/D \leq 200$ оказываются несколько меньше (на ~25%), чем обычно прини-

мается в теоретических расчетах параметров дальнего турбулентного следа (при $x/D \geq 200$ $Sc_e = 0.35$ [3]).

Приведенные результаты показывают, что предложенная методика обработки данных аэробаллистических экспериментов по совокупности различных параметров обеспечивает удовлетворительное согласие с измерениями для азотной плазмы.

Анализ данных по константе скорости диссоциативной рекомбинации $N_2^+ + e \rightarrow N + N$

В данной работе получена зависимость константы скорости k_r от температуры в виде

$$k_r = k_0 / T, \tag{9}$$

т.е. показатель степени m равен (-1) .

Относительно зависимости k_r от T в литературе существуют противоречивые данные. Так, в [15, 16] утверждается, что коэффициент скорости рекомбинации практически не зависит от температуры. В [17], наоборот, предполагается существенная зависимость от температуры

$$k_r(T) = k_0 / T^{1.5 + \Delta}, \tag{10}$$

где величина Δ определяется из трудоемких квантовомеханических расчетов с невысокой точностью. Поэтому основную роль в определении показателя степени m играет обработка экспериментальных данных, полученных в разных условиях с помощью различных методов регистрации.

На рис. 4 (кривая 1) показана зависимость (9) в диапазоне температур 300 К - 4000 К, полученная в данной работе при обработке СВЧ-измерений электронной концентрации в следе. Вертикальные черточки отмечают доверительный интервал. Для сравнения на рис. 4 (кривая 2) представлена зависимость коэффициента скорости реакции рекомбинации $NO^+ + e \rightarrow N + O$, происходящей в воздухе для близких условий баллистических экспериментов. Эта зависимость заимствована из [4]. Для реакции $NO^+ + e$ в воздухе показатель m выбирался в [4] равным общепринятому в литературе значению (-1.5) .

На рисунке значками обозначены экспериментальные данные, прямоугольниками – область разброса экспериментальных данных разных авторов, заимствованные из работ [8, 16, 17].

Видно, что $k_r(T)$ для азота меньше $k_r(T)$ для воздуха при $T < 1500$ К и заметно больше при $T > 1500$ К. Найденная зависимость $k_r(T)$ удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными других авторов.

В [18] приведено измеренное в ударной трубе значение константы рекомбинации

$$\alpha_r = 9.0 \times 10^{-5} / T, \text{ см}^3/\text{с},$$

которое служит дополнительным подтверждением полученной выше из баллистических экспериментов зависимости $k_r \sim 1/T$.

Сформулируем основные результаты проведенного исследования. 1. Разработан метод решения нелинейных уравнений регрессионного анализа для нахождения из измерений в следах за телами, летящими с гиперзвуковой скоростью, следующих величин: α – константы, определяющей распределение температуры вдоль оси следа

$$T(\xi) = T_8 \left(1 + \frac{\alpha M_\infty^2}{\xi} \right),$$

k_0 и m – констант, входящих в коэффициент скорости рекомбинации реакции $N_2^+ + e \rightarrow N + N$

$$k_r(T) = k_0 T^m, \text{ см}^3/(\text{с моль}),$$

Sc_e – число Шмидта для электронов, δ_0 – константы, определяющей ширину следа в начальном сечении ($x = x_H$).

2. Найдены следующие средние значения констант и доверительные интервалы:

$$\alpha = 0.385 \pm 0.009,$$

$$K_0 = (0.265 \pm 0.07) \times 10^{20} \text{ (см}^3 \text{ К)/(моль с)},$$

$$m = -1 \pm 0.01,$$

$$Sc_e = 0.265 \pm 0.003, \delta_0 = 1461.6 \pm 25.2.$$

3. Показано удовлетворительное совпадение рассчитанных зависимостей $T(x)$, $N_e(x)$, $k_r(T)$ с экспериментальными данными, полученными в разных работах. Такое сопоставление доказывает, что предложенная методика обработки результатов баллистических экспериментов по совокупности различных параметров является непротиворечивой и может быть использована для определения констант рекомбинации в других газах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев Е.П., Пилюгин Н.Н., Таганов О.К., Тихомиров С.Г. Исследование излучения газов в аэробаллистическом эксперименте. М.: Изд-во МГУ. 1988. 135 с.

2. Баулин Н.Н., Дмитриев А.К., Иванчинов-Маринский Н.Н. и др. // Изв. АН СССР. МЖГ. 1978. № 4. С. 156.

3. Алексащенко В.А., Безменов А.Е. Радиофизические и газодинамические проблемы прохождения атмосферы. М.: Машиностроение, 1982. 192 с.

4. Баулин Н.Н., Ермакова Е.А., Пилюгин Н.Н. // ТВТ. 1992. Т. 30. № 2. С. 299.

5. Sevigny L. et al. // Canad. J. Phys. 1972. N. 50. P. 2970.

6. Sevigny L., Hechman D., Emond A. // Canad. J. Phys. 1972. V. 50. N. 16. P. 1842.

7. Sevigny L., Tardiff L., Jones J. et al. // Canad. Aeronaut. and Space J. 1973. V. 19. N. 6. P. 279.

8. Чемберлен Дж. Теория планетных атмосфер. М.: Мир, 1981. 352 с.

9. Смирнов Б.М. Введение в физику плазмы. М.: Наука, 1982. 224 с.

10. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966. 686 с.

11. Яловик М.С. Колебательная релаксация и диссоциация азота в ударных волнах. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-матем. наук. М.: МГУ, 1971. 150 с.

12. Неравновесные физико-химические процессы в аэродинамике / Под ред. Г.И. Майкапара. М.: Машиностроение, 1972.

13. Вентцель Е.С. Теория вероятностей. М.: Наука, 1969. 576 с.

14. Грановский В.А., Синая Т.Н. Методы обработки экспериментальных данных при измерениях. Л.: Энергоатомиздат, 1990. 288 с.

15. Данилов А.Д. Популярная аэрономия. Л.: Гидрометеониздат, 1989. 228 с.

16. Пшежецкий С.Я., Дмитриев М.Т. Радиационные физико-химические процессы в воздушной среде. М.: Атомиздат, 1978. 184 с.

17. Хастед Д. Физика атомных столкновений. М.: Мир, 1965.

18. Biondi M.A. // Canad. J. Chem. 1969. V. 47. N. 10. P. 1711.