

**О ВОССТАНОВЛЕНИИ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ
НЕРАВНОВЕСНЫХ РЕАКЦИЙ В ГАЗАХ
С УЧАСТИЕМ ЭЛЕКТРОНОВ
ИЗ БАЛЛИСТИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ**

УДК 629.7.018.3

Н. Н. Пилюгин, А. Н. Пилюгин

Институт механики МГУ, 119899 Москва

Выполнен обзор исследований по восстановлению констант скоростей реакций неравновесных процессов из баллистических экспериментов. Представлены полученные авторами константы диссоциативной рекомбинации в воздухе, азоте, аргоне, криptonе и ксеноне, а также константы тройной рекомбинации Al^+ и константы прилипания для окислов алюминия.

Движение тел с гиперзвуковыми скоростями в атмосферах планет сопровождается образованием сильной ударной волны, в которой газ нагревается до температуры свыше 500 К. В ударном слое на молекулярном уровне протекают физико-химические процессы, существенно влияющие на макроскопические свойства газа, динамику его течения, теплопередачу к обтекаемому телу, процессы распространения и отражения радиоволн и на наблюдаемые параметры при оптических методах регистрации. В следе за телом, летящим с гиперзвуковой скоростью, происходит падение температуры и протекают существенно неравновесные процессы рекомбинации и превращения атомов в молекулы и ионы с электронами в атомы [1]. К настоящему времени накоплен значительный объем измерений распределений концентраций заряженных частиц вдоль оси следа и измерений интенсивности хемилюминесцентного излучения, полученных в баллистических экспериментах при метании моделей в разные газовые смеси [2–20]. До последнего времени использование этой информации для извлечения физико-химических констант элементарных процессов сдерживалось отсутствием адекватных гидродинамических моделей и эффективных методов решения сложных систем уравнений в частных производных.

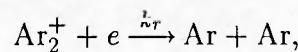
Исследования неравновесной кинетики в следах за последние 30 лет можно условно разделить на ряд этапов. На начальном этапе (60–70-е годы) основная задача состояла в изучении общей картины течения, выборе параметров турбулентной вязкости, выделении основных реакций и уточнении схемы реакций при разных режимах течения. При этом схемы возможных реакций в воздухе и константы скоростей брали из других независимых экспериментов на ударных трубах либо из приближенных теоретических оценок [1, 2]. Основная цель исследований состояла в построении теоретической модели неравновесного течения в следе за телом, которая по основным характеристикам удовлетворительно согласуется с экспериментальными результатами [3]. Обзор таких исследований за рубежом достаточно полно представлен в [4–6], отечественные исследования отражены, например, в книгах [7–12].

На следующем этапе (70–80-е годы), главным образом в работах [13–20], на основе ранее разработанных моделей течения и ряда упрощающих предположений предпринимались попытки определить из отдельных экспериментов некоторые средние значения кон-

stant скоростей реакций с участием электронов в следах. Рассмотрим результаты этих работ.

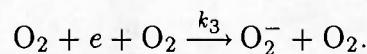
ОБЗОР РАННИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В [13] для определения электронной концентрации n_e в следе за телом измеряли проводимость среды с помощью цилиндрического контура, охватывающего след. Проводимость определяли на основе измерений джоулевых потерь, вызванных осцилляцией магнитного поля в этом контуре. Значения n_e получены для следов за нейлоновой сферой диаметром $d = 2r_n = 0,56$ см, летящей в трассе, заполненной аргоном при давлении 60 Торр. Скорость модели V_∞ составляла $3,66 \div 4,57$ км/с. Измеряя свечение газа, определяли зависимость радиуса следа r_w от координаты вдоль оси x . Считалось, что этот же радиус следа соответствует расширению электронной концентрации. Исходя из полученных значений проводимости следа и $r_w(x)$ была пересчитана зависимость $n_e(x)$ для расстояний за телом $20 < x/r_n < 120$. Полагая, что электронная концентрация убывает за счет диссоциативной рекомбинации



а температура постоянна, в [13] получили решение уравнения кинетики для электронов. Там же показано, что хорошего совпадения измеренной зависимости $n_e(x)$ с теоретическим решением можно добиться, если взять среднее значение константы скорости рекомбинации $k_r = 3,5 \cdot 10^{-7}$ см³/с.

С помощью подобного электродинамического метода в [14] измерена проводимость газа за цилиндрической моделью со щитком в аргоне и воздухе при $p_\infty = 100$ Торр и $V_\infty = 3 \div 5$ км/с. Авторы [14] использовали для аргона те же соотношения, что и в [13], с тем же значением скорости рекомбинации $k_r = 3,5 \cdot 10^{-7}$ см³/с, однако сравнения расчетных и экспериментальных зависимостей $n_e(x)$ в [14] не приведено. На основе измерений проводимости следа в воздухе при $p_\infty = 100$ Торр в [14] сделан вывод о том, что падение $n_e(x)$ при $x/d > 170$ (x — расстояние вдоль оси следа, d — диаметр тела) объясняется реакцией прилипания



Нестрогие оценки в [14] показали, что коэффициент k_3 имеет порядок $2 \cdot 10^{-31}$ см⁶/с и по крайней мере на порядок меньше величины k_r , известной из литературы. В [15] выполнены измерения проводимости, скорости и диаметра следа за моделями в аргоне при скорости полета $3,3 \div 4,9$ км/с и давлении $30 \div 100$ Торр. Модели представляли собой цилиндры малого удлинения диаметром 8 мм со сферическим носком и коническим щитком, изготовленные из полиэтилена, и омедненные алюминиевые сферы диаметром 5,4 мм. По начальным условиям, взятым из эксперимента, теоретически исследованы изменения температуры, скорости, диаметра следа и концентрации электронов для различных моделей вязкости при $x/d < 500$. В [15] основное внимание удалено выбору и обоснованию модели турбулентной вязкости. На основе оценок для коэффициента диссоциативной рекомбинации $\text{Ar}_2^+ + e \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}$ для всех экспериментов принято среднее значение, взятое из литературных данных:

$$k_r = \frac{4,2 \cdot 10^{21}}{T^{3/2}} \quad [\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})].$$

В [15] не приведено сравнения расчетов $n_e(x)$ с этим значением k_r и с экспериментальными данными, что оставляет открытым вопрос о достоверности значения k_r .

Для воздуха измерения, аналогичные [14], были выполнены в [16] при числах Маха $M = 9,6 \div 18,6$ и Рейнольдса $Re = (0,7 \div 5,4) \cdot 10^5$ для давлений 40, 80, 160 Торр. Использовались модели из полиэтилена и дюралюминиевые сферы, покрытые медью. Расчетным путем определены осевое распределение электронной концентрации в следе и коэффициент диссоциативной рекомбинации (k_{r1}) для реакции $\text{NO}^+ + e \rightarrow \text{N} + \text{O}$. Сделан вывод о том, что в горячей части дальнего следа продукты уноса полиэтилена существенно не влияют на убывание электронов в следе. Авторы [16] из анализа результатов получили выражение

$$k_{r1} = \frac{3 \cdot 10^{-3}}{T^{3/2}} \quad [\text{см}^3/\text{с}],$$

но конкретных расчетов с этой зависимостью $k_{r1}(T)$ и сравнений с другими расчетами не привели.

На основе лишь одного измерения $n_e(x)$ в следе за омедненной сферой диаметром $d = 0,4$ см при $M_\infty = 12$ и $p_\infty = 40$ Торр [17] в [18, 19] предложен приближенный метод определения температурной зависимости коэффициента диссоциативной рекомбинации электронов в воздухе. При решении уравнения кинетики для электронов в [18, 19] сделан ряд существенных предположений. Считается, что в турбулентном следе при $20 < x/d < 1200$ электронная концентрация n_e и температура T на оси следа степенным образом зависят от координаты вдоль оси x :

$$n_e = C_1 x^a, \quad T = C_2 x^b.$$

Значения a и b определены по результатам измерения: $a = -1,72$; $b = -0,52$. Следует отметить, что значение параметра b отличается от величины степени $b \approx -2/3$, характерной для турбулентного следа и подтвержденной асимптотическим решением [20] и экспериментами [21]. В результате подстановки зависимостей $n_e(x)$ и $T(x)$ в уравнение кинетики, с учетом вида коэффициента диссоциативной рекомбинации ($k_r = k_0 T^m$) получены соотношения

$$m = \frac{1 - |a|}{|b|}, \quad k_0 = C_1 \left(|a + b| - \frac{3}{2} \right),$$

где C_1 — известная величина. Таким образом, в [18, 19] из условия удовлетворения уравнению кинетики на оси следа найден коэффициент

$$\dot{k}_r = \frac{2,3 \cdot 10^{-3}}{T^{4/3}} \quad [\text{см}^3/\text{с}].$$

Следует отметить, что в вычислениях [18] содержатся элементарные арифметические ошибки. Так, в слагаемом, описывающем турбулентную диффузию на оси, принят коэффициент $3/2$ вместо правильного значения $2/3$ [20]. Если подсчитать m по значениям a , b , приведенным в [18], то окажется, что $m = 1,385 \neq 4/3$, $k_0 = 4,89 \cdot 10^{-3}$, т. е. правильное выражение имеет вид

$$k_r = \frac{4,89 \cdot 10^{-3}}{T^{1,385}}.$$

В [22] предложен приближенный метод определения эффективного коэффициента прилипания электронов в воздушном следе по экспериментальному распределению n_e вдоль оси следа. При решении уравнения кинетики для n_e диффузией пренебрегали, а коэффи-

циент прилипания считали не зависящим от температуры. Эффективный коэффициент прилипания получен лишь для экспериментов, выполненных при скорости 4,15 км/с и диаметре модели 0,4 см, и составил $\eta = 9 \cdot 10^{-15}$ см³/с при $x/d = 500 \div 1600$.

Несмотря на недостатки работ [16, 18, 22], в них впервые был поставлен вопрос об определении констант скоростей реакций $k_r(T)$ по результатам баллистических экспериментов.

Строгий математический подход для определения зависимостей $k_i(T)$ по результатам баллистических экспериментов с использованием статистических методов и оценки доверительных интервалов, а также с вариацией зависимости $k_i(T)$ стал развиваться в последние годы [23]. Для оценки параметров в дифференциальных уравнениях, описывающих неравновесные процессы, необходимо решать так называемые «коэффициентные» обратные задачи [24]. С помощью современных достижений в математической теории обработки экспериментов [25] и в области математического моделирования неравновесных течений в следах стало возможным получать константы скоростей неравновесных реакций из баллистических экспериментов.

Получение явных выражений для скоростей реакций релаксационных процессов W_i в неоднородном поле течения представляет собой наиболее трудную и наименее достоверную в исходных предпосылках часть задачи по сравнению с определением констант всех остальных процессов (например, коэффициентов диффузии) [26, 27]. Теория химически реагирующих газов в настоящее время еще не достигла уровня, позволяющего получать достаточно точные значения W_i .

При известной микрокинетике (как правило, постулируемой) основным достижением теории является получение выражений для W_i с помощью небольшого числа гидродинамических переменных (температуры, концентраций компонентов). При этом распределение частиц по скоростям считается максвелловским, заселенность по квантовым уровням — Больцмановской, а возмущения функций распределения, вносимые химическими реакциями, считаются пренебрежимо малыми. Такие выражения для скоростей процессов обычно называют равновесными [26, 27]. В этом случае скорости реакций W_i зависят от концентраций реагирующих веществ по закону действующих масс, а константы скоростей реакций k_i , входящие в выражение для W_i , представляют в виде закона Аррениуса:

$$k_i = C_i T^{n_i} \exp(-E_i/RT),$$

где C_i , n_i , E_i — константы, определяемые экспериментально; T — температура газа. Конечно, все измеряемые в опытах константы скоростей неравновесны, поскольку в опытах фиксируют определенные состояния газа, так или иначе отличающиеся от равновесных. Тем не менее исторически сложилось так, что подавляющее большинство получаемых в химической физике констант скоростей аппроксимируется однопараметрическими выражениями. В ряде случаев [27, 28] (в сильных ударных волнах, в разреженных газах, при больших градиентах температуры в поле течения) необходимо уточнение этой модели для k_i . Для более точного феноменологического описания неравновесных систем необходимо построение таких моделей химической кинетики, которые более детально учитывают особенности внутреннего строения этих систем, в частности, путем введения новых макроскопических параметров. Так, для процесса колебательной релаксации кроме температуры газа в выражении для k_i следует учитывать зависимость и от колебательной температуры T_v . Оценки для течений в следах в условиях баллистических экспериментов показывают, что колебательная релаксация важна при $x/d < 20$, а в дальнем следе отличием T_v от T можно пренебречь. Отметим, что в реальных течениях [27–30] обычно предполагается,

что значение W_i в каждой точке в рассматриваемый момент времени определяется только локальными значениями температуры T и концентрации C , и не зависит от характера течения. Это позволяет использовать информацию о кинетике химических реакций, полученную при самых разных условиях проведения экспериментов. Единственным путем, в результате которого можно найти чувствительность константы k_i к степени отклонения от равновесия, является ее измерение в большом количестве неравновесных течений.

Систематические исследования [27–31] ионно-молекулярных реакций с участием одних и тех же ионов, образованных при разных способах ионизации и различных термодинамических параметрах газа (температуре и давлении) показали, что ионы могут образовываться в различных возбужденных состояниях. Это приводит к заметному различию констант, полученных в разных экспериментах. В этих условиях прямой перенос результатов экспериментальных исследований, полученных в модельных системах при низких давлениях (тлеющий разряд, ионные пучки, ударные трубы), на реальные неравновесные течения плазмы, например в плазменных установках, часто является некорректным. Поэтому независимые измерения в баллистических экспериментах могут внести ясность в выбор констант ионно-молекулярных реакций при сравнительно больших давлениях. В ИМ МГУ были разработаны методы определения констант скоростей неравновесных реакций с участием электронов из СВЧ- и зондовых измерений в баллистическом эксперименте. Для этого используется решение линеаризованных по дефекту скорости уравнений неравновесного пограничного слоя, которое описывает ламинарное и турбулентное осесимметричные течения в дальнем следе за затупленным телом, летящим с гиперзвуковой скоростью [20]. Далее рассмотрен обзор результатов исследований по восстановлению констант скоростей из этих экспериментов.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОД РЕШЕНИЯ

Основным параметром, определяющим распространение электромагнитных волн в плазменном слое около тела, является концентрация свободных электронов [31]. Задача расчета радиофизических характеристик плазмы сводится к вычислению комплексной диэлектрической проницаемости

$$\epsilon' = \epsilon - i \frac{4\pi\sigma}{\omega}.$$

Здесь для плоской, чисто синусоидальной электромагнитной волны величины ϵ и σ определяются соотношениями, вытекающими из решения уравнения движения электрона в плазме с учетом столкновений [31]:

$$\epsilon = 1 - \frac{4\pi e^2 n_e}{m_e(\omega^2 + \nu_e^2)}, \quad \sigma = \frac{e^2 n_e \nu_e}{m_e(\omega^2 + \nu_e^2)},$$

где n_e — концентрация электронов, m_e — масса электрона, ω — частота сигнала, ν_e — эффективная частота соударений электронов с частицами плазмы. Знание величины ϵ в каждой точке рассматриваемой среды позволяет вычислить коэффициенты затухания и передачи сигнала, т. е. полностью определить все радиофизические параметры плазмы. В физической постановке задача сводится к нахождению значений n_e и ν_e и уточнению функциональных связей величин $\epsilon(\nu_e; n_e)$ и $\sigma(\nu_e; n_e)$.

При экспериментальном изучении явлений необходимые количественные характеристики не могут быть непосредственно измерены в одной точке t , а определяются на основе

измерения другой функции $F(x)$, которая связана с искомой функцией $f(t)$ операторным уравнением:

$$\hat{L}f(t) = F(x).$$

Оператор \hat{L} определяется природой изучаемого явления и используемым при измерении экспериментальным комплексом аппаратуры. При изучении неравновесных процессов в следе оператор \hat{L} является дифференциальным. Однако параметры этой модели процессов часто априори неизвестны. Их надо оценивать по результатам экспериментов. В этом случае необходимо решение обратных задач. Под обратными задачами здесь понимается определение (на основе измеренных характеристик) коэффициентов в системах дифференциальных уравнений, являющихся моделью неравновесных процессов. Как правило, для каждой задачи химической кинетики со своими условиями измерений, схемой реакций и источниками продуктов реакций приходится строить свою процедуру решения обратной задачи.

В баллистических экспериментах с помощью открытых СВЧ-резонаторов измеряют величины [32]

$$N_e D_p(x) = 2 \int_0^{R_e(x)} n_e(x, r) dr, \quad (1)$$

где $n_e(x, r)$ — объемная электронная концентрация; x, r — цилиндрические координаты; $R_e(x)$ — радиус плазменного следа; N — число точек измерения концентрации; D_p — эффективный диаметр следа.

С помощью закрытых СВЧ-резонаторов измеряют величины [32]

$$N_L(x) = 2\pi \int_0^{R_e(x)} r \cdot n_e(x, r) dr,$$

где N_L — погонная (линейная) концентрация электронов. С помощью электростатических зондов определяют непосредственно распределение электронной концентрации $n_e(x)$.

Обратная задача формируется следующим образом:

1. На основе литературных данных и общих принципов физики и химии постулируются схема химических реакций и вид источниковых членов с точностью до некоторых констант.

2. Асимптотическими (или численными) методами решается система уравнений газодинамики и химической кинетики.

3. Рассчитывается величина интеграла, связанного с распределением электронной концентрации $\Phi(x, \vec{\alpha})$, где $\vec{\alpha} = \{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k\}$ — вектор искомых кинетических констант, x — координата вдоль оси следа.

4. Для определения искомых констант $\vec{\alpha}$ находится минимум невязки с измеренной функцией $\Phi^*(x_i)$ в N -точках:

$$S = \sum_{i=1}^N (\Phi(x_i, \vec{\alpha}) - \Phi^*(x_i))^2 \rightarrow \min. \quad (2)$$

При этом $k < N$.

В силу нелинейности уравнений, полученных из (2), решение осуществляется численными методами с использованием итерационного процесса. Итерации заканчиваются при

выполнении неравенства

$$\left| \bar{\alpha}^{(n+1)} - \bar{\alpha}^{(n)} \right| < \varepsilon \bar{\alpha}^{(n)},$$

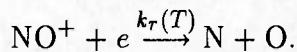
где n — номер итерации, ε — заданная точность.

5. После нахождения искомых констант $\bar{\alpha}$ методами статистики оценивается адекватность модели эксперименту. Если совпадение с совокупностью экспериментальных распределений при выбранных $\bar{\alpha}$ неудовлетворительное, то решение уточняется, начиная с п. 1.

Изложенная схема решения с разными модификациями позволила найти константы скоростей реакций в разных газах.

ДИССОЦИАТИВНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ В ВОЗДУХЕ И АЗОТЕ

В [23] на основе пяти измерений электронной концентрации в следах за сферическими моделями из омедненного дюраля, летящими со скоростями $V_\infty = 3,7 \div 6,0$ км/с в воздухе при $20 \leq x/d \leq 200$, определены физико-химические константы в воздухе. В рассмотренных условиях основной реакцией для электронов в воздухе была диссоциативная рекомбинация



Так как характерное число Рейнольдса $Re_\infty \leq 9 \cdot 10^4$, то использовано решение уравнений неизобарического ламинарного пограничного слоя [20]. На основе решения обратной задачи найдена следующая величина константы скорости реакции (1):

$$k_r = \frac{(0,964 \pm 0,342) \cdot 10^{21}}{T^{3/2}} \quad [\text{см}^3 / (\text{с} \cdot \text{моль})]$$

для температур $10^3 \leq T \leq 5 \cdot 10^3$ К в диапазоне давлений $40 \leq p_\infty \leq 60$ Торр.

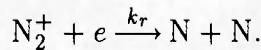
Показано, что эта зависимость хорошо согласуется с результатами других работ. Одновременно в [23] найдены амбиполярное число Шмидта $Sc = 0,236 \pm 0,006$ и число Прандтля $Pr = 0,68 \pm 0,16$. На основе найденных констант рассчитаны зависимости вдоль оси следа величин $N_e D_p(x)$, $N_L(x)$, температуры $T(x)$, полуширины следа $R_p(x)$, и показано, что они хорошо согласуются с имеющимися измерениями. Таким образом, было установлено, что такая методика обработки результатов баллистических экспериментов по совокупности независимых измерений различных зависимостей в потоке за телом дает достоверные результаты.

В [33] рассмотрено большее количество экспериментов, причем измерения проводили в смесях воздуха с ксеноном. При этом использовалось решение уравнений турбулентного следа. В результате решения обратной задачи установлено, что все многообразие неравновесных реакций с участием электронов в воздухе можно описать с помощью эффективной скорости рекомбинации в виде

$$k = \frac{\tilde{K}_0(M_\infty, p_\infty) \cdot 10^{21}}{T^{3/2}} \quad [\text{см}^3 / (\text{с} \cdot \text{моль})], \quad \tilde{K}_0 = (0,04M_\infty^2 - 2,3)(0,004p_\infty + 0,52), \quad (3)$$

где M_∞ — число Маха, p_∞ — давление воздуха, Торр. Формула (3) имеет точность $\sim 23\%$ и справедлива в диапазоне параметров $9 \leq M_\infty \leq 18$; $30 \leq p_\infty \leq 160$ Торр при $300 \leq x/d \leq 600$.

В [34, 35] аналогичным методом с использованием результатов измерений $n_{e0}(x)$ в следе за телом, летящим в чистом азоте, получена константа диссоциативной рекомбинации:



Относительно зависимости этой константы от температуры в литературе имеется значительный разброс мнений. Нами было найдено

$$k_r = \frac{(0,265 \pm 0,07) \cdot 10^{20}}{T} [\text{см}^3 / (\text{с} \cdot \text{моль})].$$

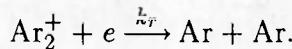
При этом $\text{Sc} = 0,265 \pm 0,003$; $\text{Pr} = 1 \pm 0,02$.

В [35] показано удовлетворительное совпадение рассчитанных зависимостей $T(x)$, $n_e(x)$, $k_r(T)$ с экспериментальными данными. Таким образом, сравнением доказано, что предложенная методика является непротиворечивой и может быть использована в других смесях газов.

ДИССОЦИАТИВНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ В АРГОНЕ, КРИПТОНЕ, КСЕНОНЕ

Исследование константы скорости диссоциативной рекомбинации, в частности для $\text{Ar}_2^+ + e$, важно для правильного понимания различных явлений в слабоионизованном газе в газовых разрядах и в эксимерных лазерах.

В [36] на основе трех экспериментов из семи [15], приближенно удовлетворяющих по числу Рейнольдса ламинарному течению в следе за телом, летящим в аргоне, рассмотрено решение обратной задачи для определения константы скорости реакции



Метод решения аналогичен [23]. Найдена следующая средняя величина константы скорости:

$$k_r = \frac{(3,8 \pm 2,1) \cdot 10^{18}}{\sqrt{T}} [\text{см}^3 / (\text{с} \cdot \text{моль})]. \quad (4)$$

Отмечено, что константа k_r заметно зависит от давления. Определены числа Шмидта и Прандтля в аргоне: $\text{Sc} = 0,3 \pm 0,02$; $\text{Pr} = 0,76 \pm 0,15$.

В [33] по результатам десяти измерений $N_L(x)$ в турбулентных следах за моделями, летящими в смесях воздуха с ксеноном, из решений обратной задачи для реакции $\text{Xe}_2^+ + e \rightarrow \text{Xe} + \text{Xe}$ получено, что

$$k_r = \frac{(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{19}}{\sqrt{T}} [\text{см}^3 / (\text{с} \cdot \text{моль})]. \quad (5)$$

Показано удовлетворительное согласие (5) с данными других авторов.

В [36] проводился анализ измерений зондовым методом электронной концентрации в турбулентном следе за телом, летящим в криптоне. На основе результатов всего одного эксперимента из решения обратной задачи для реакции $\text{Kr}_2^+ + e \rightarrow \text{Kr} + \text{Kr}$ в [36] найдено, что

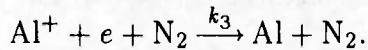
$$k_r = \frac{(3,82 \pm 0,76) \cdot 10^{21}}{T^{3/2}} [\text{см}^3 / (\text{с} \cdot \text{моль})] \quad (6)$$

в диапазоне температур $300 \leq T \leq 2000$ К при $p_\infty = 20,7$ Торр, $100 \leq x/d \leq 700$. Сравнение выражений (4)–(6) показывает, что наибольшую константу диссоциативной рекомбинации имеет реакция $\text{Xe}_2^+ + e \rightarrow \text{Xe} + \text{Xe}$.

В [36] представлены расчеты распределений $n_e(x)$, показывающие, что изменение констант k_0 и m в выражении $k_1 = k_0/T^m$ приводит к существенному расхождению с измеренными зависимостями $n_e(x)$. Только оптимально найденная константа (6) дает хорошее согласие с экспериментом.

КОНСТАНТЫ ТРОЙНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ

В работе [37] на основе одного СВЧ-измерения электронной концентрации в турбулентном следе за алюминиевой сферой, летящей в чистом азоте в баллистической трассе при $V_\infty = 5,85$ км/с, $p_\infty = 60$ Торр, решением обратной задачи найдена зависимость константы скорости тройной рекомбинации:



Согласно расчетам получено

$$k_3 = \frac{(1,27 \pm 0,15) \cdot 10^{-17}}{T^{5/2}} [\text{см}^6/\text{с}]$$

при $T \leq 600$ К.

Найденное значение $k_3(T)$ существенно превышает величину $k_3(T)$, предсказываемую теорией Л. П. Питаевского [38]. В [37] приведены соображения о том, что такое различие может быть объяснено образованием автоионизационного долгоживущего состояния Al^* .

Детальный анализ констант диссоциативной и тройной рекомбинации по всем семи экспериментам [15] в аргоне был проведен в [39, 40]. Для объяснения получаемой из экспериментов зависимости константы диссоциативной рекомбинации от температуры и давления разработана модель реакций, учитывающая возбужденные состояния Ar^* , реакцию ионной конверсии, тройную рекомбинацию. Получена формула для константы тройной рекомбинации для промежуточных давлений (1 Торр $\leq p \leq 1$ атм>):

$$k_3 = C_1/p\sqrt{T}, \quad (7)$$

где C_1 — константа. В [39] установлено, что эффективная константа рекомбинации должна иметь вид

$$k = \frac{k_r(T) + k_3(T)K_p(T)}{1 + K_p(T)/n_a},$$

$K_p(T)$ — константа равновесия реакции ионной конверсии, n_a — концентрация атомов, $k_r(T)$ — «истинная» константа диссоциативной рекомбинации. В результате расчетов в [39, 40] для $600 < T < 4 \cdot 10^3$ К, 10 Торр $< p < 1$ атм найдено

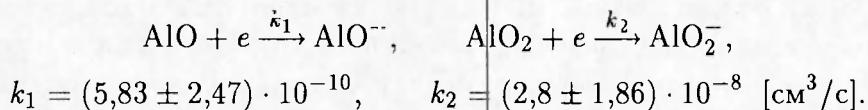
$$k_r = \frac{(1,17 \pm 0,11) \cdot 10^{-2}}{T^{3/2}} [\text{см}^3/\text{с}], \quad k_3(T, p) = \frac{(1,36 \pm 0,32) \cdot 10^{-23}}{\sqrt{T}} \left(\frac{100}{p}\right) [\text{см}^6/\text{с}]$$

(размерность p — Торр). Там же показано, что формула Питаевского [38] для k_3 имеет ограниченную применимость по давлению ($p < 1$ Торр). Приведено семь разных доказательств справедливости формулы (7). Таким образом, в результате анализа систематических измерений в баллистическом эксперименте в [39] установлена новая зависимость

коэффициента тройной рекомбинации от давления и температуры. Теория [39] позволила получить очень хорошее совпадение с измерениями $n_e(x)$ в аргоне [15].

КОНСТАНТЫ ПРИЛИПАНИЯ ДЛЯ ОКИСЛОВ АЛЮМИНИЯ

В [41, 42] представлены результаты измерений электронной концентрации в следах за алюминиевыми моделями, летящими в воздухе при $p_\infty = 10 \div 80$ Торр со скоростями $V_\infty = 3,4 \div 5,7$ км/с. Выполнены расчеты прогрева и уноса Al с поверхности моделей и условия конденсации паров в следе. В результате решения обратной задачи найдены константы скоростей прилипания следующих реакций:



Значение k_2 достаточно велико и сравнимо со значениями констант известных акцепторов электронов WO_3 и WF_6 .

В [41, 42] впервые получен коэффициент прилипания к частицам конденсированной фазы $\text{Al}_2\text{O}_3(s, l)$ в виде

$$\nu_n = 4\pi R_p^2 n_p \sqrt{8kT/\pi m_e} \exp(e\varphi/kT),$$

где T — температура, φ — потенциал частицы, n_p , R_p — конденсация и радиус частиц Al_2O_3 . Эта реакция важна для авиационно-космической техники, для процессов в соплах, при учете уноса массы в технических установках. Статистическая обработка экспериментов в [41] дала:

$$\varphi = 0,165 \pm 0,066 \text{ В}, \quad \left\langle \frac{R_p^2 n_p}{p_\infty^2} \right\rangle = 1,19 \cdot 10^{-2} \text{ 1/(см} \cdot (\text{Торр})^2).$$

На основе теории, развитой в [41], оценен размер частиц R_p в следе и получен эффективный коэффициент прилипания к частицам конденсата Al_2O_3 :

$$\nu_{eff} = 602 \text{ 1/(см} \cdot \text{Торр)}$$

при $T \leq 10^3$ К, что на порядок выше коэффициента прилипания к молекулам воздуха.

Теория, развитая в [41], содержит универсальные уравнения и зависимости и может применяться для окислов других металлов в следе за телом.

В [43] представлены результаты зондовых и СВЧ-измерений электронной концентрации $n_e(x)$ и частоты соударений электронов с тяжелыми частицами $\nu_{ea}(x)$ в следе за сферическими моделями из меди и фторопласта (C_2F_4), летящими в воздухе при $p_\infty = 40$ Торр со скоростями $V_\infty = 5,4 \div 6,0$ км/с. Зафиксировано влияние прилипания электронов к частицам фтора в дальнем следе при $x/d \geq 10^3$. Эти данные позволяют найти константы скоростей прилипания электронов к частицам фтора. Измерение распределения частоты соударений электронов с атомами $\nu_{ea}(x)$ позволило найти распределение температуры в следе $T(x)$. Стоит отметить, что измерения температуры газа в следе из-за малого времени регистрации ($t < 10^{-6}$ с) ранее проводились спектральными и зондовыми методами только в единичных случаях [8]. Предварительная обработка измерений $\nu_{ea}(x)$ из [43] для определения зависимости $T(x)$ показала хорошее согласие (20 %) с асимптотической формулой для температуры в следе [21]. Это служит дополнительным подтверждением теоретической модели течения, которая используется при решении обратных задач [20].

Показано удовлетворительное совпадение найденных зависимостей $T(x)$, $n_e(x)$, $k_r(T)$ с экспериментами других авторов. Такое совпадение доказывает, что предложенная методика получения физико-химических констант из обработки результатов баллистических экспериментов по совокупности параметров является непротиворечивой и может дополнять результаты измерений констант скоростей неравновесных процессов, получаемых в ударных трубах и других физических установках.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sutton E. A. The chemistry of electrons in pure air hypersonic wakes // AIAA Pap. N 68-200. 1968.
2. Kwan-Sun Wen, Tung Chen, Bing Lieu. A theoretical study of hypersonic sphere wakes in air and comparisons with experiment. Pt I: Turbulent diffusion; Pt II: Chemical kinetics // AIAA Pap. N 68-703. 1968.
3. Kwan-Sun Wen, Tung Chen, Hayami R. A., Primich R. T. An eddy diffusion model for predicting rapid wake ionization decay behind hypersonic cones // AIAA Pap. N 67-21. 1967.
4. Роль неравновесных физико-химических процессов в аэродинамике гиперзвуковых скоростей // Обзор БНТИ ЦАГИ. 1970. № 309.
5. Исследование гиперзвуковых следов // Обзор БНТИ ЦАГИ. 1973. № 407.
6. Неравновесная ионизация при движении гиперзвуковых летательных аппаратов // Обзор БНТИ ЦАГИ. 1977. № 527.
7. Аэрофизические исследования в баллистическом эксперименте / Под ред. Ю. А. Дунаева. Л.: Наука, 1967.
8. Оптические методы исследования в баллистическом эксперименте / Под ред. Г. И. Мишина. Л.: Наука, 1979.
9. Физико-газодинамические исследования / Под ред. Г. И. Мишина. Л.: Наука, 1980.
10. Теоретические и экспериментальные исследования гиперзвуковых течений при обтекании тел и в следах: Тр. ИМ МГУ / Под ред. Г. Г. Черного, С. Ю. Чернявского. М.: Изд-во МГУ, 1975. № 39.
11. Теоретические и экспериментальные исследования гиперзвуковых течений при обтекании тел и в следах: Сб. статей ИМ МГУ / Под ред. Г. Г. Черного, С. Ю. Чернявского. М.: Изд-во МГУ, 1979.
12. Гиперзвуковые течения при обтекании тел и в следах / Под ред. Г. Г. Черного, Г. А. Тирского. М.: Изд-во МГУ, 1983.
13. Koritz H. E., Keck I. C. Technique for measuring the electrical conductivity of wakes of projectiles at hypersonic speeds // Rev. Sci. Instruments. 1964. V. 35, N 2. P. 201–208.
14. Гадион В. Н., Иванов В. Г., Мишин Г. И., Палкин С. Н. Измерение проводимости гиперзвукового следа // Журн. техн. физики. 1971. Т. 41, вып. 2. С. 350–357.
15. Гадион В. Н., Иванов В. Г., Мишин Г. И. и др. Исследование электронных и газодинамических параметров гиперзвукового следа за моделями, движущимися в аргоне // Журн. техн. физики. 1972. Т. 42, вып. 5. С. 1049–1055.
16. Гадион В. Н., Иванов В. Г., Мишин Г. И., Палкин С. Н. Исследование проводимости гиперзвукового следа на баллистической установке // Журн. техн. физики. 1972. Т. 42, вып. 3. С. 635–637.

17. Бродский В. Б., Загик С. Е., Лютомский В. А., Мишин Г. И. Исследование распределения концентрации свободных электронов вдоль гиперзвукового следа методами радиодиагностики // Журн. техн. физики. 1978. Т. 48, № 5. С. 956–960.
18. Бродский В. Б., Загик С. Е., Лютомский В. А., Мишин Г. И. Изменение температурной зависимости коэффициента рекомбинации электронов в ионизованном воздухе на баллистической трассе // Там же. С. 961–963.
19. Бродский В. Б., Загик С. Е., Лютомский В. А., Мишин Г. И. Измерение температурной зависимости коэффициентов рекомбинации и прилипания электронов в ионизированном воздухе в баллистической трассе // Физико-газодинамические исследования. Л.: Наука, 1980. С. 116–124.
20. Пилюгин Н. Н., Тихомиров С. Г., Чернявский С. Ю. Приближенный метод расчета параметров воздуха и интенсивности излучения в дальнем следе // Изв. АН СССР. МЖГ. 1980. № 6. С. 165–175.
21. Андреев Е. П., Пилюгин Н. Н., Таганов О. К., Тихомиров С. Г. Исследование излучения газов в аэробаллистическом эксперименте. М.: Изд-во МГУ, 1988.
22. Бродский В. Б., Загик С. Е., Лютомский В. А., Мишин Г. И. Измерение эффективного коэффициента прилипания свободных электронов в ионизованном воздухе гиперзвукового следа на баллистической трассе // Журн. техн. физики. 1978. Т. 48, № 5. С. 964–966.
23. Баулин Н. Н., Ермакова Е. В., Пилюгин Н. Н. Определение физико-химических констант в потоке за телом из баллистических экспериментов // Теплофизика высоких температур. 1992. Т. 30, № 2. С. 299–310.
24. Гришин А. М., Кузин А. Я., Миков В. Л. и др. Решение некоторых обратных задач механики реагирующих сред. Томск: Изд-во ТГУ, 1987.
25. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979.
26. Лосев С. А. О феноменологическом описании неравновесных физико-химических превращений в газовой динамике // Проблемы современной механики. Ч. 1. М.: Изд-во МГУ, 1983. С. 52.
27. Плазмохимические реакции и процессы / Под ред. Л. С. Полака. М.: Наука, 1977.
28. Полак Л. С., Овсянников А. А., Словецкий Д. И., Вурзель Ф. Б. Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975. С. 113–117.
29. Полак Л. С., Словецкий Д. И. Диссоциативная рекомбинация молекулярных ионов с электронами и ассоциативная ионизация // Экспериментальные и теоретические исследования неравновесных физико-химических процессов / Под ред. Л. С. Полака. М.: Ин-т нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, 1974. С. 100–163.
30. Словецкий Д. И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980.
31. Смирнов Б. М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М.: Атомиздат, 1968.
32. Баулин Н. Н., Дмитриев А. К., Иванчиков-Маринский Н. Н. и др. Исследование течения за сферой при гиперзвуковой скорости полета в воздухе открытым СВЧ-резонатором // Изв. АН СССР. МЖГ. 1978. № 4. С. 156–160.
33. Пилюгин А. Н., Пилюгин Н. Н., Тихомиров С. Г. Определение констант рекомбинации электронов с ионами из баллистических экспериментов // Теплофизика высоких температур. 1993. Т. 31, № 4. С. 517–525.

34. **Пилюгин Н. Н., Пронин А. В.** Определение константы скорости рекомбинации $N_2^+ + e$ из баллистических экспериментов // Теплофизика высоких температур. 1993. Т. 31, № 2. С. 162–169.
35. **Пилюгин А. Н., Пилюгин Н. Н.** Определение физико-химических констант в следе за телом, летящим в азоте, из баллистических экспериментов // Астроном. вестн. 1993. Т. 27, № 5. С. 112–122.
36. **Пилюгин Н. Н., Пилюгин А. Н.** Определение константы рекомбинации электронов с ионами криптона из баллистических экспериментов // Теплофизика высоких температур. 1995. Т. 33, № 3. С. 351–358.
37. **Пилюгин Н. Н., Менжинский С. Ю., Пилюгин А. Н.** Определение константы рекомбинации электронов с ионами алюминия из баллистических экспериментов // Теплофизика высоких температур. 1994. Т. 32, № 5. С. 656–665.
38. **Питаевский Л. П.** Рекомбинация электронов в одноатомном газе // ЖЭТФ. 1962. Т. 42. Вып. 5. С. 1326–1329.
39. **Пилюгин Н. Н., Пилюгин А. Н.** Определение констант скоростей реакций диссоциативной и тройной рекомбинации ионов аргона из баллистических экспериментов // Теплофизика высоких температур. 1996. Т. 34, № 6. С. 837–844; 1997. Т. 35, № 1. С. 5–13.
40. **Пилюгин Н. Н., Менжинский С. Ю.** Определение физико-химических констант в следе за телом, летящим в аргоне с гиперзвуковой скоростью // Теплофизика высоких температур. 1993. Т. 31, № 5. С. 787–794.
41. **Пилюгин Н. Н.** Определение скоростей прилипания электронов к окислам алюминия из баллистических экспериментов // Теплофизика высоких температур. 1994. Т. 32, № 3. С. 339–353.
42. **Пилюгин Н. Н., Пилюгин А. Н.** Определение констант скоростей реакций рекомбинации и прилипания из баллистических экспериментов // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 5. С. 70–82.
43. **Дмитриев А. К., Лопатин В. Е., Пилюгин Н. Н., Чикиряев В. Н.** Исследование электронной концентрации за сферой из тефлона при гиперзвуковом обтекании // Теплофизика высоких температур. 1995. Т. 33, № 5. С. 669–676.

Поступила в редакцию 11/I 1996 г.,
в окончательном варианте — 28/VII 1996 г.