

МОДЕРНИЗАЦИЯ ТАБЛИЦ РАДИАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГОРЯЧЕГО ВОЗДУХА

И.Б. Косарев

Проведена модернизация таблиц радиационных свойств воздушной плазмы. На основе данных из современных литературных источников и собственных квантовомеханических расчетов составлен банк данных по спектроскопическим характеристикам компонент плазмы воздуха в широком диапазоне величин газодинамических параметров. В расчетах вероятностей радиационных переходов применялись методы самосогласованного поля Хартри-Фока, метод случайных фаз с обменом и др. Учтен ряд электронно-колебательных полос молекулярного азота и окиси азота, дающих значительный вклад в мощность излучения в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. Ранее в известных таблицах радиационных свойств воздуха [Авилова, Биберман и др., 1970; Каменщиков, Пластинин, 1971] эти полосы не учитывались.

Введение

Настоящая статья посвящена расчету таблиц радиационных свойств нагретого воздуха, представляющих существенный элемент моделирования возмущений в земной атмосфере, вызванных движением космического тела. Радиационные свойства являются важной информационной характеристикой изучаемой среды, позволяющей оценивать химический состав, температуру и структуру газовых потоков, возникающих при движении космических тел в атмосфере, и других сильных возмущениях атмосферы Земли.

Авторы опубликованных ранее таблиц радиационных свойств воздуха [Авилова, Биберман и др., 1970; Каменщиков, Пластинин, 1971] использовали результаты экспериментальных и теоретических работ, выполненных к началу 70-х годов прошлого века, которые к настоящему времени заметно устарели. Разработка и применение новых физических моделей и вычислительных методов в квантовой химии позволило значительно увеличить точность получаемых спектроскопических характеристик для многих атомов и молекул, расширить и усовершенствовать базы спектроскопических данных.

В настоящей работе расчет всех дипольных матричных элементов проводился с использованием волновых функций, вычисленных по методу самосогласованного

поля. Все расчеты проводились по точным квантово-механическим формулам. База спектроскопических данных была дополнена результатами экспериментальных исследований, проведенных в последние десятилетия, в частности, в расчетах поглощения молекулами N_2 были учтены системы полос Кэрролла-Иошино $c_4^1 \sum_u^+ - X^1 \sum_g^+$, Уорли-Дженкинса $c_3^1 \Pi_u - X^1 \sum_g^+$, Уорли $o_3^1 \Pi_u - X^1 \sum_g^+$, Лаймана-Бирджа-Хопфилда $a^1 \Pi_g - X^1 \sum_g^+$, Вегарда-Каплана $A^3 \sum_u^+ - X^1 \sum_g^+$, а также несколько переходов в системах $c_5^1 \sum_u^+ - X^1 \sum_g^+$ и $c_4^1 \Pi_u - X^1 \sum_g^+$.

Эти полосы соответствуют сильным дипольным переходам молекулы в УФ области из основного состояния $X^1 \sum_g^+$ в синглетные возбужденные состояния, которые состоят из 2-х валентных состояний $b^1 \sum_u^+$ и $b^1 \Pi_u$ и 3-х Ридберговских состояний $np \sigma$, $np \pi$ и $ns \sigma$. Добавлены также несколько полос молекулы NO [Stahel et al., 1983; Stark et al., 2005; Liu et al., 2008].

Расчет химического состава воздушной плазмы

Расчетные плотности варьировались от 10^{-5} до 10 кг/м^3 , что достаточно для описания свойств воздушной плазмы во всем указанном диапазоне температур $0,3\text{--}50^\circ \text{ К}$ и давлений от 1 кПа до 1 ГПа . Состав химически реагирующей, диссоциирующей и ионизирующей среды вычисляется в предположении локального термодинамического равновесия. Конкретный химический состав для каждой пары значений плотности и температуры определяется из решения системы уравнений химического и ионизационного равновесий с учетом электронейтральности и сохранения числа ядер каждого элемента. В качестве компонентов газовой фазы рассматриваются молекулы, атомы, положительные и отрицательные атомарные и молекулярные ионы и электроны. В области температур $T \geq 16 \text{ К}$ состав плазмы вычисляется по уравнениям Саха с поправками на неидеальность плазмы, при этом для расчета поправок к потенциалам ионизации, обусловленных подсистемой заряженных частиц, используется кольцевое дебаевское приближение в большом каноническом ансамбле [Грязнов и др., 1980]. Населенности энергетических уровней вычисляются по Больцмановскому распределению.

Расчет коэффициентов поглощения

Для определения спектральных коэффициентов поглощения необходимо просуммировать вклады различных типов радиационных переходов – свободно-свободных, связанно-свободных и связанно-связанных. Типы доминирующих процессов значительно изменяются с температурой и зависят от спектрального интервала.

Основными механизмами, определяющими поглощение излучения в рассматриваемом диапазоне температур, являются переходы в электронно-колебательных полосах, фотодиссоциация и фотоионизация молекул и молекулярных ионов, фотопоглощение отрицательных молекулярных и атомарных ионов, тормозное поглощение при электронном рассеянии на нейтральных и заряженных частицах, фотоионизация атомов и ионов различной кратности ионизации, находящихся в основном и возбужденных состояниях, поглощение в спектральных линиях. Для вычисления сечений рассматриваемых радиационных процессов используется комплекс квантово-механических программ [Косарев, 2009], рассчитывающих волновые функции частиц по методу самосогласованного поля Хартри–Фока.

Поглощение атомов и атомарных ионов

Силы осцилляторов и сечения фотопоглощения атомов и атомарных ионов различной кратности ионизации рассчитывались с помощью волновых функций дискретного и непрерывного спектра, вычисленных по методу самосогласованного поля Хартри–Фока [Косарев, 2009]. Сечения фотоионизации оболочки $n\ell^{N-2S+1}L$ вычислялись согласно [Собельман, 1977] через сумму квадратов дипольного момента соответствующих переходов в состояния с различными орбитальными моментами, подчиняющихся правилам отбора. Величина дипольного элемента представляет собой произведение генеалогического коэффициента, $6-j$ символа, аргументами которого служат орбитальные моменты, характеризующие рассматриваемый переход, и интеграла по радиальным функциям начального и конечного состояний. Для учета корреляций в расчетах фотоионизации многоэлектронных оболочек применялось приближение случайных фаз с обменом [Амусья, 1987], в котором эффективный дипольный момент D_{eff} получается из решения интегрального уравнения, использующего Хартри–Фоковский $D_{n\ell, \ell'}$ в качестве первого приближения.

Помимо этого, при вычислении сечений фотоионизации основных состояний атомов O и N и ряда их возбужденных состояний учитывался процесс автоионизации, дающий ряд резонансов в околопороговой области. Методом Хартри–Фока рассчитывалось также сечение фотоотрыва отрицательного иона O^- . Для N^- использовались экспериментальные данные. Поглощение этими ионами вносит заметный вклад в коэффициент поглощения в непрерывном спектре в диапазоне 1–3 эВ при температурах 5–6 кК.

Тормозное поглощение при электронном рассеянии на нейтральных и заряженных частицах

Величины коэффициентов поглощения, соответствующие свободно-свободным переходам при рассеянии электронов на молекулярных частицах, вычисляются через сечение упругого рассеяния электрона на этих частицах σ_0 . Для вычисления сечения тормозного поглощения $\sigma_{\text{аб}}$ при рассеянии электрона на атоме используется метод прямого расчета этого сечения путем суммирования матричных элементов по парциальным волнам начального и конечного состояний рассеиваемого электрона [Geltman, 1973]. Для усиления сходимости при вычислении радиальных интегралов матричные элементы вычисляются в форме ускорения, то есть в форме производной по радиусу от потенциала $U(r)$, в котором движется электрон. $U(r)$ представляет собой сумму Хартри–Фоковского потенциала нейтрального атома и поляризационного потенциала U_{pol} . При этом параметры, определяющие форму U_{pol} , подбираются из условия наилучшего соответствия вычисленных сечений упругого рассеяния экспериментальным данным. Величина атомной поляризуемости также берется из экспериментальных данных.

Поглощение в спектральных линиях

Радиационно-газодинамические расчеты показывают, что значительная доля излучаемой (или поглощаемой) энергии приходится на линейчатое излучение. Данные по силам осцилляторов спектральных линий атомов и ионов рассматриваемых газов

брались из [Wiese, 1996] или рассчитывались с помощью волновых функций. При этом в вычислениях использовались модернизированные варианты программ [Косарев, 2009] расчета волновых функций. Уровни энергий брались из таблиц [Moore, 1971] или при их отсутствии – из квантово-механических расчетов. Сечение поглощения в спектральной линии определяется как величиной соответствующей силы осциллятора, так и ее контуром, зависящим от механизма уширения, связанного с взаимодействием излучающего атома с окружающими его частицами плазмы. Для случая больших плотностей плазмы к контуру добавляются нормированные добавки, связанные с вкладом запрещенных компонент [Грим, 1978]. При еще больших плотностях контур линии становится близким к контуру линии водородоподобного атома или иона. Главным механизмом уширения спектральных линий в низкотемпературной плазме, связанных с взаимодействием с окружающими частицами, является штарковское расщепление энергетических уровней поглощающих частиц под действием электрических полей окружающих ионов и электронов. Электронные ударные ширины вычисляются согласно [Грим, 1978]. При вычислении ударной ширины линии атома, возмущаемого нейтральными частицами плазмы, потенциал взаимодействия предполагается Ван-дер-Ваальсовым.

Молекулярное поглощение

Молекулярное поглощение рассматривается как поглощение совокупности отдельных линий, принадлежащих электронно-колебательной полосе. При теоретическом рассмотрении поглощения двухатомных молекул с использованием методики расчета line-by-line вклад каждой вращательной линии рассчитывается отдельно. Используя значения матричных элементов электрического дипольного момента и силы линии вращательного перехода, интегральный коэффициент поглощения вращательной линии можно записать как [Суржиков, Кузнецова, 1998]

$$\alpha_{J'J''} = \frac{8\pi^3}{3hc} N_{J''} \nu_{J'J''} q_{v'v''} (R_e^{v'v''})^2 \frac{S_{J'J''}}{2J''+1},$$

где $\nu_{J'J''}$ – волновое число центра линии, рассчитанное как разность энергий верхнего и нижнего состояний, $N_{J''}$ – заселенность нижнего вращательного уровня J'' , $q_{v'v''}$ – фактор Франка–Кондона, $S_{J'J''}$ – фактор Хенля–Лондона, $R_e^{v'v''}$ – момент электронного перехода, выраженный в r -центроидном приближении. Распределение вклада вращательной линии по частоте задается контуром линии, параметры и форма которого определяются столкновительной и доплеровской ширинами. Просуммировав вклады всех вращательных линий, получаем полную величину поглощения полосы в рассматриваемом спектральном диапазоне.

Во втором варианте вычислений поглощения используется ряд упрощающих предположений, позволяющих с учетом правила сумм для вращательных линий, выражения для центров линий, их ширин и расстояния между ними, усреднить величину сечения поглощения электронно-колебательной полосы по вращательной структуре [Каменщиков, Пластинин, 1971, Суржиков, Кузнецова, 1998]. Величина электронного момента перехода, ее зависимость от длины волны были взяты из литературных данных или из спектроскопических измерений, или рассчитаны методами квантовой механики [Gilmore et al., 1992]. Колебательные волновые функции определяются из решения радиального уравнения Шредингера по потенциальным кривым верхних и нижних состояний. Потенциальные кривые рассчитываются чис-

ленными методами квантовой механики или реконструируются методом Rydberg-Klein-Rees-(RKR) согласно экспериментальным спектроскопическим данным. Системы полос, рассматриваемые в расчетах оптических свойств для двухатомных молекул воздуха, приведены в Таблице.

Таблица

Рассчитанные молекулярные системы полос

Молекулы	Система полос	Верхнее состояние Нижнее состояние	Рассчитанные полосы ($0:v'_{\max}, 0:v''_{\max}$)
N ₂	1-я положительная	$B^3\Pi_g-A^3\Sigma_u^+$	(0:21;0:16)
	2-я положительная	$C^3\Pi_u-B^3\Pi_g$	(0:4;0:21)
	1-я Бирджа-Хопфилда	$b^1\Pi_u-X^1\Sigma_g^+$	(0:19;0:15)
	2-я Бирджа-Хопфилда	$b^1\Sigma_u^+-X^1\Sigma_g^+$	(0:28;0:15)
	Кэрролла-Иошино	$c'_4{}^1\Sigma_u^+-X^1\Sigma_g^+$	(0:8;0:15)
	Уорли-Дженкинса	$c_3{}^1\Pi_u-X^1\Sigma_g^+$	(0:4;0:15)
	Уорли	$o_3{}^1\Pi_u-X^1\Sigma_g^+$	(0:4;0:15)
	Лаймана- Бирджа-Хопфилда	$a^1\Pi_g-X^1\Sigma_g^+$	(0:21;0:21)
	Вегарда-Каплана	$A^3\Sigma_u^+-X^1\Sigma_g^+$	(0:15;0:21)
N ₂ ⁺	Мейнеля	$A^2\Pi_u-X^2\Sigma_g^+$	(0:27;0:21)
	1-я отрицательная	$B^2\Sigma_u^+-X^2\Sigma_g^+$	(0:8;0:21)
	2-я отрицательная	$C^2\Sigma_u^+-X^2\Sigma_g^+$	(0:6;0:21)
NO	γ	$A^2\Sigma^+-X^2\Pi_r$	(0:8;0:22)
	β	$B^2\Pi_r-X^2\Pi_r$	(0:37;0:22)
	δ	$C^2\Pi_r-X^2\Pi_r$	(0:9;0:22)
	ϵ	$D^2\Sigma^+-X^2\Pi_r$	(0:5;0:22)
	γ'	$E^2\Sigma^+-X^2\Pi_r$	(0:4;0:22)
	β'	$B'^2\Delta-X^2\Pi_r$	(0:6;0:22)
	11000 Å	$D^2\Sigma^+-A^2\Sigma^+$	(0:5;0:8)
	Инфракрасная	$X^2\Pi_r-X^2\Pi_r$	(0:22;0:22)
O ₂	Шумана-Рунге	$B^3\Sigma_u^--X^3\Sigma_g^-$	(0:19;0:21)

При температуре газа больше или порядка энергии колебательного кванта молекулы возбужденные колебательные состояния молекул заселены достаточно сильно и активно участвуют в процессе фотодиссоциации. Поглощение в процессах фотодиссоциации и фотоионизации молекул определялось по результатам квантово-механических расчётов аналогично [Быкова, Кузнецова, 2008]. Поглощение в фундаментальных полосах и обертонах двухатомных молекул вычислялось в приближении полного перекрытия вращательных линий [Каменщиков, Пластинин, 1971; Пеннер, 1963].

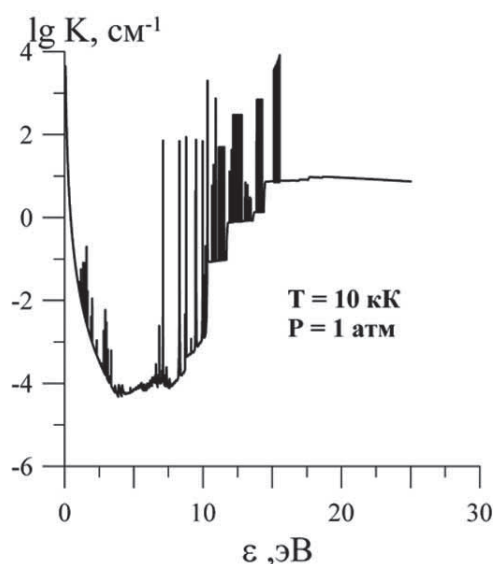
Эти вычисления основаны на использовании известных к настоящему времени параметров спектральных линий, принадлежащих различным полосам этих молекул – база спектральных данных HITRAN-2008, [Rothman et al., 2008]. Область газодинамических параметров атмосферы и плазмы паров соответствует приближениям слабой и умеренной неидеальности, в которых соблюдается принцип спектроскопической устойчивости [Фортов, Якубов, 1994]. Основное влияние плазменного окружения на оптические характеристики, в случае слабонеидеальной плазмы, при этом сводится к деформации контура, связанной с появлением запрещенных компонент, сдвигу спектральных линий, смещению порога фотоионизации в сторону низких энергий.

В случае высоких плотностей плазмы вводился формфактор для каждого уровня, учитывающий вероятность его реализации в плазме, и определяемый по микрополевой модели плазмы [Кобзев, Куриленков, 1978; Дьячков, 1997]. При этом дискретный уровень реализуется с некоторой вероятностью W , зависящей от плазменных микрополей, и пропорционально W ослабляются спектральные линии, излучаемые с этого уровня. Для каждого члена спектральной серии, сходящейся к данному порогу, вводится вероятность $1-W$ появления состояния непрерывного спектра вместо верхнего состояния перехода и, соответственно, вероятность появления сплошного спектра вместо линии. При вычислении ширин линий для многозарядных ионов использовались результаты [Грим, 1978; Кобзев, 1983]. При вычислении ширин молекулярных линий в полосах систем O_2 , N_2 , и NO к столкновительным компонентам добавлялись преддиссоционные (лорентцевские) ширины.

Результаты и их обсуждение

По описанной выше методике были рассчитаны таблицы оптических и термодинамических свойств нагретого воздуха в диапазоне изменения газодинамических параметров: по температуре $T = 300 \text{ К} \div 50 \text{ кК}$, по относительной плотности $\delta = 10^{-5} \div 10$ ($\delta = \rho/\rho_L$, где ρ_L – плотность, соответствующая числу Лошмидта). Для воздуха $\rho_L = 1,29 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$.

Рисунок. Спектральные коэффициенты поглощения воздуха для температуры 10 кК и давления 1 атм



На рисунке приведен график спектральных коэффициентов поглощения воздуха с составом (22% O₂, 77% N₂ и 1% Ar), рассчитанных по выше описанной методике на шкале энергий квантов с количеством точек около 22000 для указанных значений плотности и температур. Проведенная модернизация таблиц радиационных свойств воздушной плазмы примерно соответствует уровню подобных расчетов, опубликованных зарубежными исследователями в последние годы, см., например, [Chauveau et al., 2003; Perrin et al., 2014].

Заключение

На основе данных из современных литературных источников и собственных квантовомеханических расчетов составлен банк данных по спектроскопическим характеристикам компонент плазмы воздуха. Проведена модернизация таблиц радиационных свойств воздушной плазмы, составленных в широком диапазоне величин газодинамических параметров. Учтен ряд электронно-колебательных полос молекулярного азота и окиси азота, дающий значительный вклад в мощность излучения в ультрафиолетовой и инфракрасной области спектра.

Литература

- Авилова И.В., Биберман Л.М., и др. Оптические свойства горячего воздуха. М.: Наука, 1970. 320 с.
- Амусья М.Я. Атомный фотоэффект. М.: Наука, 1987. 282 с.
- Быкова Н.Г., Кузнецова Л.А. Исследование абсорбционных характеристик молекулярного кислорода в системе Шумана-Рунге при высоких температурах. I. Расчеты спектров поглощения // Опт. и спектр. 2008. Т. 105. № 5. С. 732–737.
- Грим Г. Уширение спектральных линий в плазме. М.: Мир, 1978. 492 с.
- Грязнов В.К., Иосилевский И.Л., Красников Ю.Г. и др. Теплофизические свойства рабочих сред ядерной энергетической установки с газофазным реактором / Под ред. Иевлевой В.М. М.: Атомиздат, 1980. 303 с.
- Дьячков Л.Г. К расчету вероятности разрушения связанных состояний атома в плазменных микрополях // ТВТ. 1997. Т. 35. № 5. С. 823.
- Каменичиков В.А., Пластинин Ю.А., Николаев В.М., Новицкий Л.А. Радиационные свойства газов при высоких температурах. М.: Машиностроение, 1971. 440 с.
- Кобзев Г.А. Уширение спектральных линий положительных ионов азота и кислорода: Препринт. М.: ИВТАН, 1983. № 1–101. 49 с.
- Кобзев Г.А., Куриленков Ю.К. Влияние неидеальности на фоторекомбинационные спектры плазмы // ТВТ. 1978. Т. 16. № 3. С. 458.
- Косарев И.Б. Оптические свойства паров вещества космических тел, вторгающихся в атмосферу Земли // ТВТ. 2009. Т. 47. № 6. С. 811–821.
- Пеннер С.С. Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов. М.: ИЛ, 1963. 494 с.
- Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. М.: Наука, 1977. 320 с.
- Суржиков С.Т., Кузнецова Л.А. Информационно-вычислительный комплекс «MSRT-RADEN». 1. Основная модель коэффициентов поглощения электронных спектров двухатомных молекул // Математическое моделирование. 1998. Т. 10. № 3. С. 15.

Фортков В.Е., Якубов И.Т. Неидеальная плазма. М.: Энергоатомиздат, 1994. 368 с.

Chauveau S., Deron C., Perrin M.Y. et al. Radiative transfer in LTE air plasmas for temperatures up to 15000 K // J. Quant. Spectrosc. Radiat Transf. 2003. V. 77. P. 113–130.

Geltman S. Free-free radiation in electron-neutral atom collisions // JQSRT. 1973. V. 13. No. 7. P. 601–613.

Gilmore F., Laher R., Espy P.J. Franck-Condon Factors, r-Centroids, Electronic Transition Moments and Einstein Coefficients for Many Nitrogen and Oxygen Band Systems // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1992. V. 21. № 5. P. 1005–1104.

Liu X., Shemansky D.E., Malone C.P., et al. Experimental and coupled-channels investigation of the radiative properties of the $N_2 c_4^1 \sum_u^+ - X^1 \sum_g^+$ band system // J. Geophys. Res. 2008. V. 113. A02304, doi:10.1029/2007JA012787.

Moore Ch. Atomic energy levels. Washington: Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. U.S., V. 1. № 35. 1971. 309 p.

Perrin M.Y., Colonna G., D'Ammando G., Pietanza L.D., Riviere Ph., Soufani A., Surzhikov S. Radiation models and radiation transfer in hypersonics // Open Pl. Phys. Journ. 2014. V. 7, (Suppl. 1:M8), p. 114–126.

Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A. et al. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database // J. Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. 2009. V. 110. P. 533–572.

Stahel D., Leoni M., Dressler K. Nonadiabatic representation of the $^1O_u^+$ and $^1\sum_u^+$ states of the N_2 molecule // Journ. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 2541–2558.

Stark G., Hubber K.P., Yoshino K. et al. Oscillator strength and line width measurements of dipole-allowed transitions in $^{14}N_2$ between 93,5 and 99,5 nm // Journ. Chem. Phys. 2005. V. 123. 214303-11. doi:10.1063/1.134703.

Wiese W.L., Fuhr J.R., Deters T.M. Atomic transition probabilities of Carbon, Nitrogen, and Oxygen // Journ. Physical Chem. Ref. Data. Monograph 7. 1996. 529 p.