

基于 CN 的火星再入流场转动温度和振动温度测量

林鑫, 余西龙, 李飞, 张少华, 张新宇

中国科学院力学研究所高温气体动力学国家重点实验室, 北京 100190

摘要 利用 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系的发射光谱温度测量技术诊断模拟火星再入流场高温气体的温度。以双原子分子光谱理论为基础, 通过确定 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系中 $\Delta v=0$ 振动带系发射光谱的跃迁波数、Einstein 跃迁几率以及不同振转能级粒子数等参数, 得到了任意转动温度和振动温度下的理论光谱强度分布, 结合经窄线宽半导体激光器标定的仪器展宽 (Lorentz 线型, FWHM 为 0.154nm), 为 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系发射光谱测温技术提供理论依据。利用激波管模拟火星再入流场环境, 通过分析激波波后不同时刻处高时间、空间分辨率的 CN 自由基发射光谱, 得到了激波波后高温气体不同时刻处的转动温度和振动温度, 并根据得到的温度信息给出了激波诱导时间和弛豫时间。

关键词 发射光谱, 火星再入, 转动温度, 振动温度

引言

随着航天事业的发展以及对于飞行器再入过程研究的深入, 使得人们更为重视再入飞行器气动热的研究^[1-3]。再入流场受到飞行器头部强大弓形激波压缩和粘性作用, 温度高达几千甚至上万度, 流场的气体分子处于振动激发、解离和电离状态, 复杂的热化学平衡与非平衡效应相互作用与反作用, 融合建立了环绕飞行器的异常复杂的热力学环境。为了准确预测激波波后高温气体辐射情况以便为再入飞行器热防护设计提供可靠数据, 温度的准确测量成为上述领域的主要实验基础^[4-6]。在这种非平衡、非定常流动以及瞬态高温环境下, 对温度的准确测量是一项非常有挑战性的工作, 另外对于含有物理化学过程的非平衡现象的研究已经不能采用测量宏观的温度等参数, 深入到测量各自由度温度, 如转动温度和振动温度等参数更有意义。

分子发射光谱技术具有响应快、高灵敏度及非侵入式测量等优点, 是目前测量再入流场高温气体温度最直接有效的方法^[7, 8]。CN 自由基分子作为飞行器火星再入的标志性产物 (也是金星、土卫六等行星再入的标志性产物), 加

上其简单的分子结构, 相对高的辐射效率, 在高温下 (高于 6000K) 相对许多分子自由基更加稳定, 使得基于 CN 分子发射光谱的温度测量技术成为诊断火星再入流场温度的首选^[9-13]。国内的科研工作者也在利用发射光谱测温技术取得了一些进展^[14-16], 但取得成果主要是利用 N_2^+ 、OH 等常见分子自由基对等离子体射流和燃烧火焰的温度测量, 而对于针对再入流场温度测量的 CN、 C_2 Swan 等分子自由基发射光谱测温技术还基本处于空白阶段, 因此, 发展利用 CN 等分子自由基发射光谱测温技术对于我国研究火星再入航天技术有着重要的推动作用。

本文首先利用高时间、空间分辨率的光谱诊断系统采集激波波后不同时刻处 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系中 $\Delta v=0$ 振动带系发射光谱, 然后针对 CN 自由基的光谱特性, 结合谱线加宽机制, 得到 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系中 $\Delta v=0$ 振动带系在任意转动温度和振动温度下的理论计算光谱, 并着重分析了转动温度对 CN 自由基 387.6nm~388.6nm 波长范围下光谱轮廓的影响, 利用实验光谱和理论光谱进行拟合的方法, 测量了两组低压段压力下激波波后高

温气体的转动温度和振动温度的变化趋势，并根据波后不同时刻处的温度信息给出了激波波

后辐射激发弛豫时间。

1 实验部分

实验方案如图 1 所示，主要由高密度激波管和光谱测量系统组成。用来模拟非平衡火星再入流场的激波管高、低压段内径分别为 84mm、78mm，采用 2mm 厚的铝质膜片，膜片刻有十字刻痕；激波管高压段采用氢氧燃烧破膜产生激波，氢氧比例为 9:1，总压 6.5atm，低压段实验气体为用来模拟火星大气的混合气体（70%CO₂ 和 30%N₂），具体实验条件见表 1。沿低压段径向方向装有 3 个离子探针，用来监测激波运行状态是否稳定及激波速度。低压段尾部两端装有用来进行光学测量的石英玻璃窗口，一端利用光电探测器监测激波波后高温气体的辐射强度随时间的变化，另一端用于采集激波波后 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma$ 电子带系发射光谱。

光谱测量系统由一台光谱仪（Andor SR-500i，焦距为 500mm）和一台 ICCD（Andor

iStar-DH740，其物理像元数为 2048×512）组成。实验中选用 1200lines/mm 光栅（闪耀波长为 300nm），100μm 入射狭缝来获得足够的信噪比（SNR）以及光谱分辨率；为了获得足够的时间分辨率并冻结流场，ICCD 曝光时间设置为 30ns，也就是说在我们的实验条件下激波仅仅移动了 0.21mm 和 0.17mm，这远小于透镜的焦点。实验前利用一台标准钨灯光源（Oriel 63945）标定该光谱测量系统的光谱强度响应系数。

实验中，3 号离子探针用于触发数字延迟发生器（Stanford DG535）进而触发光谱测量系统。在激波管这种瞬态实验设备上上进行发射光谱实验时，每次实验只能获得一幅光谱，但是由于激波管具有良好的重复性，通过调节数字延迟发生器的延迟时间，使的我们可以获得激波波后不同时刻的发射光谱。光电探测器、离子探针、数字延迟发生器以及光谱测量系统的采集和监测信号同时被示波器（Tektronix DPO4034）所记录。

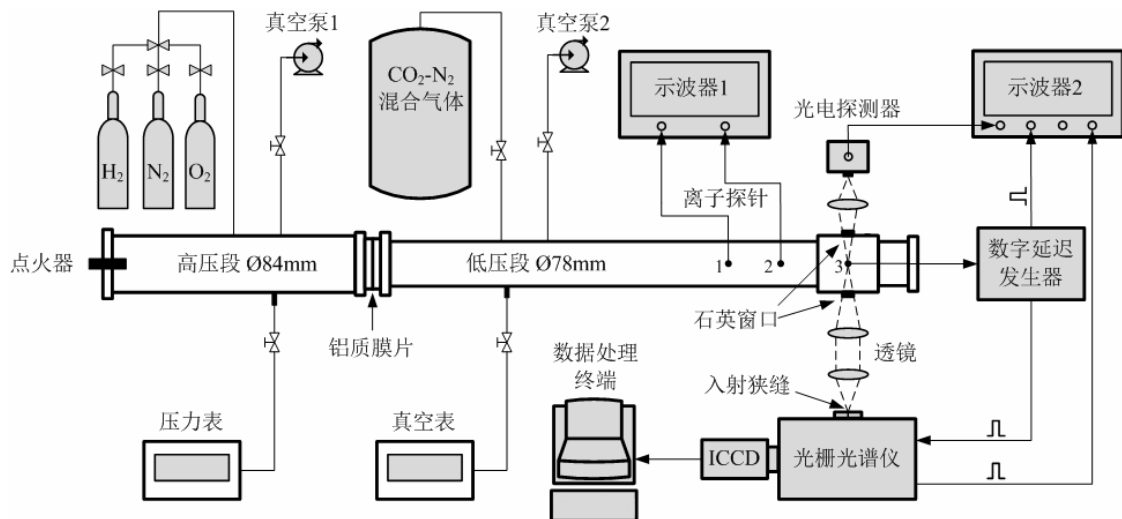


图 1 激波波后高温气体温度测量实验方案

表1 实验条件

实验气体成分/压力比	低压段压力/Pa	激波速度/km/s
CO ₂ : N ₂ = 7 : 3	100	7.09±0.05
	300	5.68±0.07

2 CN 自由基光谱测温理论

2.1 CN 自由基发射光谱

分子不同振动能级以及各振动能级中不同转动能级间的跃迁产生相应频率的发射光谱，其谱线强度 $I_{\nu''^v, J''}^{\nu'^v, J'}$ 定义为辐射源每秒所发射出的能量，即：

$$I_{\nu''^v, J''}^{\nu'^v, J'} = hc\nu_{\nu''^v, J''}^{\nu'^v, J'} A_{\nu''^v, J''}^{\nu'^v, J'} N_{\nu'^v, J'} \quad (1)$$

式中 h 为普朗克常量， c 为光速， $\nu_{\nu''^v, J''}^{\nu'^v, J'}$ 为跃迁波数， $A_{\nu''^v, J''}^{\nu'^v, J'}$ 为 Einstein 跃迁几率， $N_{\nu'^v, J'}$ 为高能级粒子数，见下式

$$N_{\nu'^v, J'} = \frac{N_0 g_e}{Q_e Q_v Q_r} \exp\left(-\frac{hcT_e}{kT_{ex}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{hcG(\nu)}{kT_{vib}}\right) \cdot (2J+1) \exp\left(-\frac{hcF(J)}{kT_{rot}}\right) \quad (2)$$

式中 N_0 为分子总数， g_e 为电子简并度， k 为波尔兹曼常数， Q_e 、 Q_v 、 Q_r 分别为电子态、振动态和转动态的配分函数， T_{ex} 、 T_{vib} 、 T_{rot} 分别为电子温度、振动温度和转动温度， T_e 、 $G(\nu)$ 、 $F(J)$ 分别为电子态、振动态和转动态的能量。由 (1)、(2) 式可知，分子发射光谱的强度分布是由分子结构和分子各自由度温度决定的，对 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系 $\Delta v=0$ 振动带系而言，其 Einstein 跃迁几率和跃迁波数是确定的，本文不详述其计算过程，可参考文献^[17-19]。因此，通过分析 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系 $\Delta v=0$ 振动带系发射光谱的强度分布，理论上可以获得 CN 分子的转动温度和振动温度。

图 2 为经过理论计算得到的平衡温度 7000K 时，CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系中转动谱线强度分布，并以强度最大的 0-0 振动带系 R (36) 支谱线为基准将谱线强度归一化。观察图 2，我们知道在 387.6nm~388.6nm 范围内仅有 0-0 振动带系 P 支转动谱线（转动量子数从 0 到 57）。由于实验中得到的光谱受到多种展宽机制

（自然展宽、碰撞展宽、多普勒展宽和仪器展宽等）综合作用下从而具有一定的频率宽度，尤其是仪器展宽，一般情况下远大于其他类型的展宽，因此实验中利用中心波长为 777.19nm 的 DFB 半导体激光器（其中心波长半宽 $\Delta\lambda < 0.001\text{nm}$ ）对仪器展宽进行拟合标定，结果见图 3，其中实线为实验光谱，虚线为 Lorentz 线型的拟合结果，其半宽度 FWHM (full-width at half maximum) 约为 0.154nm。

2.2 实验数据处理方法

在精确标定光谱函数的基础上，可以得到任意转动温度和振动温度下 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系中 $\Delta v=0$ 振动带系发射光谱的强度分布，图 4 为平衡温度 7000K 下 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系发射光谱理论合成光谱。由图 4 可知，在我们的谱线展宽条件下，在 387.6nm~388.6nm 范围内几乎观测不到光谱的精细结构，这是由于 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系中转动能级间隔很小以致谱线间距很小引起的，可参见图 2 (f)，但是在经过精确标定谱线展宽条件下，我们发现其他转动谱线展宽对 CN 在 387.6nm~388.6nm 范围的 0-0 振动带系 P 支转动谱线合成光谱（图 4 中矩形框内所示）的影响微乎其微，为方便起见，我们将这个范围内的光谱称之为“带头 G_0 ”，也就是说，CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系在这个范围内的发射光谱强度仅仅由转动温度决定。因此，即使不能获得 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系发射光谱的精细结构，但依然可以通过分析 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系在 387.6nm~388.6nm 的谱带轮廓来确定转动温度。在实验过程中，首先对带头 G_0 范围内的理论计算光谱和实验光谱进行拟合，当其拟合效果最佳时，即可认为理论计算所采用的转动温度即为实验测量所得，在转动温度确定后，再通过对整个轮廓的理论计算光谱和实验光谱进行拟合进而确定振动温度。

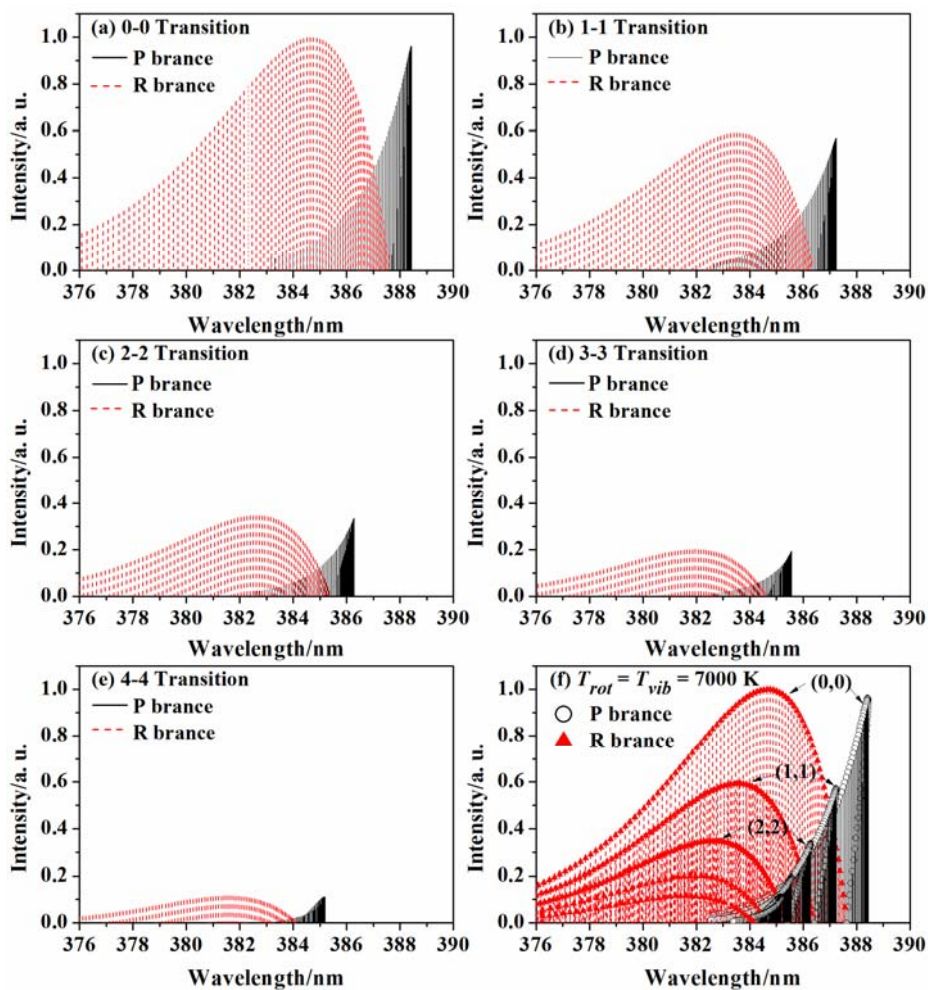


图2 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系 $\Delta v=0$ 振动带系转动谱线位置及其强度分布

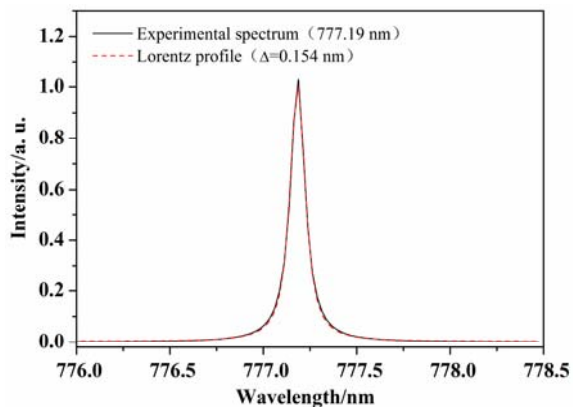


图3 光谱测量系统的谱线展宽线型

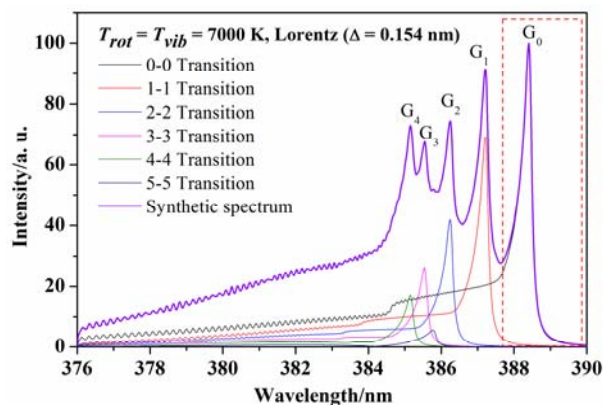


图4 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系 $\Delta v=0$ 振动带系发射光谱强度及合成光谱

3 实验结果及分析

在实际的光谱实验中，利用上述方法引起转动温度测量误差的主要来源有：带头 G_0 处理论计算光谱的准确性、实验光谱质量以及数据拟合误差等。根据国外科研工作者的 CN 自由基

$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系发射光谱的研究^[17-20]以及我们之前的理论计算^[21]，带头 G_0 处理论计算光谱所带来的误差小于 1%，因此可以认为转动温度测量误差主要是由实验光谱和理论光谱拟合引起的。为了更加直观的观察理论计算光谱和实验光谱的拟合效果，在数据拟合过程中，引

入 Er 这个物理量用于描述拟合误差^[22]，见图 5 和图 6。

图 5 和图 6 分别为低压段压力为 100Pa 和 300Pa 条件下波后高温气体中 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系 ($\Delta v=0$) 发射光谱，其中图中实线为实验中采集到的光谱，虚线为达到最佳拟合效果的理论合成光谱。观察图 5 (a) 可知，在带头 G_0 范围处， Er 值小于 1%，而在带尾处，理论计算光谱和实验光谱有较大的误差，根据拟合光谱得到结果，此刻具有很高的转动温度和振动温度，且转动温度明显高于振动温度，高温气体处于明显的非平衡状态，这是因为相对于振动温度而言，转动温度的激发只需要极少的碰撞即可达到平衡，而振动温度则需要更多次数的碰撞。在随后的过程中，由于粒子间的高速碰撞作用，使的粒子的平动能量和转动能量逐步转移到振动能级进而达到平衡态，见图 5 (b)，在延迟 $7\mu\text{s}$ 左右，激波波后的转动温度和振动温度已基本达到平衡态，在带头 G_0 和整体轮廓处，CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系的理论合成光谱与实验光谱拟合的效果很好。

对比图 5 (a) 与图 6 (a) 可知，300Pa 相对 100Pa 时波后高温气体非平衡特性减弱许多，分析原因可能有两个：一个是由于 300pa 时激波强度相对较低（即速度较低），CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系没有被完全激发，这也可能会导致激波诱导时间的增加；另一个是增加

了试验段压力导致在波后高温气体分子平均自由程减少，粒子间的碰撞概率增加，转动温度和振动温度在较短的时间内即可达到平衡。

通过分析激波波后不同时刻处 CN 自由基实验光谱，得到了两组实验条件下转动温度和振动温度沿激波轮廓的分布，并以此为基础，给出不同实验条件下激波的诱导时间 t_p 以及弛豫时间 t_e ，见图 7。图 7 中紫色实线为 3 号离子探针响应曲线，探针电压的突然抬升代表了激波的到达。由图 7 可知，对于 100Pa 的实验状态，诱导时间 t_p 约为 $0.6 \pm 0.1\mu\text{s}$ ，弛豫时间 t_e 约为 $6.2 \pm 0.6\mu\text{s}$ ，激波波后高温气体在 $7\mu\text{s}$ 时转动温度 T_{rot} 与振动温度 T_{vib} 已基本一致，说明激波波后高温气体已经达到热平衡，平衡温度高达 7000K，温度测量误差约为 $\pm 400\text{K}$ ；同样得到 300Pa 时的实验结果， t_p 约为 $3.3 \pm 0.5\mu\text{s}$ ， t_e 约为 $1.5 \pm 0.3\mu\text{s}$ ，激波波后高温气体在 $5\mu\text{s}$ 后已经达到热平衡状态，平衡温度约为 6000K，温度测量误差约为 $\pm 300\text{K}$ 。由图 7 可知，在激波与气体相互作用的前期，波后气体的转动温度和振动温度急剧上升且转动温度的上升速率高于振动温度，随后由于粒子间的高速碰撞，使得粒子的平动能量和转动能量逐步转移给振动能级，使得转动温度和振动温度逐渐达到平衡。除此之外，对比两组实验数据发现，100Pa 实验条件下的激波具有极短的诱导时间和相对较长的弛豫时间，这也与前文分析相一致。

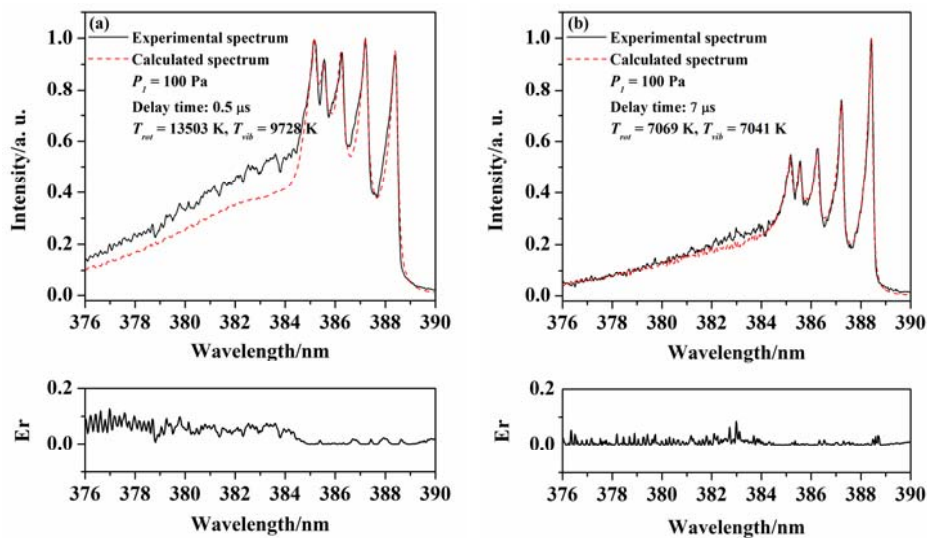


图5 CN自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系理论光谱和实验光谱对比图（低压段压力：100Pa）

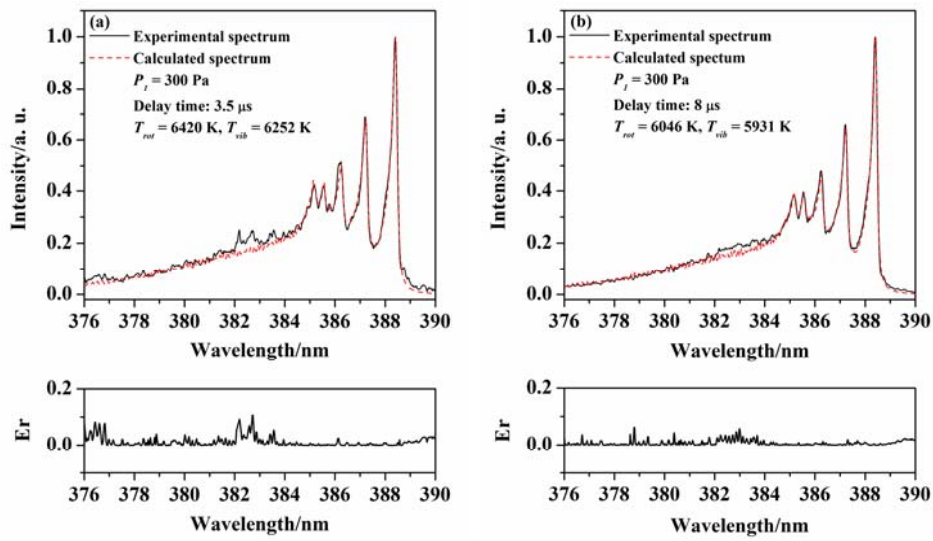


图6 CN自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系理论光谱和实验光谱对比图（低压段压力：300Pa）

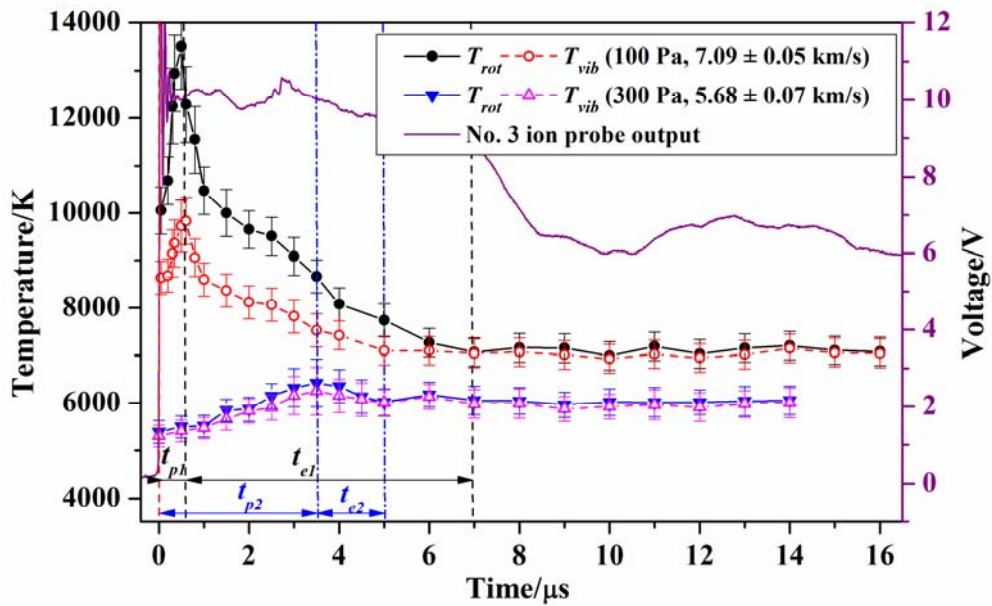


图7 激波波后转动温度和振动温度随时间的分布

4 结 论

本文针对火星（金星、土卫六等行星）再入飞行器周围复杂流场温度难以测量的难题，利用高时间、空间分辨率的光谱测量系统对激波波后CN自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系发射光谱进行了比较全面的分析，测量了两组低压段压力下激波波后高温气体的转动温度和振动温度的变化趋势，结果表明，在激波与气体相互作用的前期，波后气体转动温度和振动温度急剧上升且转动温度的上升速率高于振动

温度，而在随后的过程中，由于粒子间的高速碰撞作用，使得粒子的平动能和转动能量逐步转移给振动能级，使得转动温度和振动温度逐渐达到平衡，另外，低压段压力的增加大大的降低了波后高温气体非平衡效应，导致了激波的诱导时间的增加以及弛豫时间的减少。该实验不仅为非平衡、非常流动以及瞬态高温环境下的温度测量提供了新的测试手段，也为研究火星再入时相应的化学反应，正确预测辐射热流，验证相应的CFD模型提供了可靠的实验数据。

参考文献

- 1 Sharma M, Austin JM, Glumac NG, et al. NO and OH spectroscopic vibrational temperature measurements in a post-shock relaxation region. *AIAA Journal*, 2010, 48: 1434~1443.
- 2 Park C, Howe JT, Jaffe RL, et al. Review of chemical-kinetic problems of future nasa missions, II: mars entries. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 1994, 8: 9~23.
- 3 Braun RD, Manning RM. Mars exploration entry, descent, and landing challenges. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 2007, 44: 310~323.
- 4 Park C. Evaluation of real-gas phenomena in high-enthalpy impulse test facilities: a review. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 1997, 11: 10~18.
- 5 Bultel A, Chéron BG, Bourdon A, et al. Collisional-radiative model in air for earth re-entry problems. *Physics of Plasmas*, 2006, 13: 043502.
- 6 Lin X, Yu XL, Li F, Zhang SH, et al. Measurements of non-equilibrium and equilibrium temperature behind a strong shock wave in simulated martian atmosphere. *Acta Mechanica Sinica*, 2012, 28: 1296~1302.
- 7 Ndiaye AA, Lago V. Optical spectroscopy investigation of N_2-CH_4 plasma jets simulating titan atmospheric entry conditions. *Plasma Sources Science and Technology*, 2011, 20: 015015.
- 8 Cipullo A, Filippis FD, Zeni L. Temperature measurements of the air plasma flow using optical emission spectroscopy. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 2011, 25: 354~360.
- 9 Boubert P, Rond C. Nonequilibrium radiation in shocked martian mixtures. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 2010, 24: 40~49.
- 10 Bose D, Wright MJ, Bogdanoff DW, et al. Modeling and experimental assessment of CN radiation behind a strong shock wave. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 2006, 20: 220~230.
- 11 Rond C, Boubert P, Félio J M, et al. Nonequilibrium radiation behind a strong shock wave in CO_2-N_2 . *Chemical Physics*, 2007, 340: 93~104.
- 12 Rond C, Boubert P, Félio J M, et al. Radiation measurements in a shock tube, for titan mixtures. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 2007, 21: 638~646.
- 13 Babou Y, Rivière P, Perrin MY, et al. Spectroscopic study of microwave plasmas of CO_2 and CO_2-N_2 mixtures at atmospheric pressure. *Plasma Sources Science and Technology*, 2008, 17: 045010.
- 14 屠昕, 严建华, 马增益, 等. 基于 $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ 的电弧等离子体振动温度和转动温度测量. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(12): 2161~2165
- 15 董丽芳, 李永辉, 陈文军, 等. 空气介质阻挡放电中氮分子离子的转动温度研究. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(12): 2406~2408
- 16 彭志敏, 丁艳军, 翟晓东. 基于火焰发射光谱的转动温度和振动温度的测量. *物理学报*, 2011, 60: 104702
- 17 Ram RS, Davis SP, Wallace L, et al. Fourier transform emission spectroscopy of the $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ system of CN. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2006, 237: 225~231.
- 18 Knowles PJ, Werner HJ, Hay PJ, et al. The $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ red and $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ violet systems of the CN radical: accurate multireference configuration interaction calculations of the radiative transition probabilities. *Journal of Chemical Physics*, 1998, 89: 7334~7343.
- 19 Silva ML, Dudeck M. Arrays of radiative transition probabilities for CO_2-N_2 plasmas. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2006, 102: 348~386.
- 20 Bauschlicher CW, Langhoff SR, Taylor PR. Theoretical-study of the dissociation-energy and the red and violet band systems of CN. *Astrophysical Journal*, 1998, 332: 531~538.
- 21 Lin X, Yu XL, Li F, et al. CO concentration and temperature measurements in a shock tube for martian mixtures by coupling OES and TDLAS. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2013, 110: 401~409.
- 22 Kurosawa K, Sugita S, Fujita K, et al. Rotational-temperature measurements of chemically reacting CN using band-tail spectra. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 2009, 23: 463~472.

Measurement of rotational and vibrational temperatures in simulated Mars atmospheres based on the CN radical emission spectrum

LIN Xin, YU Xilong, LI Fei, ZHANG Shaohua, ZHANG Xinyu

State Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, C A S, No.15 Beisihuanxi Road, Beijing 100190, China

Abstract Temperature measurements behind the strong shock waves for simulated Martian atmosphere were presented in this paper. Based on the inherent molecular structure characteristics of the CN radicals, the energy level distribution, the transition frequency and Einstein spontaneous emission transition probability were systematically analyzed and numerically studied. Meanwhile, the FWHM of apparatus function was measured experimentally to be Lorentzian profile of value 0.154 nm by using of a narrow line width diode laser. The

dependence of the spectral structure on the rotational temperature and vibrational temperature were numerically analyzed in detailed. In shock-tube experiments, the emission of CN ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$) system measurements were performed behind a strong shock wave in a CO₂-N₂ mixture with two different conditions of initial pressure and velocity. Rotational and vibrational temperatures behind the strong shock wave, and the radiation structure of the shock layer, including induction, relaxation and equilibrium processes were obtained through analysis of time gating optical emission spectra with nanosecond temporal resolution.

Keywords emission spectroscopy, Mars re-entry, rotational temperature, vibrational temperature