

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ АВИАЦИОННОГО МОТОРОСТРОЕНИЯ
ИМЕНИ П.И. БАРАНОВА»

На правах рукописи

КАДОЧНИКОВ ИЛЬЯ НИКОЛАЕВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В АЗОТНОЙ И
ВОЗДУШНОЙ ПЛАЗМЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДЕТАЛЬНЫХ
УРОВНЕВЫХ И МОДОВЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ**

01.02.05 – механика жидкости, газа и плазмы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

д. ф.-м. н.

Старик А. М.

Москва – 2018

Содержание

Основные обозначения и сокращения	4
Введение	8
Глава 1. Обзор литературы	15
1.1. Уровневые модели	18
1.2. Модовые модели	28
Глава 2. Исследование физико-химических процессов в термически неравновесных течениях азотной плазмы	38
2.1. Детальная уровневая модель для азотной плазмы	38
2.2. Сравнение результатов уровневой модели с экспериментальными данными	48
2.3. Исследование неравновесных физико-химических процессов за фронтом сильной ударной волны в чистом азоте	53
2.3.1. Сравнение результатов детальной уровневой модели для азотной плазмы и редуцированных термически неравновесных моделей	56
2.4. Исследование неравновесных физико-химических процессов в расширяющемся потоке смеси N_2 -IF-He	64
2.4.1. Кинетика физико-химических процессов с участием молекул IF в смеси с термически возбуждённым азотом	65
2.4.2. Формирование инверсной заселённости электронно-колебательных уровней молекул IF в расширяющемся потоке N_2 -IF-He	69
Глава 3. Исследование физико-химических процессов в термически неравновесном течении воздушной плазмы за фронтом сильной ударной волны	77
3.1. Детальная уровневая модель для воздушной плазмы	77

3.2. Сравнение результатов уровневой модели с экспериментальными данными	81
3.3. Исследование неравновесных физико-химических процессов за фронтом сильной ударной волны в воздухе	90
3.3.1. Формирование неравновесных функций распределения молекул по колебательным уровням в релаксационной зоне.....	94
Глава 4. Модифицированные модовые модели для азотной и воздушной плазмы	99
4.1. Основные уравнения.....	99
4.2. Сравнение результатов расчетов, выполненных с использованием уровневой и модифицированной модовой моделей для азотной плазмы..	108
4.2.1 Течение за фронтом ударной волны	108
4.2.2 Течение в расширяющемся сопле	115
4.3 Сравнение результатов расчетов, выполненных с использованием уровневой и модифицированной модовой моделей для воздушной плазмы	120
Заключение.....	126
Литература.....	129
Приложение А. Константы скорости химических реакций	148

Основные обозначения и сокращения

Обозначения

$\alpha_{L,q}^{+(-)}$ – стехиометрические коэффициенты q -ой химической реакции в прямом (+) и обратном (–) направлениях

γ_e – мольная доля электронов

γ_i – мольная доля i -го компонента смеси

$\gamma_{i,V}$ – мольная доля молекул i -го сорта в колебательном состоянии с квантовым числом V

γ_M – мольная доля атомарных и молекулярных компонентов смеси

$\Delta E_q^{er,Vr \rightarrow ep,Vp}$ – энергия активации элементарного канала q -ой реакции

ε – степень раскрытия сопла

θ_j – характеристическая колебательная температура j -й моды

$\Theta(x)$ – функция Хэвисайда

λ – длина волны излучения

$\lambda_{V'',V'}$ – длина волны в центре спектральной линии излучения перехода

$V'' \rightarrow V'$

μ – молярная масса смеси

μ_i – молярная масса i -го компонента смеси

ρ – плотность газа

$\sigma_q(E)$ – сечение q -ой реакции

φ_q – фактор неравновесности для q -ой реакции

b_D – доплеровская ширина спектральной линии

B_e и α_e – вращательные постоянные

b_q – число мод, участвующих в q -ой реакции

c – скорость света в вакууме

C_R – вращательная теплоемкость смеси

E_e – энергия электронного уровня e

$e_{i,q}^{+(-)}$ – среднее изменение колебательной энергии молекулы i -го сорта в единичном акте q -й реакции в прямом (+) и обратном (-) направлениях
 $E^{i,V}$ – колебательная энергия молекул i -го сорта в колебательном состоянии с квантовым числом V

$E_{a,q}^r$ – энергия активации q -ой прямой реакции

$E_{T,q}$ – тепловой эффект q -ой реакции

e_v^i – средняя колебательная энергия в единице объёма молекул i -го сорта

F – сечение сопла

F_t – критическое сечение сопла

g_j – кратность вырождения j -й моды

h – постоянная Планка

h_{0i} – энтальпия образования i -го компонента при температуре $T = 298$ К

$H(x,a)$ – функция Фойгта

I – интенсивность лазерного излучения

k – константа Больцмана

$k_q^{+(-)}$ – константа скорости q -ой химической реакции в прямом (+) и обратном (-) направлениях

$k_{q,0}^{+(-)}$ – равновесные константы скорости q -й реакции в прямом (+) и обратном (-) направлениях

k_v – коэффициент усиления на частоте воздействующего излучения

M – число Маха

M – число молекулярных и атомарных компонентов смеси

M_{sts} – число молекулярных компонентов смеси, колебательное возбуждение которых описывается в уровневом приближении

M_{mod} – число молекулярных компонентов смеси, колебательное возбуждение которых описывается в модовом приближении

N – числовая плотность молекул газа

N_e – числовая плотность электронов

N_i – числовая плотность i -го компонента смеси

$N_{i,V}$ – числовая плотность молекул i -го сорта в колебательном состоянии с квантовым числом V

P – давление газа

$q_{V'',V'}$ – фактор Франка-Кондона

R – универсальная газовая постоянная

$R_{e'',e'}$ – матричный элемент дипольного момента электронного перехода

$r_{V'',V'}$ – r -центроида

S_e – сила осциллятора

T – температура газа

T_e – температура электронов

T_j – колебательная температура j -ой моды (или j -ой двухатомной молекулы)

$T_V(e)$ – колебательная температура молекулы в электронном состоянии e

u – скорость газа

V_{\max} – номер верхнего колебательного уровня двухатомной молекулы

x_t – координата критического сечения сопла

Сокращения

ai – ассоциативная ионизация

CVCV – обобщение модели Мэрроуна-Тринора (coupled-vibration-chemistry-vibration)

dei – диссоциация молекул электронным ударом

ea – прилипание электрона к тяжелой частице

ei – ионизация

E–E – электронно-электронный обмен

E–T – электронно-поступательная релаксация

E– T_e – возбуждение электронных состояний электронным ударом

FHO – модель нагруженного гармонического осциллятора (forced harmonic oscillator)

QCT – метод квазиклассических траекторий (quasiclassical trajectory)

T– T_e – упругое рассеяние электронов на тяжёлых частицах

V–T – колебательно-поступательная релаксация

V-T_e – возбуждение колебаний молекул электронным ударом

V-V – внутримодовый колебательно-колебательный обмен

V-V' – междумодовый колебательно-колебательный обмен

УВ – ударная волна

ФРЭЭ – функция распределения электронов по энергии

Введение

Актуальность темы

В последние десятилетия при описании течений реагирующего газа уделяется большое внимание проблеме учёта термически неравновесных процессов – процессов, протекающих при нарушении термодинамического равновесия между поступательными и внутренними степенями свободы молекул. Необходимость учёта термической неравновесности возникает при описании структуры ударных и детонационных волн, при резонансном поглощении лазерного излучения, в электрических разрядах, при сверхзвуковом расширении высокотемпературного газа, лазерно- и плазмоиндуцированном горении, в гиперзвуковой аэродинамике, в верхней атмосфере различных планет и в ряде других физических явлений [1-3]. Для численного исследования термически неравновесных течений используются сложные кинетические модели [4-6]. В таких моделях неравновесное колебательное возбуждение реагирующих молекул обычно описывается с использованием двух основных приближений: уровневого и модового.

Использование уровневых моделей, в которых рассматривается динамика заселённости отдельных колебательных уровней молекул, позволяет получить наиболее детальное описание колебательного возбуждения молекул в термически неравновесном газе. Однако в связи с высокой сложностью такого подхода уровневые модели используются, как правило, только в одномерных расчётах. В свою очередь более простые модовые модели, в которых предполагается, что энергетические уровни мод молекул заселены в соответствии с локальным распределением Больцмана со своей локальной колебательной температурой, могут быть использованы в многомерных расчётах течения реагирующего газа. Разработка таких моделей для азотной и воздушной плазмы важна для решения задач гиперзвукового обтекания летательных аппаратов и аэродинамических тел, при анализе процессов в электрических разрядах, электроразрядных и газодинамических лазерах, а

также при моделировании физико-химических процессов, протекающих при входе аэродинамического тела в атмосферу Земли.

На сегодняшний день не существует уровневых моделей для воздуха, в которых помимо процессов с участием незаряженных компонентов учитывались бы также плазмохимические реакции. С другой стороны, в представленных в литературе уровневых моделях для азота и воздуха не учитывается неравновесное колебательное возбуждение молекул в электронно-возбуждённых состояниях [5, 6]. Нет понимания, к каким погрешностям приводит пренебрежение данными процессами при определении параметров потока неравновесного газа. Данная работа посвящена построению детальных уровневых моделей для азотной и воздушной плазмы, в которых учитывается неравновесное колебательное возбуждение молекул не только в основном, но и в возбуждённых электронных состояниях, и численному исследованию в уровневом приближении влияния термической неравновесности на параметры потока азотной и воздушной плазмы за фронтом сильной ударной волны и в сверхзвуковом расширяющемся потоке. Также в данной работе предлагаются новые модовые модели для азотной и воздушной плазмы, позволяющие описывать эволюцию состава и газодинамических параметров смеси за фронтом сильной ударной волны с точностью, близкой к точности уровневых моделей.

Цель диссертационной работы

Целью данной работы является численное исследование с использованием новых детальных уровневых моделей механики азотной и воздушной плазмы в условиях термической неравновесности: за фронтом сильной ударной волны и в расширяющемся сверхзвуковом потоке. А также разработка модифицированных модовых моделей для азотной и воздушной плазмы, позволяющих с точностью, близкой к точности уровневых моделей,

описывать эволюцию состава смеси и газодинамических параметров потока за фронтом сильной ударной волны.

Научная новизна состоит в следующем:

- Разработаны детальные уровневые кинетические модели для описания термически неравновесных процессов в механике азотной и воздушной плазмы, описывающие динамику заселённости отдельных колебательных уровней двухатомных молекул как в основном, так и в электронно-возбуждённых состояниях.
- С использованием оригинальных уровневых моделей проведено исследование физико-химических процессов в различных типах течений азотной и воздушной плазмы и изучены закономерности формирования неравновесных функций распределения по колебательным уровням молекул N_2 , O_2 и NO в различных электронных состояниях.
- Показано, что при описании механики азотной плазмы за фронтом ударной волны с числом Маха $M_0 > 6$ результаты уровневой и модовой моделей могут существенно отличаться, причём указанные отличия увеличиваются с ростом интенсивности ударной волны.
- Построена оригинальная уровневая кинетическая модель для описания термически-неравновесных процессов в расширяющемся сверхзвуковом потоке смеси N_2 -IF-He.
- С использованием уровневой модели для смеси N_2 -IF-He исследовано формирование инверсной заселённости на электронно-колебательных уровнях молекул IF и поведена оценка коэффициента усиления газодинамического лазера в молекулярной системе $N_2(A^3\Sigma^+_{u})$ -IF.
- Построены новые модифицированные модовые модели для описания механики азотной и воздушной плазмы в условиях термической неравновесности. Показано, что, несмотря на относительную простоту,

разработанные модифицированные модовые модели позволяют определять изменение поступательной, электронной и колебательных температур, а также состава смеси и газодинамических параметров потока за фронтом ударной волны с точностью, близкой к точности детальных уровневых моделей.

Практическая значимость

Созданные в данной работе кинетические модели для азотной и воздушной плазмы могут быть использованы при описании процессов, протекающих за ударными волнами, при моделировании движения тел с гиперзвуковыми скоростями и проектировании высокоскоростных летательных аппаратов, при моделировании входа спускаемых аппаратов в атмосферу Земли и других планет, а также в других областях науки и техники.

Проведённые с помощью детальных уровневых и модовых моделей численные эксперименты обеспечивают более полное понимание механики неравновесных процессов, протекающих в азотной и воздушной плазме за фронтом сильной ударной волны и в расширяющемся сверхзвуковом потоке, а также позволяют получить представление о погрешности и границах применимости различных термически неравновесных модовых моделей.

Проведённое теоретическое исследование механизма передачи энергии от электронно-возбуждённых молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ в электронно-колебательные степени свободы молекул IF может быть использовано при разработке газодинамического лазера в системе $N_2(A^3\Sigma_u^+)-IF$, излучающего в видимом диапазоне.

Достоверность диссертационной работы обусловлена корректностью и обоснованностью применяемых моделей и сопоставлением полученных результатов с работами других авторов и экспериментальными данными.

На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:

- Детальные уровневые кинетические модели для описания термически неравновесных процессов в высокотемпературных потоках азотной и воздушной плазмы, учитывающие процессы колебательно-поступательной релаксации (V–T), внутримодового (V–V) и междумодового (V–V') колебательно-колебательного обмена, электронно-поступательной (E–T) релаксации, электронно-электронного (E–E) обмена, возбуждения колебательных (V–T_e) и электронных (E–T_e) уровней электронным ударом, упругого рассеяния электронов на тяжёлых частицах, а также химические и плазмохимические реакции с участием атомов и молекул в различных энергетических состояниях.
- Результаты проведённого с использованием уровневых моделей исследования механики азотной и воздушной плазмы, а также элементарных физико-химических процессов, протекающих в неравновесном газе за фронтом сильной ударной волны и в расширяющемся сверхзвуковом потоке.
- Сравнительный анализ результатов расчёта параметров потока азотной плазмы за фронтом сильной ударной волны, полученных с использованием уровневых и модовых моделей, и выводы о границах применимости различных моделей.
- Уровневая кинетическая модель для смеси N₂-IF-He, анализ физико-химических процессов в механике расширяющегося потока смеси N₂-IF-He и вывод о формировании инверсной заселённости на электронно-колебательных уровнях молекул IF, а также оценка коэффициента усиления.
- Модифицированные модовые модели для азотной и воздушной плазмы, впервые использующие для расчета факторов неравновесности метод, предложенный в [7], и вывод о том, что данные модели позволяют описывать изменение состава смеси, а также поступательной, электронной и

колебательных температур молекул за фронтом сильной ударной волны с точностью, близкой к точности детальным уровням моделей.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались на 14 российских и международных конференциях: 1) Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых и специалистов «Новые решения и технологии в газотурбостроении», 5-8 октября, 2010, Москва, ЦИАМ. 2) III Международной научно-технической конференции "Авиадвигатели XXI века", 30 ноября-3 декабря, 2010, Москва, ЦИАМ. 3) 54, 55, 56 и 60-ой научных конференциях МФТИ, 2011, 2012, 2013, 2017, Москва–Долгопрудный–Жуковский, МФТИ. 4) 5th International Symposium on Non-Equilibrium Processes: Plasma, Combustion, and Atmospheric Phenomena, 1-6 October, 2012, Sochi, Russia. 5) III Минском международном коллоквиуме по физике ударных волн, горения и детонации, 11-14 ноября, 2013, Минск, Беларусь. 6) Научно-практической конференции молодых учёных и специалистов ЦИАМ, 24-28 марта, 2014, Москва, ЦИАМ. 7) 6th International Symposium on Non-equilibrium Processes, Plasma, Combustion and Atmospheric Phenomena, 6-10 October, 2014, Sochi, Russia. 8) Всероссийской научно-технической конференции «Авиадвигатели XXI века», 24-27 ноября, 2015, Москва, ЦИАМ. 9) 7th International Symposium on Non-equilibrium Processes, Plasma, Combustion and Atmospheric Phenomena, 2-7 October, 2016, Sochi, Russia. 10) 11-ой Всероссийской школе-семинаре «Аэрофизика и физическая механика классических и квантовых систем», 21-24 ноября, 2017, Москва, ИПМех РАН. 11) 8th International Symposium on Nonequilibrium Processes, Plasma, Combustion and Atmospheric Phenomena, 1-5 October, 2018, Sochi, Russia.

Результаты работы были представлены на семинаре по фундаментальным проблемам горения и эмиссии вредных веществ под руководством А.М. Старика в ЦИАМ им. П.И. Баранова (12 марта 2014 г), на семинаре по

механике сплошных сред под руководством А.Г. Куликовского, В.П. Карликова и О.Э. Мельника в НИИ механики МГУ им. М.В. Ломоносова (18 октября 2017 г) и на семинаре «Радиационная газодинамика» под руководством С.Т. Суржикова в Институте проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН (13 июня 2018 г).

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Диссертация посвящена теоретическому исследованию физико-химических процессов в потоках реагирующего газа и плазмы за ударными волнами и в расширяющемся сопле, и её результаты соответствуют пунктам 4 и 8 паспорта специальности 01.02.05 - "Механика жидкости, газа и плазмы".

Публикации

Основное содержание и результаты диссертационного исследования изложены в 9-ти печатных работах [8-16], в том числе 4-х статьях [8-11] в индексируемых в базах SCOPUS и Web of Science и рекомендованных ВАК журналах, одной статье в книге под редакцией [12] и 4-х тезисах докладов [13-16].

Личный вклад автора

Во всех работах соискателю принадлежит участие в постановке задачи и анализе результатов. Все численные результаты были получены лично соискателем с использованием разработанных им компьютерных кодов. Все положения, выносимые на защиту, получены лично соискателем.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и одного приложения. Работа изложена на 159 листах, содержит 34 рисунка, 7 таблиц и библиографический список из 165 наименований.

Глава 1

Обзор литературы

Интерес к неравновесным явлениям в физике газов, обусловленным нарушением термодинамического равновесия между поступательными и внутренними степенями свободы молекул, возник ещё в конце 20-х годов прошлого столетия в связи с исследованиями аномальной дисперсии и поглощения ультразвуковых волн [17]. В эти годы Герцфельд и Райс [18] предположили, что аномальное поглощение и дисперсия ультразвуковых волн в многоатомных газах, неоднократно наблюдавшиеся до этого, объясняются замедленным обменом между поступательной и колебательной степенями свободы молекул при молекулярных столкновениях. Идеи Герцфельда и Райса легли в основу созданной в 30-х годах релаксационной теории распространения звука в газах [1].

Тот факт, что процесс установления термодинамического равновесия по колебательным уровням молекул в большинстве случаев является медленным процессом по отношению к поступательной и вращательной релаксации, определяет особую роль колебательной релаксации в молекулярной кинетике. Так, в 40-х годах в работах Бете и Теллера [19] и Зельдовича [20] была отмечена роль колебательной релаксации в уширении ударных волн. В 40-50-х годах развитие ракетной техники способствовало появлению и усовершенствованию техники ударных труб, применение которых позволило изучать колебательную релаксацию в диапазоне температур вплоть до десятков тысяч кельвинов [17].

Следующий этап в развитии физики неравновесного газа связан с успехами лазерной и химической физики. В шестидесятых годах на основе представлений колебательной кинетики удалось описать принципы работы лазеров на колебательно-вращательных переходах и приступить к созданию термически неравновесных моделей для описания состояний неполного

статистического равновесия, возникающих вследствие быстропротекающих физико-химических процессов [1].

В последние десятилетия значительный интерес к учёту нарушения термического равновесия между колебательными и поступательными степенями свободы молекул связан с задачами гиперзвукового обтекания летательных аппаратов, а также входа аэродинамического тела в атмосферу различных планет [3, 21-30], описанием различных типов газовых разрядов и анализом процессов в электроразрядных и газодинамических лазерах [31-34], описанием лазерно- и плазмо-индуцированного горения [35-43], моделированием неравновесных процессов за фронтом ударной волны [4, 6, 44-50], в расширяющемся сверхзвуковом потоке [51, 52] и в ряде других физических явлений.

Для решения приведённых задач обычно используются сложные кинетические модели [4-6, 21-52]. В таких моделях неравновесное колебательное возбуждение реагирующих молекул обычно описывается с использованием двух основных приближений: модового [3, 4, 21, 22, 27-30, 35-40, 50] или уровневого [6, 23-25, 31-34, 44-49, 51, 52].

В модовом приближении колебательные степени свободы молекул аппроксимируются гармоническими осцилляторами, колебательные уровни расположены эквидистантно и процессы внутримодового колебательно-колебательного $V-V$ обмена протекают существенно быстрее процессов колебательно-поступательной $V-T$ релаксации. Таким образом, в рамках данного приближения можно предположить, что внутри каждой моды молекулы практически мгновенно устанавливается локальное больцмановское распределение, и для описания колебательного возбуждения моды достаточно одного параметра – локальной колебательной температуры. Вследствие своей относительной простоты модовые модели получили широкое распространение при описании неравновесного колебательного возбуждения двух и трёхатомных молекул и используются как в одномерных [4, 35-40], так и многомерных [3, 21, 22, 27-29] расчётах течений

реагирующего газа. Так, проблемам применения модовых моделей для расчетов двух и трёхмерных течений неравновесного газа и описанию разработанных в ИПМех РАН вычислительных моделей для решения задач гиперзвукового обтекания спускаемых космических аппаратов посвящена монография С.Т. Суржикова [3].

Основным недостатком модового приближения является неточность описания физико-химических процессов, возникающая, во-первых, при отклонении реального распределения молекул по колебательным уровням от локального распределения Больцмана и, во-вторых, вследствие необходимости использования в модовых моделях специальных подходов для расчёта факторов неравновесности – функций, описывающих влияние неравновесного возбуждения колебаний молекул на скорости химических реакций. Описание наиболее широко применяемых моделей для определения факторов неравновесности можно найти, например, в справочнике под редакцией Г.Г. Черного и С.А. Лосева [53]. Вопросу о погрешности данных моделей посвящено исследование [54]. Из-за вышеупомянутых источников погрешности при решении конкретной задачи точность и границы применимости термически неравновесных моделей на базе модового приближения могут потребовать отдельного анализа.

Более строгим описанием неравновесного колебательного возбуждения молекул является уровневое приближение, так как в уровневых моделях рассматривается динамика заселённости отдельных колебательного состояний молекул, что позволяет учесть возможное отличие реальных заселенностей колебательных уровней от распределения Больцмана. Но поскольку столь детальное описание кинетических процессов требует, во-первых, знания констант скорости всех возможных элементарных каналов учитываемых физико-химических процессов (уровневых констант скорости) и, во-вторых, серьёзных вычислительных нагрузок, на практике уровневые модели используются для описания колебательной кинетики в относительно простых смесях двухатомных газов и практически не используются в

многомерных расчётах, однако существуют и исключения. Так, вопросы описания колебаний многоатомных молекул в уровневом приближении разобраны в монографии Е.В. Кустовой, Е.А. Нагнибеды и Л.А. Пузыревой [55], а попытки использовать уровневое приближение в многомерных расчетах были предприняты, например, в [56, 57].

Несмотря на то, что использование уровневого и модового приближений для решения задач механики неравновесного газа имеет многолетнюю историю, на сегодняшний день остаётся нерешённым ряд вопросов. Обзор работ, посвящённых моделированию неравновесных физико-химических процессов в реагирующем газе с использованием уровневых и модовых кинетических моделей, представлен в соответствующих разделах данной главы.

1.1. Уровневые модели

Первые работы, в которых был применён уровеньный подход для описания неравновесного колебательного возбуждения молекул в реагирующем газе, появились в конце 70-х годов и были посвящены определению скорости диссоциации различных двухатомных газов при возбуждении колебательных степеней свободы молекул в электрическом разряде. Так, в работах Capitelli и Dilonardo [58-60] представлены первые уровневые модели для молекулярного водорода [58], кислорода [59] и смесей N_2-H_2 и $Ar-H_2$ [60]. Во всех этих моделях рассматривались молекулы только в основном электронном состоянии. Для определения системы колебательных уровней молекул H_2 , O_2 и N_2 использовалось приближение ангармонического осциллятора. Предполагалось, что поступательные и вращательные степени свободы молекул находятся в термодинамическом равновесии, а распределение электронов по энергии соответствует распределению Максвелла с температурой электронов T_e . В уровневых моделях [58-60] учитывались процессы V-T релаксации, V-V обмена, возбуждения колебаний молекул электронным ударом (V- T_e) и диссоциации. Скорость диссоциации

определялась согласно лестничной модели, то есть соответствовала скорости заселения последнего колебательного уровня с энергией, равной энергии диссоциации рассматриваемой молекулы. С использованием уровневых моделей в работах [58-60] была исследована роль процессов V-T, V-V и V-T_e в формировании неравновесной функции распределения молекул H₂, O₂ и N₂ по колебательным уровням и изучен механизм диссоциации рассматриваемых молекулярных газов при различных значениях поступательной T и электронной T_e температур в электрическом разряде. Было показано, что заселённость колебательных уровней молекул H₂, O₂ и N₂, возбуждённых в электрическом разряде, характеризуется перезаселённостью верхних уровней, обусловленной процессами V-V обмена и V-T_e возбуждения, играющими основную роль в механизме диссоциации. Показано также, что скорость диссоциации рассмотренных молекулярных газов при условиях, характерных для электрического разряда, возрастает с уменьшением поступательной температуры газа. Было отмечено, что на точность проведённых в работах [58-60] численных исследований могла оказать существенное влияние ошибка, сопряжённая с использованием в уровневых моделях для определения скоростей V-T и V-V колебательно-колебательных переходов модели Шварца-Славского-Герцфельда (SSH) [61], применимой только для нижних колебательных уровней.

Описанные выше исследования были продолжены в работах [62-65], в которых для молекулярных газов HCl [62], H₂ [63], O₂ [64] и N₂ [65] были построены уровневые модели, позволяющие учитывать взаимное влияние неравновесного распределения молекул по колебательным уровням и функции распределения электронов по энергии (ФРЭЭ) в электрическом разряде. ФРЭЭ в данных работах не полагалась максвелловской, а определялась при одновременном решении уравнений колебательной кинетики и кинетического уравнения Больцмана для электронов, учитывающего энергообмен при неупругом соударении электронов с

молекулами в различных энергетических состояниях. Также как и в предыдущих работах в данных уровневых моделях для молекул HCl, H₂, O₂ и N₂ учитывались процессы V–T релаксации, V–V обмена, V–T_e релаксации и диссоциации, скорость которой определялась с использованием лестничной модели. Анализ показал, что неравновесное возбуждение колебательных уровней молекул в электрическом разряде приводит к существенному отклонению ФРЭЭ от распределения Максвелла. Так, в условиях электрического разряда ФРЭЭ в газах HCl, H₂, O₂ и N₂ характеризуется повышенной концентрацией высокоэнергетичных электронов, образующихся вследствие V–T_e процесса при тушении колебаний возбуждённых молекул. Данную особенность неравновесной функции распределения электронов по энергии в электрическом разряде необходимо учитывать для правильного определения скоростей V–T_e процессов при интегрировании соответствующих сечений. В работах [62-65] было отмечено, что отсутствие полного набора сечений V–T_e процессов для молекул HCl, H₂, O₂ и N₂ могло негативно сказаться на точности проведённого анализа.

Первые попытки описания неравновесного колебательного возбуждения молекул не только в основном, но и в электронно-возбуждённых состояниях с использованием уровневых моделей были предприняты в 80-х годах. Так, в работе [66] была впервые представлена уровневая модель для азотной плазмы, позволяющая описывать неравновесную заселённость колебательных уровней молекул N₂ в возбуждённых электронных состояниях $B^3\Pi_g$ и $C^3\Pi_u$, а также ионов N₂⁺ в возбуждённом электронном состоянии $B^2\Sigma_u^+$. Предполагалось, что электронно-возбуждённые молекулы и ионы N₂($B^3\Pi_g$), N₂($C^3\Pi_u$) и N₂⁺($B^2\Sigma_u^+$) образуются в электрическом разряде при соударениях с электронами молекул азота в основном электронном состоянии. Кроме того, для электронно-возбуждённых компонентов N₂($B^3\Pi_g$), N₂($C^3\Pi_u$) и N₂⁺($B^2\Sigma_u^+$) в модели были учтены процессы спонтанного излучения. С использованием уровневой модели в работе [66] было показано,

что распределения по колебательным уровням молекул $N_2(B^3\Pi_g)$, $N_2(C^3\Pi_u)$ и $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$, возбуждённых в электрическом разряде, могут существенно отличаться от распределения Больцмана, причём была установлена корреляция данных распределений с неравновесной функцией распределения по колебательным уровням молекул N_2 в основном электронном состоянии. Данные исследования были продолжены в работе [67], в которой представлена уровневая модель для азотной плазмы, отличающаяся от модели [66] более полным описанием процессов с участием электронно-возбуждённых молекул азота.

Стоит отметить, что, не смотря на показанную в работах [66, 67] возможность существенного отличия заселённостей колебательных уровней электронно-возбуждённых молекул N_2 и ионов N_2^+ от распределения Больцмана, в подавляющем большинстве существующих уровневых моделей, в которых учитываются процессы с электронно-возбуждёнными молекулами, в рассмотрение берётся неравновесное колебательное возбуждение молекул только в основном электронном состоянии. Широкое распространение данного подхода обусловлено, во-первых, его относительной простотой, а, во-вторых, тем фактом, что сечения физико-химических процессов с участием электронно-возбуждённых молекул в конкретных колебательных состояниях, как правило, неизвестны.

Отметим здесь класс термически неравновесных кинетических моделей, в которых уровневое приближение используется для описания возбуждения именно электронных состояний атомов и молекул, что позволяет с приемлемой точностью определять радиационные свойства термически неравновесного газа. Такие модели в англоязычной литературе обычно называются collisional-radiative (столкновительно-радиационными) или сокращённо CR моделями [3, 26, 27, 30, 49, 68-70], и в последние годы интерес к использованию CR моделей связан, в частности, с задачами расчета теплового потока к поверхности летательного аппарата, движущегося с гиперзвуковыми скоростями в атмосфере различных планет [3, 27]. Что

касается молекулярных колебаний, то в CR моделях неравновесное колебательное возбуждение молекул может учитываться для основного электронного состояния с использованием уровневого или модового приближения или не учитываться вообще.

Одна из первых моделей, в которой колебания молекул в основном электронном состоянии описывались в уровневом приближении, а неравновесная кинетика молекул в электронно-возбуждённых состояниях учитывалась без выделения колебательных уровней, представлена в работе [71], посвящённой численному исследованию неравновесных физико-химических процессов в азоте, возбуждённом в электрическом разряде. Основное внимание в работе [71] было уделено изучению влияния процессов возбуждения и тушения электронных степеней свободы молекул при их неупругом соударении с электронами (E–T_e) на функцию распределения электронов по энергии. Для молекулярного азота в основном электронном состоянии в модели учитывались процессы V–T и V–T_e релаксации, V–V обмена и диссоциации, а также процессы E–T релаксации, E–E обмена и E–T_e релаксации с участием молекул N₂ в возбуждённых электронных состояниях A³Σ_u⁺, B³Π_g и C³Π_u. С использованием описанной уровневой модели в работе [71] было показано, для правильного описания ФРЭЭ в электрическом разряде необходимо учитывать энергообмен между электронами и молекулами не только в колебательно-возбуждённых, но и в электронно-возбуждённых состояниях. Стоит, однако, отметить, что при исключении из рассмотрения колебаний электронно-возбуждённых молекул в уровневой модели появляется дополнительный источник неопределённости, обусловленный невозможностью строго определить колебательную энергию молекул в основном электронном состоянии, образующихся в процессах E–T и E–T_e релаксации и E–E обмена. В частности, в работе [71] предполагалось, что в процессах



молекулы $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ образуются в энергетических состояниях с колебательными квантовыми числами $V = 8$ и $V = 2$ соответственно. Поскольку выбор данных колебательных состояний достаточно произволен, данный подход приводит к появлению нефизичной перезаселённости выбранных колебательных уровней.

Примерно с 90-х годов уровневые модели начинают использоваться для решения задач сверхзвуковой аэродинамики, таких, например, как описание течений за фронтом падающей ударной волны [6, 26, 48, 72], в сверхзвуковом сопле [51, 52, 73] и в пограничном слое у поверхности аэродинамического тела [23-25, 74]. В частности, большое количество работ было посвящено исследованию в уровневом приближении неравновесных физико-химических процессов в потоках азота и воздуха. Далее данный раздел посвящён рассмотрению именно таких исследований.

В работе [72] с помощью уровневой модели, построенной для атомно-молекулярной системы $N_2-O_2-NO-N-O$, исследовалось образование молекул NO за фронтом ударной волны в смеси азота и кислорода. В данной уровневой модели для молекул N_2 , O_2 и NO в основном электронном состоянии учитывались процессы V-T релаксации, V-V обмена, диссоциации, а также реакции образования молекул NO по механизму Зельдовича. Неравновесное возбуждение электронных состояний молекул N_2 , O_2 и NO в работе [72] не учитывалось. Было проведено сравнение результатов расчётов, выполненных с использованием уровневой модели, с определёнными экспериментально значениями интенсивности инфракрасного излучения в смеси O_2/N_2 за фронтом ударной волны при начальных температуре и давлении газа $T_0 = 300$ К и $P_0 = 2.25$ торр, различных начальных соотношениях мольных долей молекулярного азота и кислорода и скорости ударной волны в диапазоне значений $u_0 = 3\div 4$ км/с. Также в работе [72] было представлено сопоставление результатов уровневой модели с результатами, полученными с использованием модовой модели для воздуха, в которой для определения факторов неравновесности

использовалась модель Парка [75]. Показано, что и уровневая, и модовая модель позволяют с хорошей точностью описывать результаты эксперимента по измерению интенсивности инфракрасного излучения за фронтом ударной волны. Хорошее соответствие результатов расчетов, выполненных с использованием уровневой и модовой моделей, было объяснено, во-первых, тем, что при исследованных начальных условиях модель Парка позволяет с высокой точностью определить значения неравновесных констант скорости процессов образования и диссоциации молекул NO. Во-вторых, при относительно невысоких значениях поступательной температуры за фронтом ударной волны, соответствующих условиям эксперимента ($T < 8000$ K), реальное распределение молекул N_2 , O_2 и NO по колебательным уровням отличается от распределения Больцмана незначительно. Также в работе [72] было показано, что при больших значениях скорости ударной волны $u_0 = 7\div 9$ км/с распределения молекул N_2 , O_2 и NO за фронтом заметно отличаются от распределения Больцмана, и результаты расчёта параметров потока и состава смеси, полученные с использованием уровневой и модовой моделей, плохо согласуются между собой.

В работе [74] с использованием уровневой модели было проведено численное исследование неравновесных физико-химических процессов, протекающих в пограничном слое у поверхности затупленного аэродинамического тела, обтекаемого сверхзвуковым потоком азота. В данном исследовании рассматривались атомы и молекулы азота в основном электронном состоянии и учитывались процессы V–T релаксации, V–V обмена, диссоциации и рекомбинации. С использованием уровневой модели был проведён расчет параметров потока между стенкой аэродинамического тела и отошедшей ударной волной, причём температура газа непосредственно за ударной волной и температура стенки полагались $T_1 = 7000$ K и $T_w = 1000$ K соответственно. Было показано, что распределение молекул N_2 в газе у поверхности холодной стенки существенно отличается от распределения Больцмана и характеризуется сильной перезаселённостью

верхних колебательных уровней молекул азота. Формирование неБольцмановского распределения молекул по колебательным уровням у стенки обусловлено возникающей при охлаждении газа рекомбинацией атомов N. Также было отмечено, что процесс V–T релаксации, напротив, приводит к некоторому выполаживанию неравновесного распределения молекул N₂ по колебательным уровням, причём заметный вклад в этот процесс вносят многоквантовые V–T переходы.

Несколькими годами позже в работе [23] было проведено похожее исследование, но в данном случае рассматривалось обтекание затупленного аэродинамического тела сверхзвуковым потоком смеси N₂–O₂–NO–N–O, моделирующей воздух. В работе [23] в уровневом приближении описывались колебания молекул N₂ и O₂, для которых учитывались процессы V–T релаксации, V–V обмена, диссоциации и рекомбинации. Для молекул NO учитывались процессы их образования по механизму Зельдовича и диссоциация, но не учитывалось неравновесное колебательное возбуждение. С использованием уровневой модели были исследованы особенности формирования неравновесных распределений молекул N₂ и O₂ по колебательным уровням, а также профиля концентрации молекул NO в газе между ударной волной и холодной стенкой обтекаемого воздухом затупленного тела. Было показано, что рекомбинация атомарных компонентов смеси у холодной стенки способствует существенному неравновесному возбуждению верхних колебательных уровней молекул N₂ и O₂, что в свою очередь приводит к увеличению концентрации молекул NO в потоке при приближении к стенке. При этом константа скорости образования молекул NO имеет неаррениусово поведение. Также в работе было отмечено, что для увеличения предсказательной способности уровневой модели для воздуха необходимо дополнительно учитывать неравновесную колебательную кинетику молекул NO и физико-химические процессы, протекающих с участием электронно-возбуждённых атомов и молекул.

В работе [51] с использованием уровневой модели было проведено исследование неравновесных физико-химических процессов, протекающих в воздушном потоке при его охлаждении в расширяющейся части сверхзвукового сопла. Используемая в работе [51] уровневая модель полностью соответствовала модели, представленной в [23]. Расчёты были проведены при начальном давлении в дозвуковой части сопла $P_0 = 1$ атм и различных значениях начальной равновесной температуры газа в диапазоне $T_0 = 4000 \div 8000$ К. Было показано, что особенности распределений молекул N_2 и O_2 по колебательным уровням и изменения концентрации молекул NO в расширяющемся сверхзвуковом потоке воздуха аналогичны таковым в пограничном слое у поверхности аэродинамического тела за отошедшей ударной волной при движении газа к холодной стенке [23]: неравновесное возбуждение верхних колебательных уровней молекул N_2 и O_2 , происходящее вследствие рекомбинации атомов, приводит к росту концентрации молекул NO в охлаждающемся потоке. Также в работе [51] была исследована чувствительность результатов моделирования к значению константы скорости рекомбинации атомарного азота. Показано, что вариация данной константы скорости практически не оказывает влияния на рассчитываемое в сопле значение поступательной температуры газа, но приводит к существенному изменению профиля концентрации молекул NO в расширяющемся сверхзвуковом потоке воздуха.

В работе [52] с использованием уровневой модели было проведено исследование неравновесных физико-химических процессов в расширяющемся сверхзвуковом потоке азотной плазмы. В представленной уровневой модели в качестве независимых компонентов смеси рассматривались атомы и молекулы азота в различных электронных состояниях, ионы N_2^+ и N^+ и электроны. Модель описывала неравновесное колебательное возбуждение молекул N_2 только в основном электронном состоянии, для которого были учтены процессы V–T и V–T_e релаксации, V–V обмена, диссоциации, рекомбинации, ионизации, а также E–T релаксации и

Е–Е обмена. Для определения ФРЭЭ решалось кинетическое уравнение Больцмана для электронов с учётом неупругих столкновений электронов с атомами и молекулами азота в различных энергетических состояниях. Важной особенностью работы был учёт влияния электронно-электронных столкновений на ФРЭЭ. Расчеты были проведены при начальном давлении $P_0 = 1$ атм и различных начальных температурах в диапазоне значений $T_0 = 5000 \div 10000$ К. Для всех рассматриваемых случаев было показано, что степень ионизации в сопле остаётся практически неизменной, в то время как концентрация электронно-возбуждённых молекул сразу за критическим сечением быстро уменьшается на несколько порядков величины. Доля же возбуждённых атомов уменьшается незначительно. Отмечено, что энергообмен между электронами и возбуждёнными атомами оказывает существенное влияние на ФРЭЭ, приводя к увеличению средней энергии электронов. Также был сделан важный вывод о том, что электронно-электронные столкновения оказывают существенное влияние на неравновесную ФРЭЭ, способствуя её максвеллизации. Показано, что при учёте данного процесса ФРЭЭ в расширяющемся сверхзвуковом потоке азотной плазмы при всех рассмотренных начальных условиях отличается от распределения Максвелла незначительно.

В работе [6] с использованием уровневой модели для атомно-молекулярной системы $N_2-O_2-NO-N-O$, моделирующей воздух, было проведено численное исследование физико-химических процессов за фронтом сильной ударной волны. В уровневой модели для молекул N_2 , O_2 и NO в различных колебательных состояниях учитывались процессы V–T релаксации, V–V и V–V' обмена и диссоциации. Образование молекул NO описывалось в соответствии с механизмом Зельдовича. Физико-химические процессы с участием электронно-возбуждённых атомов и молекул в уровневую модель включены не были. Были проведены расчеты параметров азота за фронтом ударной волны при числах Маха $M_0 = 10$ и 15 . Показано, что начальное возбуждение колебательных степеней свободы молекул перед

ударной волной приводит к существенному изменению рассчитываемых с использованием уровневой модели профилей концентраций компонентов смеси в релаксационной зоне вследствие ускорения реакций диссоциации и реакций обмена. Установлено, что использование в уровневой модели для описания колебаний молекул приближения обрезанного гармонического осциллятора приводит к недооценке заселенностей верхних колебательных уровней молекул и к заметному занижению скоростей химических реакций, протекающих за фронтом сильной ударной волны в воздухе.

Из приведённого выше обзора работ следует, что в существующих уровневых моделях для азота и воздуха не учитываются некоторые важные физико-химические процессы, на что зачастую указывают и сами авторы. Во-первых, в рассмотренных уровневых моделях для воздуха [6, 23, 51, 52] не учитываются плазмохимические реакции. Во-вторых, в уровневых моделях для азота и воздуха, используемых в задачах сверхзвуковой аэродинамики, рассматривается неравновесное колебательное возбуждение молекул только в основном электронном состоянии [6, 23, 51, 52, 72, 74]. Поскольку плазмохимические реакции и процессы с участием электронно-возбуждённых молекул могут играть существенную роль в кинетике неравновесного высокотемпературного газа [4], интерес представляет построение детальных уровневых моделей для азотной и воздушной плазмы, учитывающих неравновесное колебательное возбуждение молекул как в основном, так и в электронно-возбуждённых состояниях.

1.2. Модовые модели

При использовании модового приближения для учёта неравновесного колебательного возбуждения молекул в реагирующем газе необходимо определить способ описания влияния нарушения термического равновесия между поступательными и колебательными степенями свободы молекул на скорости протекающих в газе химических реакций. Обычно зависимость неравновесной константы скорости химической реакции $k(T, T_V)$ от

поступательной температуры газа T и колебательных температур реагирующих молекул T_V задаётся выражением

$$k(T, T_V) = q(T, T_V) k_0(T), \quad (1.1)$$

где $k_0(T)$ – равновесная константа скорости химической реакции, а $q(T, T_V)$ – фактор неравновесности, для расчёта которого на сегодняшний день существует большое количество специальных моделей [53, 54].

Как правило, используемые для определения факторов неравновесности модели основаны на сильно упрощённых представлениях о механизме протекания химической реакции. Так, в первой модели, разработанной для расчета фактора неравновесности – модели Хамерлинга [76], предложенной ещё в 1959 году для реакций диссоциации двухатомных молекул, использовались следующие физические предположения: система колебательных уровней молекулы определяется в приближении обрезанного гармонического осциллятора; диссоциация молекулы возможна только с тех колебательных уровней с квантовыми числами V , для которых сумма колебательной энергии E_V и энергии столкновения E_i превышает энергию диссоциации молекулы D ; вероятность диссоциации не зависит от V . Модель Хамерлинга использовалась для расчета в модовом приближении параметров диссоциирующего азота и кислорода за фронтом сильной ударной волны [76, 77].

Естественно, что точность любой физической модели зависит от справедливости лежащих в её основе физических предположений. Так, практически сразу после появления модели Хамерлинга стало понятно, что при её использовании невозможно правильно описать в модовом приближении имеющиеся на тот момент результаты экспериментов по измерению характерного времени диссоциации молекулярного кислорода за сильной ударной волной [78]. Данная проблема была решена благодаря появившейся спустя несколько лет модели Мэроуэна-Тринора [79], учитывающей в отличие от модели Хамерлинга зависимость вероятности

диссоциации молекулы от номера её колебательного уровня. Согласно данной модели вероятность диссоциации молекулы в колебательном состоянии с квантовым числом V полагается пропорциональной выражению $\exp[-(D-E_V)/U]$, где U – эмпирический параметр, определяющий влияние энергии колебательного уровня молекулы на вероятность её диссоциации. Если принять $U = \infty$ модель Мэроуэна-Тринора становится идентичной модели Хамерлинга. В работе [79] было показано, что при использовании для определения факторов неравновесности модели Мэроуэна-Тринора хорошее соответствие результатов модовой модели для диссоциирующего кислорода и экспериментальных данных [79] может быть достигнуто при значениях параметра U в диапазоне $D/6 \div D/3$.

Одной из недавних работ, в которой модель Мэроуэна-Тринора использовалась для определения неравновесных скоростей диссоциации является работа [27], посвящённая моделированию обтекания космического аппарата Stardust [80] при входе в атмосферу Земли. С использованием модовой модели для воздушной плазмы, учитывающей неравновесное колебательное возбуждение молекул N_2 , O_2 и NO , и столкновительно-радиационной модели, позволяющей описывать неравновесное возбуждение электронных состояний молекул N_2 , NO и N_2^+ были проведены двумерные расчеты параметров газа, обтекающего аппарат Stardust. Расчеты показали, что в слое сжатого газа за головной ударной волной имеет место сильное отличие значений колебательных температур молекул N_2 , O_2 и NO от поступательной температуры газа, а заселённости электронно-возбуждённых состояний молекул N_2 , NO и N_2^+ существенно отличаются от заселённостей, соответствующих распределению Больцмана. Кроме того, в работе [27] был рассчитан радиационный тепловой поток к поверхности обтекаемого аппарата и показано, что большая часть данного потока приходит из неравновесной зоны. При этом была отмечена высокая чувствительность полученных результатов к принятым константам скорости возбуждения и тушения электронно-возбуждённых состояний молекул, а также модели для

определения влияния колебательной неравновесной на скорости диссоциации молекул.

Стоит отметить, что большинство выражений для расчёта факторов неравновесности или содержат полуэмпирические параметры или являются полностью эмпирическими, отражая самые общие представления о влиянии колебательного возбуждения реагирующих молекул на скорости химичках реакций. К последним относится интуитивная модель Парка [75], согласно которой при нарушении термического равновесия между поступательными и колебательными степенями свободы молекул константа скорости химической реакции может быть определена с использованием выражения, полученного для термически равновесного случая, но при замене равновесной температуры на эффективную T_a , определяемую по формуле $T_a = T^q T_v^{1-q}$, где q – параметр модели. В связи со своей простотой модель Парка получила широкое распространение при расчете течений неравновесного газа в модовом приближении.

Так, в работе [75] модель Парка была использована для описания в модовом приближении параметров потока азотной плазмы за фронтом сильной ударной волны. В данной работе в качестве независимых компонентов смеси рассматривались атомы и молекулы азота, ионы N_2^+ и N^+ и электроны. Учитывался процесс V–T релаксации молекул N_2 , а также реакции диссоциации, ионизации, ассоциативной ионизации и перезарядки. Было проведено сравнение результатов расчётов, выполненных с использованием модовой модели для азотной плазмы, и экспериментальных данных, полученных при измерении интенсивности излучения полос $N_2(1+)$ и $N_2^+(1-)$ в азоте за фронтом ударной волны. Было показано, что построенная в работе [75] модовая модель позволяет правильно описывать зависимость времени достижения пика интенсивности излучения полос $N_2(1+)$ и $N_2^+(1-)$ от скорости ударной волны. Также показано, что определённое экспериментально изменение колебательной температуры электронно-возбуждённых ионов $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ качественно отличается от изменения

колебательной температуры, рассчитанной с использованием модовой модели, учитывающей неравновесное колебательное возбуждение только молекул N_2 в основном электронном состоянии. Из этого следует вывод о том, что для правильного описания неравновесного колебательного возбуждения различных молекул в реагирующем потоке может быть недостаточно введения одной общей колебательной температуры. Отметим, что изначально параметр q в модели Парка полагался равным 0.5 [75], однако позднее было рекомендовано использовать значение $q = 0.7$ [81].

Из приведённого выше рассмотрения следует, что полуэмпирические параметры, входящие в выражения для расчёта факторов неравновесности, являются дополнительными источниками погрешности в модовых моделях и для минимизации данной погрешности требуется отдельный анализ чувствительности результатов моделирования к значениям полуэмпирических параметров. Таким образом, преимуществом обладают модели для расчёта факторов неравновесности, в которых не используются полуэмпирические параметры.

К таким моделям относится широко распространённая модель Матчерета-Фридмана, позволяющая рассчитывать факторы неравновесности для реакций диссоциации двухатомных гомоядерных молекул [82]. Данная модель построена на основе общетеоретических представлений о кинетике диссоциации двухатомных молекул и учитывает два режима диссоциации: диссоциацию с верхних колебательных уровней, преобладающую при значительном колебательном возбуждении и определяющую преимущественно колебательной температурой, и диссоциацию с нижних колебательных уровней, играющую основную роль при низкой колебательной температуре и зависящую, в первую очередь, от поступательной температуры газа.

В работе [21] с использованием модели Матчерета-Фридмана, а также моделей Мэроуэна-Тринора и Парка в модовом приближении были проведены двумерные расчёты сверхзвукового обтекания сферы

молекулярным азотом при условиях, соответствующих условиям экспериментов, посвященных измерению расстояния от стенки сферы до отошедшей ударной волны. В модовой модели в качестве независимых компонентов смеси рассматривались атомы и молекулы азота в основном электронном состоянии, и учитывался процесс V–T релаксации и реакция диссоциации молекул N_2 , для которой факторы неравновесности определялись в соответствии с одной из трёх указанных выше моделей. Было показано, что результаты моделирования хорошо согласуются с результатами экспериментов по определению расстояния от отошедшей ударной волны до обтекаемой сферы. Выбор модели для определения фактора неравновесности оказал наиболее заметное влияние на рассчитываемые значения колебательной температуры молекул. Так, было показано, что максимум колебательной температуры за фронтом отошедшей ударной волны, определённый в модовом приближении с использованием модели Парка, существенно превосходит соответствующие значения, рассчитанные с использованием моделей Матчерета-Фридмана и Мэроуэна-Тринора.

Здесь стоит заметить, что многие модели для расчета факторов неравновесности, например, такие как рассмотренные ранее модели Хамерлинга, Мэроуэна-Тринора и Матчерета-Фридмана, изначально были созданы специально для реакций диссоциации двухатомных молекул, и лишь некоторые такие модели впоследствии были обобщены для расчёта факторов неравновесности обменных реакций и реакций диссоциаций многоатомных молекул. Среди таких универсальных моделей, помимо рассмотренной ранее модели Парка, широкое распространение получили модель CVCV (coupled-vibration-chemistry-vibration) [83] и модель Кузнецова [84, 85].

Модель CVCV [83] является обобщением модели Мэроуэна-Тринора и отличается от последней введением дополнительного полуэмпирического параметра α , ограничивающего вклад от колебательной энергии при преодолении активационного барьера реакции E_a значением αE_a ($0 < \alpha < 1$). Таким образом, минимальная энергия столкновения E_t для осуществления

химической реакции должна превышать величину $(1-\alpha)E_a$. При $\alpha = 1$ модель CVCV идентична модели Мэроуэна-Тринора ($E_a = D$ в случае реакции диссоциации).

В работе [86] с использованием моделей CVCV и Парка в модовом приближении исследовалось влияние задержки установления термического равновесия между поступательными и колебательными степенями свободы молекул на детонацию стехиометрической смеси H_2 и O_2 , разбавленной на 70% аргоном. В работе учитывались химические реакции с участием атомов Н и О и молекул H_2 , O_2 , OH , HO_2 и H_2O , а также процесс V–T релаксации. Причём для описания неравновесного колебательного возбуждения учитываемых в модели молекул была введена одна общая колебательная температура T_V . С использованием модовых моделей с факторами неравновесности, определяемыми согласно CVCV модели или модели Парка, а также термически равновесной кинетической модели для смеси $\text{H}_2\text{--O}_2\text{--Ar}$ были проведены одномерные и двумерные расчёты течения детонирующего газа. Одномерные расчеты показали, что учёт задержки установления термодинамического равновесия между колебательными и поступательными степенями свободы молекул приводит к существенному уширению зоны горения за фронтом детонационной волны. Двумерные расчеты выявили влияние процесса колебательно-поступательной релаксации на размеры детонационной ячейки. Так, характерный размер детонационной ячейки, определенный с использованием модовых моделей, более чем на 30% превышает данную величину, определённую в соответствии с термически равновесной моделью. Выбор способа расчета фактора неравновесности оказывал менее заметное влияние на результаты моделирования. Было отмечено, что учёт в кинетической модели задержки установления термодинамического равновесия между колебательными и поступательными степенями свободы молекул позволяет приблизить результаты моделирования к результатам экспериментов по определению размеров детонационных ячеек.

Модель Кузнецова была разработана для расчёта факторов неравновесности реакций диссоциации двухатомных молекул [84, 85], но не редко использовалась и для обменных реакций, а также может быть обобщена для определения факторов неравновесности диссоциации многоатомных молекул. Важной особенностью модели Кузнецова является учёт ангармонизма мод молекул. В данной модели колебания молекул аппроксимируются ангармоническим осциллятором Морзе, причём колебательные уровни с энергией меньше некоторой эффективной энергии E_v^* заселены в соответствии с распределением Тринора с колебательной температурой моды T_v . Также предполагается, что реакция происходит вследствие одноквантовых V–T переходов с колебательных уровней с энергией близкой к энергии E_v^* . В нулевом приближении для реакций диссоциации и реакций обмена E_v^* полагается равной D и E_a соответственно.

Простота и универсальность модели Кузнецова позволяют использовать её в модовых моделях для сложных многокомпонентных смесей реагирующих газов. Так, в работе [4] модель Кузнецова использовалась в модовой модели для воздушной плазмы, описывающей неравновесное колебательное возбуждение молекул N_2 , O_2 и NO в основном и возбуждённых электронных состояниях и учитывающей процессы V–T и E–T релаксации, V–V' и E–E обменов, возбуждения электронно-колебательных степеней свободы молекул электронным ударом, а также широкий набор химических и плазмохимических реакций с участием атомов, молекул и ионов в различных электронных состояниях. Модель была валидирована относительно результатов экспериментов по определению концентрации электронов и интенсивности излучения полосы $NO(\gamma)$ (переход $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$) за фронтом ударной волны в воздухе. С использованием модовой модели было проведено исследование физико-химических процессов в воздухе за фронтом сильной ударной волны. Основным результатом проведённых в работе [4] исследований является вывод о важности учёта процессов с участием электронно-возбуждённых молекул для правильного определения

параметров потока и состава смеси за фронтом сильной ударной волны в воздухе: так, исключение из модели электронно-возбуждённых молекул приводит к заметному завышению концентрации электронов и оксида азота в воздухе за УВ.

Как показано в приведённом выше обзоре, применяемые в существующих модовых моделях выражения для расчёта факторов неравновесности могут быть получены с использованием различных физических предположений, содержать или не содержать полуэмпирические параметры и подходить не для всех типов химических реакций. Но, пожалуй, наиболее существенным критерием при выборе модели для определения фактора неравновесности является точность, с которой модель позволяет рассчитывать неравновесные константы скорости химических реакций при различных значениях колебательной T_v и поступательной T температур.

Наиболее полное исследование данного вопроса представлено в работе [54], в которой значения факторов неравновесности, определённых для реакции диссоциации молекулярного азота с использованием различных моделей, были сопоставлены с результатами суммирования скоростей элементарных каналов реакции диссоциации, рассчитанных по методу квазиклассических траекторий (далее QCT) [87] и отнесённых к равновесной скорости диссоциации азота. В исследовании рассматривались модели Хамерлинга, Мэроуэна-Тринора, Парка, Матчерета-Фридмана, Кузнецова и некоторые другие, неупомянутые в данном обзоре. Было показано, что среди всех рассмотренных моделей лучше всего с результатами метода QCT согласуется модель Матчерета-Фридмана, учитывающая два разных режима диссоциации – с верхних и нижних колебательных уровней. Но поскольку данная модель применима только для реакций диссоциации двухатомных молекул и, как было показано в [54], при определённых соотношениях температур T_v и T не позволяет рассчитать фактор неравновесности с приемлемой точностью, проблема разработки методики для определения

факторов неравновесности в модовых моделях на сегодняшний день остаётся актуальной.

Относительно недавно появилась модель для расчёта фактора неравновесности, которая не содержит полуэмпирических параметров, может быть использована для любых химических реакций и основана на простых физических принципах [7]. В данной модели фактор неравновесности рассчитывается суммированием скоростей элементарных каналов химических реакций, для определения которых используются следующие предположения: вероятность протекания элементарного канала химической реакции с энергетическим барьером E пропорциональна экспоненте с показателем $-E/T$, элементарные каналы реакции, не имеющие энергетического барьера, протекают равновероятно. В работе [7] было показано, что результаты предложенной модели для расчета факторов неравновесности хорошо согласуются результатами расчета по методу QST и позволяют определять фактор неравновесности с большей точностью, чем другие распространенные модели. Таким образом, практический интерес представляет использование методики расчёта факторов неравновесности, предложенной в [7], для построения новых термически неравновесных модовых кинетических моделей и сравнение их результатов с результатами детальных уровневых моделей.

Глава 2

Исследование физико-химических процессов в термически неравновесных течениях азотной плазмы

2.1. Детальная уровневая модель для азотной плазмы

При построении термически неравновесной кинетической модели для азотной плазмы будем учитывать неравновесное возбуждение колебательных и электронных степеней свободы молекул азота, но при этом будем предполагать, что вращательные степени свободы молекул находятся в термодинамическом равновесии с их поступательными степенями свободы. Также предположим, что имеет место максвелловское распределение электронов по скоростям с температурой T_e , в общем случае отличной от поступательной температуры тяжёлых частиц T .

Для описания термически неравновесного возбуждения электронных состояний молекулы N_2 будем рассматривать молекулы в различных электронных состояниях как независимые компоненты смеси. Система электронных термов молекулярного азота представлена на рис. 2.1 [2]. Из рис. 2.1 видно, что некоторые электронные состояния имеют схожие зависимости потенциальной энергии от межъядерного расстояния (близкие значения минимума потенциальной энергии в точке равновесия и одинаковые продукты диссоциации). На основании данного факта состояния $B^3\Pi_g$, $B^3\Sigma_u^-$ и $W^3\Delta_u$ при построении модели удобно рассматривать как одно комбинированное состояние $B^3\Pi_g$, при определении термодинамических свойств которого (энергии Гиббса и теплоёмкости) учитываются вклады от состояний $B^3\Sigma_u^-$ и $W^3\Delta_u$. Аналогичным образом электронные состояния $e = a^1\Sigma_u^-$, $a^1\Pi_g$, $w^1\Delta_u$ и $e = C^3\Pi_u$, $E^3\Sigma_g^+$ можно объединить в комбинированные состояния $a^1\Sigma_u^-$ и $C^3\Pi_u$ соответственно. Таким образом, для описания неравновесного электронного возбуждения молекулярного азота в качестве

независимых компонентов смеси будем учитывать молекулы в пяти электронных состояниях: в основном $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ и четырех возбуждённых $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$, $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ и $N_2(C^3\Pi_u)$.

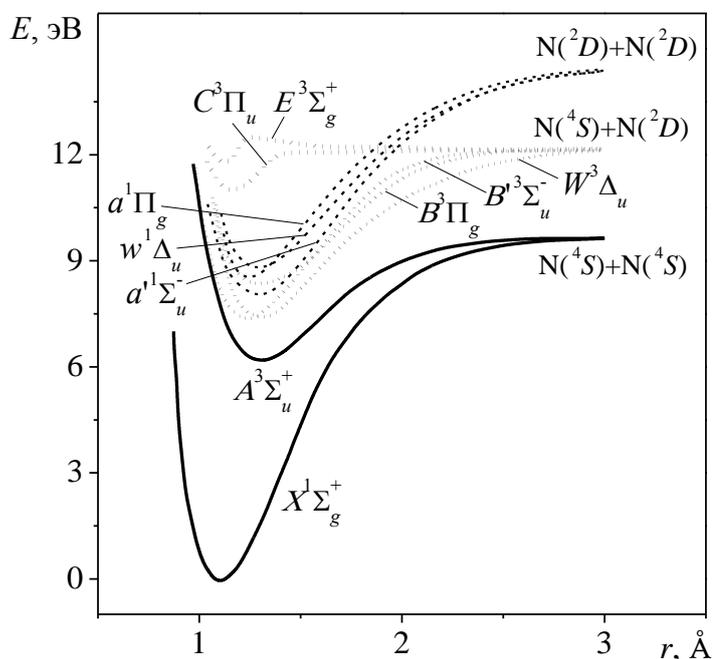


Рис. 2.1. Кривые потенциальной энергии электронных энергетических состояний молекулы N_2 .

Кроме молекулярного азота в качестве независимых компонентов азотной плазмы будем учитывать атомарный азот в основном $N(^4S)$ и двух возбуждённых $N(^2D)$ и $N(^2P)$ электронных состояниях, ионы N_2^+ и N^+ , не выделяя конкретные электронные состояния, и электроны e^- . При этом будем предполагать, что возбуждённые энергетические состояния компонентов N_2^+ и N^+ , не учитываемые в модели явно, заселены равномерно в соответствии с поступательной температурой тяжёлых частиц T .

Для описания возбуждения колебаний молекул N_2 будем использовать уровневое приближение, то есть будем рассматривать динамику заселённости отдельных колебательных уровней молекулы. Однако в отличие от большинства существующих работ, например, [6, 23, 51, 52, 72, 74], будем использовать данный подход не только для молекул в основном

электронном состоянии $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, но и для электронно-возбуждённых молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$, $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$ и $N_2(C^3\Pi_u)$.

Для определения энергии электронно-колебательных уровней молекулярного азота $E_{e,V}$ (индексы e и V обозначают электронный и колебательный уровни) воспользуемся полиномиальной зависимостью

$$E_{e,V} = E_e + w_e(V + \frac{1}{2}) - w_e x_e (V + \frac{1}{2})^2 + w_e y_e (V + \frac{1}{2})^3 + w_e z_e (V + \frac{1}{2})^4 + w_e \alpha_e (V + \frac{1}{2})^5 + w_e \beta_e (V + \frac{1}{2})^6, \quad (2.1)$$

где E_e – энергия электронного уровня e , а w_e , $w_e x_e$, $w_e y_e$, $w_e z_e$, $w_e \alpha_e$ и $w_e \beta_e$ – колебательные постоянные. Значения E_e , колебательные постоянные, а также энергии диссоциации E_{dis} и номер последнего связанного колебательного уровня V_{max} для электронных состояний $X^1\Sigma_g^+$, $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$, $a'^1\Sigma_u^-$ и $C^3\Pi_u$ молекул N_2 , принятые в данной работе, приведены в таблице 2.1. Для величин E_e , E_{dis} , w_e , $w_e x_e$ и $w_e y_e$ будем использовать значения, приведённые в справочнике [88], а молекулярные постоянные $w_e z_e$, $w_e \alpha_e$ и $w_e \beta_e$ подберем исходя из условия соответствия энергии последнего колебательного уровня молекулы диссоционному барьеру. Согласно значениям, приведёнными в таблице 2.1, для молекул N_2 в электронных состояниях $X^1\Sigma_g^+$, $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$, $a'^1\Sigma_u^-$ и $C^3\Pi_u$ в данной модели будем учитывать 55, 32, 36, 46 и 5 связанных колебательных состояний соответственно. И таким образом, при описании с использованием урвеневого приближения процессов в неравновесной азотной плазме будем рассматривать смесь, состоящую из 180 компонентов: $N_2(X^1\Sigma_g^+, V=0..54)$, $N_2(A^3\Sigma_u^+, V=0..31)$, $N_2(B^3\Pi_g, V=0..35)$, $N_2(a'^1\Sigma_u^-, V=0..45)$, $N_2(C^3\Pi_u, V=0..4)$, $N(^4S)$, $N(^2D)$, $N(^2P)$, N_2^+ , N^+ и e^- .

Таблица 2.1. Константы, используемые для определения системы колебательных уровней молекул $N_2(e)$ (cm^{-1}).

Молекула	E_e	E_{dis}	V_{max}	w_e	$w_e x_e$	$w_e y_e$	$w_e z_e$	$w_e \alpha_e$	$w_e \beta_e$
$N_2(X^1\Sigma^+)$	0	78715	54	2358.027	14.135	-2.26×10^{-3}	-0.24×10^{-3}	-0.867×10^{-5}	-0.479×10^{-7}
$N_2(A^3\Sigma^+_u)$	50203.51	28512	31	1460.518	13.831	0.0103	-1.97×10^{-3}	-0.330×10^{-4}	-0.119×10^{-5}
$N_2(B^3\Pi_0^+)$	59619.20	38326	35	1733.391	14.122	-0.0569	3.61×10^{-3}	-0.185×10^{-3}	0.918×10^{-6}
$N_2(a'^1\Sigma^-_u)$	68152.66	49022	45	1530.254	12.075	0.0413	2.90×10^{-4}	0	0
$N_2(C^3\Pi_u)$	89136.66	8809	4	2047.178	28.445	0	0	0	0

Для данного набора компонентов в кинетической модели будем учитывать процессы колебательно-поступательной V–T релаксации, внутримодового V–V и междумодового V–V' колебательно-колебательных обменов, электронно-поступательной E–T релаксации, электронно-электронного E–E обмена, возбуждения электронным ударом колебательных V–T_e и электронных E–T_e состояний, упругого рассеяния электронов на тяжёлых частицах T–T_e, а также обратимые химические и плазмохимические реакции с участием атомов и молекул в различных энергетических состояниях, а именно: диссоциацию, ионизацию, ионно-атомную ассоциацию и перезарядку. Полный список учитываемых процессов и соответствующие константы скорости реакций приведены в Приложении А (таблица А.1).

Для расчета констант скорости процессов V–T релаксации, V–V и V–V' обменов для молекул азота в различных электронных состояниях воспользуемся моделью FHO (forced harmonic oscillator) [89, 90]. Процесс V–T_e релаксации будем учитывать для молекул азота только в основном электронном состоянии, причём константы скорости для элементарных колебательно-колебательных переходов с известными и представленными в открытых базах данных сечениями будем рассчитывать по формуле

$$k_q(T_e) = \frac{1}{kT_e} \left(\frac{8}{\pi\mu kT_e} \right)^{1/2} \int_0^\infty \varepsilon \sigma_q(\varepsilon) \exp(-\varepsilon/kT_e) d\varepsilon, \quad (2.2)$$

где ε – поступательная энергия сталкивающихся частиц, μ – их приведённая масса, $\sigma_q(\varepsilon)$ – сечение q -го элементарного перехода, k – константа Больцмана. В базе данных [91] представлены сечения для следующих V–T_e процессов: $N_2(X^1\Sigma_g^+, V_1=0)+e^- \rightleftharpoons N_2(X^1\Sigma_g^+, V_2=1..8)+e^-$. Для определения констант скорости остальных переходов (с большими квантовыми числами V_1 и V_2) воспользуемся следующей полуэмпирической формулой [92]:

$$k_{V_1, V_2} = k_{0,1} \frac{\exp[-\alpha(V_2 - V_1)]}{1 + \beta V_1}, \quad (2.3)$$

в которой параметры α и β подбирались так, чтобы результаты полуэмпирической модели для V–T_e переходов наилучшим образом соответствовали значениям констант скорости, рассчитанным по известным сечениям [91] с использованием выражения (2.2). Аппроксимации констант скорости V–T_e процессов, рассчитанные по известным сечениям, а также параметры α и β , использованные в данной работе для оценки констант скорости остальных V–T_e колебательно-колебательных переходов, приведены в Приложении А (таблица А.3). Константы скорости упругого рассеяния электронов на тяжелых частицах T–T_e также определялись на основе известных сечений [91] с использованием выражения (2.2), и их аппроксимации приведены в таблице А.1 Приложения А.

Для расчета уровневых констант скоростей химических реакций, а также процессов E–T релаксации и E–E обмена воспользуемся методологией, предложенной в [48], согласно которой константы скорости элементарных каналов q -й реакции, когда молекулярные реагенты (r) и продукты (p) находятся в конкретных колебательных состояниях V_r и V_p соответственно, могут быть определены на основе значения интегральной константы скорости реакции с использованием выражений

$$k_q^{V_r \rightarrow V_p} = A_q \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_q^{V_r \rightarrow V_p} \Theta(\Delta E_q^{V_r \rightarrow V_p})}{T}\right), \quad (2.4)$$

$$\Delta E_q^{V_r \rightarrow V_p} = \max(E_{a,q}^r, E_{T,q} + E_{V_p}) - E_{V_r},$$

$$A_q = \frac{k_q^+}{\sum_{V_r^*, V_p^*} \exp\left(-\frac{\Delta E_q^{V_r^* \rightarrow V_p^*} \Theta(\Delta E_q^{V_r^* \rightarrow V_p^*})}{T}\right) \prod_{i=1}^{M_r} n_{V_r^*, i}^{eq}}.$$

Здесь $\Delta E_q^{V_r \rightarrow V_p}$ – энергетический барьер элементарного канала q -й реакции, $E_{a,q}^r$ – энергия активации q -ой реакции в прямом направлении; $E_{T,q}$ – тепловой эффект q -ой реакции; E_{V_p} и E_{V_r} – колебательные энергии продуктов и

реагентов q -ой реакции, k_q^+ – интегральная константа скорости, включающая вклады от всех элементарных путей q -го процесса; $n_{V_r,i}^{\text{eq}}$ – равновесная относительная заселённость колебательного состояния V_r i -го молекулярного реагента при температуре T ; M_r – число молекулярных реагентов q -й реакции; $\Theta(x)$ – функция Хэвисайда.

Выражение (2.4) получено в работе [48] на основе предположений, что колебательное возбуждение реагентов приводит к сокращению энергетического барьера реакции на величину E_{V_r} , а элементарные каналы реакции, не имеющие энергетического барьера, протекают равновероятно. Стоит заметить, что описанная методология является лишь приближённым способом оценки уровневых констант скорости. На сегодняшний день наиболее точное и полное описание констант скорости элементарных каналов физико-химических процессов может быть получено на основе метода квазиклассических траекторий. Данная методология наиболее активно развивается в последнее десятилетие [87, 93-98]. Отметим, что уже существуют уровневые модели, полностью основанные на результатах расчётов констант скорости по методу QCT [97, 99].

Однако поскольку наборы поуровневых констант скорости известны ещё далеко не для всех важных физико-химических процессов, и, как было показано в [7], уровневые константы, определённые согласно выражению (2.4), неплохо согласуются с результатами расчётов по методу QCT, выбор для определения уровневых констант скорости пусть приближенной, но простой и универсальной методологии, предложенной в [48], можно считать оправданным. Тем более что построенная таким образом уровневая модель для азотной плазмы позволяет, как будет показано далее, с хорошей точностью описывать существующие экспериментальные данные.

Что касается интегральных констант скорости химических реакций, а также процессов E–T релаксации и E–E обмена, используемых в выражении (2.4), то они были выбраны на основе рекомендаций [2, 4, 53,

100-105] и приведены в Приложении А (таблица А.1). Отметим, что все учитываемые в уровневой модели для азотной плазмы физико-химические процессы рассматриваются как обратимые, и для определения констант скорости обратных процессов используется принцип детального равновесия.

Для определения параметров азотной плазмы вдоль линии тока будем численно решать одномерную стационарную систему уравнений Эйлера, коротая при описании неравновесного колебательного возбуждения молекул в уровневом приближении может быть записана следующим образом:

$$\frac{d(\rho u)}{dx} = 0, \quad (2.5)$$

$$u \frac{du}{dx} + \frac{1}{\rho} \frac{dP}{dx} = 0, \quad (2.6)$$

$$\frac{dH}{dx} + R \sum_{i=1}^M \frac{d}{dx} \left(\frac{e_V^i}{N\mu} \right) + u \frac{du}{dx} = 0, \quad (2.7)$$

$$u \frac{d\gamma_{i,V}}{dx} = Q_{V-T}^{i,V} + Q_{V-V}^{i,V} + Q_{V-V'}^{i,V} + Q_{E-T}^{i,V} + Q_{E-E}^{i,V} + Q_{V-T_e}^{i,V} + Q_{E-T_e}^{i,V} + Q_{ch}^{i,V}, \quad i \leq M_{sts}, \quad (2.8)$$

$$u \frac{d\gamma_i}{dx} = Q_{E-T}^i + Q_{E-E}^i + Q_{E-T_e}^i + Q_{ch}^i, \quad i > M_{sts}, \quad (2.9)$$

$$u \frac{d}{dx} \left(\frac{3}{2} T_e N_e \right) = U_{el} + U_{V-T_e} + U_{E-T_e} + U_{ei} + U_{ai} + U_{ea} + U_{dei}, \quad (2.10)$$

$$N = \frac{P}{kT}, \quad H = \frac{1}{\mu} \sum_{i=1}^M h_{0i} \gamma_i + \left(\frac{5}{2} (1 - \gamma_e) + C_R \right) \frac{R}{\mu} T + \frac{5}{2} \frac{R}{\mu} \gamma_e T_e,$$

$$e_V^i = \begin{cases} \sum_V E^{i,V} N_{i,V}, & i \leq M_{sts} \\ 0, & i > M_{sts} \end{cases}, \quad \mu = \sum_{i=1}^M \mu_i \gamma_i, \quad C_R = \sum_{i=1}^{M_{sts}} \gamma_i, \quad \gamma_i = \frac{N_i}{N}.$$

Здесь ρ , P , T , T_e , u и N – плотность, давление, поступательная температура, электронная температура, скорость и числовая плотность газа соответственно; N_i и μ_i – числовая плотность и молярная масса компонента смеси i -го сорта ($i = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11$ обозначает компоненты

$N_2(X^1\Sigma_g^+)$, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$, $N_2(a''^1\Sigma_u^-)$, $N_2(C^3\Pi_u)$, $N(^4S)$, $N(^2D)$, $N(^2P)$, N_2^+ , N^+ и e^- соответственно); M – число молекулярных и атомарных компонентов смеси; M_{sts} – число молекулярных компонентов смеси, колебательное возбуждение которых описывается в уровневом приближении ($M_{\text{sts}} = 5$); h_{0i} – энтальпия образования частицы i -го сорта при температуре $T = 298$ К; $N_{i,V}$ и $E^{i,V}$ – числовая плотность и колебательная энергия молекул i -го сорта в колебательном состоянии с квантовым числом V ; γ_e – мольная доля электронов; R – универсальная газовая постоянная.

Источниковые члены $Q_{V-T}^{i,V}$, $Q_{V-V}^{i,V}$, $Q_{V-V'}^{i,V}$, $Q_{E-T}^{i(V)}$, $Q_{E-E}^{i(V)}$, $Q_{V-Te}^{i,V}$, $Q_{E-Te}^{i(V)}$ и $Q_{\text{ch}}^{i(V)}$ отвечают за скорости изменения мольной доли компонента i -го сорта в колебательном состоянии с квантовым числом V (если $i \leq M_{\text{sts}}$) вследствие V - T релаксации, внутримодового V - V обмена, междумодового V - V' обмена, E - T релаксации, E - E обмена, V - T_e релаксации, E - T_e релаксации и химических реакций соответственно. Данные скорости определяются следующими выражениями:

$$Q_{V-T}^{i,V} = \sum_{i=1}^M \sum_s \left[k_{VT,M}^{i,V-s \rightarrow i,V}(T) N_{i,V-s} - k_{VT,M}^{i,V \rightarrow i,V-s}(T) N_{i,V} \right] \gamma_i, \quad (2.11)$$

$$Q_{V-T_e}^{i,V} = \sum_s \left[k_{VT_e,M}^{i,V-s \rightarrow i,V}(T_e) N_{i,V-s} - k_{VT_e,M}^{i,V \rightarrow i,V-s}(T_e) N_{i,V} \right] \gamma_e, \quad (2.12)$$

$$Q_{V-V}^{i,V} = \frac{1}{N} \sum_{V'} \sum_s \left[k_{i,V' \leftarrow i,V'+s}^{i,V \leftarrow i,V-s} N_{i,V-s} N_{i,V'+s} - \left(k_{i,V' \rightarrow i,V'+s}^{i,V \rightarrow i,V-s} + k_{i,V'-s \leftarrow i,V'}^{i,V+s \leftarrow i,V} \right) N_{i,V} N_{i,V'} + k_{i,V'-s \rightarrow i,V'}^{i,V+s \rightarrow i,V} N_{i,V+s} N_{i,V'-s} \right] \quad (2.13)$$

$$Q_{V-V'}^{i,V} = \frac{1}{N} \sum_{i' \neq i} \sum_{V'} \sum_s \left[k_{i',V' \leftarrow i',V'+s}^{i,V \leftarrow i',V-s} N_{i',V-i} N_{i',V'+i} - \left(k_{i',V' \rightarrow i',V'+s}^{i,V \rightarrow i',V-s} + k_{i',V'-s \leftarrow i',V'}^{i,V+s \leftarrow i',V} \right) N_{i',V} N_{i',V'} + k_{i',V'-s \rightarrow i',V'}^{i,V+s \rightarrow i',V} N_{i',V+s} N_{i',V'-s} \right] \quad (2.14)$$

$$Q_{E-T,(E-T_e)}^{i,V} = \sum_{i=1}^{11} \sum_q \sum_{V'} \left(k_{ET(ET_e),q,M}^{i,V \leftarrow i',V'} N_{i',V'} - k_{ET(ET_e),q,M}^{i,V \rightarrow i',V'} N_{i,V} \right) \gamma_M, \quad (2.15)$$

$$Q_{E-T, (E-T_e)}^i = \sum_{i=1}^{11} \sum_q \left(k_{ET(ET_e), q, M}^{i \leftarrow i'} N_{i'} - k_{ET(ET_e), q, M}^{i \rightarrow i'} N_i \right) \gamma_M, \quad (2.16)$$

$$Q_{E-E}^L = \sum_q \frac{\alpha_{L, q}^- - \alpha_{L, q}^+}{N} \left(k_{EE, q}^+ \prod_j N_j^{\alpha_{j, q}^+} \prod_{e', V'} N_{e', V'}^{\alpha_{e', V', q}^+} - k_{EE, q}^- \prod_j N_j^{\alpha_{j, q}^-} \prod_{e', V'} N_{e', V'}^{\alpha_{e', V', q}^-} \right), \quad (2.17)$$

$$Q_{ch}^L = \sum_q S_q^L - \gamma_L \sum_{L'} \sum_q S_q^{L'},$$

$$S_q^L = \frac{(\alpha_{L, q}^- - \alpha_{L, q}^+)}{N} (R_q^+ - R_q^-), \quad R_q^{+(-)} = k_q^{+(-)} \prod_j N_j^{\alpha_{j, q}^{+(-)}} \prod_{e', V'} N_{e', V'}^{\alpha_{e', V', q}^{+(-)}}, \quad L = \{(i, V), i\},$$

где $\alpha_{L, q}^+$ и $\alpha_{L, q}^-$ – стехиометрические коэффициенты q -ой химической реакции в прямом (+) и обратном (–) направлениях; $k_{VT, M}^{i, V-s \rightarrow i, V}$, $k_{VT_e, M}^{i, V-s \rightarrow i, V}$, $k_{i, V' \rightarrow i, V'+s}^{i, V \rightarrow i, V-s}$, $k_{i', V' \rightarrow i', V'+s}^{i, V \rightarrow i', V'}$, $k_{ET(ET_e), q, M}^{+(-)}$ и $k_{EE, q}^{+(-)}$ – константы скорости V–T, V–T_e, V–V, V–V', E–T (E–T_e), E–E процессов и химических реакций соответственно.

Слагаемые U_{el} , U_{V-T_e} , U_{E-T_e} , U_{ei} , U_{ai} , U_{ea} , и U_{dei} в правой части уравнения (2.10) определяют скорости изменения энергии электронов вследствие процессов упругого рассеяния электронов на тяжёлых частицах, V–T_e и E–T_e релаксации, ионизации, ассоциативной ионизации, прилипания электронов к тяжёлым частицам и диссоциации молекул электронным ударом соответственно. Для определения данных скоростей будем использовать следующие выражения:

$$U_{el} = \sum_M \frac{3m_e}{m_M} k_{el} N_M N_e (T - T_e), \quad (2.18)$$

$$U_{ai, ei, ea} = \frac{3}{2} \sum_q (TR_q^+ - T_e R_q^-), \quad (2.19)$$

$$U_{V-T_e, E-T_e, dei} = \sum_q \Delta E_q (R_q^+ - R_q^-), \quad (2.20)$$

где m_e и m_M – массы электрона и тяжёлой частицы, m_M – масса тяжёлой частицы, k_{el} – константы скорости упругих столкновений электронов с тяжёлыми частицами (Т–Т_e обмен), ΔE_q – энергия активации q -ой реакции. Выражение (2.19) получено на основе предположения, что электрон образуется со средней энергией поступательного движения тяжёлых частиц, а R_q^+ и R_q^- обозначают скорости появления и исчезновения электронов в q -й реакции. При записи выражения (2.20) предполагалось, что энергия, идущая в процессах V–Т_e, E–Т_e и deI на возбуждение молекулярных колебательных, электронных уровней и преодоление диссоционного барьера берётся из энергии теплового движения электронов.

2.2. Сравнение результатов уровневой модели с экспериментальными данными

Представленная в предыдущем разделе уровневая модель была создана для описания высокотемпературных потоков азотной плазмы. Для валидации данной уровневой модели проведём сравнение результатов расчетов с различными экспериментальными данными, полученными в ударных трубах и в электрическом разряде.

На рис. 2.2 приведена зависимость характерного времени колебательной релаксации молекулярного азота τ_{VT} от поступательной температуры газа T за фронтом ударной волны, определённая в экспериментах [106-109] и рассчитанная с использованием уровневой модели для азотной плазмы. Из приведённого сопоставления видно, что уровневая модель позволяет с высокой точностью описывать характерные времена колебательно-поступательной релаксации азота за фронтом ударной волны во всём рассматриваемом диапазоне температур.

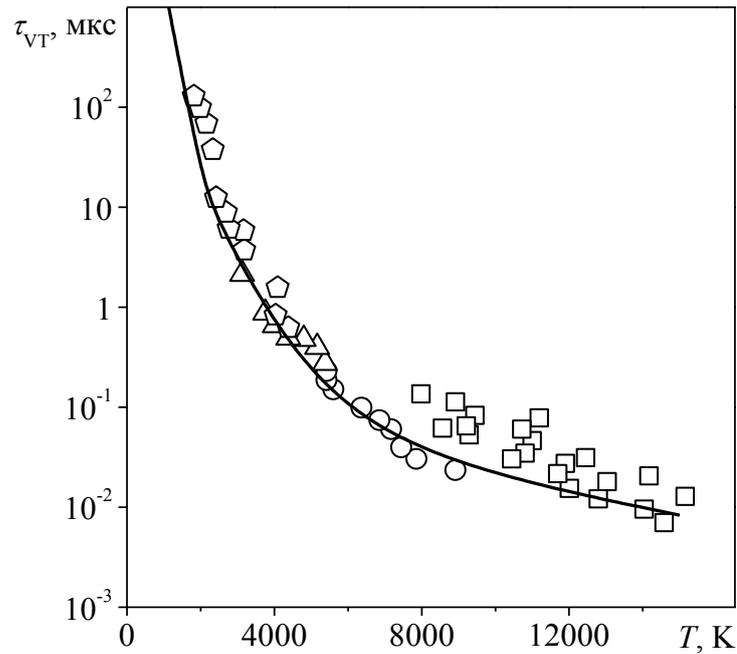


Рис. 2.2. Зависимость времени колебательной релаксации молекулярного азота τ_{VT} при нормальной плотности от поступательной температуры за фронтом ударной волны, рассчитанная с использованием уровневой модели для азотной плазмы (сплошная линия) и определённая экспериментально [106-109] (маркеры).

В работе [110] представлены результаты измерения эволюции плотности газа ρ за фронтом сильных ударных волн различной интенсивности в чистом азоте. На рис. 2.3 приведено сопоставление значений величины ρ/ρ_1 (ρ_1 – плотность непосредственно за фронтом), полученных экспериментально в работе [110] и рассчитанных с использованием полной уровневой модели для азотной плазмы и уровневой модели, не учитывающей плазмохимические реакции. Видно, что полная уровневая модель хорошо описывает результаты эксперимента [110]. Также из рис. 2.3 следует, что при скорости ударной волны $u_0 \geq 5.6$ км/с для правильного описания эволюции плотности азота за фронтом УВ необходим учёт плазмохимических реакций.

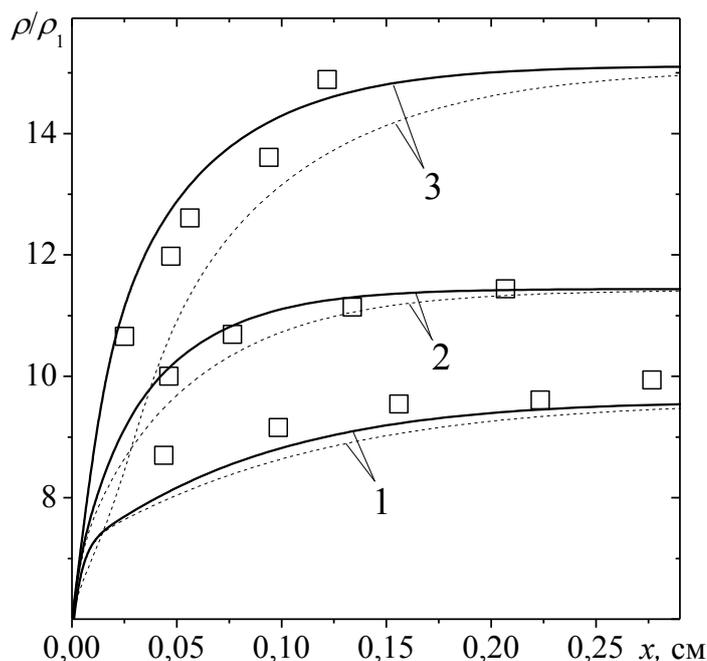


Рис. 2.3. Изменение плотности ρ азотной плазмы за фронтом ударной волны, отнесённое к плотности газа непосредственно за фронтом ρ_1 , при скоростях ударной волны $u_0=4.8, 5.6$ и 7.31 км/с (линии 1, 2 и 3 соответственно). Сплошные линии – результаты расчёта, выполненного с использованием полной уровневой модели, пунктирные линии – уровневой модели, не учитывающей плазмохимические реакции, маркеры – результаты эксперимента [110].

В другой работе [111] приводятся результаты эксперимента по измерению зависимости от скорости ударной волны u_0 параметра $\tau_m = t_m P_0$, где t_m – время, за которое интенсивность излучения полосы $N_2(1+)$ (переход $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$) за фронтом ударной волны в азоте достигает максимума, а P_0 – начальное давление. Сопоставление экспериментальных данных и результатов расчёта, выполненных с использованием полной уровневой модели для азотной плазмы, представлено на рис. 2.4, из которого видно, что результаты уровневой модели хорошо согласуются с рассматриваемым экспериментом. На этом же рисунке приведены результаты уровневой модели для азота, в которой не учитываются плазмохимические реакции. Как можно увидеть, плазмохимические реакции начинают играть существенную роль при $u_0 \geq 6$ км/с.

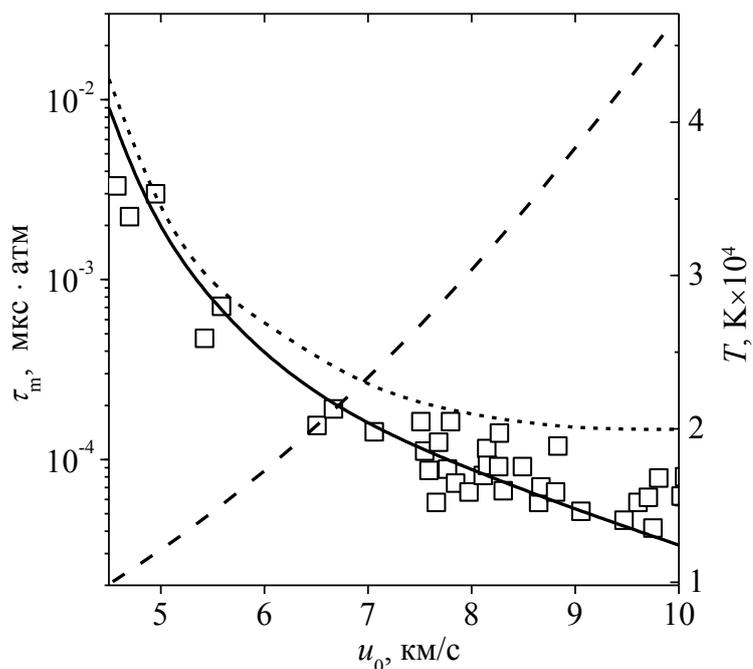


Рис. 2.4. Зависимость параметра τ_m , рассчитанная с использованием полной уровневой модели для азотной плазмы (сплошная линия), уровневой модели, не учитывающей плазмохимические реакции (пунктирная линия), и определённая экспериментально [111] (маркеры) от скорости ударной волны u_0 в азоте для полосы $N_2(1+)$ при $T_0 = 300$ К. Пунктирной линией обозначена поступательная температура газа T непосредственно за фронтом ударной волны.

Также сравним результаты моделирования с экспериментальными данными, приведёнными в работе [112], в которой была измерена эволюция заселённости электронно-колебательных уровней ($e=B^3\Pi_g, V=6$), ($e=B^3\Pi_g, V=12$) и ($e=C^3\Pi_u, V=0$) молекул N_2 при релаксации чистого азота, предварительно возбуждённого тлеющим электрическим разрядом. При проведении численного моделирования примем в качестве начальных условий параметры неравновесной азотной плазмы, представленные в работе [112], согласно которой концентрации компонентов газа на выходе из разрядной камеры имеют следующие значения (в см^{-3}): $N_0(N(^4S)) = 7.5 \times 10^{14}$, $N_0(N(^2D)) = 5 \times 10^{12}$, $N_0(N(^4P)) = 2 \times 10^{12}$, $N_0(N_2(X^1\Sigma_g^+)) = 9.9 \times 10^{16}$, $N_0(N_2(A^3\Sigma_u^+)) = 1 \times 10^{12}$, $N_0(N_2(B^3\Pi_g)) = 5 \times 10^{11}$, $N_0(N_2(a^1\Sigma_u^-)) = 1.1 \times 10^{12}$, $N_0(N_2(C^3\Pi_u)) = 3 \times 10^8$, $N_0(N^+) = 1 \times 10^6$, $N_0(N_2^+) = 6.8 \times 10^{10}$ и $N_0(e^-) = 6.8 \times 10^{10}$, колебательная T_{v0} , электронная T_{e0} и поступательная T_0 температуры равны

5500, 2300 и 370 К соответственно, а давление смеси $P_0 = 3.75$ торр. Эволюция величин $N_{e,V}/N_{e,V}^0$, где $N_{e,V}^0$ и $N_{e,V}$ – концентрации молекул N_2 в состояниях $(e=B^3\Pi_g, V=6)$, $(e=B^3\Pi_g, V=12)$ или $(e=C^3\Pi_u, V=0)$ в начальный момент времени (на выходе из разрядной камеры) и в момент времени t , представлена на рис. 2.5. Поскольку концентрации рассматриваемых возбуждённых молекул в смеси малы ($\sim 10^{10}$ см $^{-3}$), и их значения, как было отмечено в [112], очень чувствительны к условиям эксперимента, соответствие между результатами расчета и измерения можно считать более чем удовлетворительным.

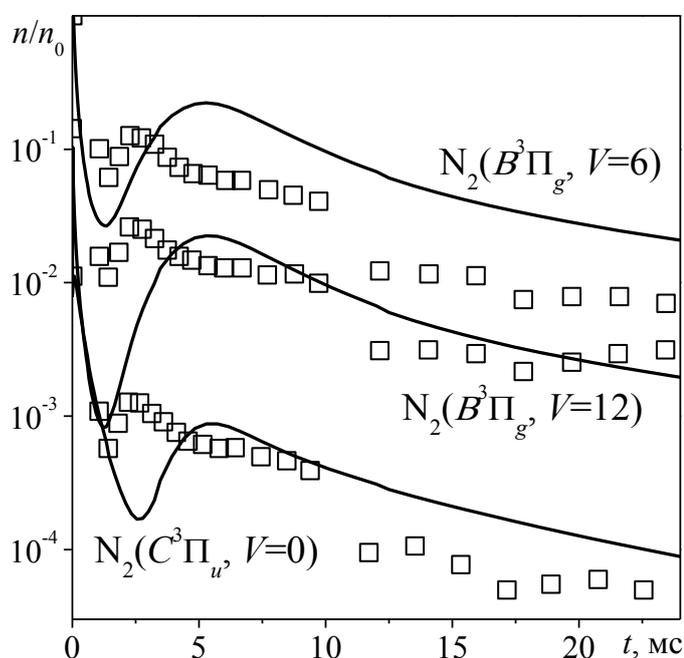


Рис. 2.5. Эволюция заселённости состояний $(e=B^3\Pi_g, V=6)$, $(e=B^3\Pi_g, V=12)$ и $(e=C^3\Pi_u, V=0)$ молекул азота, возбуждённого в электрическом разряде. Сплошные линии – результаты, уровневой модели для азотной плазмы, маркеры – экспериментальные данные [112].

Таким образом, из сопоставления результатов моделирования, выполненного с использованием уровневой модели для азотной плазмы, с имеющимися экспериментальными данными [106-112] можно сделать вывод о том, что модель позволяет с высокой точностью описывать характерные времена колебательно-поступательной релаксации и изменение газодинамических параметров, а также состава смеси азотной плазмы в широком диапазоне значений температуры газа.

2.3. Исследование неравновесных физико-химических процессов за фронтом сильной ударной волны в чистом азоте

С использованием построенной урвневой модели будем исследовать физико-химические процессы в одномерном стационарном течении азотной плазмы за фронтом нормальной падающей ударной волны при различных значениях числа Маха. Параметры газа перед и за фронтом ударной волны связаны законами сохранения, которые с учётом неравновесного колебательного возбуждения молекул в двухатомном газе и отличия поступательных температур электронов и тяжёлых частиц в системе координат, движущейся со скоростью ударной волны, могут быть записаны в следующей форме:

$$\rho_0 u_0 = \rho_1 u_1, \quad (2.21)$$

$$\rho_0 u_0^2 + P_0 = \rho_1 u_1^2 + P_1, \quad (2.22)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mu_0} \sum_{i=1}^M h_{0i} \gamma_{0i} + \left(\frac{5}{2} (1 - \gamma_{e0}) + C_{R0} \right) \frac{R}{\mu_0} T_0 + \sum_{i=1}^M e_{0V}^i + \frac{5}{2} \frac{R}{\mu} \gamma_{e0} T_{e0} = \\ \frac{1}{\mu_1} \sum_{i=1}^M h_{0i} \gamma_{1i} + \left(\frac{5}{2} (1 - \gamma_{e1}) + C_{R1} \right) \frac{R}{\mu_1} T_1 + \sum_{i=1}^M e_{1V}^i + \frac{5}{2} \frac{R}{\mu} \gamma_{e1} T_{e1}, \end{aligned} \quad (2.23)$$

где индексы 0 и 1 соответствуют параметрам газа перед ударной волной и сразу за её фронтом.

В данной работе будем предполагать, что при переходе через фронт ударной волны состав газа, заселённости колебательных уровней молекул, а также температура электронов остаются неизменными. С учётом данного предположения система уравнений (2.21)–(2.23) может быть записана в виде, удобном для нахождения газодинамических параметров за фронтом ударной волны при заданных параметрах невозмущённого газа и числе Маха ударной волны:

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{2\kappa}{\kappa+1} M_0^2 - \frac{\kappa-1}{\kappa+1}, \quad (2.24)$$

$$\frac{\rho_1}{\rho_0} = \frac{(\kappa + 1)M_0^2}{(\kappa - 1)M_0^2 + 2}, \quad (2.25)$$

$$\frac{T_1}{T_0} = \frac{P_1\rho_0}{P_0\rho_1}, \quad (2.26)$$

$$\kappa = 1 + \frac{1}{\frac{3}{2} + C_R}, \quad M_0 = \frac{u_0}{\sqrt{\kappa \frac{P_1}{P_0}}}.$$

При численном исследовании неравновесных физико-химических процессов в азоте за фронтом ударной волны будем сравнивать результаты, полученные с использованием детальной уровневой модели, с результатами моделирования, полученными на основе более простых кинетических моделей: уровневой модели для азота, отличающейся от полной уровневой модели для азотной плазмы исключением из числа учитываемых процессов плазмохимических реакций, и модовой модели для азотной плазмы, основанной на модовой модели, представленной в работе [4].

В модовом приближении система уравнений Эйлера, описывающая одномерное стационарное течение азотной плазмы, будет отличаться от системы (2.5)-(2.10) для уровневой модели главным образом тем, что вместо уравнения для расчёта динамики заселённости отдельных колебательных уровней молекул (2.8) вводится уравнение, описывающее изменение среднего числа колебательных квантов ξ -й молекулярной моды ε_ξ :

$$u \frac{d\varepsilon_\xi}{dx} = Q_{V-T}^\xi + Q_{V-V'}^\xi + Q_{V-T_e}^\xi + Q_{ch}^\xi, \quad (2.27)$$

$$\varepsilon_\xi = g_\xi \frac{\exp(-\theta_\xi / T_\xi)}{1 - \exp(-\theta_\xi / T_\xi)},$$

где θ_ξ и g_ξ – характеристическая колебательная температура и кратность вырождения ξ -й моды, а Q_{V-T}^ξ , $Q_{V-V'}^\xi$, $Q_{V-T_e}^\xi$, и Q_{ch}^ξ – скорости изменения среднего числа колебательных квантов ξ -й моды вследствие V–T, V–V', V–T_e процессов и химических реакций соответственно, выражения для расчета

которых подробно описаны в [4]. В случае используемой в данном разделе модовой модели для азотной плазмы уравнение (2.27) описывает изменение неравновесного колебательного возбуждения пяти мод ξ – колебательных степеней свободы молекул N_2 в пяти электронных состояниях $e = X^1\Sigma_g^+$, $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$, $a'^1\Sigma_u^-$ и $C^3\Pi_u$.

Также как и в работе [4], в модовой модели для азотной плазмы для определения факторов неравновесности $\varphi_q(T, T_\xi)$ будем использовать модель Кузнецова [85], согласно которой

$$\varphi_q(T, T_\xi) = \frac{\prod_{j=1}^{b_q} (1 - \exp(-\theta_\xi / T_\xi))^{-g_j}}{\prod_{j=1}^{b_q} (1 - \exp(-\theta_\xi / T))^{-g_j}} \exp \left[\frac{E_q^*}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{b_q}{\sum_{j=1}^{b_q} T_\xi} \right) \right]. \quad (2.28)$$

Здесь b_q – число мод, участвующих в q -ой реакции, а E_q^* – параметр модели, который положим равным энергии диссоциации молекулы для реакций диссоциации или энергии активации для обменных реакций. При этом в модовой модели для азотной плазмы будем использовать тот же набор равновесных констант скорости химических реакций, что и в уровневой модели.

Отметим, что для анализа результатов моделирования будет удобно ввести колебательную температуру молекулярной моды не только в модовом, но и в уровневом приближении. Поэтому в уровневом приближении будем определять колебательную температуру двухатомных молекул исходя из средней колебательной энергии молекулы, причём рассматривая возбуждение не только первого, но всех колебательных уровней моды. Введённая таким образом колебательная температура T_V для молекул N_2 в электронных состояниях $e = X^1\Sigma_g^+$, $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$, $a'^1\Sigma_u^-$ и $C^3\Pi_u$ может быть найдена из уравнения

$$\frac{\sum_{V=0}^{V_{\max}} E_{e,V} \gamma_{e,V}}{\sum_{V=0}^{V_{\max}} \gamma_{e,V}} = \frac{\sum_{V=0}^{V_{\max}} E_{e,V} \exp(-E_{e,V} / T_V(e))}{\sum_{V=0}^{V_{\max}} \exp(-E_{e,V} / T_V(e))}. \quad (2.29)$$

2.3.1. Сравнение результатов детальной уровневой модели для азотной плазмы и редуцированных термически неравновесных моделей

Изменение состава азотной плазмы, а также поступательной температуры T , температуры электронов T_e и колебательных температур T_v молекул $N_2(e = X^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g)$ за фронтом ударной волны в азоте, рассчитанное с использованием детальной уровневой и модовой моделей для азотной плазмы для двух случаев интенсивности ударной волны $M_0 = 17$ и $M_0 = 24$ представлено на рис. 2.6 и 2.7 соответственно.

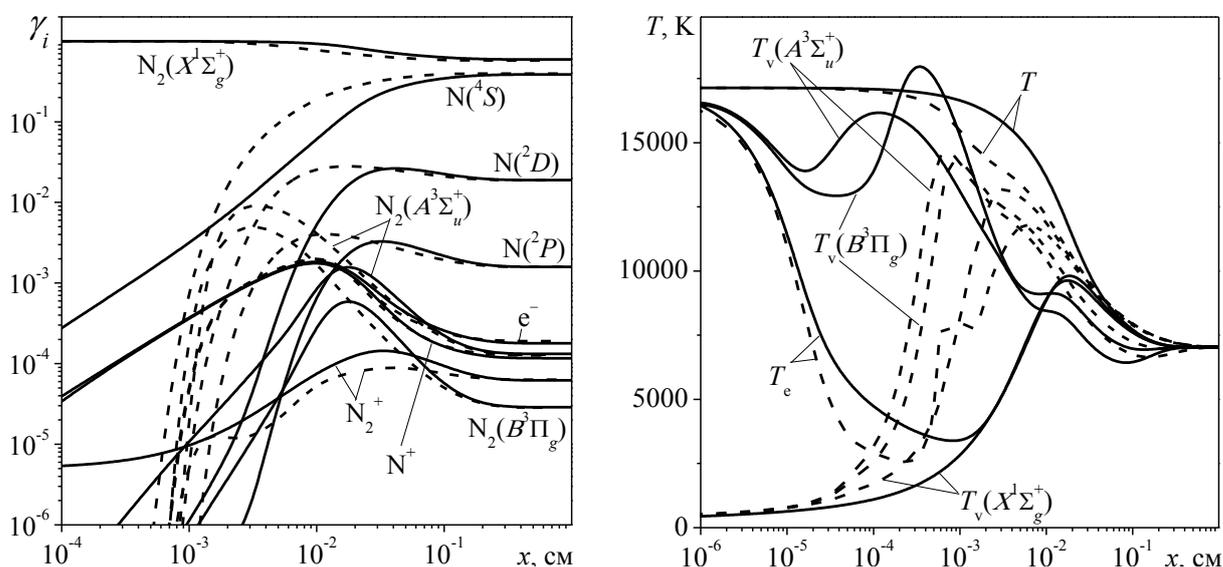


Рис. 2.6. Изменение состава смеси, а также поступательной T , электронной T_e и колебательных $T_v(N_2(e = X^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g))$ температур в азотной плазме, полученное с использованием уровневой модели (сплошные линии) и модовой модели (штриховые линии) за фронтом ударной волны при $M_0 = 17$, $T_0 = 300$ К и $P_0 = 0.01$ атм.

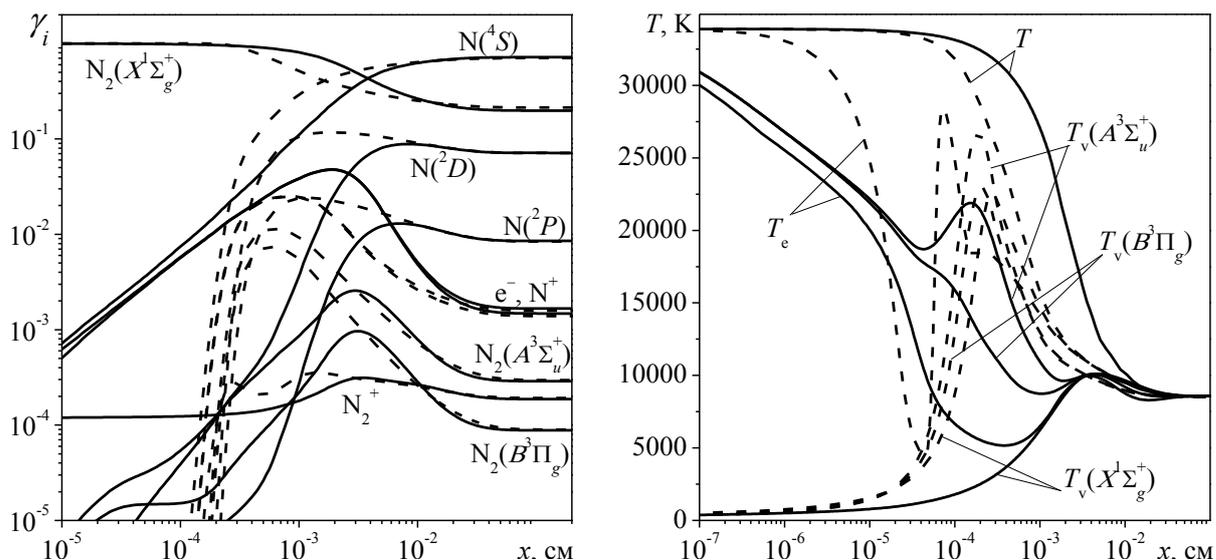


Рис. 2.7. Изменение состава смеси, а также поступательной T , электронной T_e и колебательных $T_v(N_2(e = X^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g))$ температур в азотной плазме, полученное с использованием уровневой модели (сплошные линии) и модовой модели (штриховые линии) за фронтом ударной волны при $M_0 = 24$, $T_0 = 300$ К и $P_0 = 0.01$ атм.

Из рис. 2.6 и 2.7 видно, что при определении длины релаксационной зоны – расстояния за фронтом ударной волны на котором устанавливается термодинамическое и химическое равновесие – обе модели позволяют получить приблизительно одинаковые результаты. Так, при $M_0 = 17$ и $M_0 = 24$ длины релаксационных зон составляют примерно 1 см и 0.01 см соответственно. Однако при описании профилей мольных долей компонентов смеси и газодинамических параметров потока в результатах расчётов, выполненных в уровневом и модовом приближениях имеют место существенные различия.

Рассмотрим подробнее случай с $M_0 = 17$. Во-первых, расчет на основе модовой модели показывает, что сколько-нибудь заметные концентрации атомов, ионов, электронов и электронно-возбуждённых молекул появляются в смеси лишь на расстояниях за фронтом примерно $x \geq 10^{-3}$ см. Но согласно результатам, полученным с использованием уровневой модели, данные компоненты начинают образовываться в смеси существенно раньше, и профили их мольных долей на рис. 2.6 – более пологие линии. Во-вторых, колебательно-поступательная релаксация в модовом приближении

происходит быстрее, вследствие чего на расстояниях за фронтом $x > 10^{-3}$ см и вплоть до установления равновесия поступательная температура газа T , рассчитанная с использованием модовой модели, заметно меньше поступательной температуры, определённой с использованием уровневой модели. В-третьих, отметим качественное отличие эволюций колебательных температур электронно-возбуждённых молекул азота, рассчитанных с использованием этих моделей.

В случае большей интенсивности ударной волны $M_0 = 24$ (рис. 2.7) описанные отличия в результатах расчетов, выполненных с использованием уровневой и модовой моделей для азотной плазмы, сохраняются: модовая модель, в отличие от уровневой, предсказывает задержку в образовании атомов, заряженных компонентов и электронно-возбуждённых молекул в релаксационной зоне и, наоборот, более быструю $V-T$ релаксацию. К тому же данные расхождения при большем числе Маха становятся ещё более выраженными.

Как было отмечено в Главе 1, погрешности в результатах расчётов, выполненных с использованием модовой модели, могут возникать, во-первых, вследствие невыполнения предположения о локальном больцмановском распределении молекул по колебательным уровням и, во-вторых, из-за неточности моделей, используемых для определения факторов неравновесности и скоростей изменения колебательной энергии реагирующих молекул. Для того чтобы ответить на вопрос, насколько в действительности важно при моделировании неравновесных течений за ударной волной учитывать нарушение больцмановского распределения молекул по колебательным уровням, и может ли такое нарушение послужить причиной столь существенных отличий в результатах расчетов, выполненных с использованием уровневой и модовой моделей, рассмотрим заселённости колебательных уровней молекул азота на разных расстояниях за фронтом сильной ударной волны, определённые на основе уровневой модели для азотной плазмы. На рис. 2.8 показаны заселённости

колебательных уровней молекул $N_2(e = X^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, a^1\Sigma_u^-, C^3\Pi_u)$ за фронтом ударной волны с числом Маха $M_0 = 17$ на расстояниях $x = 3 \times 10^{-5}$ и 10^{-2} см, условно соответствующих начальному этапу релаксации, характеризующемуся формированием в потоке возбуждённых компонентов смеси, и конечному этапу релаксации, когда колебательные температуры молекул уменьшаются, сходясь к равновесному значению. Также на рис. 2.8 для рассматриваемых молекул приведены локальные бoльцмановские распределения по колебательным уровням, соответствующие температурам T_V , определённым на выбранных расстояниях от фронта с использованием выражения (2.29).

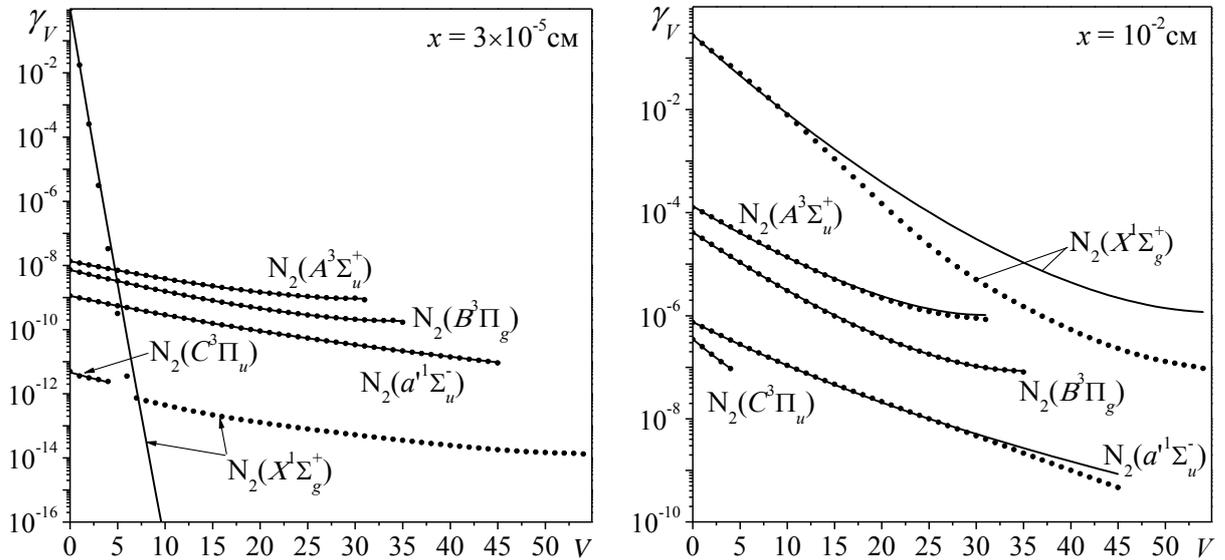


Рис. 2.8. Распределения молекул $N_2(e = X^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, a^1\Sigma_u^-, C^3\Pi_u)$ по колебательным уровням на расстояниях $x = 3 \times 10^{-5}$ и 10^{-2} см от фронта ударной волны при $M_0 = 17$, $T_0 = 300$ К и $P_0 = 0.01$ атм. Маркерами обозначены результаты расчёта, выполненного с использованием уровневой модели для воздушной плазмы, линиями – локальные бoльцмановские распределения.

Из рис. 2.8 видно, что в обоих представленных сечениях колебательные уровни электронно-возбуждённых молекул азота $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$, $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ и $N_2(C^3\Pi_u)$, образующихся в высокотемпературном газе вследствие процессов $E-T$ и $E-T_e$ релаксации, заселены в близком соответствии с локальными распределениями Больцмана. Наиболее заметные нарушения бoльцмановского распределения по колебательным уровням имеют место для молекул в основном электронном состоянии $N_2(X^1\Sigma_g^+)$. Так, на начальном

этапе релаксации на верхних колебательных уровнях молекул $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ формируется плато, что также обусловлено протеканием $E-T$ и $E-T_e$ процессов, а именно тушением электронно-возбуждённых молекул азота, концентрации которых в сечении $x = 3 \times 10^{-5}$ см существенно превышают концентрации молекул $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ с колебательными квантовыми числами $V > 6$. Ближе к концу релаксационного процесса ($x = 10^{-2}$ см) верхние колебательные уровни молекул $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, наоборот, недозаселены вследствие реакции диссоциации, протекающей наиболее вероятно с колебательных уровней близких к диссоционному барьеру. Однако, как показал анализ, молекулы $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ на нижних колебательных уровнях, составляющие основную долю молекулярного азота и определяющие колебательную температуру моды $T_v(X^1\Sigma_g^+)$, на протяжении всего процесса релаксации остаются заселёнными в близком соответствии с локальным распределением Больцмана. Таким образом, имеющие место нарушения локальных больцмановских распределений незначительны и не могут существенно сказаться на результатах моделирования. Следовательно, из приведённого рассмотрения можно сделать вывод, что для описания процессов за сильной ударной волной в азотной плазме достаточно использовать модовое приближение, и отличия в результатах уровневого и модовых моделей могут быть устранены соответствующим выбором способа для определения факторов неравновесности.

Заметим, что в модовой модели был использован тот же набор равновесных констант скорости химических реакций, что и в уровневой модели, но ошибка при определении факторов неравновесности вносит дополнительную погрешность в результаты моделирования и требует отдельного анализа. Так, в исследовании [54] на примере реакции диссоциации азота $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ было показано, что в ситуациях, когда поступательная температура газа T значительно превышает колебательную температуру T_v молекул $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, использование для расчета факторов

неравновесности модели Кузнецова приводит к существенно заниженным значениям скоростей химических реакций. Именно данный эффект привёл к задержке образования атомов, заряженных компонентов и электронно-возбуждённых молекул, наблюдаемой на рис. 2.6 и 2.7 при рассмотрении результатов, полученных с использованием модовой модели для азотной плазмы. Способ построения модовых моделей, позволяющих описывать параметры неравновесного газа за фронтом сильной ударной волны с точностью, близкой к точности детальным уровням моделей, будет предложен в Главе 4 данной работы.

Рассмотрим теперь влияние на параметры высокотемпературного азота за фронтом сильной ударной волны плазмохимических процессов. На рис. 2.9 представлено изменение мольных долей компонентов смеси, поступательной температуры T газа, температуры электронов T_e , а также колебательных температур T_V молекул $N_2(e = X^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g)$, рассчитанное с использованием полной уровневой модели для азотной плазмы и уровневой модели для азота, не учитывающей плазмохимические реакции, за фронтом ударной волны при начальных условиях $T_0 = 300$ К, $P_0 = 0.01$ атм и $M_0 = 24$.

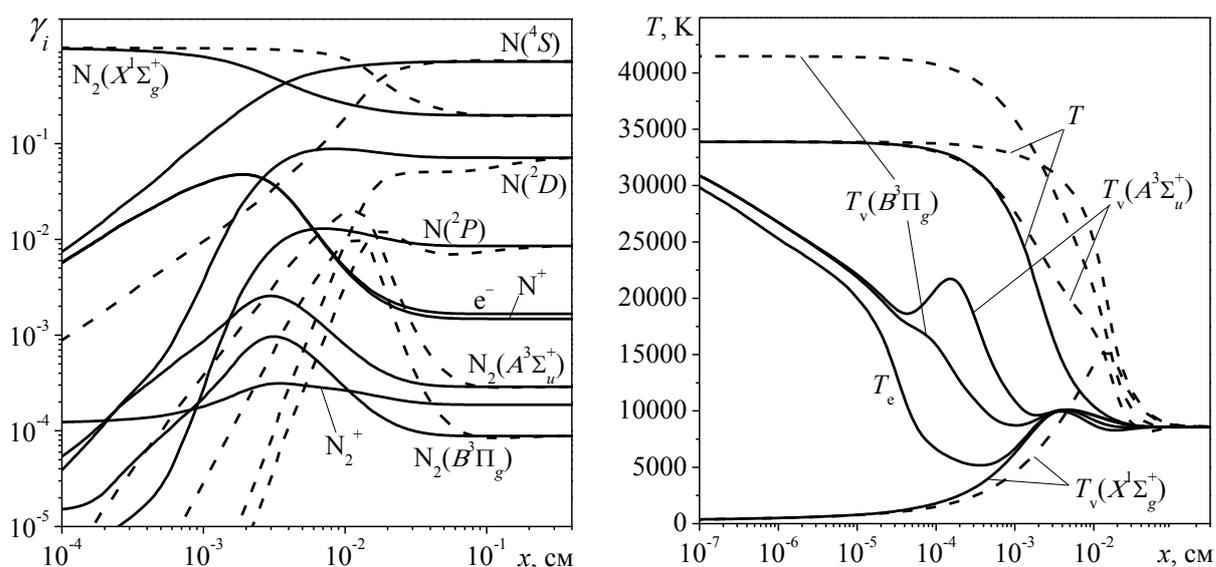


Рис. 2.9. Изменение состава смеси, а также поступательной T , электронной T_e и колебательных $T_V(N_2(e = X^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g))$ температур в азотной плазме, полученное с использованием полной уровневой модели для азотной плазмы (сплошные линии) и уровневой модели, не учитывающей плазмохимические реакции, (штриховые линии) за фронтом ударной волны при $M_0 = 24$, $T_0 = 300$ К и $P_0 = 0.01$ атм.

Из рис. 2.9 видно, что при столь высокой интенсивности ударной волны исключение из кинетической модели плазмохимических реакций приводит к сильной недооценке скорости распада молекулярного азота и, соответственно, существенному уширению релаксационной зоны (в несколько раз). Анализ скоростей реакций показывает, что при выбранных начальных условиях основным каналом распада молекул азота является реакция ионизации $N_2(X^1\Sigma_g^+) + M = N_2^+ + e^- + M$. Другой реакцией с участием заряженных компонентов, оказывающей заметное влияние на скорость убывания молекулярного азота в релаксационной зоне, является перезарядка $N_2(X^1\Sigma_g^+) + N^+ = N_2^+ + N(^4S)$. Образование атомов N при рассматриваемых условиях в первую очередь определяется процессами распада молекулярных ионов: $N_2^+ + M = N(^4S) + N^+ + M$ и $N_2^+ + e^- = 2 N(^4S)$. Таким образом, плазмохимические реакции являются определяющими процессами при описании изменения химического состава азота за ударной волной при столь высокой температуре за фронтом ($T_1 = 34000$ K).

Рассмотрим теперь, как зависит от интенсивности ударной волны наблюдаемая на рис. 2.6, 2.7 и 2.9 разница в описании газодинамических параметров неравновесного азота различными моделями. Введём параметр $x_d = x_m/x_m^0$, где x_m^0 – расстояние от фронта ударной волны на котором поступательная температура газа достигает среднеарифметического значения между температурами непосредственно за фронтом УВ и в конце процесса релаксации, рассчитанное с использованием детальной уровневой модели для азотной плазмы, а величина x_m – то же расстояние, но полученное с использованием одной из более простых кинетических моделей. Отличие x_m от единицы характеризует отклонение профиля поступательной температуры газа, определённого по редуцированной кинетической модели, от результатов полной уровневой модели. Зависимости параметра x_d от числа Маха ударной волны M_0 , рассчитанные для следующих моделей: модовой модели для азотной плазмы с факторами неравновесности Кузнецова; уровневой модели для азота, не учитывающей плазмохимические реакции; а также модовой

модели, не учитывающей плазмохимические реакции, – представлены на рис. 2.10.

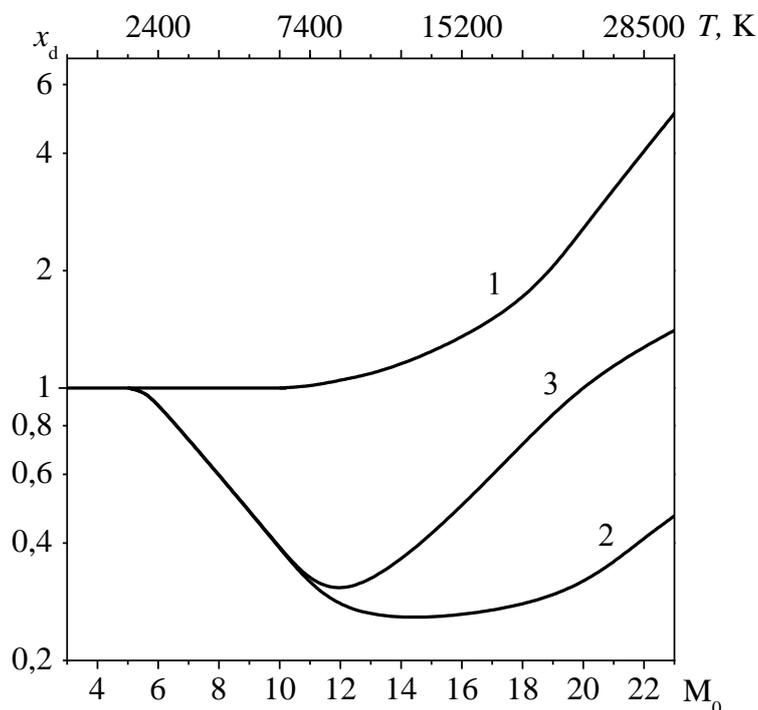


Рис. 2.10. Зависимость параметра x_d от числа Маха M_0 ударной волны, рассчитанного для уровневой модели, не учитывающей плазмохимические реакции (1), полной модовой модели (2) и модовой модели, не учитывающей плазмохимические реакции (3), при $T_0 = 300$ К и $P_0 = 0.01$ атм.

Из рис. 2.10 видно, что плазмохимические процессы в азоте за фронтом ударной волны необходимо учитывать при $M_0 > 12$, и важность учёта плазмохимических процессов возрастает с ростом интенсивности ударной волны. Данный результат хорошо согласуется с выводами, следующими из сопоставления результатов уровневой модели, не учитывающей плазмохимические реакции, и экспериментальных данных, представленного в предыдущем разделе. Заметное расхождение в предсказаниях уровневой модели для азотной плазмы и модовой модели с факторами неравновесности, определёнными по модели Кузнецова, имеет место уже при $M_0 > 6$. Однако стоит повториться, что поскольку локальное больцмановское распределение молекул азота по колебательным уровням в релаксационной зоне практически не нарушается даже при очень высокой интенсивности ударной волны ($M_0 = 17$), возможно построить модовую модель, результаты которой

находились бы в хорошем соответствии с предсказаниями детальной уровневой модели. Решение данной задачи будет предложено в Главе 4 этой работы.

2.4. Исследование неравновесных физико-химических процессов в расширяющемся потоке смеси N_2 -IF-He

В данном разделе построенная ранее детальная уровневая модель для азотной плазмы будет обобщена для дополнительного учёта процессов энергообмена между возбужденными молекулами азота и фторида йода и использована для исследования возможности создания газодинамического лазера в молекулярной системе $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -IF. Перспективность данной системы для создания газового лазера, излучающего в видимом диапазоне длин волн, была показана достаточно давно [113] и обусловлена следующими факторами:

Во-первых, электронно-возбуждённые молекулы азота $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ имеют большое время жизни (~ 2 с) и пренебрежимо низкую константу тушения при столкновении с молекулярным азотом и, следовательно, могут служить энергетическим резервуаром. Во-вторых, процесс E–E обмена между электронно-возбуждёнными молекулами азота $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ и молекулами IF($X^1\Sigma^+$) в основном электронном состоянии $N_2(A^3\Sigma_u^+) + IF(X^1\Sigma^+) = N_2(X^1\Sigma_g^+) + IF(B^3\Pi_0^+)$ имеет высокую константу скорости ($2 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$) [114] и, следовательно, может эффективно передавать энергию от молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ во внутренние степени свободы молекул IF. И, в-третьих, электронно-возбуждённые молекулы IF($B^3\Pi_0^+$) имеют короткое время жизни (~ 7.5 мкс).

Принципиальная схема предложенного лазера, а также кривые потенциальной энергии [2, 115] молекул N_2 и IF в нескольких нижних электронных состояниях представлены на рис. 2.11, где пунктирной стрелкой обозначен быстрый E–E обмен, играющий роль накачки.

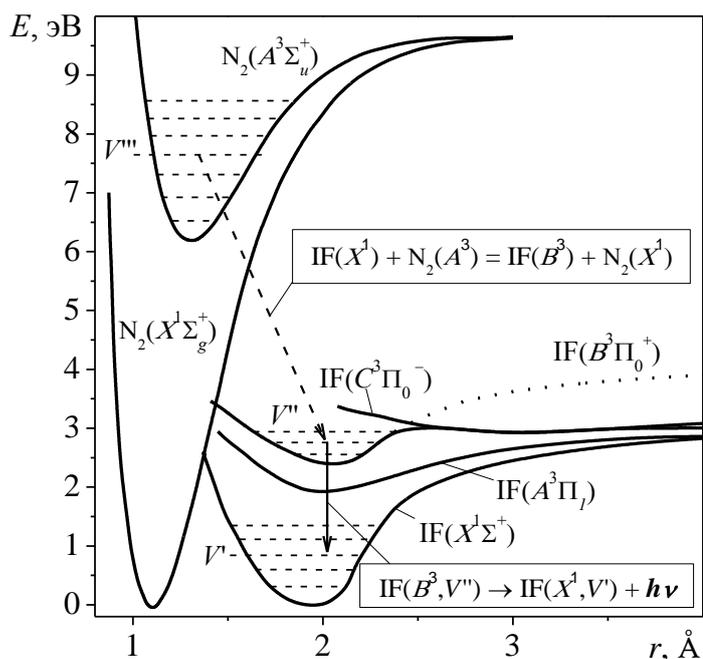


Рис. 2.11. Кривые потенциальной энергии нижних электронных состояний молекул N_2 и IF . Пунктирной и сплошной стрелками обозначены процесс $E-E$ обмена между молекулами $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ и $IF(X^1\Sigma^+)$ и радиационный переход $IF(B^3\Pi_0^+, V'') \rightarrow IF(X^1\Sigma^+, V')$ соответственно.

Очевидно, что при создании реального лазера в молекулярной системе $N_2(A^3\Sigma_u^+)-IF$ ключевым вопросом является получение достаточной концентрации электронно-возбуждённых молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, выступающих в роли энергетического резервуара. Стоит отметить, что в данной работе будет рассмотрен способ термического возбуждения состояния $A^3\Sigma_u^+$ до некоторой начальной концентрации с последующим подмешиванием в разогретую смесь N_2-He молекул IF и охлаждением получившейся смеси в сверхзвуковом расширяющемся потоке. Разбавление азота инертным газом необходимо для более эффективного охлаждения потока при расширении.

2.4.1. Кинетика физико-химических процессов с участием молекул IF в смеси с термически возбуждённым азотом

Для описания физико-химических процессов в смеси $N_2-IF-He$ дополним детальную уровневую модель азотной плазмы, позволяющую рассчитывать заселённости отдельных колебательных состояний молекул $N_2(e = X^1\Sigma_g^+$,

$A^3\Sigma^+_u$, $B^3\Pi_g$, $a^1\Sigma^-_u$, $C^3\Pi_u$), процессами, определяющими динамику заселённости электронно-колебательных уровней молекул IF при их подмешивании в смесь N₂-He.

В качестве независимых компонентов смеси будем учитывать молекулы IF в различных колебательных состояниях двух электронных уровней: основного $X^1\Sigma^+$ и второго возбуждённого $B^3\Pi_0^+$, с которого происходит излучение в рассматриваемой схеме лазера. Показанное на рис. 2.11 первое возбуждённое состояние молекул фторида йода $A^3\Pi_1$ не будет включено в рассмотрение, поскольку не чувствует напрямую в механизме возбуждения молекул IF($B^3\Pi_0^+$), и, более того, отсутствие сколь либо существенного возбуждения состояния $A^3\Pi_1$ было показано экспериментально [115]. Также ввиду отсутствия информации о константе скорости в модели не будет учитываться преддиссоциация молекул IF($B^3\Pi_0^+$) в состояние $C^3\Pi_0^+$.

Помимо молекул IF в кинетическую модель включим атомарные йод I и фтор F. Причём, если для атомов F будет учитываться только основное электронное состояние, то атомы I будут рассматриваться как в основном $^2P_{3/2}$, так и возбуждённом $^2P_{1/2}$ состоянии, поскольку при диссоциации молекул IF($B^3\Pi_0^+$) атомарный йод образуется в электронно-возбуждённом состоянии [116, 117]. Также в кинетической модели мы будем учитывать процессы с участием молекулярного йода I₂.

Для определения системы колебательных уровней молекул IF($X^1\Sigma^+$) и IF($B^3\Pi_0^+$) воспользуемся полиномиальной зависимостью (2.1). Значение констант, входящих в выражение (2.1), возьмём из справочника [88], согласно которому энергия возбуждённого электронного уровня $B^3\Pi_0^+$ $E_e = 19054.53$ см, а колебательные постоянные равны $w_e = 610.03$ см и $w_e x_e = 3.096$ см для молекулы IF($X^1\Sigma^+$) и $w_e = 406.51$ см и $w_e x_e = 1.3$ см для молекулы IF($B^3\Pi_0^+$). Постоянные $w_e y_e$, $w_e z_e$, $w_e \alpha_e$ и $w_e \beta_e$ для молекул IF($X^1\Sigma^+$) и IF($B^3\Pi_0^+$) примем равными нулю. Значения энергий диссоциации молекул IF($X^1\Sigma^+$) и IF($B^3\Pi_0^+$) возьмём согласно [115] $E_{dis} = 22703$ и 11478 см

соответственно. На основании выбранных колебательных постоянных и энергий диссоциации для молекул $\text{IF}(X^1\Sigma^+)$ и $\text{IF}(B^3\Pi_0^+)$ будем учитывать соответственно 51 и 32 связанных колебательных уровня. При этом будем предполагать, что колебательные и поступательные энергетические степени свободы молекул I_2 находятся в термодинамическом равновесии.

В уровневой модели для смеси $\text{N}_2\text{-IF-He}$ помимо процессов, учитываемых в уровневой модели для азотной плазмы, для молекул $\text{IF}(e = X^1\Sigma^+, B^3\Pi_0^+)$ будем учитывать процессы V–T релаксации, V–V и V–V' обменов, E–T релаксации, диссоциации и процесс E–E обмена между молекулами $\text{N}_2(A^3\Sigma^+_u)$ и $\text{IF}(X^1\Sigma^+)$, приводящий к образованию электронно-возбуждённых молекул $\text{IF}(B^3\Pi_0^+)$. Также учтём в модели процессы образования молекул I_2 , поскольку столкновения молекулярного йода с электронно-возбуждёнными молекулами $\text{IF}(B^3\Pi_0^+)$ приводят к быстрому тушению последних. Отметим, что, поскольку согласно выбранной постановке фторид йода будет подмешиваться в охлаждённый расширяющийся поток, плазмохимические реакции с участием молекул IF включать в модель не будем.

Список включённых в уровневую модель для смеси $\text{N}_2\text{-IF-He}$ физико-химических процессов, протекающих с участием компонентов $\text{IF}(X^1\Sigma^+)$, $\text{IF}(B^3\Pi_0^+)$, $\text{I}(^2P_{3/2})$, $\text{I}(^2P_{1/2})$, F, I_2 и He, а также соответствующие константы скорости, выбранные согласно рекомендациям [53, 89, 114, 118-120], представлены в таблице 2.2. Уровневые константы скорости для реакций 5-11 в таблице 2.2 будем определять, основываясь на значениях соответствующих интегральных констант скорости, с использованием выражения (2.4). Отметим, что в кинетической модели все процессы рассматриваются как обратимые, а константы скорости обратных процессов вычисляются на основе принципа детального равновесия.

Таблица 2.2. Процессы с участием молекул IF, включённые в уровневую модель для смеси N₂-IF-He.

№	Процесс	k_q (см ³ моль ⁻¹ с ⁻¹)			Лит.
		A	n	E _a	
V–T релаксация					
1	IF(<i>e</i> , V)+M=IF(<i>e</i> , V-1)+M	FHO			[89]
V–V внутримодовый обмен					
2	IF(<i>e</i> , V ₁)+IF(<i>e</i> , V ₂)=IF(<i>e</i> , V ₁ -1)+IF(<i>e</i> , V ₂ +1)	FHO			[89]
V–V' междумодовый обмен					
3	IF(X ¹ Σ ⁺ , V ₁)+IF(B ³ Π ₀ ⁺ , V ₂)= IF(X ¹ Σ ⁺ , V ₁ -1)+IF(B ³ Π ₀ ⁺ , V ₂ +1)	FHO			[89]
4	IF(<i>e</i> ₁ , V ₁)+N ₂ (<i>e</i> ₂ , V ₂)= IF(<i>e</i> ₁ , V ₁ -1)+N ₂ (<i>e</i> ₂ , V ₂ +1)	FHO			[89]
E–T релаксация					
5	IF(B ³ Π ₀ ⁺)+M=IF(X ¹ Σ ⁺)+M M = He, N ₂ , N	6.02×10 ⁹	0	0	[118]
	M = I ₂	6.02×10 ¹⁴	0	0	[118]
6	I(² P _{1/2})+M=I(² P _{3/2})+M	6.02×10 ¹³	0	0	[119]
E–E обмен					
7	N ₂ (A ³ Σ ⁺ _u)+IF(X ¹ Σ ⁺)=N ₂ (X ¹ Σ ⁺ _g)+IF(B ³ Π ₀ ⁺)	1.60×10 ¹⁵	0	0	[114]
Химические реакции					
8	IF(X ¹ Σ ⁺)+M=I(² P _{3/2})+F+M	2.10×10 ¹⁸	0.16	32665.3	^a
9	IF(B ³ Π ₀ ⁺)+M=I(² P _{1/2})+F+M	2.10×10 ¹⁸	0.16	16514.3	^a
10	I(² P _{3/2})+I(² P _{3/2})+M=I ₂ +M M = He, N ₂ , N	1.30×10 ¹⁵	0	0	[120]
	M = I ₂	1.30×10 ¹⁸	0	0	[120]
11	F+I ₂ =IF(X ¹ Σ ⁺)+I(² P _{3/2})	2.60×10 ¹⁴	0	0	[120]

^a Константы скорости диссоциации молекул IF(X¹Σ⁺) и IF(B³Π₀⁺) оценивались с использованием модели одноквантового ступенчатого возбуждения (модель С.11 в справочнике [53])

2.4.2. Формирование инверсной заселённости электронно-колебательных уровней молекул IF в расширяющемся потоке N₂-IF-He

Построенная уровневая модель для смеси N₂-IF-He будет использована для расчета параметров потока неравновесного газа вдоль оси симметрии клиновидного сопла с экспоненциальным профилем сверхзвуковой части (рис. 2.12), сечение которой определяется выражением [121]:

$$F(x) = [1 + (\varepsilon - 1)(1 - \exp(-2(x - x_t)/(\varepsilon - 1)))]F_t, \quad (2.30)$$

где x – продольная координата сопла, F_t – критическое сечение, x_t – координата критического сечения, ε – степень раскрытия сопла. В данной работе были выбраны следующие значения для данных параметров: $F_t = 0.2$ мм, $x_t = 1$ см и $\varepsilon = 50$.

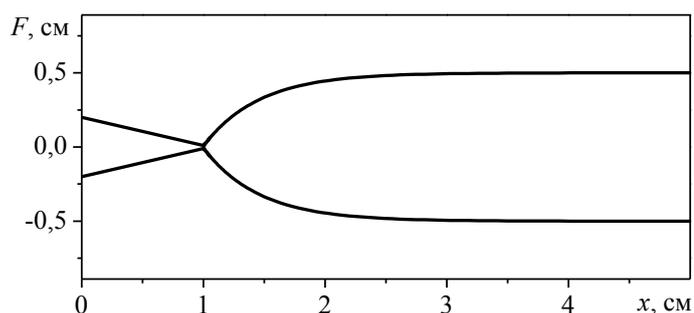


Рис. 2.12. Форма сопла.

Для расчёта изменения параметров потока смеси N₂-IF-He вдоль оси симметрии сопла будем решать квазиодномерную стационарную систему уравнений Эйлера, аналогичную системе для азотной плазмы (2.5)-(2.10), но отличающуюся учётом в законе сохранения массы влияния геометрии сопла, а именно изменяющегося сечения канала F , на параметры потока:

$$\frac{d(\rho u F)}{dx} = 0. \quad (2.31)$$

Как уже было сказано, в данном разделе будут исследованы параметры неравновесного газа, образующегося при подмешивании фторида йода в расширяющийся сверхзвуковой поток предварительно разогретой смеси N₂-He. Выберем следующие начальные температуру, давление и соотношение

мольных долей в резервуаре для смеси азота и гелия: $T_0 = 8000$ К, $P_0 = 10$ атм и $\gamma_0(\text{N}_2)/\gamma_0(\text{He}) = 1/9$. При выбранных начальных условиях молярная доля возбуждённых молекул азота в состоянии $A^3\Sigma_u^+$ не превышает значения $\gamma_0(\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)) = 10^{-5}$. Стоит заметить, что столь низкой начальной концентрации молекул $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ заведомо недостаточно для получения высоких значений удельной энергии лазерного излучения, но вполне достаточно для изучения неравновесных процессов, протекающих при передаче энергии от $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ к $\text{IF}(B^3\Pi_0^+)$.

При выборе параметров подмешивания молекул IF в расширяющийся сверхзвуковой поток $\text{N}_2\text{-He}$ будем исходить из необходимости обеспечить как можно меньшую температуру газа на выходе из зоны смешения и тем самым минимизировать диссоциацию, образующихся в потоке возбуждённых молекул $\text{IF}(B^3\Pi_0^+)$. Для этого будем подмешивать фторид йода в момент разгона потока до числа Маха $M = 4$ и ограничимся подмешиванием такого количества молекул IF , что их молярная доля на выходе из зоны смешения составит $\gamma_1(\text{IF}) = 10^{-3}$. При этом будем предполагать, что температура впрыскиваемого фторида йода равна $T_0(\text{IF}) = 300$ К. Для расчета параметров потока на выходе из зоны смешения воспользуемся приближением мгновенного смешения [122], в рамках которого предполагается, что ширина зоны смешения пренебрежимо мала по отношению к характерным масштабам задачи и масштабам, на которых происходит заметное изменение химического состава смеси и заселенностей энергетических уровней атомов и молекул. Расчет показал, что при выбранных начальных условиях и параметрах смешения температура газа непосредственно за зоной смешения составляет $T_1 = 1600$ К.

На рис. 2.13 представлено изменение поступательной температуры газа T и мольных долей некоторых ключевых для анализа механизма образования возбуждённых молекул $\text{IF}(B^3\Pi_0^+)$ компонентов смеси в сверхзвуковом потоке после подмешивания фторида йода.

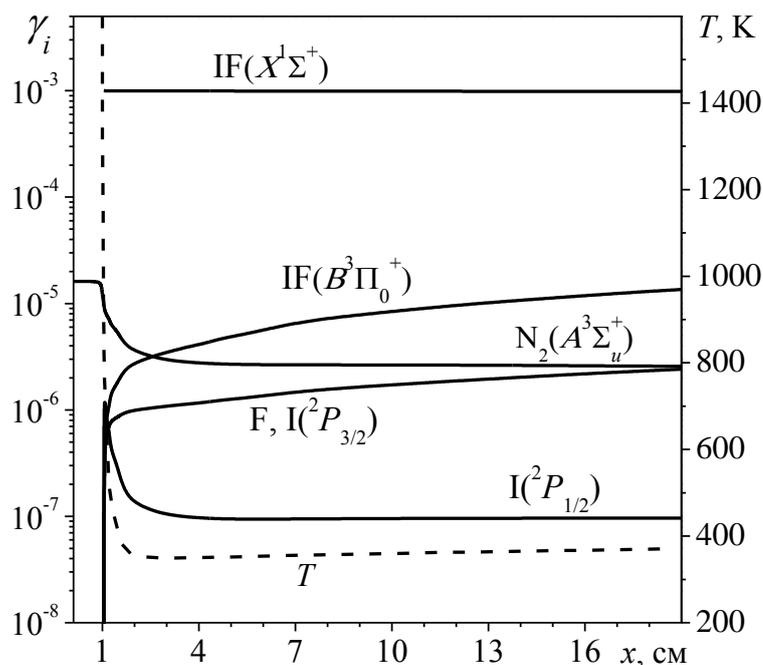
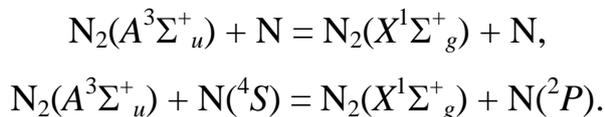


Рис. 2.13. Профили мольных долей компонентов смеси $\text{IF}(X^1\Sigma^+)$, $\text{IF}(B^3\Pi_0^+)$, $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$, $\text{I}(^2P_{3/2})$, $\text{I}(^2P_{1/2})$ и F (сплошные кривые), а также поступательной температуры газа T (пунктирная кривая) в расширяющейся части сверхзвукового сопла.

Из рис. 2.13 видно, что за критическим сечением сопла ($x = 1$ см) газ резко охлаждается до значения поступательной температуры $T = 350$ К в сечении $x = 2$ см, и дальше по потоку поступательная температура газа T незначительно увеличивается, достигая в точке $x = 16$ см значения $T = 370$ К. Одновременно с падением поступательной температуры газа происходит быстрое увеличение мольной доли электронно-возбуждённых молекул $\text{IF}(B^3\Pi_0^+)$ и практически синхронное уменьшение мольной доли молекул $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$. Анализ скоростей химических реакций показал, что наблюдаемое изменение мольных долей молекул $\text{IF}(B^3\Pi_0^+)$ и $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ обусловлено в первую очередь быстрым E–E обменом: $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{IF}(X^1\Sigma^+) = \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+) + \text{IF}(B^3\Pi_0^+)$. Однако данный E–E обмен не является единственным процессом, оказывающим определяющее влияние на изменение концентраций молекул $\text{IF}(B^3\Pi_0^+)$ и $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$. Во-первых, как видно из рис. 2.13, в смеси сразу после подмешивания фторида йода происходит быстрое образование атомов I в электронных состояниях $^2P_{3/2}$ и $^2P_{1/2}$ и атомов F , что является следствием реакций диссоциации молекул

$\text{IF}(X^1\Sigma^+)$ и $\text{IF}(B^3\Pi_0^+)$. Во-вторых, уменьшение концентрации молекул $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ обусловлено не только процессом E–E обмена, приводящим к образованию возбуждённых молекул фторида йода, но и процессами E–T релаксации и E–E обмена, происходящими при столкновении молекул $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ с атомарным азотом:



Таким образом, физико-химические процессы, играющие важную роль в механизме образования возбуждённых молекул $\text{IF}(B^3\Pi_0^+)$ в расширяющемся потоке смеси $\text{N}_2\text{-IF-He}$, могут быть схематически представлены в виде диаграммы, изображённой на рис. 2.14.

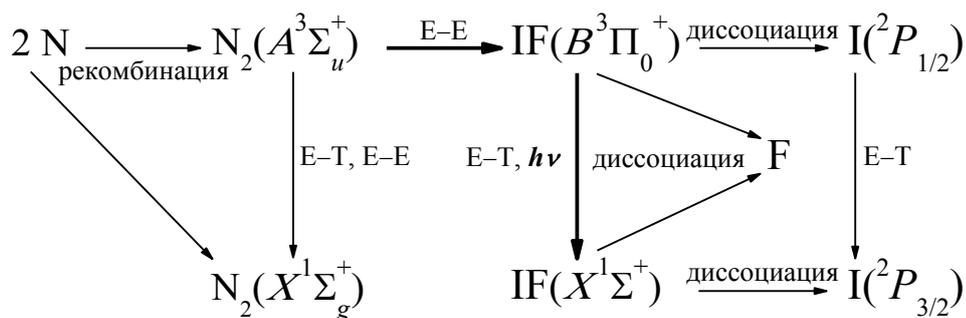


Рис. 2.14. Диаграмма физико-химических процессов, участвующих в образовании молекул $\text{IF}(B^3\Pi_0^+)$ в расширяющемся потоке.

Заметим, что согласно результатам расчёта в рассматриваемом случае только порядка 50% молекул $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ передают свою энергию молекулам IF , приводя к возбуждению излучающего состояния $B^3\Pi_0^+$. Этот процент определяется отношением мольных долей молекул фторида йода и атомарного азота в потоке за зоной смешения. Таким образом, эффективность использования запасённой молекулами $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ энергии в механизме накачки может быть увеличена подмешиванием большего количества фторида йода. Однако увеличение количества эжектируемого газа, в свою очередь, приводит к большей температуре газа на выходе из зоны смешения и интенсификации диссоциации образующихся молекул $\text{IF}(B^3\Pi_0^+)$ –

процесса, сильно зависящего от температуры газа. Так, как видно из рис. 2.13, в рассматриваемом случае ($T_1 = 1600$ К) в сечении $x = 16$ см продиссоциировало порядка 10% образовавшихся вследствие E–E обмена молекул $\text{IF}(B^3\Pi_0^+)$.

Отметим также, что в рассматриваемом случае в потоке не успевает образоваться достаточного количества молекул I_2 , чтобы процесс тушения молекул $\text{IF}(B^3\Pi_0^+)$ при столкновении с молекулярным йодом, имеющий довольно высокую константу скорости (реакция 5 в таблице 2.2), сыграл заметную роль в механизме образования молекул $\text{IF}(B^3\Pi_0^+)$.

Рассмотрим теперь изменение заселённости колебательных уровней молекул $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ и $\text{IF}(e = X^1\Sigma^+, B^3\Pi_0^+)$ в различных сечениях расширяющегося потока смеси $\text{N}_2\text{-IF-He}$, представленное на рис. 2.15.

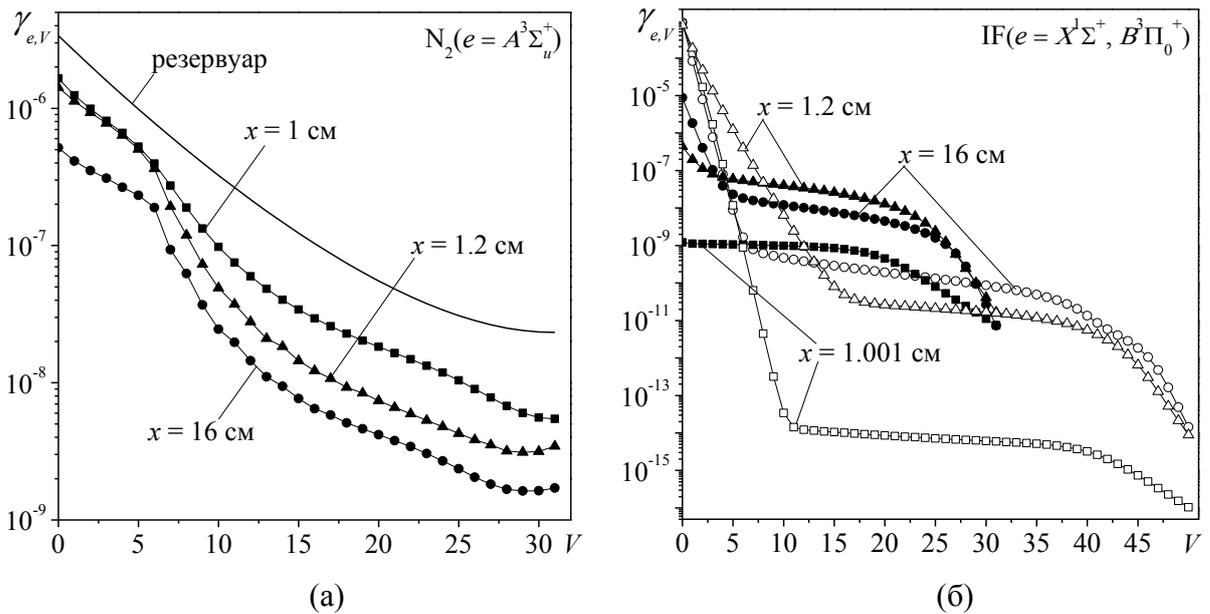


Рис. 2.15. Изменение заселенностей колебательных уровней молекул (а) $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$, а также (б) $\text{IF}(X^1\Sigma^+)$ (белые маркеры) и $\text{IF}(B^3\Pi_0^+)$ (чёрные маркеры) в расширяющемся сверхзвуковом потоке смеси $\text{N}_2\text{-IF-He}$.

Как видно из рис. 2.15, заселённости колебательных уровней молекул $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ и $\text{IF}(e = X^1\Sigma^+, B^3\Pi_0^+)$ в расширяющемся потоке заметно отличаются от локальных распределений Больцмана. Так, на всём участке от критического сечения ($x = 1$ см) и вплоть до выхода смеси из сопла ($x = 16$ см) имеет место заметная недозаселённость верхних колебательных

уровней молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ с колебательными квантовыми числами $V > 5$ по отношению к колебательной температуре нижних колебательных уровней, что, как показал анализ, обусловлено, во-первых, релаксацией колебательной энергии данных молекул в охлажденном потоке, а, во-вторых, процессами тушения электронно-возбужденных молекул азота при их столкновении с атомарным азотом и молекулами $IF(X^1\Sigma^+)$.

На верхних колебательных уровнях молекул IF в основном электронном состоянии при $V > 10$ в расширяющемся потоке, напротив, формируется выраженное плато, возникающее вследствие процесса $E-T$ релаксации $IF(B^3\Pi_0^+) + M = IF(X^1\Sigma^+) + M$. Причём из рис. 2.15 видно, что мольная доля колебательно-возбужденных молекул $IF(X^1\Sigma^+)$, формирующих плато, на несколько порядков меньше мольной доли образующихся в потоке молекул $IF(B^3\Pi_0^+)$, и, таким образом, данный процесс действительно является медленным и несущественным в условиях решаемой задачи.

Заселённости колебательных уровней электронно-возбужденных молекул $IF(X^1\Sigma^+)$ в различных сечениях также характеризуются наличием плато, которое вследствие релаксации колебательной энергии данных молекул к сечению $x = 16$ см перестаёт распространяться на нижние колебательные уровни и захватывает уровни с $V > 5$. Отметим также, что на рис. 2.15 видно резкое уменьшение заселённости колебательных уровней молекул $IF(B^3\Pi_0^+)$ и $IF(X^1\Sigma^+)$ с квантовыми числами $V > 40$ и $V > 25$ соответственно, обусловленное диссоциацией данных молекул.

Но, пожалуй, самым главным выводом из рис. 2.15 является вывод о формировании в расширяющемся потоке смеси $N_2-IF-He$ инверсной заселенности на электронно-колебательных уровнях молекул IF , причём при удалении от критического сечения инверсная заселённость становится более выраженной. Для наглядности распределения молекул $IF(B^3\Pi_0^+)$ и $IF(X^1\Sigma^+)$ по колебательным уровням на выходе из сопла ($x = 16$ см) представлены на отдельном рисунке (рис. 2.16), из которого видно, что инверсная

заселённость имеет место для электронно-колебательных уровней ($B^3\Pi_0^+$, $V''=0$) и ($X^1\Sigma^+$, $V'\geq 3$).

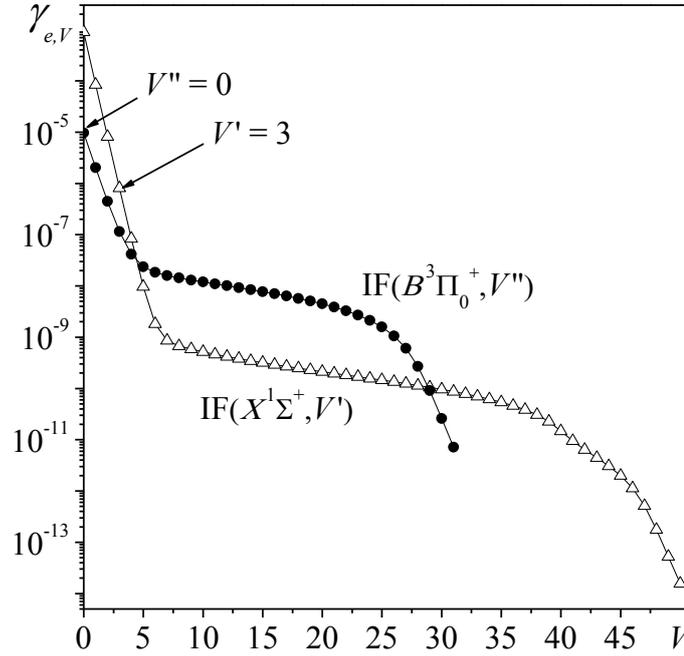


Рис. 2.16. Заселённости колебательных уровней молекул IF($e = X^1\Sigma^+$, $B^3\Pi_0^+$) в сечении $x = 16$ см.

Для оценки коэффициента усиления смеси N_2 -IF-He в рассмотренном случае воспользуемся выражением [123]:

$$k = \frac{\lambda_{V'',V'}^2}{4\pi b_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} A_{V'',V'} \left(\frac{g'}{g''} N'' - N' \right) H(x, a), \quad (2.32)$$

$$A_{V'',V'} = \frac{64\pi^4}{3hc\lambda_{V'',V'}^3} |R_{e'',e'}(r_{V'',V'})|^2 q_{V'',V'}.$$

Здесь $\lambda_{V'',V'}$ – длина волны излучения в центре спектральной линии, b_D – доплеровская ширина спектральной линии, N'' и N' – заселённости верхнего и нижнего электронно-колебательных уровней соответственно, g'' и g' – их статистические веса, $H(x, a)$ – функция Фойгта, $R_{e'',e'}$ – матричный элемент дипольного момента электронного перехода $e'' \rightarrow e'$, где $e'' = B^3\Pi_0^+$ и $e' = X^1\Sigma^+$, $q_{V'',V'}$ и $r_{V'',V'}$ – факторы Франка-Кондона и r -центроиды для электронно-колебательных переходов $(e'', V'') \rightarrow (e', V')$, где V'' и V' – колебательные квантовые числа верхнего и нижнего энергетических уровней. Значения N'' и

N' были получены с использованием, построенной в данной главе уровневой модели, а значения $R_{e'',e'}(r_{V'',V'})$ и $q_{V'',V'}$ были выбраны в соответствии и рекомендациями [124].

Как показал анализ, в рассмотренном случае максимальный коэффициент усиления k_v имеет место для перехода $(B^3\Pi_0^+, V''=0) \rightarrow (X^1\Sigma^+, V'=4)$ с длиной волны $\lambda_{V'',V'} = 599.65$ нм, однако оказалось, что его значение не превышает $k_v = 0.1 \text{ м}^{-1}$. Столь низкое значение коэффициента усиления обусловлено выбранными начальными условиями, а именно невысокой начальной концентрацией молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ – источника энергии для возбуждения излучающих молекул $IF(B^3\Pi_0^+)$. Таким образом, несмотря на то, что теоретически была показана возможность эффективной передачи энергии от молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ молекулам $IF(B^3\Pi_0^+)$ и получения в расширяющемся потоке смеси N_2 - IF - He инверсной заселённости, для создания в молекулярной системе N_2 - IF газодинамического лазера приемлемой мощности необходима большая начальная концентрация молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, едва ли достижимая в случае термического возбуждения азота. Заметим, что большая концентрация молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ может быть получена, например, при возбуждении азота специально организованным электрическим разрядом. Однако данный случай требует отдельного рассмотрения.

Глава 3

Исследование физико-химических процессов в термически неравновесном течении воздушной плазмы за фронтом сильной ударной волны

3.1. Детальная уровневая модель для воздушной плазмы

Для исследования физико-химических процессов в воздушной плазме построим уровневую модель, аналогичную уровневой модели для азотной плазмы, представленной в Главе 2, но расширенную включением процессов с участием кислородосодержащих компонентов, образующихся в высокотемпературном воздухе за фронтом сильной ударной волны. Так, помимо компонентов азотной плазмы $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$, $N(^4S)$, $N(^2D)$, $N(^2P)$, $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$, $N_2^+(A^2\Pi_u)$, $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$, N^+ и e^- в уровневой модели для воздушной плазмы в качестве компонентов смеси будем учитывать молекулярный и атомарный кислород в различных электронных состояниях $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, $O(^3P)$ и $O(^1D)$, озон O_3 , оксиды азота $NO(X^2\Pi_r)$, $NO(A^2\Sigma^+)$, $NO(B^2\Pi_r)$, N_2O и NO_2 , ионы O_2^+ , O^+ , O_2^- , O^- , O_3^- , NO^+ , NO^- , N_2O^+ и NO_2^+ и, кроме того, атомы и ионы аргона Ar и Ar^+ .

При этом уровневое приближение будем использовать для описания колебаний двухатомных молекул в различных электронных состояниях: $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$, $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, $NO(X^2\Pi_r)$, $NO(A^2\Sigma^+)$ и $NO(B^2\Pi_r)$. Стоит заметить, что учёт в модели в качестве независимых компонентов смеси только двух возбуждённых электронных состояний для каждой из молекул N_2 , O_2 и NO обусловлен главным образом высокими вычислительными нагрузками, сопряжёнными с использованием уровневого приближения. Энергетические уровни электронных состояний атомов, молекул и ионов, не учитываемые в модели явно, будем полагать заселёнными равновесно в соответствии с поступательной температурой

газа T . Также будем предполагать, что колебания ионов $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$, $N_2^+(A^2\Pi_u)$ и $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ находятся в термодинамическом равновесии с поступательными степенями свободы тяжелых частиц, а распределение электронов по энергии соответствует распределению Максвелла с температурой электронов T_e .

Для определения системы электронно-колебательных уровней молекул $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$, $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, $NO(X^2\Pi_r)$, $NO(A^2\Sigma^+)$ и $NO(B^2\Pi_r)$ в модели для воздушной плазмы воспользуемся представленной в предыдущей главе полиномиальной зависимостью (2.1). Входящие в данное выражение величины E_e , w_e , w_{ex_e} , w_{ey_e} , w_{ez_e} , $w_e\alpha_e$ и $w_e\beta_e$ для молекул N_2 , O_2 , и NO в учитываемых электронных состояниях приведены в таблице 3.1. Отметим, что константы в таблице 3.1, относящиеся к молекулам азота, полностью соответствуют значениям, используемым в модели для азотной плазмы, рассмотренной в Главе 2. При моделировании колебаний молекулярного кислорода в выражении (2.1) были использованы коэффициенты, выбранные из условия наилучшего соответствия системе электронно-колебательных уровней молекул O_2 , использованной в уровневой модели [48]. Значения для величин E_e , w_e , w_{ex_e} и w_{ey_e} , описывающих колебания молекул NO , были взяты из [88], а коэффициенты w_{ez_e} , $w_e\alpha_e$ и $w_e\beta_e$ подбирались исходя из условия соответствия энергии последнего колебательного уровня молекул их диссоционному барьеру.

Таблица 3.1. Константы, используемые для определения системы колебательных уровней молекул $N_2(e)$, $O_2(e)$ и $NO(e)$ (cm^{-1}).

Молекула	E_e	E_{dis}	V_{max}	w_e	$w_e x_e$	$w_e y_e$	$w_e z_e$	$w_e \alpha_e$	$w_e \beta_e$
$N_2(X^1\Sigma^+)$	0	78715	54	2358.027	14.135	-2.26×10^{-3}	-0.24×10^{-3}	-0.867×10^{-5}	-0.479×10^{-7}
$N_2(A^3\Sigma^+_u)$	50203.51	28512	31	1460.518	13.831	0.0103	-1.97×10^{-3}	-0.33×10^{-4}	-0.119×10^{-5}
$N_2(B^3\Pi_0^+)$	59619.20	38326	35	1733.391	14.122	-0.0569	3.61×10^{-3}	-0.185×10^{-3}	0.918×10^{-6}
$O_2(X^3\Sigma^-_g)$	0	41257	41	1580.190	11.981	-0.2578	0.03394	-0.11×10^{-2}	0.99×10^{-5}
$O_2(a^1\Delta_g)$	7917.54	33341	37	1509.3	12.9	-0.2767	0.05068	-0.225×10^{-2}	0.275×10^{-4}
$O_2(b^1\Sigma^+_g)$	13195.07	28063	32	1432.67	13.934	0.9177	-0.07765	0.218×10^{-2}	0.228×10^{-4}
$NO(X^2\Pi_r)$	0	52398	45	1904.405	14.187	0.024	-0.00145	0	0
$NO(A^2\Sigma^+)$	43906	8493	4	2374.307	-16.106	-0.06445	-3.25	0	0
$NO(B^2\Pi_r)$	45869	25755	37	1037.449	7.472	0.07253	-0.0365	0.615×10^{-3}	0

Как и в уровневой модели для азотной плазмы, в модели для воздушной плазмы будем учитывать процессы $V-T$, $V-T_e$, $E-T$ и $E-T_e$ релаксации, $V-V$, $V-V'$ и $E-E$ обменов, упругого рассеяния электронов на тяжёлых частицах, а также обратимые химические и плазмохимические реакции с участием атомов и молекул в различных энергетических состояниях. Полный список всех учитываемых в уровневой модели для воздушной плазмы физико-химических процессов, а также принятых для данных процессов констант скорости приведён в Приложении А (таблица А.2).

Отметим, что константы скорости процессов $V-T$ релаксации, а также $V-V$ и $V-V'$ обменов с участием молекул $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$, $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, $NO(X^2\Pi_r)$, $NO(A^2\Sigma^+)$ и $NO(B^2\Pi_r)$ будем рассчитывать с использованием модели FHO [89].

Процессы возбуждения колебательных степеней свободы молекул электронным ударом будем учитывать только для молекул N_2 , O_2 , и NO в основных электронных состояниях, а константы скорости данных процессов будем определять на основе известных сечений [91, 125, 126] или используя выражение (2.3) из предыдущей главы для колебательно-колебательных $V-T_e$ переходов с неизвестными сечениями. Полученные таким образом аппроксимации констант скорости $V-T_e$ процессов для N_2 , O_2 , и NO молекул представлены в таблице А.3 Приложения А.

Уровневые константы скорости процессов $E-T$ и $E-T_e$ релаксации, $E-E$ обмена, а также химических и плазмохимических реакций будем рассчитывать, основываясь на значениях интегральных констант скорости данных физико-химических процессов, с использованием выражения (2.4). Интегральные константы скорости для данных процессов выберем в соответствии с рекомендациями [2, 4, 53, 100-105, 127-154]. Все процессы будем рассматривать как обратимые, а константы скорости обратных процессов будем определять, основываясь на принципе детального равновесия.

С использованием построенной в данной работе уровневой модели для воздушной плазмы будем рассчитывать параметры неравновесного газа вдоль линии тока за фронтом ударной волны, решая одномерную стационарную систему уравнений Эйлера, аналогичную системе (2.5)-(2.10), с той лишь разницей, что число молекулярных компонентов смеси, колебательное возбуждение которых описывается в уровневом приближении, $M_{\text{sts}} = 9$, и индексами $i = 1 \div 33$ обозначены компоненты $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$, $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, $NO(X^2\Pi_r)$, $NO(A^2\Sigma^+)$, $NO(B^2\Pi_r)$, $N(^4S)$, $N(^2D)$, $N(^2P)$, $O(^3P)$, $O(^1D)$, O_3 , N_2O , NO_2 , Ar , $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$, $N_2^+(A^2\Pi_u)$, $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$, N^+ , O_2^+ , O^+ , O_2^- , O^- , O_3^- , NO^+ , NO^- , N_2O^+ , NO_2^+ , Ar^+ и e^- соответственно. Аналогично уровневой модели для азотной плазмы скорости изменения концентраций атомарных и молекулярных компонентов смеси в различных энергетических состояниях и электронов ($Q_{V-T}^{i,V}$, $Q_{V-V}^{i,V}$, $Q_{V-V'}^{i,V}$, $Q_{E-T}^{i(V)}$, $Q_{E-E}^{i(V)}$, $Q_{V-Te}^{i,V}$, $Q_{E-Te}^{i(V)}$ и $Q_{ch}^{i(V)}$), а также скорости изменения энергии электронов вследствие различных плазмохимических процессов (U_{el} , U_{V-Te} , U_{ai} , U_{ei} , U_{ea} , U_{dei} и U_{E-Te}) в уровневой модели для воздушной плазмы могут быть рассчитаны по формулам (2.11)-(2.20).

3.2. Сравнение результатов уровневой модели с экспериментальными данными

Естественно, что любая новая физическая модель нуждается в сравнении с доступными в литературе экспериментальными данными. Отметим, что построенная в данной работе уровневая модель для азотной плазмы, как было показано в Главе 2, хорошо согласуется с результатами экспериментов по определению времени колебательно-поступательной релаксации молекулярного азота за ударной волной [106-109], плотности азотной плазмы в релаксационной зоне [110] и изменения мольной доли молекул N_2 в конкретных энергетических состояниях за ударной волной [111] и в смеси, возбужденной в электрическом разряде [112]. И поскольку уровневая модель

для азотной плазмы является частью уровневой модели для воздушной плазмы, будем считать, что последняя также валидирована относительно рассмотренных экспериментальных данных для азота [106-112].

Чтобы сделать вывод о правильности описания кислородной кинетики в уровневой модели для воздушной плазмы, рассмотрим уровневую модель для смеси, состоящей из компонентов $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, $O(^3P)$, $O(^1D)$, O_3 , O_2^+ , O^+ , O_2^- , O^- , O_3^- и e^- , являющуюся составной частью полной уровневой модели для воздушной плазмы и моделирующую кислородную плазму. Сопоставим результаты расчёта параметров кислородной плазмы в релаксационной зоне за ударной волной, полученные с использованием данной модели, с экспериментальными данными, представленными в работе [155], посвящённой исследованию V–T релаксации и диссоциации молекулярного кислорода в ударной трубе при скоростях УВ вплоть до $u_0 = 4.44$ км/с и, соответственно, при поступательной температуре за фронтом до $T_1 = 10800$ К. На рис 3.1 представлены изменение колебательной температуры T_V молекул O_2 , поступательной температуры T , а также массовой доли $\gamma_{m,O}$ атомов O за фронтом ударной волны со скоростью $u_0 = 4.44$ км/с, полученные экспериментально и рассчитанные с использованием уровневой модели для кислородной плазмы. Как видно из рис. 3.1, в целом результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными, однако некоторые заметные отличия все-таки имеют место. Самым существенным отличием является более быстрое образование атомов O за ударной волной согласно результатам моделирования и, соответственно, более резкое уменьшение поступательной температуры диссоциирующего кислорода. Так, на расстояниях за фронтом $x < 0.2$ см рассчитанные и полученные экспериментально значения массовой доли $\gamma_{m,O}$ могут отличаться примерно в три раза, однако на большем удалении от фронта рассчитанная с использованием уровневой модели массовая доля молекул O в потоке превышает соответствующие значения, полученные в эксперименте, не более чем на 20%. Другое заметное отличие – меньшее

значение максимума колебательной температуры $T_v(O_2)$, определённое численно.

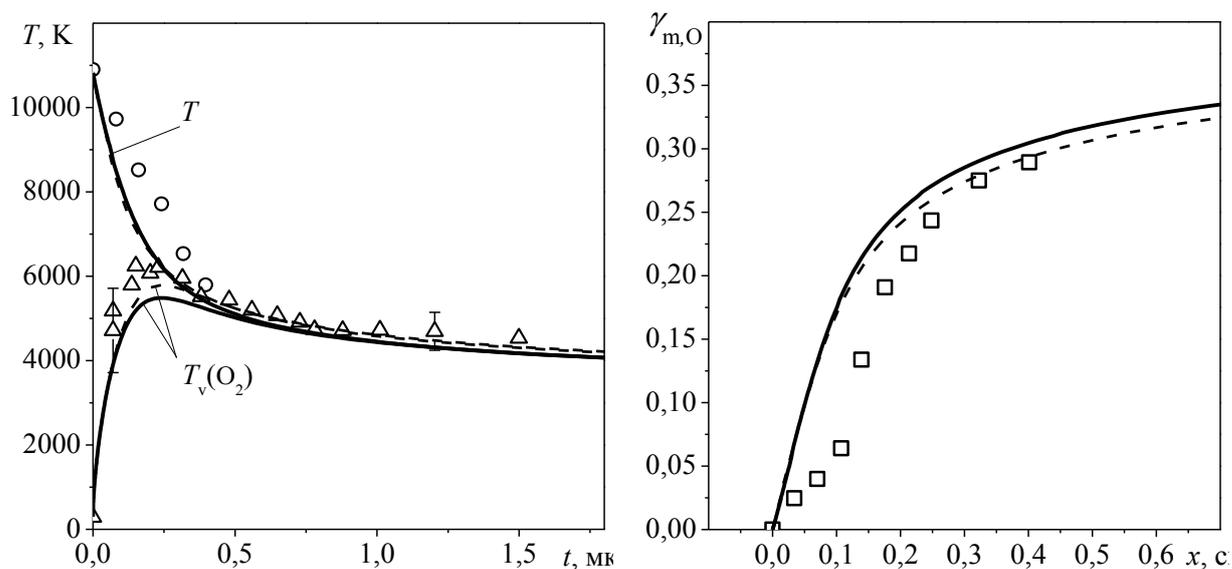


Рис. 3.1. Изменение поступательной T и колебательной $T_v(O_2)$ температур, а также массовой доли $\gamma_{m,O}$ атомов O за фронтом ударной волны в кислороде, рассчитанные на основе уровневой модели для кислородной плазмы (сплошные линии) и определённые экспериментально [155] (маркеры) при начальных условиях $u_0 = 4.44$ км/с, $T_0 = 300$ К и $P_0 = 0.8$ торр. Штриховые линии – результаты расчета, полученные при использовании в модели поуровневых констант диссоциации и V–T релаксации кислорода, представленных в работе [93].

В предыдущей главе было отмечено, что предложенный в [48] и принятый в данной работе способ определения уровневых констант скорости, основанный на значениях интегральных констант, является приближённым, а наиболее достоверным способом получения полного набора констант скорости элементарных каналов физико-химических процессов являются расчеты на основе метода QCT. В работе [93] представлены аппроксимации температурной зависимости рассчитанных по методу QCT уровневых констант скорости диссоциации и V–T релаксации молекул O_2 при их соударении с атомарным кислородом. Поскольку, как следует из рис. 3.1, использованные в уровневой модели для кислородной плазмы константы скорости нуждаются в уточнении, посмотрим, позволит ли включение в модель набора уровневых констант скорости из работы [93] улучшить совпадение результатов моделирования с экспериментом.

Результаты расчётов, полученные на основе уровневой модели для кислородной плазмы с уточненными согласно [93] константами скорости диссоциации и V–T релаксации при O₂–O столкновениях, также приведены на рис. 3.1.

Как видно из рисунка, использование набора уровневых констант скорости, определённых с использованием метода QCT, действительно позволяет несколько улучшить согласие результатов модели с экспериментальными данными. Так, модель для кислородной плазмы с уровневыми константами скорости из [93] предсказывает примерно на 300 К большее значение максимума колебательной температуры $T_v(O_2)$ и примерно на 20% меньшую массовую долю атомарного кислорода на расстояниях $x > 0.2$ см за фронтом. Тем не менее, использование уровневых констант из [93] не позволило сократить трёхкратную переоценку значений $\gamma_{m,O}$ в численном эксперименте и практически не повлияло на профиль поступательной температуры газа. Таким образом, улучшение предсказательной способности модели, связанное с включением уровневых констант из работы [93], можно считать несущественным.

Также заметим, что экспериментальные данные [155] использовались для валидации термически неравновесных кинетических моделей во многих других работах, например, в [97, 156, 157]. При этом использовались различные значения констант скорости физико-химических процессов, и в том числе полученный совсем недавно полный набор поуровневых констант скорости диссоциации и V–T релаксации кислорода при O₂–O₂ молекулярных столкновениях [97]. Однако расхождения результатов моделирования с экспериментальными данными [155] были аналогичными или даже более выраженными, чем показали расчёты, проведённые в данной работе. Из чего можно сделать вывод, что построенная в данной работе уровневая модель позволяет с приемлемой точностью описывать диссоциацию и V–T релаксацию кислорода, а использование методологии [48] и, соответственно,

выражения (2.4) является адекватным способом оценки значений уровневых констант скорости химических реакций.

Перейдём теперь к валидации полной уровневой модели для воздушной плазмы относительно экспериментальных данных, полученных при исследовании радиационных свойств неравновесного газа за фронтом ударной волны в воздухе.

Так, в работе [134] исследовалось излучение переходов $\text{NO}(\gamma): (A^2\Sigma^+, V'') \rightarrow (X^2\Pi_r, V')$ и $\text{N}_2^+(1-): (B^2\Sigma^+, V'') \rightarrow (X^2\Sigma_g^+, V')$ в воздухе за фронтом сильной ударной волны со скоростью, лежащей в диапазоне значений $u_0 = 5 \div 11$ км/с. Сопоставим экспериментальные данные со значениями интенсивности излучения полос $\text{NO}(\gamma)$ и $\text{N}_2^+(1-)$, рассчитанными с использованием результатов разработанной уровневой модели. Интенсивность излучения I на длине волны λ будем определять согласно выражению [158]:

$$I(\lambda) = \frac{4.6 \times 10^{-3}}{\lambda g''} \sum_{V'', V'} N_{V''} \frac{S_{e, V'', V'} q_{V'', V'} B_{V''}}{T |B_{V''} - B_{V'}|} \times \exp \left[-\frac{hc}{k} \cdot \frac{B_{V''} \times 10^4}{T} \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_{V'', V'}} \right) \frac{1}{B_{V''} - B_{V'}} \right]. \quad (3.1)$$

Здесь V'' и V' – колебательные квантовые числа верхнего и нижнего энергетических уровней; $\lambda_{V'', V'}$ – длина волны перехода $(e'', V'') \rightarrow (e', V')$, где e'' и e' – верхнее и нижнее электронные состояния; $B_V = B_e - \alpha_e(V + 1/2)$, где B_e и α_e – вращательные постоянные; $N_{V''}$ – концентрация излучающих молекул в электронно-колебательном состоянии (e'', V'') ; $S_{e, V'', V'}$ и $q_{V'', V'}$ – сила осциллятора и фактор Франка-Кондона для электронно-колебательного перехода $(e'', V'') \rightarrow (e', V')$; g'' – кратность вырождения верхнего энергетического уровня.

Силы осциллятора для всех возможных пар (V'', V') при переходах $\text{NO}(\gamma)$ и $\text{N}_2^+(1-)$ определим в соответствии с [159], значения вращательных постоянных B_e и α_e возьмём из [88], значения факторов Франка-Кондона для

всех возможных электронно-колебательных переходов, формирующих полосы $\text{NO}(\gamma)$ и $\text{N}_2^+(1-)$, рассчитаем, воспользовавшись выражением

$$q_{V'',V'} = \left| \int \psi_{V''}(r) \psi_{V'}(r) dr \right|^2, \quad (3.2)$$

где $\psi_{V''}$ и $\psi_{V'}$ – колебательные волновые функции молекул в верхнем и нижнем энергетических состояниях, r – межъядерное расстояние. В данной работе волновые функции $\psi_{V''}$ и $\psi_{V'}$, определяются в приближении ангармонического осциллятора [160].

Полученные значения факторов Франка-Кондона для переходов, обеспечивающих определяющие вклады в интенсивность излучения полос $\text{NO}(\gamma)$ и $\text{N}_2^+(1-)$ на длинах волн $\lambda = 235$ нм и 391.4 нм соответственно, представлены в таблице 3.2. В той же таблице, для сравнения, приведены факторы Франка-Кондона, рекомендуемые в [161]. Как видно из приведённого сопоставления, разница в значениях факторов, использованных в данной работе и приведённых в [161], не превышает 10%.

Таблица 3.2. Факторы Франка-Кондона для переходов, обеспечивающих определяющие вклады в интенсивность излучения полос $\text{NO}(\gamma)$ ($\lambda = 235$ нм) и $\text{N}_2^+(1-)$ (391.4 нм).

V''	V'	$q_{V'',V'}$ (данная работа)	$q_{V'',V'}$ [161]
$\text{NO}(\gamma): \text{NO}(A^2\Sigma^+, V'') \rightarrow \text{NO}(X^2\Pi_r, V')$			
0	1	2.636×10^{-1}	2.621×10^{-1}
0	2	2.376×10^{-1}	2.371×10^{-1}
0	3	1.605×10^{-1}	1.611×10^{-1}
0	4	9.073×10^{-2}	9.200×10^{-2}
1	3	7.210×10^{-2}	6.935×10^{-2}
1	4	1.349×10^{-1}	1.319×10^{-1}
1	5	1.339×10^{-1}	1.326×10^{-1}
2	6	8.844×10^{-2}	8.579×10^{-2}
3	5	5.131×10^{-2}	5.019×10^{-2}
4	6	8.783×10^{-2}	8.616×10^{-2}
$\text{N}_2^+(B^2\Sigma_u^+, V'') \rightarrow \text{N}_2^+(X^2\Sigma_g^+, V')$			
0	0	7.029×10^{-1}	6.509×10^{-1}

Рассчитанная по описанной методологии зависимость максимумов интенсивности излучения полос $\text{NO}(\gamma)$ ($\lambda = 235$ нм) и $\text{N}_2^+(1-)$ ($\lambda = 391.4$ нм) I_m , а также времени достижения максимума интенсивности для полосы $\text{NO}(\gamma)$ ($\lambda = 235$ нм) τ_m от скорости ударной волны u_0 и соответствующие экспериментальные значения, полученные в работе [134], представлены на рис 3.2.

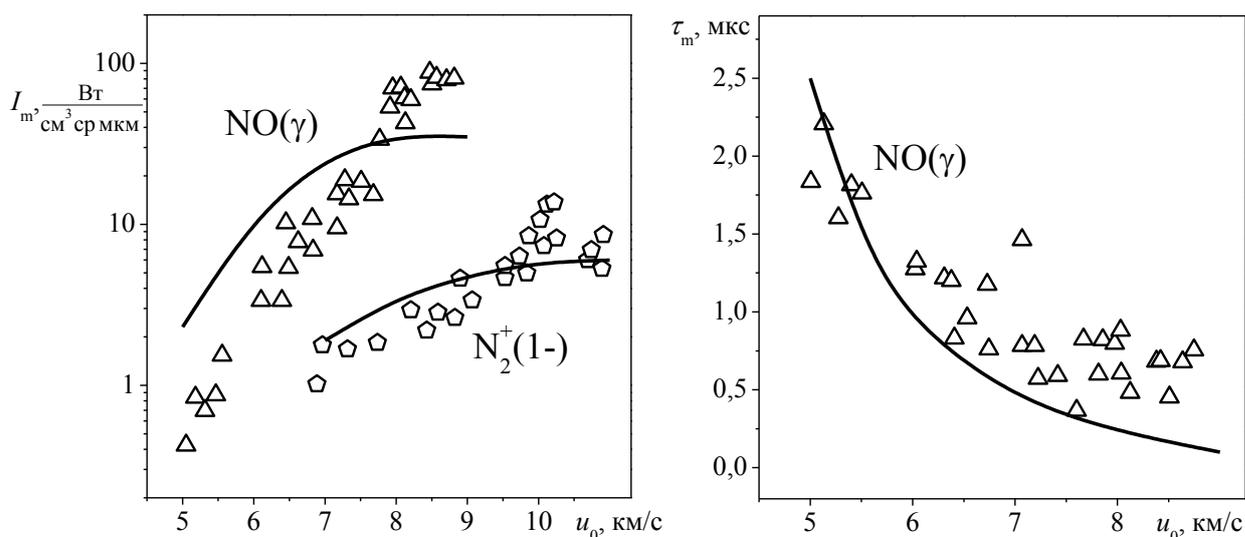


Рис. 3.2. Зависимости максимумов интенсивности излучения полос $\text{NO}(\gamma)$ ($\lambda = 235$ нм) и $\text{N}_2^+(1-)$ ($\lambda = 391.4$ нм), а также времени достижения максимума интенсивности полосы $\text{NO}(\gamma)$ ($\lambda = 235$ нм) τ_m от скорости ударной волны u_0 , рассчитанные с использованием уровневой модели для воздушной плазмы (сплошные линии) и определённые экспериментально [134] (маркеры) при $T_0 = 300$ К и $P_0 = 0.1$ торр.

Из рис. 3.2 видно, что результаты моделирования неплохо согласуются с результатами эксперимента [134]. Тем не менее, рассчитанные с использованием уровневой модели для воздушной плазмы значения I_m для полосы $\text{NO}(\gamma)$ ($\lambda = 235$ нм) при скоростях ударной волны $u_0 < 7$ км/с больше значений, полученных экспериментально примерно в 1.5-2 раза, а при $u_0 > 8$ км/с, наоборот, определённые в эксперименте значения I_m начинают превосходить рассчитанные значения. При этом в эксперименте наблюдается рост максимума интенсивности излучения полосы $\text{NO}(\gamma)$ ($\lambda = 235$ нм) с увеличением скорости ударной волны, в то время как при $u_0 \geq 8$ км/с определённые по уровневой модели значения I_m выходят на плато. Отметим,

что аналогичное насыщение интенсивности излучения полосы $\text{NO}(\gamma)$ при росте скорости ударной волны наблюдалось и в других работах, посвящённых численному моделированию радиационных свойств неравновесного воздуха, например, в [162].

Для полосы $\text{N}_2^+(1-)$ ($\lambda = 391.4$ нм) результаты, полученные с использованием уровневой модели, хорошо согласуются с экспериментальными данными во всём диапазоне рассмотренных значений u_0 .

Что касается времени достижения пика интенсивности полосы $\text{NO}(\gamma)$, то, как видно из рис 3.2, значения τ_m , соответствующие результатам моделирования, качественно правильно описывают результаты эксперимента. Но заметим, что при скоростях $u_0 \geq 6$ км/с большинство экспериментальных точек расположено выше линии, описывающей полученную с использованием уровневой модели зависимость τ_m от скорости ударной волны. Так, при $u_0 = 8$ км/с рассчитанное значения τ_m примерно в два раза меньше соответствующего значения, полученного усреднением экспериментальных данных.

Кроме параметров I_m и τ_m также важно рассмотреть динамику излучения газа в релаксационной зоне. В работе [163] в относительных единицах представлена определённая экспериментально эволюция интенсивности излучения неравновесного воздуха за фронтом сильной ударной волны на длинах волн $\lambda = 353.4$ нм и 425.5 нм, соответствующих полосам $\text{NO}(\gamma)$ и $\text{N}_2^+(1-)$. Сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными [163] приведено на рис. 3.3.

Из сопоставления следует, что результаты, полученные с использованием уровневой модели для воздушной плазмы, находятся в согласии с результатами эксперимента [163]. Причём численное моделирование позволяет воспроизвести как динамику затухания, так и время достижения максимума интенсивности излучения полос $\text{NO}(\gamma)$ и $\text{N}_2^+(1-)$. Но все-таки

заметим, что полученные численно интенсивности излучения полос $\text{NO}(\gamma)$ и $\text{N}_2^+(1-)$ достигают своих пиков при данных начальных условиях несколько раньше, чем предсказывает эксперимент [163] (что для полосы $\text{NO}(\gamma)$ согласуется с сопоставлением с экспериментом [134], приведённым на рис 3.2). Однако эти времена отличаются не более чем на 20% от значений, полученных в эксперименте [163].

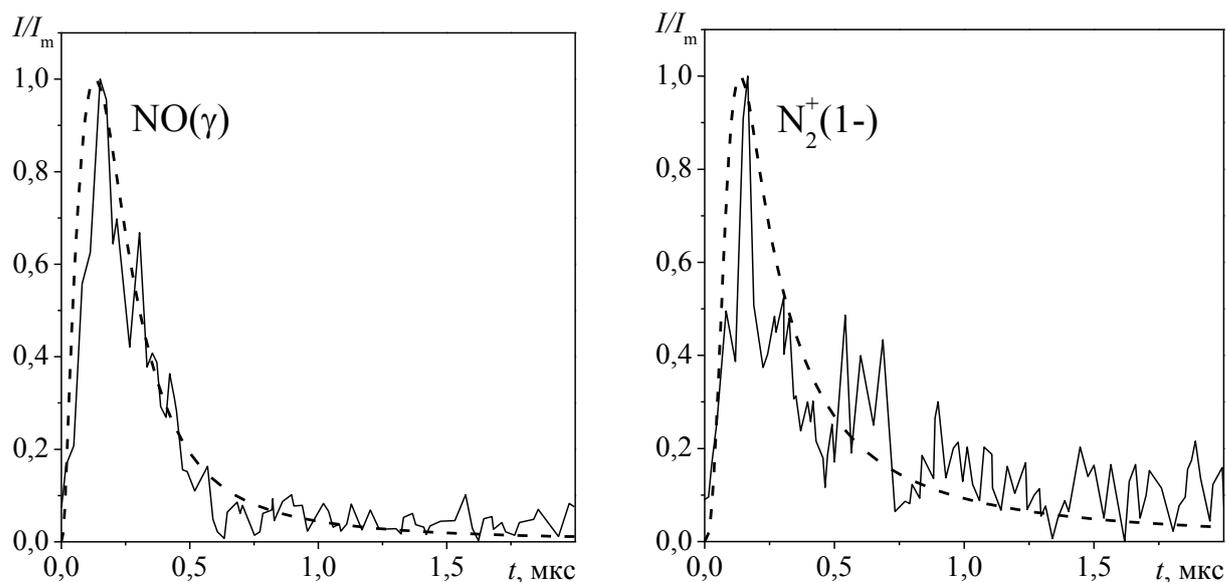


Рис. 3.3. Эволюция относительной интенсивности излучения I/I_m полос $\text{NO}(\gamma)$ ($\lambda = 235.5$ нм) и $\text{N}_2^+(1-)$ ($\lambda = 425.3$ нм) за фронтом ударной волны при начальных условиях $T_0=300$ К, $P_0=0.25$ торр, $u_0=7.41$ км/с и $T_0=300$ К, $P_0=0.26$ торр, $u_0=7.46$ км/с соответственно в смеси $\text{N}_2/\text{O}_2=4/1$. Штриховые линии – результаты моделирования, сплошные линии – результаты эксперимента [163].

Из представленного в данном разделе сопоставления результатов моделирования и экспериментальных данных [134, 155, 163] можно сделать вывод, что построенная уровневая модель для воздушной плазмы позволяет с приемлемой точностью описывать процессы диссоциации и V–T релаксации не только молекулярного азота, но и молекулярного кислорода, а также интенсивность, время достижения максимума интенсивности и динамику затухания излучения полос $\text{NO}(\gamma)$ и $\text{N}_2^+(1-)$ в релаксационной зоне за фронтом сильной ударной волны в воздухе.

3.3. Исследование неравновесных физико-химических процессов за фронтом сильной ударной волны в воздухе

Для анализа физико-химических процессов, протекающих в релаксационной зоне за фронтом ударной волны в воздухе, рассмотрим случай чрезвычайно сильной ударной волны $u_0 = 8$ км/с, когда поступательная температура непосредственно за фронтом $T_1 = 31400$ К, и молекулы N_2 и O_2 практически полностью распадается. Изменение мольных долей некоторых важных для анализа компонентов смеси, а также поступательной T , электронной T_e и колебательных температур T_v молекул N_2 , O_2 и NO в основных электронных состояниях при выбранных начальных условиях представлено на рис. 3.4.

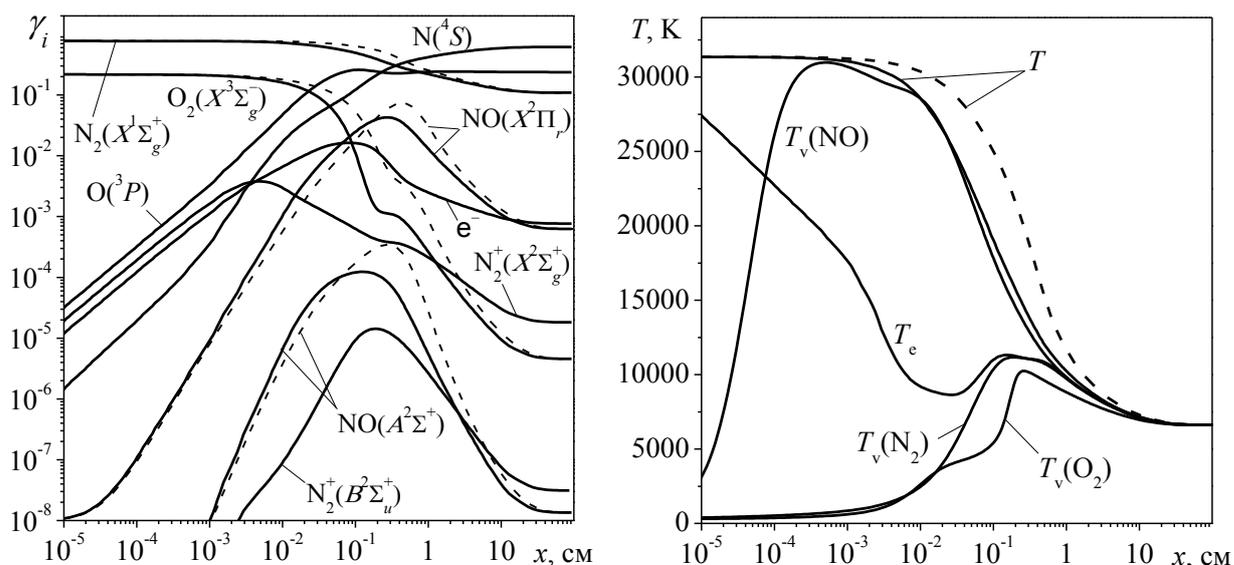


Рис. 3.4. Изменение состава смеси, а также поступательной температуры T , температуры электронов T_e и колебательных температур T_v молекул N_2 , O_2 и NO за фронтом сильной ударной волны в воздухе, рассчитанное с использованием полной уровневой модели для воздушной плазмы (сплошные линии) и уровневой модели без учёта плазмохимических процессов (штриховые линии) при $u_0 = 8$ км/с, $T_0 = 300$ К и $P_0 = 0.1$ торр.

Для начала отметим, что при столь высокой интенсивности ударной волны в воздухе изменение химического состава смеси – образование атомов, оксидов азота, электронно-возбуждённых компонентов, ионов и электронов – происходит на одних масштабах с колебательно-поступательной релаксацией. Например, из рис. 3.4 видно, что

приблизительно к моменту, когда колебательная температура молекул N_2 достигает максимального значения, концентрации оксидов NO и электронов в потоке также проходят через своих максимумы, а мольные доли атомарных и молекулярных компонентов смеси успевают сравняться. Данный факт показывает важность правильного учёта в кинетической модели влияния термической неравновесности на скорости химических реакций. Интересно также отметить и обратное влияние происходящих в неравновесном газе химических превращений на процесс установления термодинамического равновесия. Так, например, значения колебательной температуры молекул O_2 заметно меньше поступательной температуры газа T вплоть до момента установления конечного равновесного химического состава смеси, что обусловлено быстрой диссоциацией молекулярного кислорода, происходящие с большей вероятностью с верхних колебательных уровней молекул.

Из других особенностей релаксационных процессов, протекающих в воздушной плазме за фронтом сильной ударной волны, важно отметить факт быстрого установления термодинамического равновесия между колебаниями молекул NO и поступательной температурой T . Также заметим, что равновесие между температурой электронов T_e и колебательной температурой молекул N_2 при рассматриваемых начальных условиях происходит на расстоянии от фронта примерно на порядок меньшем, чем $V-T$ релаксация молекул азота. Кстати расчеты при других значениях скорости ударной волны в диапазоне $u_0 = 5 \div 10$ км/с показывают аналогичные закономерности в изменении поступательной T , электронной T_e и колебательных T_v температур молекул. Таким образом, интересно отметить, что принятые в ряде работ предположения о связи значений температур: $T_v(NO) = T$ [22-25, 44, 83] и $T_e = T_v(N_2)$ [44, 164], которые позволяют существенно упростить кинетическую модель, вполне согласуются с результатами моделирования, полученными с использованием дательной уровневой модели.

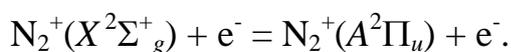
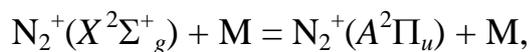
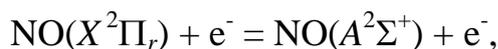
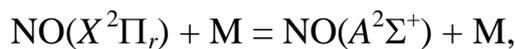
Перейдём теперь к анализу наиболее важных физико-химических процессов, протеканием которых в первую очередь обусловлены изменения состава воздушной плазмы, представленные на рис. 3.4. Вначале отметим, что помимо реакций диссоциации существенный вклад в общую скорость уменьшения концентрации молекулярного азота и кислорода за фронтом сильной ударной волны вносят для молекул N_2 реакция $N_2(X^1\Sigma_g^+) + O(^1D) \rightarrow N(^2D) + NO(X^2\Pi_r)$, а для молекул O_2 реакция образования озона $O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow O_3 + O(^3P)$. Кроме того, при столь высоких температурах за фронтом существенный вклад вносят реакции ионизации молекул N_2 и O_2 , а также реакция $N_2(X^1\Sigma_g^+) + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + O_2^+$.

Для того чтобы показать важность учёта плазмохимических реакций для правильного описания изменения состава и газодинамических параметров неравновесного воздуха за фронтом сильной ударной волны, на рис. 3.4 кроме результатов, полученных с использованием полной уровневой модели для воздушной плазмы, также представлены параметры неравновесного воздуха, рассчитанные с использованием уровневой модели для воздуха, не учитывающей плазмохимические реакции. Из рис. 3.4 видно, что при исключении из модели плазмохимических реакций расчет предсказывает существенно более медленный распад молекул N_2 и O_2 и, соответственно, более медленное уменьшение поступательной температуры T . Здесь стоит заметить, что, как было показано в предыдущей главе, учёт в модели для азотной плазмы плазмохимических реакций становится важным для правильного описания газодинамических параметров неравновесного газа при скорости ударной волны $u_0 > 5$ км/с. Естественно, что такая же оценка справедлива и при моделировании процессов в воздухе.

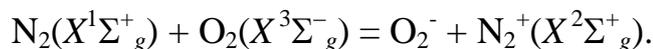
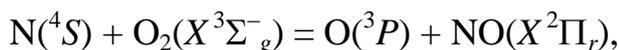
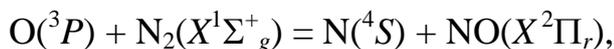
Отметим ещё, что учёт плазмохимических реакции необходим для описания радиационных свойств высокотемпературного воздуха за фронтом ударной волны. Рассмотрим механизм образования электронно-возбуждённых молекул NO и ионов N_2^+ , полосы которых формируют спектр

термически-неравновесного воздуха за фронтом ударной волны, и излучение которых рассматривалось при сравнении результатов моделирования с экспериментальными данными в предыдущем разделе данной главы.

Анализ показал, что изменение концентрации молекул $\text{NO}(A^2\Sigma^+)$ и $\text{N}_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ в релаксационной зоне определяется в основном процессами E–T и E–T_e релаксации:



И, таким образом, рост в потоке концентраций электронно-возбуждённых компонентов $\text{NO}(A^2\Sigma^+)$ и $\text{N}_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ происходит в ответ на образование в смеси оксида $\text{NO}(X^2\Pi_r)$ и ионов $\text{N}_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ в основном электронном состоянии. В свою очередь, рост концентраций молекул $\text{NO}(X^2\Pi_r)$ и ионов $\text{N}_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ обусловлен механизмом Зельдовича [165] и процессами ионизации соответственно:



Согласно механизму Зельдовича профиль мольной доли молекул $\text{NO}(X^2\Pi_r)$, а следовательно, и электронно-возбуждённых молекул $\text{NO}(A^2\Sigma^+)$ определяется динамикой изменения за фронтом ударной волны концентраций молекулярного и атомарного азота и кислорода и, таким образом, зависит от скоростей диссоциации молекул N_2 и O_2 . Из чего можно заключить, что точность описания радиационных свойств неравновесной азотной плазмы определяется главным образом выбором констант скорости диссоциации, ионизации, а также обменных реакций в механизме Зельдовича.

3.3.1. Формирование неравновесных функций распределения молекул по колебательным уровням в релаксационной зоне

В Главе 2, посвящённой исследованию в уровневом приближении неравновесных процессов в азотной плазме, был сделан вывод о том, что за фронтом сильной ударной волны отклонение заселённостей колебательных уровней молекул азота в основном и возбуждённых электронных состояниях от локальных бoльцмановских распределений несущественно, и, следовательно, для определения параметров азотной плазмы в релаксационной зоне достаточно модового приближения. Проведём аналогичный анализ для воздушной плазмы, воспользовавшись детальной уровневой моделью, построенной в данной главе.

На рис. 3.5 для случая $u_0 = 8$ км/с приведены рассчитанные с использованием уровневой модели для воздушной плазмы заселённости колебательных уровней молекул $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$, $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, $NO(X^2\Pi_r)$, $NO(A^2\Sigma^+)$ и $NO(B^2\Pi_r)$ в сечениях $x = 10^{-6}$, 10^{-4} , 10^{-2} и 3 см за фронтом ударной волны.

Из рис. 3.5 видно, что сразу за фронтом ударной волны в воздухе происходит быстрое образование молекул NO по механизму Зельдовича и одновременное возбуждение электронных уровней молекул N_2 , O_2 и NO, обусловленное процессами E–T и E–T_e релаксации, вследствие которых, в частности, происходит установление близких к бoльцмановским распределений электронно-возбуждённых молекул N_2 , O_2 и NO по колебательным уровням. Также из рис. 3.5 видно, что сразу за фронтом ударной волны начинается возбуждение верхних колебательных уровней молекул $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ и $NO(X^2\Pi_r)$, приводящее к формированию неравновесных функций распределения данных молекул по колебательным уровням. Так, в сечении $x = 10^{-6}$ см в рассматриваемых распределениях отчётливо выделяются участки, соответствующие верхним колебательным состояниям молекул $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ и $NO(X^2\Pi_r)$, заселённым

неравновесно, и участки нижних колебательных уровней, заселенные в соответствии с начальной температурой невозмущённого газа.

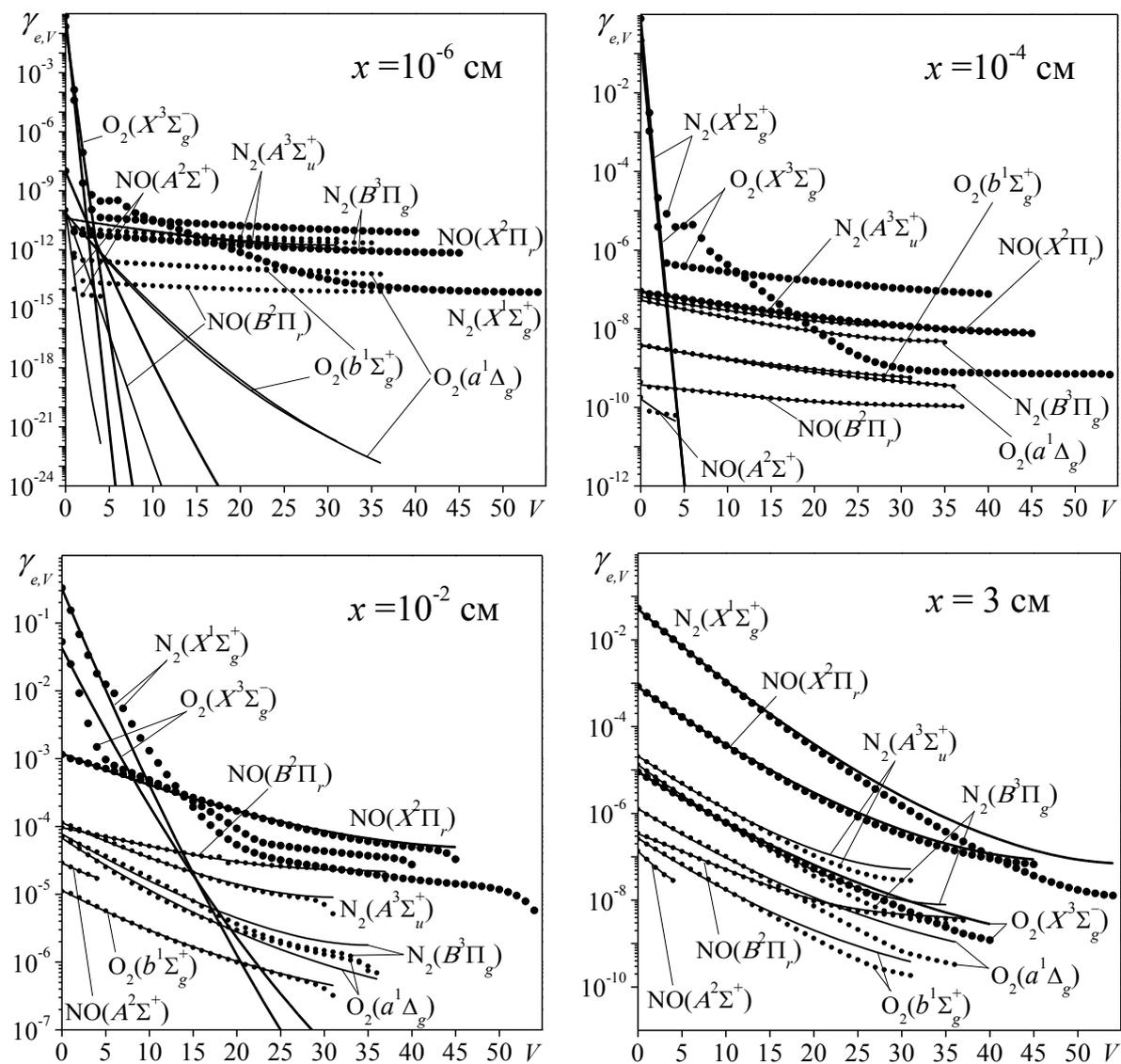


Рис. 3.5. Распределения молекул $N_2(e = X^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g)$, $O_2(e = X^3\Sigma_g^-, a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+)$ и $NO(e = X^2\Pi_r, A^2\Sigma^+, B^2\Pi_r)$ по колебательным уровням на расстояниях $x = 10^{-6}$, 10^{-4} , 10^{-2} и 3 см от фронта ударной волны при $u_0 = 8$ км/с, $T_0 = 300$ К и $P_0 = 0.1$ торр. Маркерами обозначены результаты расчёта, выполненного с использованием уровневой модели для воздушной плазмы, линиями – локальные больцмановские распределения.

Далее по потоку заселённости колебательных уровней молекул $NO(X^2\Pi_r)$ практически полностью соответствуют локальному распределению Больцмана, однако сложная неравновесная форма распределений молекул $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ и $NO(X^2\Pi_r)$ по колебательным уровням сохраняется в сечениях $x = 10^{-4}$ см и $x = 10^{-2}$ см. Заметим, что на расстоянии $x = 10^{-2}$ см переход между описанными участками в распределениях молекул $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ и

$O_2(X^3\Sigma_g^-)$ размывается вследствие распространения неравновесного колебательного возбуждения на нижние уровни. Так, в случае $u_0 = 8$ км/с заселённость колебательных уровней молекул $N_2(X^1\Sigma^+)$ и $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ в релаксационной зоне может отличаться от больцмановского распределения уже при значениях колебательного квантового числа $V \geq 2$. Причём доля таких колебательно-возбуждённых молекул превышает 10% от общего количества молекулярных компонентов смеси. При этом заселённости колебательных уровней молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$, $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, $NO(X^2\Pi_r)$, $NO(A^2\Sigma^+)$ и $NO(B^2\Pi_r)$ практически на протяжении всего процесса релаксации вплоть до сечения $x = 3$ см, относящегося к завершающей стадии установления термодинамического равновесия, отличаются от локальных распределений Больцмана весьма незначительно.

Рассмотрим также динамику заселённости колебательных уровней молекул $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$, $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, $NO(X^2\Pi_r)$, $NO(A^2\Sigma^+)$ и $NO(B^2\Pi_r)$ в случае меньшей интенсивности ударной волны при $u_0 = 5$ км/с, $T_0 = 300$ К и $P_0 = 0.1$ торр (температура непосредственно за фронтом $T_1 = 12400$ К), представленную на рис. 3.6. Сечения $x = 10^{-6}$ см, 10^{-3} см, 10^{-1} см и 20 см на рис. 3.6 приблизительно соответствуют стадиям релаксации за фронтом ударной волны, приведённым на рис. 3.5.

Из сопоставления рис. 3.5 и 3.6 можно сделать вывод о том, что при разных скоростях набегающей ударной волны качественно эволюция функций распределения рассматриваемых молекул по колебательным уровням в релаксационной зоне не изменяется. Практически сразу за фронтом УВ заселённости колебательных уровней молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$, $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, $NO(X^2\Pi_r)$, $NO(A^2\Sigma^+)$ и $NO(B^2\Pi_r)$ становятся близки к локальным больцмановским распределениям и остаются таковыми на протяжении всего процесса релаксации, в то время как на верхних колебательных уровнях молекул $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ и $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ формируются

характерные плато, которые постепенно выполаживаются, распространяясь на нижние колебательные уровни.

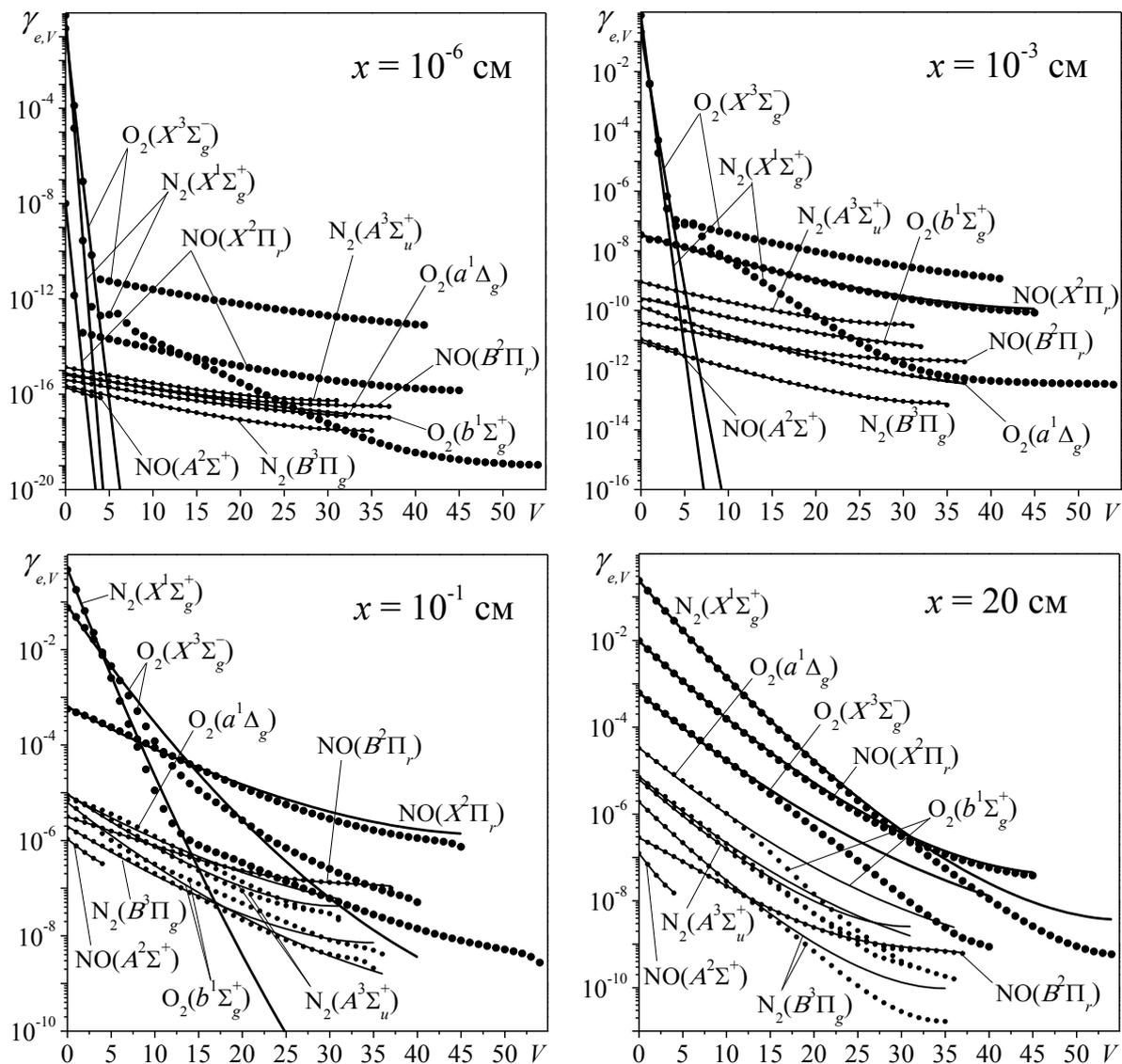


Рис. 3.6. Распределения молекул $N_2(e = X^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g)$, $O_2(e = X^3\Sigma_g^-, a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+)$ и $NO(e = X^2\Pi_r, A^2\Sigma^+, B^2\Pi_r)$ по колебательным уровням на расстояниях $x = 10^{-6}$ см, 10^{-3} см, 10^{-1} см и 20 см от фронта ударной волны при $u_0 = 5$ км/с, $T_0 = 300$ К и $P_0 = 0.1$ торр. Маркерами обозначены результаты расчёта, выполненного с использованием уровневой модели для воздушной плазмы, линиями – локальные Больцмановские распределения.

При всём качественном сходстве представленных на рис. 3.5 и 3.6 эволюций функций распределения молекул N_2 , O_2 и NO по колебательным уровням следует отметить одно важное отличие этих двух случаев, наиболее существенное с точки зрения влияния на рассчитываемые параметры газа в релаксационной зоне, а именно долю колебательно-возбуждённых молекул, чьё распределение по колебательным уровням не соответствует локальному

распределению Больцмана. Так, при $u_0 = 5$ км/с доля таких молекул не превышает 1%, от общего количества молекулярных компонентов смеси, в то время как для случая $u_0 = 8$ км/с данное значение достигает 10%. И как будет показано далее в данной работе, пренебрежение отклонением заселённости колебательных уровней молекул от локальных больцмановских распределений действительно может сказаться на точности моделирования при использовании модового приближения в случае чрезвычайной большой интенсивности ударной волны ($u_0 \geq 8$ км/с). Тем не менее, в Главе 4 будет предложен способ построения модифицированной модовой модели, позволяющей описывать параметры воздушной плазмы за фронтом сильной ударной волны с точностью, близкой к точности уровневой модели.

Глава 4

Модифицированные модовые модели для азотной и воздушной плазмы

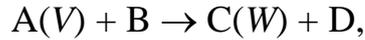
4.1. Основные уравнения

Как было показано в Главе 2 данной работы, при описании параметров азотной плазмы в релаксационной зоне за фронтом сильной ударной волны в модовом приближении ошибка при определении факторов неравновесности может привести к существенной неточности результатов расчёта как для изменения состава смеси, так и для газодинамических параметров потока. При этом с использованием детальной уровневой модели для азотной плазмы было показано, что формирующиеся за ударной волной неравновесные функции распределения молекул азота по колебательным уровням отличаются от локальных распределений Больцмана незначительно. Из чего следует вывод, что точность описания параметров неравновесного газа за фронтом ударной волны в уровневом и модовом приближениях может быть практически одинаковой, но при условии правильного выбора в модовой модели способа учета влияния неравновесного колебательного возбуждения на скорости химических реакций (фактора неравновесности), а также скоростей изменения колебательной энергии молекул вследствие протекающих физико-химических процессов. Разработке таких модифицированных модовых моделей посвящена данная глава.

При построении модифицированной модовой модели воспользуемся способом расчёта факторов неравновесности, представленным в появившейся относительно недавно работе [7]. В [7] для определения фактора неравновесности было предложено использовать принцип суммирования скоростей элементарных каналов химических реакций с учётом, во-первых, основного предположения модового подхода о

существовании локального больцмановского распределения молекул по колебательным уровням, а, во-вторых, предположения о том, что скорость элементарного канала реакции обратно пропорциональны экспоненте от энергетического барьера данного канала.

Рассмотрим в качестве примера обменную реакцию следующего вида:



где A и C некоторые двухатомные молекулы с колебательными квантовыми числами V и W , а B и D – атомы. Для такой реакции согласно модели [7], фактор неравновесности определяется следующим выражением:

$$\varphi(T, T_A) = \left(\sum_V \sum_W \exp\left(-\frac{\Delta E_{V,W}}{T}\right) n_{A,V}(T_A) \right) \times \left(\sum_V \sum_W \exp\left(-\frac{\Delta E_{V,W}}{T}\right) n_{A,V}(T) \right)^{-1} \quad (4.1)$$

Здесь $\Delta E_{V,W}$ – энергия активации элементарного канала рассматриваемой реакции, для которого молекулы A и C находятся в колебательных состояниях с квантовыми числами V и W соответственно, а $n_{A,V}(T)$ и $n_{A,V}(T_A)$ – относительные заселённости V -го колебательного уровня молекул-реагентов A , соответствующие распределению Больцмана с поступательной температурой газа T или колебательной температурой реагирующих молекул T_A .

По аналогичному принципу для рассматриваемой реакции могут быть получены выражения для определения среднего количества колебательной энергии молекулы A $e_A(T, T_A)$, расходуемой в единичном акте реакции на преодоление активационного барьера, и среднего количества энергии, выделяемой в колебания молекулы C $e_C(T, T_A)$ при её образовании:

$$e_A(T, T_A) = \left(\sum_V \sum_W E_{A,V} \exp\left(-\frac{\Delta E_{V,W}}{T}\right) n_{A,V}(T_A) \right) \times \left(\sum_V \sum_W \exp\left(-\frac{\Delta E_{V,W}}{T}\right) n_{A,V}(T_A) \right)^{-1}, \quad (4.2)$$

$$e_C(T, T_A) = \left(\sum_V \sum_W E_{C,W} \exp\left(-\frac{\Delta E_{V,W}}{T}\right) n_{A,V}(T_A) \right) \times \left(\sum_V \sum_W \exp\left(-\frac{\Delta E_{V,W}}{T}\right) n_{A,V}(T_A) \right)^{-1} \quad (4.3)$$

Здесь $E_{A,V}$ – энергия колебательного уровня V молекулы A и $E_{C,W}$ – энергия колебательного уровня W молекулы C . Суммирование в выражениях (4.1)–(4.3) согласно модели [7] проводится по всем возможным парам колебательных квантовых чисел V и W . Отметим, что формулы (4.1)–(4.3) были получены на основе простых представлений о механизме протекания химических реакций и не содержат полуэмпирических параметров. При этом выражения для расчёта факторов неравновесности и изменения колебательной энергии реагирующих молекул, аналогичные формулам (4.1)–(4.3), могут без труда быть получены для любых типов химических реакций.

Ещё одной немаловажной особенностью описанного способа определения факторов неравновесности является возможность, подобно уровневому приближению, учитывать ангармонизм молекулярных колебаний. Причём для реакции диссоциации азота в [7] было показано, что значения фактора неравновесности, полученные с учётом ангармонизма, могут в несколько раз отличаться от соответствующих значений, рассчитанных для диссоциации молекул N_2 при моделировании колебаний в гармоническом приближении. Также отметим, что использование в традиционных модовых моделях для описания молекулярных колебаний гармонических осцилляторов может внести дополнительную ошибку при определении скорости колебательно-поступательной релаксации [1].

В связи с вышесказанным в модифицированной модовой модели, в отличие от традиционных модовых моделей, для описания колебаний молекул воспользуемся приближением ангармонического осциллятора. В таком случае при неэквидистантном расположении колебательных уровней

вместо среднего количества колебательных квантов для j -й моды молекулы будем определять среднюю колебательную энергию в единице объёма, которая может быть рассчитана по формуле:

$$e_V^j = g_j \sum_{V=0}^{V_j^{\max}} N_{j,V}(T_j) \times E_{j,V}. \quad (4.4)$$

Здесь $N_{j,V}(T_j)$ – концентрация молекул в состоянии с колебательным квантовым числом V j -й моды, определяемая в соответствии с локальным больцмановским распределением с колебательной температурой T_j ; V_j^{\max} – номер последнего связанного колебательного уровня j -й моды; $E_{j,V}$ – энергия V -го колебательного уровня j -й моды, g_j – кратность вырождения моды j .

Поскольку в новой кинетической модели мы будем учитывать ангармонизм молекулярных колебаний, вместо обычного для модового подхода способа определения скорости колебательно-поступательной релаксации, справедливого для приближения бесконечного гармонического осциллятора, воспользуемся принципом суммирования скоростей элементарных колебательно-колебательных переходов. На основе данного принципа в модифицированной модовой модели для определения скорости V - T релаксации U_{V-T}^i может быть получено следующее выражение:

$$U_{V-T}^i = \sum_M \sum_{V=1}^{V_i^{\max}} (k_{VT_i, M}^{V-1 \rightarrow V}(T) N_{i, V-1}(T_i) - k_{VT_i, M}^{V \rightarrow V-1}(T) N_{i, V}(T_i)) (E_{i, V} - E_{i, V-1}) N_M. \quad (4.5)$$

Аналогичным образом в модифицированной модовой модели будем определять скорости V - T_e релаксации $U_{V-T_e}^i$ и V - V' обмена $U_{V-V'}^i$:

$$U_{V-T_e}^i = \sum_{s=1}^{V_i^{\max}} \sum_{V=s}^{V_i^{\max}} (k_{VT_e}^{V-s \rightarrow V}(T_e) N_{i, V-s}(T_i) - k_{VT_e}^{V \rightarrow V-s}(T_e) N_{i, V}(T_i)) (E_{i, V} - E_{i, V-s}) N_e, \quad (4.6)$$

$$U_{V-V'}^i = \sum_{j \neq i} \sum_{V=1}^{V_i^{\max}} \sum_{V'=1}^{V_j^{\max}} [(k_{j, V' \rightarrow j, V-1}^{i, V \rightarrow i, V+1} N_{i, V}(T_i) N_{j, V'}(T_j) -$$

$$\begin{aligned}
& k_{j,V' \leftarrow j, V'+1}^{i, V \leftarrow i, V+1} N_{i, V+1}(T_i) N_{j, V'-1}(T_j) (E_{i, V+1} - E_{i, V}) + \\
& (k_{j, V' \leftarrow j, V'+1}^{i, V \leftarrow i, V-1} N_{i, V-1}(T_i) N_{j, V'+1}(T_j) - \\
& k_{j, V' \rightarrow j, V'+1}^{i, V \rightarrow i, V-1} N_{i, V}(T_i) N_{j, V'}(T_j) (E_{i, V} - E_{i, V-1})). \quad (4.7)
\end{aligned}$$

В формулах (4.5)–(4.7) $k_{V T_i, M}^{V-1 \rightarrow V}$, $k_{V T_e}^{V-s \rightarrow V}$ и $k_{j, V' \rightarrow j, V'-1}^{i, V \rightarrow i, V+1}$ – константы скорости элементарных V–T, V–T_e и V–V' переходов, $N_{i, V}$ – концентрация молекул i -го сорта в колебательном состоянии с квантовым числом V и N_M – концентрация M -го компонента.

Интересно сравнить, как будет отличаться скорость колебательно-поступательной релаксации, определённая для бесконечного гармонического осциллятора (приближение, используемое в традиционных модовых моделях), и скорость, рассчитанная по формуле (4.5). Так, на рис. 4.1 для молекул $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ показано отношение скоростей V–T релаксации U_{V-T}^{harm} и U_{V-T} , определенных в соответствии с традиционной и модифицированной модовыми моделями. Из рис. 4.1 видно, что при колебательной температуре $T_V(X^1\Sigma_g^+) < 5000$ К скорости U_{V-T}^{harm} и U_{V-T} отличаются несущественно для всех рассмотренных значений поступательной температуры. Однако при $T_V(X^1\Sigma_g^+) > 5000$ К отношение $U_{V-T}^{\text{harm}}/U_{V-T}$ начинает заметно отличаться от единицы, причём чем больше колебательная температура $T_V(X^1\Sigma_g^+)$, тем существеннее разница между значениями U_{V-T}^{harm} и U_{V-T} . Заметим, что в случае, когда колебательная температура во много раз превышает поступательную, определённые по разным моделям скорости V–T релаксации могут отличаться на несколько порядков величины.

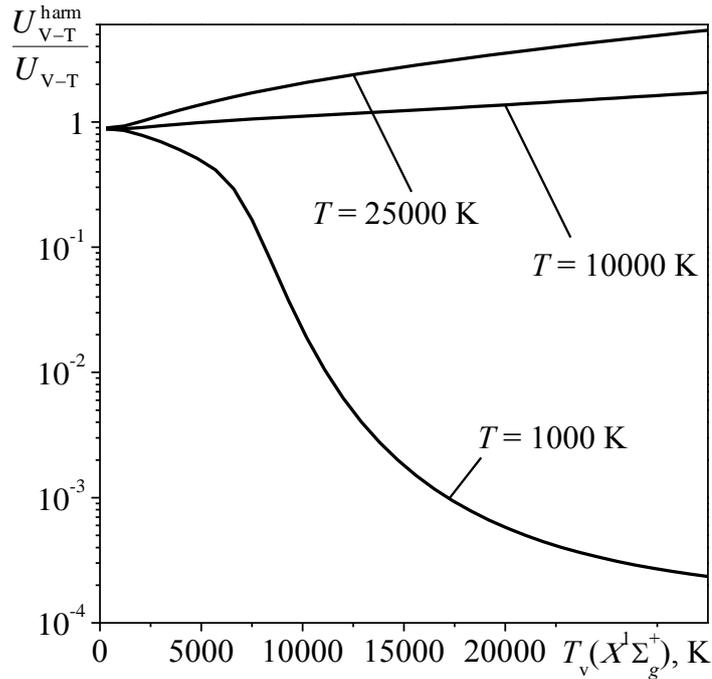


Рис. 4.1. Отношение скорости V–T релаксации, рассчитанной в соответствии с классической модовой моделью U_{V-T}^{ham} и модифицированной модовой моделью U_{V-T} , как функция от $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ при различных значениях поступательной температуры ($T = 1000$, 10000 и 25000 К).

Используя выражение (4.4) для определения среднего количества колебательной энергии молекул в единице объёма, выражения, аналогичные (4.1) и (4.2)-(4.3), для определения факторов неравновесности и скоростей изменения колебательной энергии молекул вследствие химических реакций и процессов E–T (E–T_e) релаксации и E–E обмена, а также выражения (4.5)-(4.7) для расчёта скоростей V–T, V–T_e и V–V' процессов, построим модифицированные модовые модели для азотной и воздушной плазмы. При этом, за исключением внутримодового V–V обмена (который считается бесконечно быстрым в модовом приближении), будем использовать в модифицированных модовых моделях для азота и воздуха тот же набор физико-химических процессов и соответствующих констант скорости, что и в построенных в Главах 2 и 3 уровневых моделях. То есть процессы и константы, приведённые в таблицах Приложения А.

С применением модифицированных модовых моделей для азотной и воздушной плазмы будем описывать параметры неравновесного газа вдоль линии тока за фронтом сильной ударной волны и в расширяющемся сверхзвуковом потоке. При этом будем решать одномерную стационарную систему уравнений Эйлера, которая в случае модифицированной модовой модели может быть записана в виде, аналогичном системе (2.5)–(2.10) из Главы 2 данной работы:

$$\frac{d(\rho u F)}{dx} = 0, \quad (4.8)$$

$$u \frac{du}{dx} + \frac{1}{\rho} \frac{dP}{dx} = 0, \quad (4.9)$$

$$\frac{dH}{dx} + R \sum_{i=1}^{M_{\text{mod}}} \frac{d}{dx} \left(\frac{e_V^i}{N\mu} \right) + u \frac{du}{dx} = 0, \quad (4.10)$$

$$u \frac{d\gamma_i}{dx} = \sum_{q=1}^{M_i} S_q^i - \gamma_i \sum_{j=1}^M \sum_{q=1}^{M_j} S_q^j, \quad (4.11)$$

$$u \frac{de_V^i}{dx} = U_{V-T}^i + U_{V-V'}^i + U_{V-T_e}^i + \sum_{q=1}^{M_i} U_q^i, \quad (4.12)$$

$$u \frac{d}{dx} \left(\frac{3}{2} T_e N_e \right) = U_{el} - \sum_{q=1}^{M_{\text{mod}}} U_{V-T_e}^i + U_{E-T_e} + U_{ai} + U_{ei} + U_{ea} + U_{dei}, \quad (4.13)$$

$$S_q^i = \frac{(\alpha_{i,q}^- - \alpha_{i,q}^+)}{N} (R_q^+ - R_q^-),$$

$$U_q^i = (\alpha_{i,q}^- - \alpha_{i,q}^+) (e_{i,q}^+ R_q^+ - e_{i,q}^- R_q^-),$$

$$R_q^{+(-)} = k_q^{+(-)} \prod_{j=1}^{n_q^{+(-)}} N_j^{\alpha_{j,q}^{+(-)}},$$

$$k_q^{+(-)} = \varphi_q^{+(-)}(T, T_V) k_{q,0}^{+(-)}(T),$$

$$N = \frac{P}{kT}, \quad H = \frac{1}{\mu} \sum_{i=1}^M h_{0i} \gamma_i + \left(\frac{5}{2} (1 - \gamma_e) + C_R \right) \frac{R}{\mu} T + \frac{5}{2} \frac{R}{\mu} \gamma_e T_e,$$

$$\mu = \sum_{i=1}^M \mu_i \gamma_i, \quad C_R = \sum_{i=1}^{M_{\text{mod}}} \gamma_i, \quad \gamma_i = \frac{N_i}{N}.$$

Здесь ρ , P , T и u – плотность, давление, температура и скорость газа соответственно; F – сечение сопла; N_i – числовая плотность компонента смеси i -го сорта (i используется для перечисления тех же наборов компонентов азотной или воздушной плазмы, что и в Главах 2 и 3); μ_i – молекулярная масса компонента смеси i -го сорта; h_{0i} – энтальпия образования компонента смеси i -го сорта при $T = 298$ К; e_{V}^i – плотность колебательной энергии молекул i -го сорта; T_e , N_e и γ_e температура, концентрация и мольная доля электронов; $e_{i,q}^+$ и $e_{i,q}^-$ – среднее изменение колебательной энергии молекулы i -го сорта в единичном акте q -й реакции в прямом (+) и обратном (–) направлениях; $k_{q,0}^{+(-)}$, $\varphi_q^{+(-)}$ и $\alpha_{i,q}^{+(-)}$ – равновесные константы скорости, факторы неравновесности и стехиометрические коэффициенты q -й реакции в прямом и обратном направлениях; $n_q^{+(-)}$ – число реагентов q -й реакции в прямом и обратном направлениях; M – число молекулярных и атомарных компонентов смеси; M_{mod} – число молекулярных компонентов смеси, для которых учитывается неравновесное возбуждение колебательное возбуждение ($M_{\text{mod}} = 5$ и 9 для азотной и воздушной плазмы соответственно); M_i – число реакций (включая E–T, E–T_e, E–E процессы), протекающих с участием i -го компонента смеси; $U_{\text{V-T}}^i$, $U_{\text{V-V}'}^i$, $U_{\text{V-T}_e}^i$ и U_q^i – скорости изменения колебательной энергии молекул i -го сорта вследствие процессов V–T релаксации, V–V' обмена, V–T_e релаксации и q -й химической реакции соответственно; U_{el} , U_{ai} , U_{ea} , U_{ei} и U_{dei} – скорости изменения энергии электронов вследствие упругих соударений с тяжёлыми частицами, реакций ассоциативной ионизации, прилипания электронов к тяжёлым частицам, реакций ионизации и диссоциации молекул при соударении с электронами; R – универсальная газовая постоянная; k – константа Больцмана.

Величины $e_{i,q}^{+(-)}$ и $\varphi_q^{+(-)}$ определялись по модели [7], скорости U_{V-T}^i , U_{V-V}^i и $U_{V-T_e}^i$ рассчитывались согласно формулам (4.5)-(4.7), для определения скоростей U_{el} , U_{ai} , U_{ei} , U_{ea} и U_{dei} использовались следующие соотношения:

$$U_{el} = \sum_M \frac{3m_e}{m_M} k_{el} N_M N_e (T - T_e), \quad (4.14)$$

$$U_{ai,ea,ei} = \frac{3}{2} \sum_q (\alpha_{e,q}^- - \alpha_{e,q}^+) (T_e R_q^+ - T R_q^-), \quad (4.15)$$

$$U_{dei} = \sum_q (e_{e,q}^+ R_q^+ + e_{e,q}^- R_q^-), \quad (4.16)$$

где m_e и m_M – массы электрона и тяжёлой частицы, k_{el} – константа скорости упругих соударений электронов с тяжёлыми частицами ($T-T_e$ обмен), $e_{e,q}^+$ и $e_{e,q}^-$ – изменения энергии электронов в следствие q -й реакции диссоциации молекул при соударении с электронами и в соответствующей обратной реакции.

Для определения значений $e_{e,q}^+$ и $e_{e,q}^-$ в модифицированной модовой модели также использовался принцип суммирования скоростей элементарных каналов физико-химических процессов, согласно которому

$$e_{e,q}^+(T_e, T_i) = - \left(\sum_{V=0}^{V_i^{\max}} \Delta E_{q,V} \exp \left(- \frac{\Delta E_{q,V}}{T_e} \right) n_{i,V}(T_i) \right) \times \left(\sum_{V=0}^{V_i^{\max}} \exp \left(- \frac{\Delta E_{q,V}}{T_e} \right) n_{i,V}(T_i) \right)^{-1}, \quad (4.17)$$

$$e_{e,q}^- = \frac{\sum_{V=0}^{V_i^{\max}} \Delta E_{q,V}}{V_i^{\max} + 1}. \quad (4.18)$$

Здесь $\Delta E_{q,V}$ – энергия активации элементарного пути q -й реакции диссоциации молекулы в колебательном состоянии с квантовым числом V .

Для анализа точности предложенных в данной работе модифицированных модовых моделей для азотной и воздушной плазмы сравним результаты расчетов параметров неравновесного газа, полученные с использованием модифицированных модовых моделей и уровневых моделей, представленных в Главах 2 и 3.

4.2. Сравнение результатов расчетов, выполненных с использованием уровневой и модифицированной модовой моделей для азотной плазмы

4.2.1 Течение за фронтом ударной волны

Используя для расчётов уровневую и модифицированную модовую модели для азотной плазмы, рассмотрим изменение газодинамических параметров потока и состава смеси в релаксационной зоне за фронтом ударной волны в азоте при двух значениях числа Маха: $M_0 = 17$ и 24 . Для данных случаев на рис. 4.2 и 4.3 приведены изменения мольных долей компонентов азотной плазмы, а также поступательной температуры газа T , температуры электронов T_e и колебательных температур молекул азота в различных электронных состояниях $T_V(e = X^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, a^1\Sigma_u^-, C^3\Pi_u)$ за фронтом ударной волны. Из рис. 4.2 и 4.3 видно, что для рассмотренных случаев параметры потока, полученные с использованием модифицированной модовой модели, находятся в хорошем соответствии с результатами уровневой модели. В обоих случаях имеет место лишь небольшое расхождение в профилях мольных долей электронно-возбуждённых атомов и молекул, а также колебательных температур молекул $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ и $N_2(C^3\Pi_u)$ на расстояниях примерно $10^{-3} \div 10^{-1}$ см от фронта ударной волны. Указанные несоответствия в результатах моделей в случае ударной волны с большей интенсивностью выражены ярче. Так, из рис. 4.3 видно, что при $M_0 = 24$ мольные доли электронно-возбуждённых атомов и молекул азота, рассчитанные с использованием модифицированной модовой модели,

на расстояниях $x = 10^{-3} \div 10^{-1}$ см примерно в 2-5 раз меньше соответствующих значений, полученных с использованием урвневой модели. Также в данном случае имеет место качественное отличие в рассчитанных по двум разным моделям профилях изменения колебательной температуры молекул $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ в окрестности точки $x = 10^{-1}$ см. Однако, несмотря на описанные несоответствия, из рис. 4.2 и 4.3 можно сделать вывод, что в целом модифицированная модовая модель для азотной плазмы позволяет описать состав смеси и газодинамические параметры потока в релаксационной зоне за фронтом сильной ударной волны с точностью, соответствующей точности детальной урвневой модели.

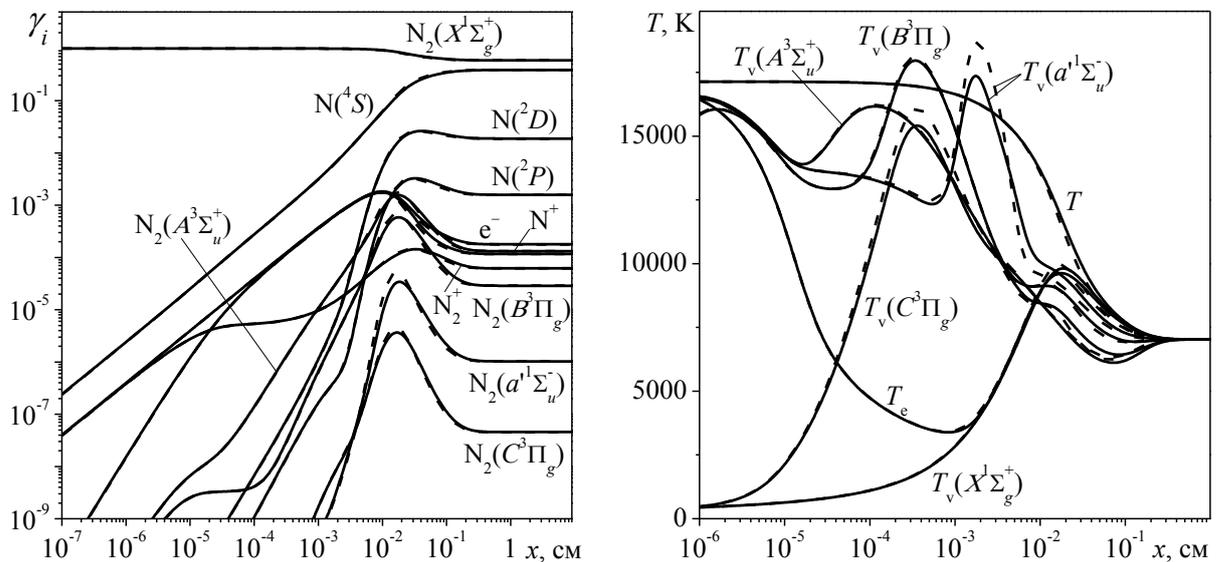


Рис. 4.2. Изменение мольных долей компонентов смеси, а так же колебательных $T_v(e = X^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, a^1\Sigma_u^-, C^3\Pi_g)$, поступательной T и электронной T_e температур за фронтом ударной волны при $M_0 = 17$, $T_0 = 300$ К, $P_0 = 0.01$ атм. Сплошные линии – результаты урвневой модели, штриховые линии – результаты модифицированной модовой модели.

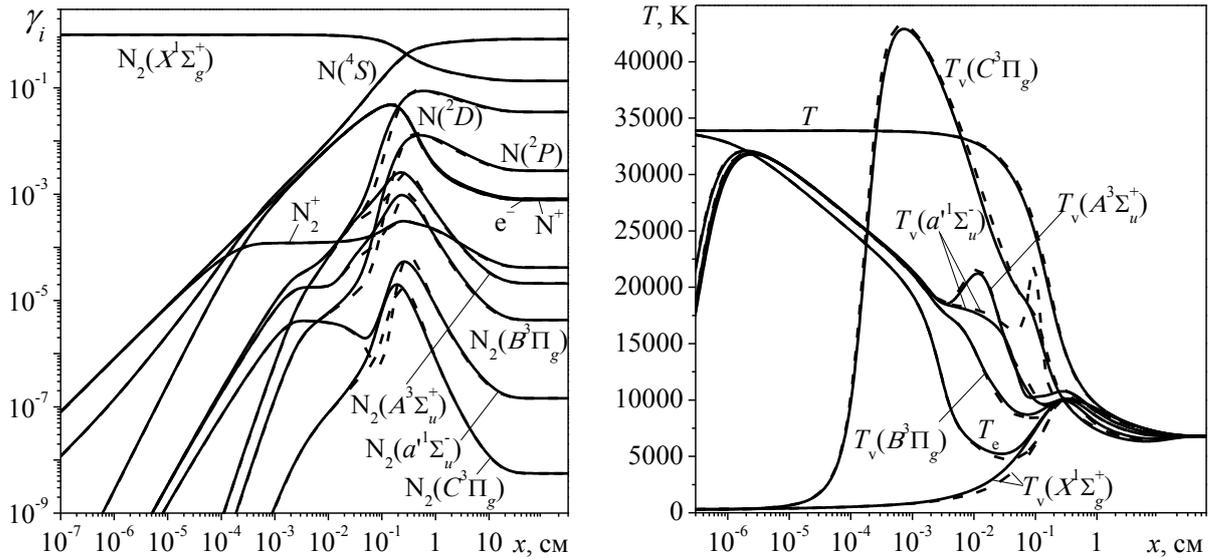


Рис. 4.3. Изменение молярных долей компонентов смеси, а так же колебательных T_v ($e = X^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, a^1\Sigma_u^-, C^3\Pi_u$), поступательной T и электронной T_e температур за фронтом ударной волны при $M_0 = 24$, $T_0 = 300$ К, $P_0 = 1.3 \times 10^{-4}$ атм. Сплошные линии – результаты уровневой модели, штриховые линии – результаты модифицированной модовой модели.

Стоит заметить, что хорошее соответствие результатов детальной уровневой и модифицированной модовой моделей для азотной плазмы обусловлено, в том числе тем, что реальные распределения молекул азота по колебательным уровням в релаксационной зоне за ударной волной, как было показано в Главе 2, отличаются от локальных распределений Больцмана незначительно.

С другой стороны, при построении модифицированной модовой модели были минимизированы источники погрешности традиционных модовых моделей: был учтён ангармонизм молекулярных колебаний, для определения факторов неравновесности и скоростей изменения колебательной энергии реагирующих молекул была использована модель [7], свободная от необходимости подбирать полуэмпирические параметры, а для определения скоростей $V-T$ релаксации и $V-V'$ обменов, подобно уровневому подходу, использовался принцип суммирования вкладов элементарных колебательно-колебательных переходов.

Проанализируем влияние перечисленных особенностей модифицированной модовой модели, отличающих её от традиционных модовых моделей, на результаты расчета состава смеси и газодинамических параметров неравновесного газа за фронтом ударной волны. Для этого рассмотрим, как соотносятся результаты следующих моделей:

(М1) уже рассмотренной модифицированной модовой модели для азотной плазмы, учитывающей ангармонизм молекулярных колебаний,

(М2) модифицированной модовой модели для азотной плазмы, в которой для описания колебаний молекул используется приближение гармонического осциллятора,

(М3) модовой модели, в которой колебательно-поступательная релаксация рассчитывается традиционным образом с использованием выражения Ландау-Теллера, но факторы неравновесности и изменение средней колебательной энергии молекул в химических реакциях определяются, как и в модифицированной модовой модели, по методике, предложенной в [7].

Сопоставление результатов расчетов состава азотной плазмы, а также изменения поступательной температуры газа T , температуры электронов T_e и колебательных температур молекул азота $T_v(e = X^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, a^1\Sigma_u^-, C^3\Pi_u)$ за фронтом ударной волны при $M_0 = 17$, выполненных с использованием моделей М1-М3, представлено на рис. 4.4.

Как видно из рис. 4.4, учёт в модифицированной модовой модели для азотной плазмы ангармонизма молекулярных колебаний (модель М1) оказывает некоторое влияние как на профили мольных долей компонентов смеси, так и на изменение колебательных температур электронно-возбуждённых молекул азота в релаксационной зоне. Так, значения мольных долей атомов, электронно-возбуждённых молекул, ионов азота и электронов, рассчитанные с использованием моделей М2 и М3, в которых колебания молекул описываются в приближении гармонического осциллятора, вплоть до сечения $x = 10^{-2}$ см примерно в 2-3 раза превышают соответствующие

значения, полученные с использованием модели М1. При этом учёт ангармонизма практически не оказывает влияния на определяемые профили поступательной температуры газа T , температуры электронов T_e и колебательной температуры молекул азота в основном электронном состоянии $T_v(X^1\Sigma_g^+)$. Отличие же в способе определения скорости колебательно-поступательной релаксации существенно сказывается на рассчитываемых профилях колебательных температур (профили данных величин, полученные с использованием модовой модели М3, заметно отличаются от результатов модифицированных модовых моделей М1 и М2), но не оказывает влияния на динамику изменения состава смеси. Точное совпадение определённых с использованием моделей М2 и М3 профилей мольных долей компонентов азотной плазмы в релаксационной зоне указывает на то, что для правильного описания в модовом приближении изменения состава смеси реагирующего газа достаточно использовать методику расчета факторов неравновесности, предложенную в [7].

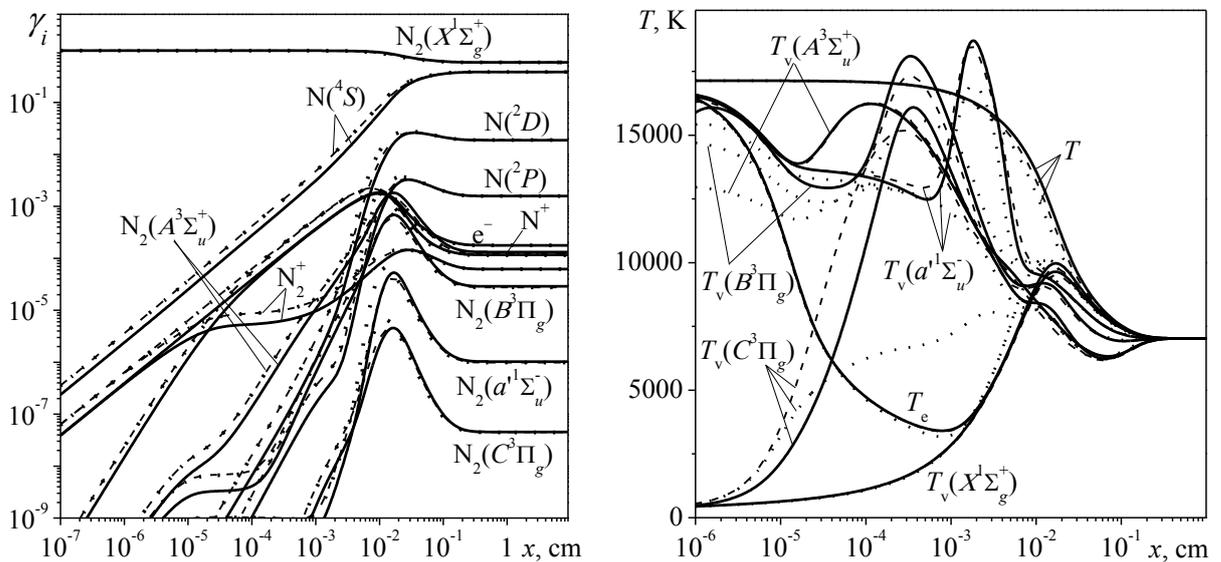


Рис. 4.4. Изменение мольных долей компонентов смеси, а так же колебательных $T_v(e = X^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, a^1\Sigma_u^-, C^3\Pi_u)$, поступательной T и электронной T_e температур за фронтом ударной волны при $M_0 = 17$, $T_0 = 300$ К, $P_0 = 0.01$ атм. Сплошные, штриховые и пунктирные линии – результаты моделей М1, М2 и М3 соответственно.

Для понимания того, настолько модель для расчёта факторов неравновесности [7], использованная при построении модифицированной модовой модели, действительно важна для правильного описания параметров неравновесного газа, интересно сравнить результаты моделирования, выполненного в приближении модифицированной модовой модели, с результатами, полученными в модовом приближении, но с использованием других распространённых моделей для расчёта факторов неравновесности.

Так, в Главе 2 было показано, что при использовании для определения факторов неравновесности модели Кузнецова результаты моделирования в модовом приближении как состава, так и поступательной температуры азотной плазмы в релаксационной зоне за ударной волной могут существенно отличаться от результатов, полученных с использованием уровневой модели, причём заметные отличия в рассчитанных профилях температуры газа имеют место уже при $M_0 > 6$. Из рис. 4.4 видно, что выбранная в модифицированной модовой модели методика расчёта факторов неравновесности [7] позволяет существенно повысить точность модового приближения.

Но поскольку использование модели Кузнецова при условиях, когда поступательная температура газа намного больше колебательной температуры реагирующих молекул, приводит к существенно заниженным значениям скоростей химических реакций, сравним результаты модифицированной модовой модели и традиционной модовой модели с факторами неравновесности, определяемыми по модели CVCV [83], согласно которой для определения фактора неравновесности используется следующее выражение:

$$\varphi_q(T, T_j) = \frac{Q_j^{E_d}(T)}{Q_j^{E_d}(T_j)} \times \left(\exp\left(-\frac{\alpha E_a}{T}\right) Q_j^{\alpha E_a}(\Gamma) + Q_j^{E_d}(T^0) - Q_j^{\alpha E_a}(T^0) \right) \times \left(\exp\left(-\frac{\alpha E_a}{T}\right) Q_j^{\alpha E_a}(-U) + Q_j^{E_d}(T^*) - Q_j^{\alpha E_a}(T^*) \right)^{-1}, \quad (4.19)$$

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{T_j} - \frac{1}{T} - \frac{1}{U}, \quad \frac{1}{T^0} = \frac{1}{T_j} - \frac{1}{U}, \quad \frac{1}{T^*} = \frac{1}{T} - \frac{1}{U},$$

$$Q_j^{E_d(\alpha E_a)}(T) = \frac{1 - \exp(-E_d(\alpha E_a)/T)}{1 - \exp(-\theta_j/T)},$$

где E_d и E_a – энергия диссоциации реагирующей молекулы и энергия активации химической реакции соответственно, а α и U – полуэмпирические параметры модели, причём, в соответствии с рекомендациями [83], в данной работе для всех типов химических реакций будем использовать значения $\alpha = 0.8$ и $U = E_d/2$.

Сравнение результатов расчета изменения состава азотной плазмы, а также поступательной температуры газа T , температуры электронов T_e и колебательных температур молекул азота T_v , полученных с использованием модифицированной, а также традиционной модовой модели для азотной плазмы с факторами неравновесности, определёнными по модели CVCV, представлено на рис. 4.5.

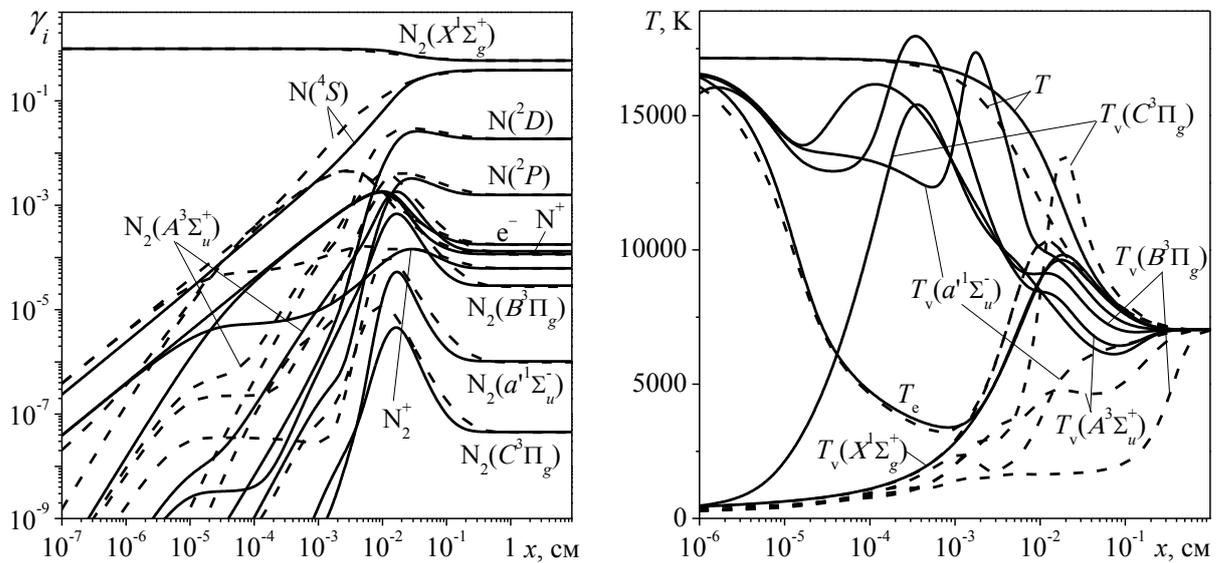


Рис. 4.5. Изменение мольных долей компонентов смеси, а так же колебательных $T_v(e = X^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, a^1\Sigma_u^-, C^3\Pi_u)$, поступательной T и электронной T_e температур за фронтом ударной волны при $M_0 = 17$, $T_0 = 300$ К, $P_0 = 0.01$ атм. Сплошные линии – результаты модифицированной модовой модели, штриховые линии – результаты классической модовой модели с факторами неравновесности CVCV.

Как видно из рис. 4.5, результаты расчета, выполненного в модовом приближении с использованием модели CVCV, заметно отличаются от результатов, полученных с использованием модифицированной модовой модели. Так, традиционная модовая модель предсказывает более быстрое образование атомов азота, и, например, в сечении $x = 2 \times 10^{-3}$ см концентрация $N(^4S)$, рассчитанная с использованием традиционной модовой модели, более чем в три раза превышает соответствующее значение, определённое с использованием модифицированной модовой модели. Также имеет место серьёзное несоответствие между рассчитанными с использованием разных моделей профилями мольных долей и колебательных температур электронно-возбуждённых молекул азота. И, наконец, стоит заметить, что, так же как и в случае использования модели Кузнецова, традиционная модовая модель с факторами неравновесности, определёнными по модели CVCV, предсказывает более быстрый процесс колебательно-поступательной релаксации, чем уровневая и модифицированная модовая модели. Таким образом, было показано, что появившаяся недавно модель для расчета факторов неравновесности [7] действительно обладает преимуществами относительно других распространённых моделей, таких как модель Кузнецова и CVCV, и позволяет приблизить точность модового подхода при описании параметров неравновесного газа за фронтом ударной волны к точности уровневой модели.

4.2.2 Течение в расширяющемся сопле

Рассмотрим, как соотносятся параметры сверхзвукового расширяющегося потока азота, рассчитанные с использованием модифицированной модовой и уровневой моделей для азотной плазмы. Будем моделировать течение вдоль оси плоского сопла с экспоненциальным профилем сверхзвуковой части, сечение которой определяется формулой (2.31) со значениями $x_t = 1$ см, $F_t = 0.2$ мм и $\varepsilon = 100$. Расчеты будем проводить для двух случаев начальной

равновесной температуры азота в резервуаре $T_0 = 12000$ и 6500 К и одинаковом начальном давлении $P_0 = 10$ атм.

Для начала рассмотрим случай наибольшей из выбранных температур $T_0 = 12000$ К. Отметим, что при таких значениях T_0 и P_0 мольная доля атомов N в несколько раз превышает мольную долю молекул N_2 . На рис. 4.6 для выбранного случая изображено изменение состава смеси, а также значений поступательной температуры газа T , температуры электронов T_e и колебательных температур T_v молекул азота в различных электронных состояниях, рассчитанные с использованием уровневой и модифицированной модовой моделей для азотной плазмы.

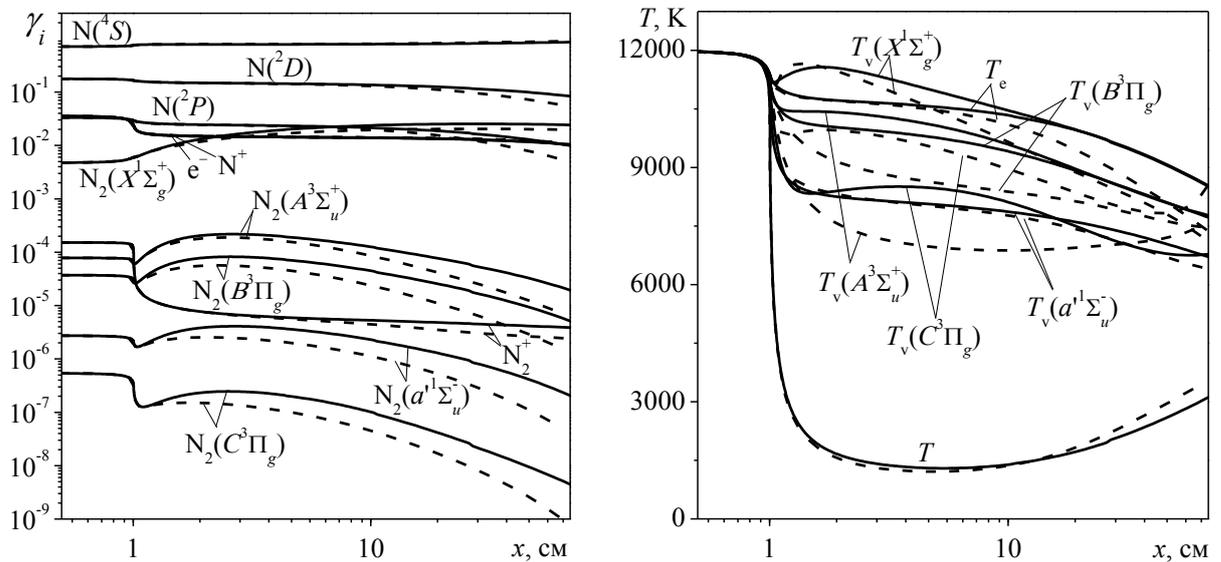


Рис. 4.6. Изменение мольных долей компонентов смеси, а также колебательных $T_v(e = X^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, a^1\Sigma_u^-, C^3\Pi_g)$, поступательной T и электронной T_e температур в сверхзвуковом сопле при $T_0 = 12000$ К и $P_0 = 10$ атм. Сплошные линии – результаты уровневой модели, штриховые линии – результаты модифицированной модовой модели.

Из рис. 4.6 видно, что качественно результаты модифицированной модовой модели неплохо согласуются с результатами уровневой модели. Тем не менее, конкретные значения как концентраций некоторых компонентов смеси, так и температуры газа, температуры электронов, а также колебательных температур молекул азота, рассчитанных с использованием двух разных моделей, заметно отличаются. Наибольшие отличия имеют

место при определении эволюции мольных долей молекул N_2 в электронных состояниях $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$, $a^1\Sigma_u^-$ и $C^3\Pi_u$, концентрации которых в приближении уровневой модели могут более чем в 7 раз превосходить соответствующие значения, полученные с использованием модифицированной модовой модели. Также из рис. 4.6 видно, что при описании изменения колебательных температур молекул азота наиболее заметные несоответствия в результатах расчетов, выполненных с использованием уровневой и модифицированной модовой моделей, имеют место для молекул в состояниях $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$ и $C^3\Pi_u$, однако рассматриваемые колебательные температуры в приближении модифицированной модовой модели отличаются от значений, полученных с использованием уровневой модели, не более чем на 30%.

Интересно отметить, что в случае меньшей начальной температуры газа $T_0 = 6500$ К результаты расчетов, выполненных с использованием модифицированной модовой и уровневой моделей для азотной плазмы, представленные на рис. 4.7, отличаются сильнее, чем в предыдущем рассмотренном случае. Во-первых, имеет место качественное отличие в рассчитанных по двум разным моделям изменениях колебательных температур молекул $N_2(e = A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, a^1\Sigma_u^-, C^3\Pi_u)$. Во-вторых, при уменьшении начальной температуры увеличивается расхождение в профилях мольных долей электронно-возбужденных молекул: так, в точке $x = 10$ см концентрации молекул $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ и $N_2(C^3\Pi_u)$, рассчитанные по уровневой модели примерно в 10 и 100 раз превышают соответствующие значения, полученные с использованием модифицированной модовой модели. Тем не менее, в данном случае результаты модифицированной модовой модели для азотной плазмы при расчете в расширяющемся потоке мольных долей остальных компонентов, а также температуры газа T , температуры электронов T_e и колебательной температуры молекул азота в основном электронном состоянии неплохо соответствуют результатам уровневой модели.

Таким образом, как видно и рис 4.6 и 4.7, в отличие от случая релаксации азотной плазмы за ударной волной, модифицированная модовая модель для азотной плазмы не позволяет описать параметры неравновесного газа в резко охлаждающемся сверхзвуковом потоке с точностью, близкой к точности уровня подхода. Наиболее серьёзная ошибка в результатах модифицированной модовой модели имеет место при описании изменения концентраций и колебательных температур электронно-возбуждённых молекул азота, причём данная ошибка растёт при уменьшении начальной температуры газа T_0 .

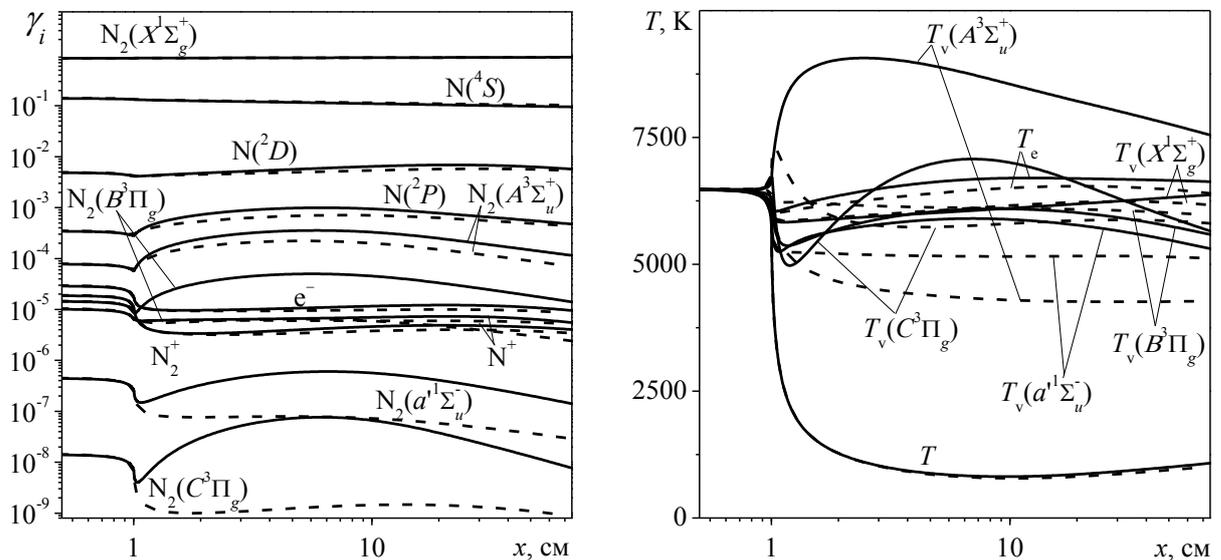


Рис. 4.7. Изменение мольных долей компонентов смеси, а так же колебательных $T_v(e = X^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, a^1\Sigma_u^-, C^3\Pi_u)$, поступательной T и электронной T_e температур в сверхзвуковом сопле при $T_0 = 6500$ К и $P_0 = 10$ атм. Сплошные линии – результаты уровневой модели, штриховые линии – результаты модифицированной модовой модели.

Для анализа причин возникновения данной ошибки в результатах модифицированной модовой модели рассмотрим представленные на рис 4.8 распределения молекул $N_2(e = X^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, a^1\Sigma_u^-, C^3\Pi_u)$ по колебательным уровням в расширяющемся потоке при $T_0 = 6500$ К и $P_0 = 10$ атм в сечении с координатой $x = 1.5$ см, рассчитанные с использованием уровневой модели для азотной плазмы.

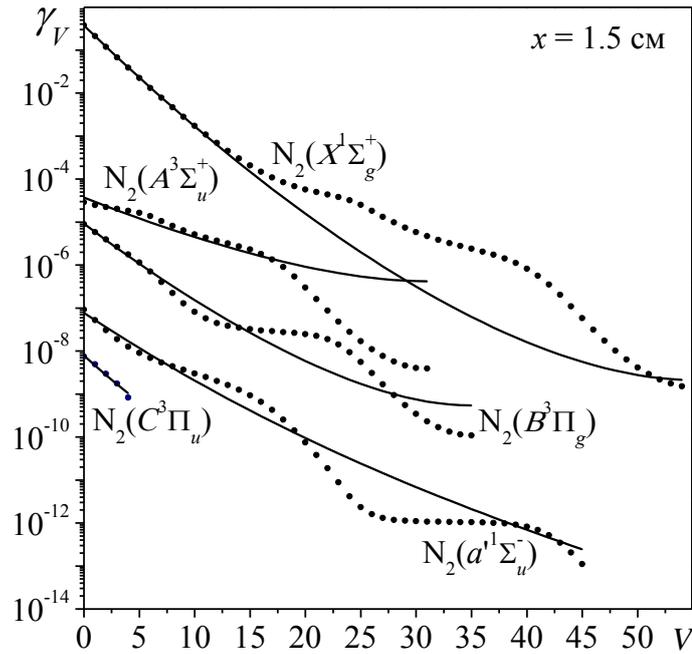


Рис. 4.8. Относительные заселённости $\gamma_V = N_{e,V}/N$ колебательных уровней V молекул $N_2(e = X^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, a^1\Sigma_u^-, C^3\Pi_u)$ в точке $x = 1.5$ см сверхзвукового сопла при $T_0 = 6500$ К и $P_0 = 10$ атм. Маркеры – результаты уровневой модели, сплошные линии – результаты модифицированной модовой модели.

Из рис 4.8 видно, что практически сразу за критическим сечением сопла распределения по колебательным уровням молекул азота в различных электронных состояниях, за исключением состояния $C^3\Pi_u$, существенно отличаются от локальных больцмановских распределений. При этом заметим, что у молекул N_2 в электронных состояниях $e = A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g$ и $a^1\Sigma_u^-$ неравновесно заселены в том числе и нижние колебательные уровни с квантовыми числами $V < 10$. Напомним, что в азотной плазме за ударной волной условие существования локальных больцмановских распределений молекул по колебательным уровням не выполнялось только для верхних колебательных уровней, заселённость которых на несколько порядков меньше заселённости нижних колебательных состояний, чем и обусловлено близкое соответствие результатов расчетов, выполненных с использованием модифицированной модовой и уровневой моделей для азотной плазмы. Таким образом, на примере моделирования параметров расширяющегося сверхзвукового потока азотной плазмы было показано, что точность

модифицированной модовой модели существенно зависит от выполнения условия соответствия реальных распределений молекул по колебательным уровням локальным распределениям Больцмана, при нарушении которого может быть целесообразным использование уровневого приближения.

4.3 Сравнение результатов расчетов, выполненных с использованием уровневой и модифицированной модовой моделей для воздушной плазмы

В качестве дополнительной валидации предложенной в данной главе модификации модовой модели сравним результаты моделирования параметров неравновесного газа за фронтом ударной волны в воздухе, выполненного с использованием уровневой модели для воздушной плазмы, представленной в Главе 3, и модифицированной модовой модели для воздушной плазмы, соответствующей уровневой модели по набору учитываемых физико-химических процессов и их константам скорости. Расчеты проведём для двух случаев интенсивности ударной волны $M_0 = 17$ и 24 и параметров невозмущённого газа $T_0 = 300$ К и $P_0 = 0.01$ атм.

На рис. 4.9 и 4.10 представлено изменение состава смеси, а также поступательной температуры газа T , температуры электронов T_e и колебательных температур T_v молекул $N_2(e = X^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g)$, $O_2(e = X^3\Sigma_g^-, a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+)$ и $NO(e = X^2\Pi_r, A^2\Sigma^+, B^2\Pi_r)$ в случае $M_0 = 17$. Из сопоставления видно, что результаты расчёта, выполненного с использованием модифицированной модовой модели, практически точно совпадают с результатами, полученными в уровневом приближении, за исключением незначительного несоответствия в профилях температуры электронов T_e и колебательных температур молекул $O_2(e = X^3\Sigma_g^-, a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+)$ и $NO(A^2\Sigma^+)$.

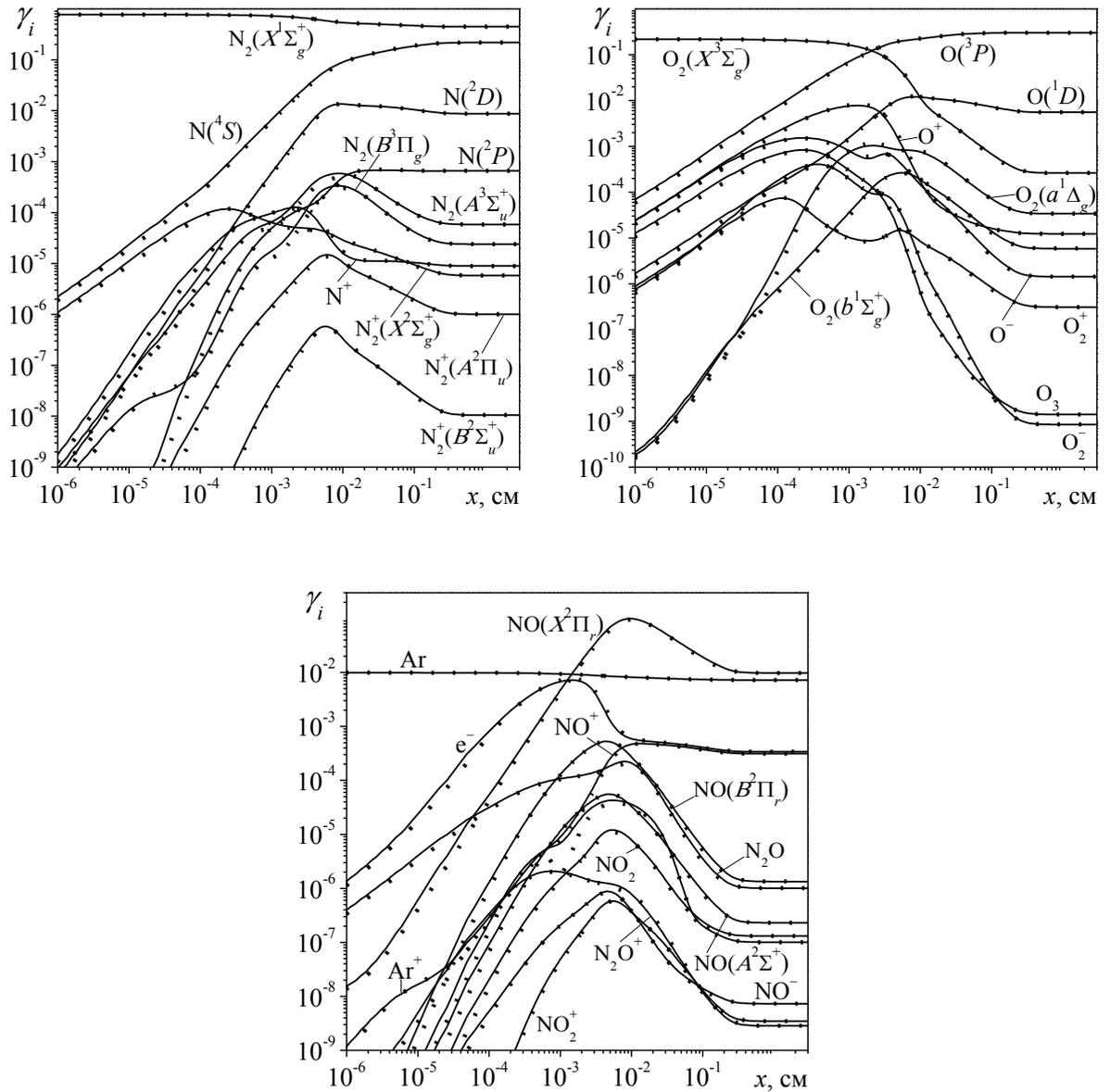


Рис. 4.9. Профили мольных долей компонентов воздушной плазмы, рассчитанные с использованием уровневой модели (сплошные линии) и модифицированной модовой модели (маркеры) за фронтом ударной волны при $M_0 = 17$, $T_0 = 300 \text{ K}$ и $P_0 = 0.01 \text{ атм}$.

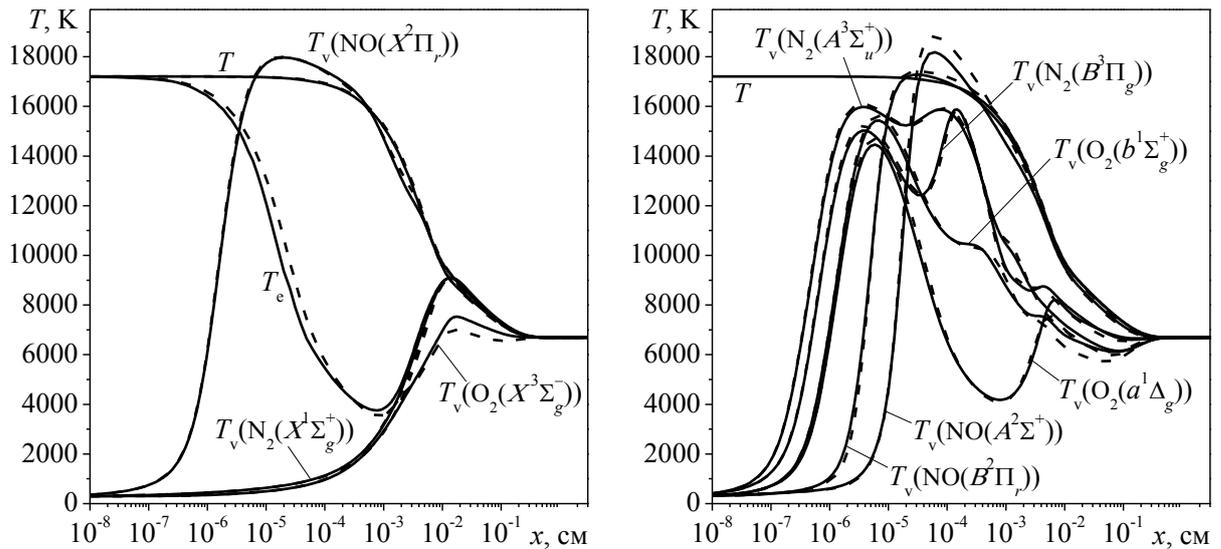


Рис. 4.10. Изменения поступательной T , электронной T_e и колебательных $T_v(N_2(e = X^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g))$, $T_v(O_2(e = X^3\Sigma_g^-, a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+))$ и $T_v(NO(e = X^2\Pi_r, A^2\Sigma^+, B^2\Pi_r))$ температур в воздушной плазме, полученные с использованием уровневой модели (сплошные линии) и модифицированной модовой модели (штриховые линии) за фронтом ударной волны при $M_0 = 17$, $T_0 = 300$ К и $P_0 = 0.01$ атм.

Далее рассмотрим случай большей интенсивной ударной волны. Результаты расчётов параметров воздушной плазмы за падающей ударной волной при $M_0 = 24$, полученные с использованием модифицированной модовой и уровневой моделей, представлены на рис. 4.11 и 4.12. Из рисунков видно, что, как и в предыдущем случае, обе модели предсказывают довольно близкое поведение в релаксационной зоне как концентраций компонентов смеси, так и поступательной температуры газа T , температуры электронов T_e , а также колебательных температур T_v молекул. Тем не менее, с увеличением числа Маха несоответствия в результатах расчётов, выполненных с использованием двух разных моделей, становятся более выраженными. Так, из рис. 4.11 и 4.12 видно, что наиболее существенные расхождения в результатах моделирования имеют место на интервале $x = 10^{-4} \div 5 \times 10^{-3}$ см и характеризуются, во-первых, меньшими значениями концентраций некоторых компонентов смеси, таких, например, как $N_2(e = A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g)$, N_2O , NO_2 , $N_2^+(e = X^2\Sigma_g^+, A^2\Pi_u, B^2\Sigma_u^+)$, NO^+ и NO_2^+ , полученных в модовом приближении, а, во-вторых, отличиями в профилях колебательных

температур молекул $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ и $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ и температуры электронов T_e . Наибольшая разница между результатами моделей при определении состава смеси в релаксационной зоне имеет место для молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ и $N_2(B^3\Pi_g)$, концентрации которых, определённые в урвневом приближении, могут более чем в 5 раз превышать соответствующие значения, рассчитанные по модифицированной модовой модели.

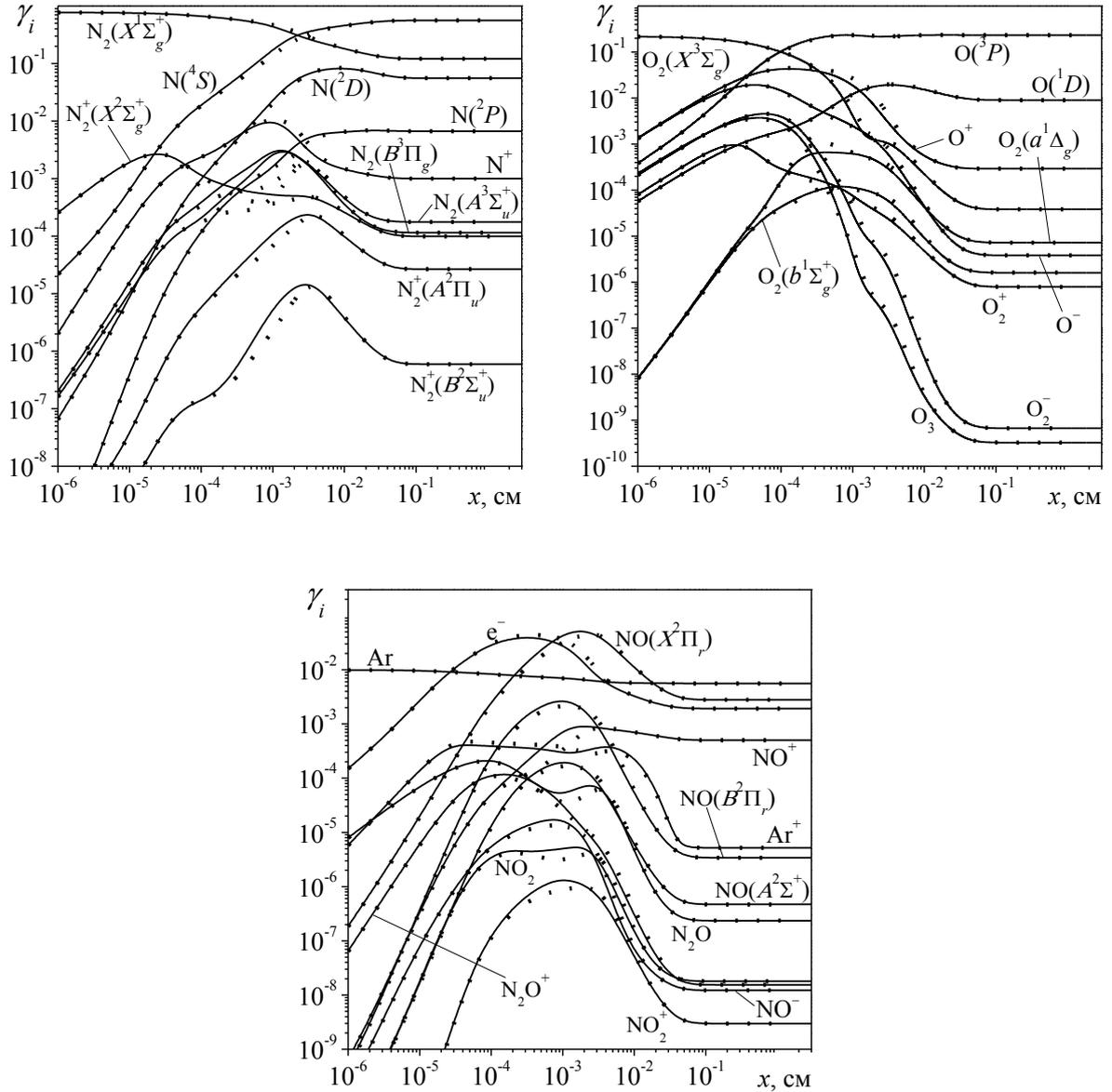


Рис. 4.11. Профили мольных долей компонентов воздушной плазмы, рассчитанные с использованием урвневой модели (сплошные линии) и модифицированной модовой модели (маркеры) за фронтом ударной волны при $M_0 = 24$, $T_0 = 300$ К и $P_0 = 0.01$ атм.

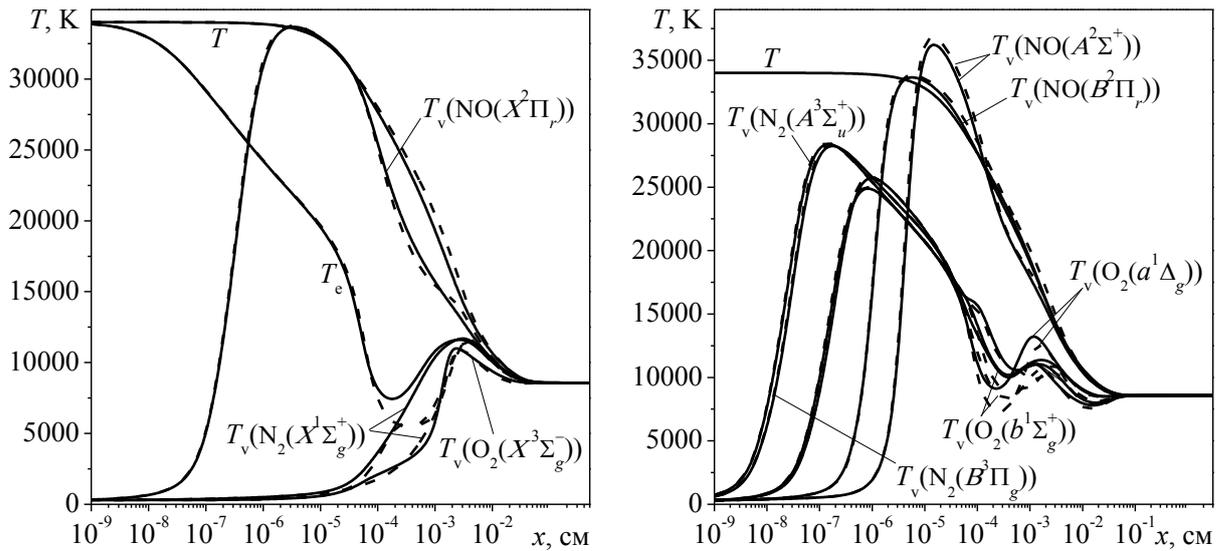


Рис. 4.12. Изменения поступательной T , электронной T_e и колебательных $T_V(N_2(e = X^1\Sigma^+, A^3\Sigma^+, B^3\Pi_g))$, $T_V(O_2(e = X^3\Sigma_g^-, a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+))$ и $T_V(NO(e = X^2\Pi_r, A^2\Sigma^+, B^2\Pi_r))$ температур в воздушной плазме, полученные с использованием уровневой модели (сплошные линии) и модифицированной модовой модели (штриховые линии) за фронтом ударной волны при $M_0 = 24$, $T_0 = 300$ К и $P_0 = 0.01$ атм.

Что касается несоответствий в описаниях профилей колебательных температур, то из рис. 4.12 видно, что в результатах рассматриваемых моделей имеет место качественная разница: колебательная температура молекул $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ в уровневом приближении сходится к поступательной температуре газа T быстрее, чем колебательная температура молекул $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, в то время как при использовании модифицированной модовой модели данные колебательные температуры на интервале $x = 10^4 \div 10^3$ см ведут себя противоположным образом. Вследствие чего температура электронов T_e в модовом приближении достигает меньших значений, чем в случае использования уровневой модели, причём данная разница может достигать 4000 К.

Отметим, что возрастающая с увеличением числа Маха ударной волны разница в рассчитываемых с использованием уровневой и модифицированной модовой моделей для воздушной плазмы параметрах неравновесного газа связана с более детальным описанием заселённости колебательных уровней молекул в уровневом приближении. Действительно,

в предыдущей главе было показано, что с ростом интенсивности ударной волны возрастает отклонение неравновесных функций распределения молекул по колебательным уровням от локальных распределений Больцмана. Причём в случае воздушной плазмы доля колебательно-возбуждённых молекул, распределённых по колебательным уровням неравновесно, достаточно велика, чтобы оказывать заметное влияние на параметры газа в релаксационной зоне, что и получило отражение на рис. 4.11 и 4.12.

Однако, несмотря на описанные выше отличия в результатах моделирования, из приведённого на рис. 4.9-4.12 сопоставления можно сделать вывод, что в целом модифицированная модовая модель для воздушной плазмы позволяет описывать эволюцию состава смеси и газодинамических параметров в релаксационной зоне за фронтом сильной ударной волны с точностью, близкой к точности детальной уровневой модели.

Заключение

Разработаны детальные уровневые кинетические модели для азотной и воздушной плазмы, позволяющие описывать динамику заселённости отдельных колебательных уровней молекул N_2 , O_2 и NO в основном и возбуждённых электронных состояниях, и учитывающие процессы $V-T$ релаксации, $V-V$ и $V-V'$ обмена, $E-T$ релаксации, $E-E$ обмена, возбуждение электронных и колебательных энергетических состояний молекул электронным ударом, а также химические и плазмохимические реакции с участием атомов и молекул в различных энергетических состояниях.

Показано, что уровневая модель для азотной плазмы позволяет с хорошей точностью описывать результаты экспериментов по определению характерного времени колебательно-поступательной релаксации и времени достижения максимума интенсивности излучения полосы $N_2(1+)$ за фронтом сильной ударной волны. Также результаты расчёта, полученные с использованием уровневой модели для азотной плазмы, хорошо согласуются с результатами измерений эволюции заселённости электронно-колебательных уровней молекулы N_2 ($e = B^3\Pi_g, V = 6$), ($e = B^3\Pi_g, V = 12$) и ($e = C^3\Pi_u, V = 0$) в азоте, возбуждённом в электрическом разряде. Установлено, что уровневая модель для воздушной плазмы качественно правильно описывает результаты экспериментов по измерению интенсивности излучения полос $NO(\gamma)$ и $N_2^+(1-)$ в воздухе за фронтом сильной ударной волны в диапазоне скоростей $u = 5 \div 10$ км/с.

Проведено сравнение результатов, полученных с использованием полной уровневой модели для азотной плазмы, уровневой модели, не учитывающей плазмохимические реакции, и модовой модели для азотной плазмы с факторами неравновесности, определёнными по модели Кузнецова. Установлено, что необходимость учёта плазмохимических процессов при описании параметров потока азота за фронтом ударной волны возникает при

$M_0 > 12$, а заметная ошибка при определении поступательной температуры с использованием модовой модели имеет место уже при $M_0 > 6$.

С использованием детальных уровневых моделей проведено исследование физико-химических процессов в азотной и воздушной плазме за фронтом сильной ударной волны. Показано, что в релаксационной зоне колебательные уровни электронно-возбуждённых молекул заселены в близком соответствии с локальными распределениями Больцмана, в то время как заселённости колебательных уровней молекул азота и кислорода в основном электронном состоянии могут заметно отличаться от больцмановских, причем данное отличие возрастает с ростом интенсивности ударной волны. Но поскольку доля молекул, распределённых по колебательным уровням неравновесно, остаётся несущественной вплоть до чрезвычайно высоких скоростей ударной волны ($u_0 \geq 8$ км/с), для описания параметров азотной и воздушной плазмы в релаксационной зоне за фронтом УВ достаточно использовать модовое приближение при условии правильного выбора модели для определения факторов неравновесности.

Разработана оригинальная уровневая кинетическая модель для смеси N_2 -IF-He. Показана возможность эффективной передачи энергии от электронно-возбуждённых молекул $N_2(A^3\Sigma^+_u)$ во внутренние степени свободы молекул IF и создания инверсной заселённости на электронно-колебательных энергетических уровнях молекулы IF в термически возбуждённом расширяющемся сверхзвуковом потоке смеси N_2 -IF-He. Однако коэффициент усиления при рассматриваемых условиях не превышает значения $k_v = 0.1$ м⁻¹.

Построены модифицированные модовые модели для азотной и воздушной плазмы, использующие для расчета факторов неравновесности метод, предложенный в [7].

Показано, что модифицированные модовые модели позволяют рассчитывать изменение состава смеси, а также поступательной, электронной и колебательных температур молекул за фронтом сильной ударной волны в азотной и воздушной плазме с точностью, близкой к точности детальных

уровневых моделей. Однако при описании параметров неравновесной азотной плазмы в сверхзвуковом расширяющемся потоке полученные с использованием модифицированной модовой модели профили концентраций и колебательных температур электронно-возбуждённых молекул азота существенно отличаются от соответствующих профилей, полученных с использованием уровня приближения. Тем не менее, остальные параметры азотной плазмы в расширяющемся сверхзвуковом потоке могут быть описаны с использованием модифицированной модовой модели с высокой точностью.

Установлено, что отличия в результатах модифицированных модовых и уровневых моделей при определении параметров неравновесного газа за фронтом УВ и в расширяющемся потоке обусловлены отклонением рассчитанных в уровне приближении заселённостей колебательных уровней молекул от распределений Больцмана.

Литература

- [1] *Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов, Л. А. Шелепин.* Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. – М: Наука, 1980. – С. 512.
- [2] *M. Capitelli, C. M. Ferreira, B. F. Gordiets, R. Osipov.* Plasma kinetics in atmospheric gases. – Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2000. – P. 300.
- [3] *С. Т. Суржиков.* Радиационная газовая динамика спускаемых космических аппаратов. Многотемпературные модели. – М.: ИПМех РАН, 2013. – С. 706.
- [4] *A. M. Starik, N. S. Titova, I. V. Arsentiev.* Comprehensive analysis of the effect of atomic and molecular metastable state excitation on air plasma composition behind strong shock waves // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2010. – Vol. 19. no. 1. – P. 015007(23pp).
- [5] *M. Capitelli, I. Armenise, E. Bisceglie, D. Bruno, R. Celiberto, G. Colonna, G. D'Ammando, O. De Pascale, F. Esposito, C. Gorse, V. Laporta, A. Laricchiuta.* Thermodynamics, transport and kinetics of equilibrium and non-equilibrium plasmas: a state-to-state approach // *Plasma Chem. Plasma Process.* – 2012. – Vol. 32, no. 3. – Pp. 427–450.
- [6] *O. V. Kunova, E. A. Nagnibeda.* State-to-state description of reacting air flows behind shock waves // *Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 441. – Pp. 66–76.
- [7] *I. V. Arsentiev, B. I. Loukhovitski, A. M. Starik.* Application of state-to-state approach in estimation of thermally nonequilibrium reaction rate constants in mode approximation // *Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 389. – Pp. 73–80.
- [8] *I. N. Kadochnikov, B. I. Loukhovitski, A. M. Starik.* Thermally non-equilibrium effects in shock-induced nitrogen plasma: modelling study // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2013. – Vol. 22. no. 3. – P. 035013(14pp)
- [9] *I. N. Kadochnikov, B. I. Loukhovitski, A. M. Starik.* Kinetics of plasmachemical processes in the expanding flow of nitrogen plasma // *Phys. Scr.* – 2013. – Vol. 88. no. 5. – P. 058306(12pp)

- [10] *I. N. Kadochnikov, B. I. Loukhovitski, A. M. Starik.* A modified model of mode approximation for nitrogen plasma based on the state-to-state approach // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2015. – Vol. 24. no. 5. – P. 055008(14pp)
- [11] *I. N. Kadochnikov, I. V. Arsentiev.* Kinetics of nonequilibrium processes in air plasma formed behind shock waves: state-to-state consideration // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2018. – Vol. 51. – P. 374001(22pp)
- [12] *I. N. Kadochnikov, A. M. Starik.* Nonequilibrium processes in the expanding flow of thermal N₂-IF plasma: state-to-state consideration // *Nonequilibrium processes in physics and chemistry. Vol. 1 / Ed. by A. M. Starik, S. M. Frolov.* – Torus Press, Moscow, 2016. – Pp. 71–79.
- [13] *И. Н. Кадочников, Б. И. Луховицкий, А. М. Старик.* Численный анализ неравновесных процессов в потоках азотной плазмы // Тезисы Третьего Минского международного коллоквиума по физике ударных волн, горению и детонации. Минск, 2013. С. 37–38.
- [14] *И. Н. Кадочников, Б. И. Луховицкий.* Уровневый подход при моделировании неравновесных процессов в высокотемпературных потоках азота // Труды 54-й научной конференции МФТИ “Проблемы фундаментальных и прикладных естественных и технических наук в современном информационном обществе” Москва, 2011. С. 75–76.
- [15] *И. Н. Кадочников, Б. И. Луховицкий.* Исследование неравновесных физико-химических процессов в потоках азотной плазмы методами уровневой и модовой кинетики // Труды 55-й Научной конференции МФТИ “Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук” Москва, 2012. С. 14–15.
- [16] *И. Н. Кадочников, А. С. Шарипов, Б. И. Луховицкий.* Уровневый и модовый подходы при моделировании неравновесных процессов в воздухе за фронтом ударной волны // Труды 56-й Научной конференции МФТИ “Актуальные проблемы фундаментальных и

прикладных наук в современном информационном обществе” Жуковский, 2013. С. 102–103.

- [17] *A. И. Осипов, А. В. Уваров*. Кинетические и газодинамические процессы в неравновесной молекулярной физике // *Успехи физических наук*. – 1992. – Т. 162, № 11. – С. 1–42.
- [18] *K. F. Herzfeld, F. O. Rice*. Dispersion and absorption of high-frequency sound waves // *Physical Review*. – 1928. – Vol. 31. – Pp. 691–695.
- [19] *H. Bethe, E. Teller*. Deviations from thermal equilibrium in shock waves // *Aberden Proving Ground B. R. L. Report*. – 1941. – P. 117.
- [20] *Я. Б. Зельдович*. Теория ударных волн и введение в газодинамику. – М.: Изд. АН СССР, 1946.
- [21] *J. Olejniczak, G. V. Candler*. Vibrational energy conservation with vibration–dissociation coupling: General theory and numerical studies // *Physics of Fluids*. – 1995. – Vol. 7. – Pp. 1764–1774.
- [22] *G. Tchien, Y. Burtschell, D. E. Zeitoun*. Numerical study of non-equilibrium weakly ionized air flow past blunt bodies // *International Journal of Numerical Methods for Heat & Fluid Flow*. – 2005. – Vol. 15, no. 6. – Pp. 588–610.
- [23] *M. Capitelli, I. Armenise, C. Gorse*. State-to-state approach in the kinetics of air components under re-entry conditions // *J. Thermophys. Heat Transfer*. – 1997. – Vol. 11, no. 4. – Pp. 570–578.
- [24] *I. Armenise, M. Capitelli, C. Gorse*. Nonequilibrium Vibrational Kinetics of Air Hitting a Catalytic SiO₂ Surface // *J. Spacecraft And Rockets*. – 2001. – Vol. 38, no. 4. – Pp. 482–487.
- [25] *I. Armenise, M. Barbato, M. Capitelli, E. Kustova*. State-to-State Catalytic Models, Kinetics, and Transport in Hypersonic Boundary Layers // *J. Thermophys. Heat Transfer*. – 2006. – Vol. 20, no. 1. – Pp. 465–476.
- [26] *M. Capitelli, G. Colonna, L. D. Pietanza, G. D'Ammando*. Coupling of radiation, excited states and electron energy distribution function in non

- equilibrium hydrogen plasmas // *Spectrochim. Acta Part B* – 2013. – Vol. 83–84. – Pp. 1–13.
- [27] *S. Surzhikov, P. Reynier, G. Seller, F. Taccogna.* Radiative aerothermodynamics of entering space vehicles: toward the use of state-to-state approach // *Open Plasma Phys. J.* – 2014 – Vol. 7. – Pp. 127–154.
- [28] *E. Farbar, I. D. Boyd, A. Martin.* Numerical Prediction of Hypersonic Flowfields Including Effects of Electron Translational Nonequilibrium // *J. Thermophys. Heat Transfer.* – 2013. – Vol. 27, no. 4. – Pp. 593–606.
- [29] *S. Surzhikov, P. Reynier, G. Seller, F. Taccogna.* Radiative Aerothermodynamics of Entering Space Vehicles: Toward the Use of State-to-State Approach // *Open Plasma Phys. J.* – 2014. – Vol. 7. – Pp. 127–154.
- [30] *G. Colonna, G. D'Ammando, A. S. Dikalyuk, M. Panesi, L. D. Pietanza, S. T. Surzhikov.* Advanced Models in Shock Waves // *Open Plasma Phys. J.* – 2014. – Vol. 7. – Pp. 101–113.
- [31] *M. Capitelli, R. Celiberto, G. Colonna, G. D'Ammando, O. De Pascale, P. Diomede, F. Esposito, C. Gorse, A. Laricchiuta, S. Longo, L. D. Pietanza.* From cold to fusion plasmas: spectroscopy, molecular dynamics and kinetic considerations // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 2010. – Vol. 43 – P. 144025(14pp)
- [32] *M. Capitelli, G. Colonna, G. D'Ammando, V. Laporta, A. Laricchiuta.* The role of electron scattering with vibrationally excited nitrogen molecules // *Physics of plasmas* – 2013. – Vol. 20 – P. 101609(10pp)
- [33] *T. Kozak, A. Bogaerts.* Splitting of CO₂ by vibrational excitation in non-equilibrium plasmas: a reaction kinetics model // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2014. – Vol. 23. – P. 045004(17pp)
- [34] *A. Annusova, D. Marinov, J. P. Booth, N. Sirse, M. L. Da Silva, B. Lopez, V. Guerra.* Kinetics of highly vibrationally excited O₂(X) molecules in inductively-coupled oxygen plasmas // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2018. – Vol. 27. – P. 045006(30pp)

- [35] *A. M. Starik, N. G. Daurov. О возможности ускорения горения смеси H_2+O_2 при возбуждении колебательных степеней свободы молекул // Доклады академии наук. – 1994. – Т. 336, № 5. – С. 617–622.*
- [36] *A. M. Starik, N. S. Titova. Об уменьшении температуры воспламенения молекулярных систем при неравновесном возбуждении колебательных степеней свободы реагирующих молекул // Кинетика и катализ. – 2000. – Т. 41, № 5. – С. 650–657.*
- [37] *Б. И. Луховицкий, А. М. Старик, Н. С. Титова. О возможности интенсификации цепных процессов в горючих смесях при возбуждении молекулярных колебаний реагентов лазерным излучением // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т. 41, № 4. – С. 29–38.*
- [38] *A. M. Starik, B. I. Lukhovitsky, N. S. Titova. Initiation of combustion by laser-induced excitation of molecular vibrations of reactants // Journal of Russian Laser Research. – 2006. – Vol. 27, no. 6. – P. 533–551.*
- [39] *A. M. Starik, B. I. Lukhovitskiy, N. S. Titova. Об иницировании горения смеси CH_4-O_2 в сверхзвуковом потоке при возбуждении молекул O_2 электрическим разрядом // Физика горения и взрыва. – 2008. – Т. 44, № 3. – С. 3–16.*
- [40] *A. M. Starik, A. S. Sharipov, N. S. Titova. Intensification of syngas ignition through the excitation of CO molecule vibrations: a numerical study // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2010. – Vol. 43, no. 24. – P. 245501.*
- [41] *A. Starikovskiy, N. Aleksandrov. Plasma-assisted ignition and combustion // Progress in Energy and Combustion Science. – 2013 – Vol. 39. – Pp. 61–110.*
- [42] *A. M. Starik, B. I. Loukhovitski, A. S. Sharipov, N. S. Titova. Physics and chemistry of the influence of excited molecules on combustion enhancement // Phil. Trans. R. Soc. A. – 2015. – Vol. 373. – P. 20140341(22pp)*

- [43] *N. A. Popov*. Kinetics of plasma-assisted combustion: effect of non-equilibrium excitation on the ignition and oxidation of combustible mixtures // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2016 – Vol. 25. – P. 043002(31pp).
- [44] *S. A. Losev, V. N. Makarov, M. Ju. Pogosbekyan, O. P. Shatalov, V. S. Nikolsky*. Thermochemical nonequilibrium kinetic models in strong shock waves on air // *AIAA Paper.* – 94–1990.
- [45] *E. V. Kustova, E. A. Nagnibeda*. Transport properties of a reacting gas mixture with strong vibrational and chemical nonequilibrium // *Chem. Phys.* – 1998 – Vol. 233. – Pp. 57–75.
- [46] *A. V. Eremin, E. A. Nagnibeda, E. V. Kustova, V. V. Shumova*. Vibration-dissociation coupling in nonequilibrium CO₂/N₂ mixtures // *AIP Conf. Proc.* – 2001 – Vol. 585. – Pp. 672–679.
- [47] *S. A. Losev, M. Yu. Pogosbekian, A. L. Sergievskaya, E. V. Kustova, E. A. Nagnibeda*. State-to-State Reaction Rate Coefficients, Distributions and Gas Dynamics Behind Strong Shock Waves // *AIP Conf. Proc.* – 2005. – Vol. 762. – Pp. 1049–1054.
- [48] *B. I. Loukhovitski, A. M. Starik*. Modeling of vibration–electronic–chemistry coupling in the atomic–molecular oxygen system // *Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 360. – Pp. 18–26
- [49] *G. Colonna, G. D’Ammando, A. S. Dikalyuk, M. Panesi, L. D. Pietanza, S. T. Surzhikov*. Advanced Models in Shock Waves // *Open Plasma Phys. J.* – 2014 – Vol. 7. – Pp. 101–113.
- [50] *T. Zhu, Z. Li, D. A. Levin* Modeling of Unsteady Shock Tube Flows Using Direct Simulation Monte Carlo // *J. Thermophys. Heat Transfer.* – 2014. – Vol. 28, no. 4. – Pp. 623–634.
- [51] *G. Colonna, M. Tuttafesta, M. Capitelli, D. Giordano*. NO Formation in One-Dimensional Nozzle Air Flow with State-to-State Nonequilibrium Vibrational Kinetics // *AIAA Paper.* – 98–2951.

- [52] *G. Colonna, M. Capitelli*. The influence of atomic and molecular metastable states in high-enthalpy nozzle expansion nitrogen flows // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 34. – Pp. 1812–1818.
- [53] Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочник. Том 1: Динамика физико-химических процессов в газе и плазме, Под ред. Г. Г. Черного, С. А. Лосева. – М.: Изд. МГУ, 1995. – С. 350.
- [54] *M. L. Da Silva, V. Guerra, J. Loureiro*. Two-temperature models for nitrogen dissociation // *Chem. Phys.* – 2007. – Vol. 342. – Pp. 275–287.
- [55] *Е. В. Кустова, Е. А. Нагнибеда, Л. А. Пузырева*. Описание неравновесной кинетики в смесях, содержащих многоатомные молекулы. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2016. – С. 96.
- [56] *D. Giordano, V. Bellucci, C. Bruno*. Vibrationally relaxing flow of N₂ past an Infinite cylinder // *J. Thermophys. Heat Transfer.* – 1997. – Vol. 11, no. 1. – Pp. 27–35.
- [57] *E. Josyula, W. F. Bailey, C. J. Suchyta*. Dissociation modeling in hypersonic flows using state-to-state kinetics // *J. Thermophys. Heat Transfer.* – 2011. – Vol. 25, no. 1. – Pp. 34–47.
- [58] *M. Capitelli, M. Dilonardo*. A theoretical calculation of dissociation rates of molecular hydrogen in electrical discharges // *Chem. Phys.* – 1977. – Vol. 20. – Pp. 417–429.
- [59] *M. Capitelli, M. Dilonardo*. Nonequilibrium vibrational populations and dissociation rates of oxygen in electrical discharges // *Chem. Phys.* – 1978. – Vol. 30. – Pp. 95–107.
- [60] *M. Capitelli, M. Dilonardo*. Nonequilibrium vibrational populations of diatomic species in electrical discharges: effects on the dissociation rates // *Chem. Phys.* – 1977. – Vol. 24. – Pp. 417–427.
- [61] *R. N. Schwartz, Z. I. Slawsky, K. F. Herzfeld*. Calculation of vibrational relaxation times in gases // *Journal of Chemical Physics.* – 1952. – Vol. 20. – P. 1591–1599.

- [62] *M. Capitelli, M. Dilonardo, C. Gorse.* Electron energy distribution functions and dissociation kinetics of HCl in non-equilibrium plasmas rates // *Chem. Phys.* – 1979. – Vol. 43. – Pp. 403–414.
- [63] *M. Capitelli, M. Dilonardo.* Electron energy distribution functions of hydrogen: the effect of superelastic vibrational collisions and of the dissociation process // *Z. Naturforsch* – 1979. – Vol. 34. – Pp. 585–593.
- [64] *M. Capitelli, M. Dilonardo, C. Gorse.* Selfconsistent electron energy distribution functions in non equilibrium oxygen: effects on the dissociation rate // *Contributions to Plasma Physics* – 1980. – Vol. 20. – Pp. 83–96.
- [65] *M. Capitelli, M. Dilonardo, C. Gorse.* Coupled solutions of the collisional Boltzmann equation for electrons and the heavy particle master equation in nitrogen // *Chem. Phys.* – 1981. – Vol. 56. – Pp. 29–42.
- [66] *M. Cacciatore, M. Capitelli, C. Gorse, B. Massabieaux, A. Ricard.* The Influence of ground-state vibrationally excited N₂ molecules on the vibrational excitation of N₂, N₂⁺ electronic states // *Lett. Nuovo Cimento.* – 1982. – Vol. 34. – Pp. 417–423.
- [67] *B. Massabieaux, A. Plain, A. Ricard, M. Capitelli, C. Gorse.* Excitation of vibrational and electronic states in a glow discharge column in flowing N₂ // *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* – 1983. – Vol. 16. – Pp. 1863–1874.
- [68] *G. Colonna, L. D. Pietanza, M. Capitelli.* Coupled solution of a time-dependent collisional-radiative model and Boltzmann equation for atomic hydrogen plasmas: possible implications with LIBS plasmas // *Spectrochim. Acta Part B* – 2001. – Vol. 56. – Pp. 587–598.
- [69] *L. D. Pietanza, G. Colonna, A. De Giacomo, M. Capitelli.* Kinetic processes for laser induced plasma diagnostic: A collisional-radiative model approach // *Spectrochim. Acta Part B* – 2010. – Vol. 65. – Pp. 616–626.
- [70] *G. Colonna, L. D. Pietanza, G. D'Ammando.* Self-consistent collisional-radiative model for hydrogen atoms: Atom–atom interaction and radiation transport // *Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 398. – Pp. 37–45.

- [71] C. Gorse, M. Cacciatore, M. Capitelli, S. De Benedictis, G. Dilecce. Electron energy distribution functions under N₂ discharge and post-discharge conditions: A self-consistent approach // *Chem. Phys.* – 1988. – Vol. 119. – Pp. 63–70.
- [72] C. E. Treanor, M. J. Williams, I. V. Adamovich. Kinetics of nitric oxide formation behind shock waves // *J. Thermophys. Heat Transfer.* – 1996. – Vol. 10, no. 2. – Pp. 193–199.
- [73] A. Chiroux, C. Flament, J. W. Rich, V. V. Subramaniam, W. R. Warren Jr. Strong vibrational nonequilibrium in supersonic nozzle flows // *AIAA Journal.* – 1993. – Vol. 31, no. 1. – Pp. 119–128.
- [74] I. Armenise, M. Capitelli, R. Celiberto, G. Colonna, C. Gorse, A. Lagana. The effect of N + N₂ collisions on the non-equilibrium vibrational distributions of nitrogen under reentry conditions // *Chemical Physics Letters* – 1994. – Vol. 227. – Pp. 157–163.
- [75] C. Park. Assessment of a two-temperature kinetic model for dissociating and weakly ionizing nitrogen // *J. Thermophys. Heat Transfer.* – 1988. – Vol. 2, no. 1. – Pp. 8–16.
- [76] P. Hammerling, J. D. Teare, B. Kivel. Theory of radiation from luminous shock waves in nitrogen // *The Physics of Fluids* – 1959. – Vol. 2, no. 4. – Pp. 422–426.
- [77] C. E. Treanor, P. V. Marrone. Effect of dissociation on the rate of vibrational relaxation // *The Physics of Fluids* – 1962. – Vol. 5, no. 9. – Pp. 1022–1026.
- [78] K. L. Wray. Shock-tube study of the coupling of the O₂–Ar rates of dissociation and vibrational relaxation // *J. Chem. Phys.* – 1962. – Vol. 37. – Pp. 1254–1263.
- [79] P. V. Marrone, C. E. Treanor. Chemical relaxation with preferential dissociation from excited vibrational levels // *The Physics of Fluids* – 1963. – Vol. 6, no. 9. – Pp. 1215–1221.

- [80] *D. Olynick, Y.-K. Chen, M. E. Tauber.* Aerothermodynamics of the Stardust Sample Return Capsule // *J. of Spacecraft and Rockets* – 1999. – Vol. 36, no. 3. – Pp. 442–462.
- [81] *S. P. Sharma, W. M. Huo, C. Park.* Rate parameters for coupled vibration-dissociation in a generalized SSH approximation // *J. Thermophys. Heat Transfer.* – 1992. – Vol. 6, no. 1. – Pp. 9–21.
- [82] *O. S. Macheret, J. W. Rich.* Nonequilibrium dissociation rates behind strong shock waves: classical model // *Chem. Phys.* – 1993. – Vol. 174. – Pp. 25–43.
- [83] *O. Knab, H.-H. Fruhauf, E. W. Messerschmid.* Theory and validation of the physically consistent coupled vibration–chemistry–vibration model // *J. Thermophys. Heat Transfer.* – 1995. – Vol. 9, no. 2. – Pp. 219–226.
- [84] *Н. М. Кузнецов* // Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 202, № 6. – С. 1367.
- [85] *Н. М. Кузнецов.* Кинетика мономолекулярных реакций. – М.: Наука, 1982. – С. 221.
- [86] *L. Shi, H. Shen, P. Zhang, D. Zhang, C. Wen.* Assessment of Vibrational Non-Equilibrium Effect on Detonation Cell Size // *Combustion Science and Technology.* – 2017. – Vol. 189, no. 5. – Pp. 841–853.
- [87] *F. Esposito, I. Armenise, M. Capitelli.* N–N₂ state to state vibrational-relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations // *Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 331. – Pp. 1–8.
- [88] *Л. В. Гурвич, Г. А. Хачкурузов, В. А. Медведев.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ, Под ред. В. П. Глушко. – М.: Наука, 1978.
- [89] *I. V. Adamovich, S. O. Macheret, W. J. Rich, C. E. Treanor.* Vibrational relaxation and dissociation behind shock waves part 1: kinetic rate models // *AIAA Journal.* – 1995. – Vol. 33, no. 6. – Pp. 1064–1069.

- [90] *I. V. Adamovich, S. O. Macheret, W. J. Rich, C. E. Treanor.* Vibrational energy transfer rate using force harmonic oscillator model // *J. Thermophys. Heat Transfer.* – 1998. – Vol. 12, no. 1. – Pp. 57–65.
- [91] *A. V. Phelps, L. C. Pitchford.* Anisotropic scattering of electrons by N_2 and its effect on electron transport // *Phys. Review A.* – 1985. – Vol. 31, no. 5. – Pp. 2932–2949.
- [92] *В. Д. Русанов, А. А. Фридман.* Физика химически активной плазмы. – М.:Наука, 1984. – С. 415.
- [93] *F. Esposito, I. Armenise, G. Capitta, M. Capitelli.* O–O₂ state-to-state vibrational relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations // *Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 351. – Pp. 91–98.
- [94] *J. D. Bender, P. Valentini, I. Nompelis, Y. Pauku, Z. Varga, D. G. Truhlar, T. Schwartzenuber, G. V. Candler.* An improved potential energy surface and multi-temperature quasiclassical trajectory calculations of $N_2 + N_2$ dissociation reactions // *J. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 143. – P. 054304(23pp).
- [95] *N. Singh, T. E. Schwartzenuber.* Coupled Vibration-Rotation Dissociation Model for Nitrogen from Direct Molecular Simulations // *47th AIAA Thermophysics Conference* – 2017–3490.
- [96] *H. Luo, M. Kulakhmetov, A. Alexeenko.* Ab initio state-specific $N_2 + O$ dissociation and exchange modeling for molecular simulations // *J. Chem. Phys.* – 2017. – Vol. 146. – P. 074303(15pp).
- [97] *D. A. Andrienko, I. D. Boyd.* State-specific dissociation in O₂-O₂ collisions by quasiclassical trajectory method // *Chem. Phys.* – 2017. – Vol. 491. – Pp. 74–81.
- [98] *D. A. Andrienko, I. D. Boyd.* State-resolved characterization of nitric oxide formation in shock flows // *2018 AIAA Aerospace Sciences Meeting.* – 2018–1233.

- [99] *D. A. Andrienko, I. D. Boyd.* 2018 Dissociation of oxygen and nitrogen in a bimolecular reaction at hypersonic temperatures // *AIAA Paper.* – 18–0240.
- [100] *I. A. Kossyi, A. Yu. Kostinsky, A. A. Matveyev, V. P. Silakov.* Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures // *Plasma Sources Sci, Technol.* – 1992. – Vol. 1. – Pp. 207–220.
- [101] *S. M. Starikovskaia, N. B. Anikin, S. V. Pancheshnyi, D. V. Zatsepin, A. Y. Starikovskii.* Pulsed breakdown at high overvoltage: development, propagation and energy branching // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2001. – Vol. 10. – Pp 344–355.
- [102] *I. V. Adamovich, W. J. Rich.* Emission and shock visualization in nonequilibrium nitrogen afterglow plasma // *J. Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 102. – P. 083303(8pp).
- [103] *D. J. Kewley, H. G. Hornung.* Free-piston shock-tube study of nitrogen dissociation // *Chemical Physics Letters.* – 1974. – Vol. 25, no. 4. – Pp. 531–536.
- [104] *P. Teulet, J. P. Sarrette, A. M. Gomes.* Calculation of electron impact inelastic cross sections and rate coefficients for diatomic molecules, Application to air molecules // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 1999. – Vol. 62. – Pp. 549-569.
- [105] *B. H. Макаров.* Построение оптимальных моделей кинетики в физико-химической газовой динамике: диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук: 05.13.18 / Ин-т механики МГУ. – Москва, 1996. – С. 330.
- [106] *R. Allen, J. Keck, J. C. Camm.* Nonequilibrium radiation and the recombination rate of shock-heated nitrogen // *Phys. Fluids.* – 1962. – Vol. 5. – P. 284.
- [107] *J. P. Appleton, M. Steinberg, D. J. Liquornik.* Shock-tube study of nitrogen dissociation using vacuum-ultraviolet light absorption // *Chem. Phys.* – 1968. – Vol. 48. – P. 599.

- [108] С. А. Лосев, О. П. Шаталов, М. С. Яловик. Эффективные сечения поглощения ультрафиолетового излучения молекулярным кислородом при температурах от 3000 до 10000 К // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 1969. – Т. 10. – С. 229.
- [109] С. А. Лосев, М. С. Яловик. Колебательная релаксация и диссоциация азота при высоких температурах // *Химия высоких энергий*. – 1970. – Т. 4, №. 3. – С. 202–207.
- [110] I. D. Boyd. Analysis of vibration–dissociation–recombination processes behind strong shock waves of nitrogen // *Phys. Fluids. A*. – 1992. – Vol. 4. – P. 178–85.
- [111] C. Park. Thermochemical relaxation in shock tunnels // *J. Thermophys. Heat Transfer*. – 2006. – Vol. 20, no. 4. – Pp. 689–698.
- [112] J. Levaton, J. Amorim. Metastable atomic species in the N₂ flowing afterglow // *Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 397. – Pp. 9–17.
- [113] S. J. Davis. Visible/UV halogen transfer lasers // *AIAA paper*. – 94–2756.
- [114] L. G. Piper, W. J. Marinelli, W. T. Rawbins, B. O. Green. The excitation of IF(B³Π₀) by N₂(A³Σ_u⁺) // *J. Chem. Phys.* – 1985. – Vol. 83. no. 11. – Pp. 5602–5609.
- [115] H. Cha, D. W. Setser. NF(b¹Σ⁺) quenching rate constants by halogens and interhalogens and the excitation rate constant for IF(B) formation // *J. Chem. Phys.* – 1987. – Vol. 91. no. 14. – Pp. 3758–3767.
- [116] M. A. A. Clyne, I. S. McDermid. Quantum-resolved dynamics of excited states. Part 4. – Radiative and predissociative lifetimes of IF B³Π(O⁺) // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*. – 1978. – Vol. 9. – Pp. 1644–1661.
- [117] D. Raybone, T. M. Watkinson, J. C. Whitehead. On the role of iodine atoms in the production of IF(B³Π) in fluorine atom/iodide flames // *Chemical Physics Letters* – 1987. – Vol. 135. – Pp. 170–176.

- [118] *P. J. Wolf, S. J. Davis.* Collisional dynamics of the IF $B^3\Pi(0^+)$ state. II. Electronic quenching at low pressures // *J. Chem. Phys.* – 1985. – Vol. 83. – Pp. 91–99.
- [119] *R. J. Donovan, D. Husain.* Recent advances in the chemistry of electronically excited atoms. // *Chem. Rev.* – 1970. – Vol. 70. no. 4. – Pp. 489–516.
- [120] *V. Jirasek, O. Spalek, J. Kodymova, M. Censky.* Modeling of the chemical generation of atomic iodine in a chemical oxygen-iodine laser. // *Proc. SPIE.* – 2002. – Vol. 4631. – Pp. 43–51.
- [121] *И. П. Климусов, В. А. Левин, А. М. Старик.* Влияние формы сопла на функцию распределения молекул по колебательным уровням в потоке H_2-HCl // *Химическая физика.* – 1987. – Т. 6, № 3. – С. 291–298.
- [122] *Г. Н. Абрамович.* Прикладная газовая динамика. В 2 ч. Ч. 1. – М.: Наука, 1991. – С. 600.
- [123] *Б. И. Луховицкий, А. М. Старик, Н. С. Титова.* Об иницировании горения смесей O_2/O_3 при возбуждении асимметричных колебаний озона лазерным излучением // *Кинетика и катализ.* – 2004. – Т. 45, № 6. – С. 897–903.
- [124] *W. J. Marinelli, L. G. Piper.* Franck-Condon factors and absolute transition probabilities for the IF($B^3\Pi_0^+ - X^1\Sigma^+$) transition // *J. Quant Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 1985. – Vol. 34. no. 4. – Pp. 321–330.
- [125] *S. A. Lawton, A. V. Phelps.* Excitation of the ($b^1\Sigma_g^+$) state of O_2 by low energy electrons // *J. Chem. Phys.* – 1978. – Vol. 69. – Pp. 1055–1068.
- [126] *A. V. Phelps* http://jilawww.colorado.edu/avp/collision_data/electronneutral/electron.txt
- [127] *A. I. Zaharov, K. S. Klopovskii, A. P. Osipov, A. M. Popov, O. B. Popovicheva, T. V. Rahimova, V. A. Samorodov, A. P. Sokolov.* Kinetics of processes induced by volume self-sustained discharge in air // *Plasma Phys. Rep.* – 1988. – Vol. 14. – Pp. 327–332.

- [128] A. M. Starik, N. S. Titova. Kinetics of detonation initiation in the supersonic flow of the H_2+O_2 (air) mixture in O_2 molecule excitation by resonance laser radiation // *Kinet. Catal.* – 2003. – Vol. 44. – Pp. 28–39.
- [129] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. R. F. Hampson, J. A. Kerr, J. Troe. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. Supplement IV // *J. Phys. Chem. Ref. Data* – 1992. – Vol. 21. – Pp. 1125–1568.
- [130] A. I. Didukov, Yu. A. Kulagin, L. A. Shelepin, V. H. Yarigina. Analysis of rates of processes involving singlet oxygen molecules // *Quant. Electron.* – 1989. – Vol. 16. – Pp. 892–904.
- [131] J. P. Singh, J. Bachar, D. W. Setser, S. Rosenwaks. Electronic-to-vibrational energy-transfer studies of singlet molecular oxygen: 1. $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ // *J. Phys. Chem.* – 1985. – Vol. 89. – Pp. 5347–5353.
- [132] J. T. Gudmundsson, E. G. Thorsteinsson. Oxygen discharges diluted with argon: dissociation processes // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2007. – Vol. 17. – Pp. 399–412.
- [133] M. J. Mc Ewan, L. F. Phillips. Chemistry of the Atmosphere. – Christchurch, New Zealand: University of Canterbury, 1975.
- [134] V. A. Gorelov, M. K. Gladyshev, A. Y. Kireev, I. V. Yegorov, Y. A. Plastinin, G. F. Karabadzhak. Experimental and Numerical Study of Nonequilibrium Ultraviolet NO and N_2^+ Emission in Shock Layer // *J. Thermophys. Heat Transfer.* – 1998. – Vol. 12, no. 2. – Pp. 172–179.
- [135] B. F. Gordiets, C. M. Ferreira, V. L. Guerra, J. M. A. H. Loureiro, J. Nahorny, D. Pagnon, M. Touzeau, M. Vialle. Kinetic model of a low-pressure $\text{N}_2\text{-O}_2$ flowing glow discharge // *IEEE Transactions and plasma science.* – 1995. – Vol. 23, no. 4. – Pp. 750–768.
- [136] H. Ohoyama. Collision Energy Dependent Cross Section and Rotational Alignment of $\text{NO}(A^2\Sigma^+)$ in the Energy-Transfer Reaction of

- $\text{NO}(A^2\Sigma^+) + \text{NO}(X^2\Pi_r) \rightarrow \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+) + \text{NO}(A^2\Sigma^+) // J. Phys. Chem. A. - 2014. - Vol. 118, no. 41. - Pp. 9646-9652.$
- [137] *E. P. Dougherty, H. Rabitz.* Computational kinetics and sensitivity analysis of hydrogen-oxygen combustion // *J. Chem. Phys.* - 1980. - Vol. 72. - Pp. 6571-6586.
- [138] *I. S. Zaslanko, A. M. Tereza, O. N. Kulish, D. Yu. Zheldakov.* Kinetic aspects of nitric oxide drawdown in combustion products through ammonia additions (De-NO_x) // *Chem. Phys. Rep.* - 1992. - Vol. 11. - Pp. 1491-1517.
- [139] *W. B. DeMore, S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, Yu. A. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, M. J. Molina.* Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 11 // *JPL Publication.* - 1994. - Vol. 94. - P. 26.
- [140] *N. G. Dautov, A. M. Starik.* On the choice of kinetic scheme in description of H_2 -air mixture detonation behind shock waves // *High Temp.* - 1993. - Vol. 31. - Pp. 292-301.
- [141] *E. E. Ferguson.* Negative ionmolecular reactions // *Can. J. Chem.* - 1969. - Vol. 47. - Pp. 1815-1820.
- [142] *D. L. Albritton.* Ion-neutral reaction-rate constants measured in flow reactors through // *At. Data Nuclear Data Tables.* - 1978. - Vol. 22. - Pp. 1-101.
- [143] *H. Smith, R. M. Thomson.* Computer Modeling of Gas Lasers. - New York: Plenum, 1978.
- [144] *A. M. Starik, P. S. Kuleshov, A. S. Sharipov, V. A. Strelnikova, N. S. Titova.* On the influence of singlet oxygen molecules on the NO_x formation in methane-air laminar flame // *Proceedings of the Combustion Institute.* - 2012. - Vol. 34, no. 2. - Pp. 3277-3285.
- [145] *В. В Сметанин.* Теоретические исследования теплообмена при сверхзвуковом обтекании с учетом образования возбужденных частиц: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-

- математических наук: 01.04.08 / Моск. физ.-техн. ин-т. – Москва, 1990. – С. 238.
- [146] М. В. Бочков, Л. А. Ловачев, Б. Н. Четверушкин. Химическая кинетика образования NO_x при горении метана в воздухе // *Матем. моделирование*. – 1992. – Т. 4, № 9. – С. 3–36.
- [147] D. Bose, G. V. Candler. Thermal rate constants of the $\text{N}_2+\text{O}\rightarrow\text{NO}+\text{N}$ reaction using *ab initio* $^3\text{A}''$ and $^3\text{A}'$ potential energy surfaces // *J. Chem. Phys.* – 1996. – Vol. 104, no. 8. – Pp. 2825–2833.
- [148] T. Kimura, A. J. Lichtenberg, M. A. Lieberman. Modelling finite cylinder electronegative discharges // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2001. – Vol. 10. – Pp. 430–439.
- [149] С. А. Лосев, В. А. Полянский. Неравновесная ионизация воздуха за фронтом ударной волны при скоростях 5-10 км/с // *Изв. АН СССР, МЖГ*. – 1968. – Т. 1. – С. 173–183.
- [150] A. S. Birukov, A. C. Reshetnyak, L. A. Shelepin. On the electronic kinetics of molecules // *Trans. P. N. Lebedev Phys. Inst. Russ. Acad. Sci.* – 1979. – Vol. 107. – Pp. 179–194.
- [151] C. Park, J. T. Howe, R. L. Jaffe, G. V. Candler. Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions: II. Mars entries // *J. Thermophys. Heat Transfer*. – 1994. – Vol. 8. – Pp. 9–23.
- [152] J. C. Person, D. O. Ham. Removal of SO_2 and NO_x from stack gases by electron beam irradiation // *Radiat. Phys. Chem.* – 1988. – Vol. 31. – Pp. 1–8.
- [153] H. Kawamoto, T. Ogawa. Steady state model of negative ions in the lower atmosphere // *Planet. Space Sci.* – 1984. – Vol. 32. – Pp. 1223–1233.
- [154] V. G. Ancich, W. T. Huntress. A survey of bimolecular ion–molecule reactions for use in modeling the chemistry of planetary atmospheres, cometary comae, and interstellar clouds // *Astrophys. J. Suppl. Ser.* – 1986. – Vol. 62. – Pp. 553–672.

- [155] *L. B. Ibraguimova, A. L. Sergievskaya, V. Yu. Levashov, O. P. Shatalov, Yu. V. Tunik, I. E. Zabelinskii.* Investigation of oxygen dissociation and vibrational relaxation at temperatures 4000–10800 K // *J. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 139. – P. 034317(10pp)
- [156] *A. С. Дикалюк.* Описание процесса колебательной релаксации в чистом O₂, нагретом сильной ударной волной, с использованием моделей поуровневой кинетики // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике.* – 2014. – Т. 15, № 2. – С. 1–7.
- [157] *D. Andrienko, K. Neitzel, I. D. Boyd.* Vibrational relaxation and dissociation in O₂–O mixtures // *AIAA Paper.* – 2016–4021.
- [158] *В. А. Каменщиков, Ю. А. Пластинин, В. М. Николаев, Л. А. Новицкий.* Радиационные свойства газов при высоких температурах. – М.: Машиностроение, 1971. – С. 440.
- [159] *Л. А. Кузнецова, Н. Е. Кузьменко, Ю. Я. Кузяков, Ю. А. Пластинин.* Вероятности оптических переходов двухатомных молекул. – М.: Наука, 1980. – С. 320.
- [160] *M. Halmann, I. Laulicht.* Isotope effect on vibrational transition probabilities. II Electronic transitions of isotopic nitrogen, nitric oxide, and oxygen molecules // *J. Chem. Phys.* – 1965. – Vol. 43. – Pp. 438–448.
- [161] *Н. Е. Кузьменко, Л. А. Кузнецова, Ю. Я. Кузяков.* Факторы Франка–Кондона двухатомных молекул. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. – С. 344.
- [162] *T. Zhu, Z. Li, D. A. Levin.* Modeling of Unsteady Shock Tube Flows Using Direct Simulation Monte Carlo // *J. Thermophys. Heat Transfer.* – 2014. – Vol. 28, no. 4. – Pp. 623–634.
- [163] *П. В. Козлов, Ю. В. Романенко.* Исследование временных характеристик излучения ударно нагретого воздуха // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике.* – 2014. – Т. 15, № 2. – С. 1–8.
- [164] *C. Park.* Assessment of two-temperature kinetic model for ionizing air // *J. Thermophysics.* – 1989. – Vol. 3. – Pp. 233–244.

- [165] *Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий. Окисление азота при горении. – Москва-Ленинград: Изд-во АН СССР, 1947. – С. 150.*

Приложение А

Константы скорости химических реакций

В таблицах А.1 и А.2 приведены физико-химические процессы, учитываемые в уровневых моделях для азотной и воздушной плазмы соответственно, а также значения коэффициентов A_q , n_q и E_{aq} , используемых для вычисления прямых констант скорости данных процессов в аррениусовской форме $k_q^+ = A_q T^{n_q} \exp(-E_{aq}/T)$, где T – температура газа, A_q – предэкспоненциальный фактор и E_{aq} – энергия активации q -ой реакции. Все физико-химические процессы в таблицах А.1 и А.2 рассматриваются как обратимые, и константы скорости обратных процессов k_q^- определяются на основе принципа детального равновесия.

В таблице А.3 приведены коэффициенты для вычисления констант скорости колебательно-колебательных V–T_e переходов для молекул N₂, O₂ и NO, аппроксимированные на основе известных сечений в форме $k_{V_1, V_2} = \exp(a_1 + a_2 T_e^{-2/3} + a_3 T_e^{-1/3} + a_4 T_e^{1/3})$, а также аппроксимации коэффициентов α и β , входящих в полуэмпирическое выражение (2.3), используемое для оценки констант скорости V–T_e переходов с неизвестными сечениями.

Таблица А.1. Физико-химические процессы, учитываемые в уровневой модели для азотной плазмы, и соответствующие константы скорости реакций

№	Процесс	k_q^+			Лит.
		A_q	n_q	E_{aq}	
V–T релаксация					
1	$N_2(e, V)+M=N_2(e, V-1)+M$	модель FHO			[89]
V–V (V–V') релаксация					
2	$N_2(e_1, V_1)+N_2(e_2, V_2)=N_2(e_1, V_1-1)+N_2(e_2, V_2+1)$	модель FHO			[89]
E–T релаксация					
3	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+M=N_2(X^1\Sigma_g^+)+M$ (M=N ₂)	1.81(06)	0	0	[100]
4	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+M=N_2(X^1\Sigma_g^+)+M$ (M=N)	3.01(13)	0	0	[101]
5	$N_2(B^3\Pi_g)+M=N_2(A^3\Sigma_u^+)+M$ (M=N)	6.02(13)	0	0	[101]
6	$N_2(B^3\Pi_g)+M=N_2(A^3\Sigma_u^+)+M$ (M=N ₂)	1.20(13)	0	0	[102]
7	$N_2(B^3\Pi_g)+M=N_2(a^1\Sigma_u^-)+M$ (M=N)	1.99(13)	0	12285	[101]
8	$N_2(a^1\Sigma_u^-)+M=N_2(B^3\Pi_g)+M$ (M=N ₂)	1.21(11)	0	0	[100]
9	$N_2(C^3\Pi_u)+M=N_2(B^3\Pi_g)+M$	1.99(13)	0	0	[101]
10	$N_2(C^3\Pi_u)+M=N_2(a^1\Sigma_u^-)+M$ (M=N ₂)	6.02(12)	0	0	[101]
11	$N(^2P)+M=N(^2D)+M$ is N	1.08(12)	0	0	[100]
12	$N(^2P)+M=N(^2D)+M$ is N ₂	1.20(06)	0	0	[100]
13	$N(^2D)+M=N(^4S)+M$ (M=N ₂)	3.61(09)	0	0	[100]
E–E обмен					
14	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+N_2(A^3\Sigma_u^+)=N_2(X^1\Sigma_g^+)+N_2(B^3\Pi_g)$	6.62(14)	0	0	[101]
15	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+N(^4S)=N_2(X^1\Sigma_g^+)+N(^2P)$	3.01(13)	0	0	[100]
16	$N_2(B^3\Pi_g)+N(^4S)=N_2(X^1\Sigma_g^+)+N(^2P)$	6.02(13)	0	0	[101]
17	$N_2(C^3\Pi_u)+N(^4S)=N_2(X^1\Sigma_g^+)+N(^2P)$	1.80(14)	0	0	[101]
Диссоциация					
18	$N_2(X^1\Sigma_g^+)+M=N(^4S)+N(^4S)+M$ (M=N ₂)	2.30(29)	-3.50	113272	[103]
19	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+M=N(^4S)+N(^4S)+M$ (M=N ₂)	2.30(29)	-3.50	41620	^a
20	$N_2(B^3\Pi_g)+M=N(^4S)+N(^2D)+M$ (M=N ₂)	2.30(29)	-3.50	55635	^a
21	$N_2(a^1\Sigma_u^-)+M=N(^2D)+N(^2D)+M$ (M=N ₂)	2.30(29)	-3.50	70533	^a
22	$N_2(C^3\Pi_u)+M=N(^4S)+N(^2D)+M$ (M=N ₂)	2.30(29)	-3.50	12674	^a
23	$N_2(X^1\Sigma_g^+)+M=N(^4S)+N(^4S)+M$ (M=N)	8.50(25)	-2.50	113272	[103]
24	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+M=N(^4S)+N(^4S)+M$ (M=N)	8.50(25)	-2.50	41620	^a
25	$N_2(B^3\Pi_g)+M=N(^4S)+N(^2D)+M$ (M=N)	8.50(25)	-2.50	55635	^a
26	$N_2(a^1\Sigma_u^-)+M=N(^2D)+N(^2D)+M$ (M=N)	8.50(25)	-2.50	70533	^a
27	$N_2(C^3\Pi_u)+M=N(^4S)+N(^2D)+M$ (M=N)	8.50(25)	-2.50	12674	^a
V–T _e релаксация					
28	$N_2(X^1\Sigma_g^+, V_1)+e^-=N_2(X^1\Sigma_g^+, V_2)+e^-$	Таблица А.3			
E–T _e релаксация					
29	$N_2(X^1\Sigma_g^+)+e^-=N_2(A^3\Sigma_u^+)+e^-$	3.30(13)	0.55	57700	[104]
30	$N_2(X^1\Sigma_g^+)+e^-=N_2(B^3\Pi_g)+e^-$	1.14(14)	0.5	75288	[104]
31	$N_2(X^1\Sigma_g^+)+e^-=N_2(a^1\Sigma_u^-)+e^-$	1.14(14)	0.5	98057	[4]
32	$N_2(X^1\Sigma_g^+)+e^-=N_2(C^3\Pi_u)+e^-$	5.34(20)	-1.13	124966	[104]
33	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+e^-=N_2(B^3\Pi_g)+e^-$	3.90(11)	1.25	9229	[104]
34	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+e^-=N_2(C^3\Pi_u)+e^-$	1.72(15)	0.28	46665	[104]
35	$N_2(B^3\Pi_g)+e^-=N_2(C^3\Pi_u)+e^-$	6.93(20)	-0.99	44385	[104]
36	$N(^4S)+e^-=N(^2D)+e^-$	3.67(16)	0	27680	[104]
37	$N(^4S)+e^-=N(^2P)+e^-$	1.75(16)	0	41513	[104]
38	$N(^4D)+e^-=N(^2P)+e^-$	1.08(17)	0	13833	[104]
Диссоциация электронным ударом					

39	$N_2(X^1\Sigma_g^+)+e^-=N(^4S)+N(^4S)+e^-$	2.48(-9)	6.16	113263	[104]
40	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+e^-=N(^4S)+N(^4S)+e^-$	3.98(04)	2.98	41670	[104]
41	$N_2(B^3\Pi_g)+e^-=N(^4S)+N(^2D)+e^-$	2.71(01)	3.73	55587	[104]
Ионизация					
42	$N_2(X^1\Sigma_g^+)+e^-=N_2^++e^-+e^-$	5.17(12)	0.72	184300	[104]
43	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+e^-=N_2^++e^-+e^-$	3.30(08)	1.43	93478	[104]
44	$N_2(B^3\Pi_g)+e^-=N_2^++e^-+e^-$	9.64(10)	1	87863	[104]
45	$N(^4S)+e^-=N^++e^-+e^-$	1.80(13)	0.6	168772	[105]
46	$N_2^++e^-+M=N_2(X^1\Sigma_g^+)+M$	3.39(27)	-2.5	0	[101]
47	$N^++e^-+M=N(^4S)+M$	3.39(27)	-2.5	0	[101]
Ассоциативная ионизация					
48	$N(^4S)+N(^4S)=N_2^++e^-$	1.57(08)	1.38	66300	[105]
49	$N(^2D)+N(^2P)=N_2^++e^-$	6.02(11)	0	0	[100]
50	$N(^2P)+N(^2P)=N_2^++e^-$	3.11(10)	0	0	[101]
51	$N_2^++e^-=N(^4S)+N(^2D)$	4.51(17)	-0.39	0	[2]
52	$N_2^++e^-=N(^4S)+N(^2P)$	5.01(16)	-0.39	0	[2]
Ионно-атомная ассоциация					
53	$N^++N(^4S)+M=N_2^++M$	8.06(18)	-0.75	0	^б
54	$N_2^++e^-=N(^4S)+N^++e^-$	4.83(-7)	5.54	101117	[104]
Перезарядка					
55	$N_2(X^1\Sigma_g^+)+N^+=N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+N(^4S)$	1.00(12)	0.5	12199	[105]
Упругое рассеяние электронов на тяжёлых частицах (Т-Т _e)					
56	$N_2(e, V)+e^-=N_2(e, V)+e^-$	$a_1=1.682, a_2=21.12,$ $a_3=52.33, a_4=-131.04,$ $a_5=-41.13(-6), a_6=0.990$			[91] ^б
57	$N(e)+e^-=N(e)+e^-$	$a_1=3.582, a_2=0.929,$ $a_3=135.7, a_4=-326.1,$ $a_5=-0.0209, a_6=0.404$			[91] ^б

^а выражения для констант скорости реакций диссоциации электронно-возбуждённых молекул азота $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$, $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ и $N_2(C^3\Pi_u)$ получены путем изменения активационного барьера E_a в соответствующем выражении для константы скорости реакции диссоциации молекулы $N_2(X^1\Sigma_g^+)$

^б оценка с использованием модели P24 из справочника [53]

^в константа аппроксимирована в виде обобщенной формулы Ландау-Теллера

$$k = T^{a_1} \exp(a_2 + a_3 T^{(-\frac{1}{3})} + a_4 T^{(-\frac{2}{3})} + a_5 T^{a_6})$$

Таблица А.2. Физико-химические процессы, учитываемые в уровневой модели для воздушной плазмы, и соответствующие константы скорости реакций

№	Процесс	k_q^+			Лит.
		A_q	n_q	E_{aq}	
V-T релаксация					
1	$N_2(e, V)+M=N_2(e, V-1)+M$	модель FHO			[89]
2	$O_2(e, V)+M=O_2(e, V-1)+M$	модель FHO			[89]
3	$NO(e, V)+M=NO(e, V-1)+M$	модель FHO			[89]
V-V (V-V') релаксация					
4	$N_2(e_1, V_1)+N_2(e_2, V_2)=N_2(e_1, V_1-1)+N_2(e_2, V_2+1)$	модель FHO			[89]
5	$O_2(e_1, V_1)+O_2(e_2, V_2)=O_2(e_1, V_1-1)+O_2(e_2, V_2+1)$	модель FHO			[89]
6	$NO(e_1, V_1)+NO(e_2, V_2)=NO(e_1, V_1-1)+NO(e_2, V_2+1)$	модель FHO			[89]
7	$N_2(e_1, V_1)+O_2(e_2, V_2)=N_2(e_1, V_1-1)+O_2(e_2, V_2+1)$	модель FHO			[89]

8	$N_2(e_1, V_1)+NO(e_2, V_2)=N_2(e_1, V_1-1)+NO(e_2, V_2+1)$	модель FHO			[89]
9	$O_2(e_1, V_1)+NO(e_2, V_2)=O_2(e_1, V_1-1)+NO(e_2, V_2+1)$	модель FHO			[89]
E–T релаксация					
10	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+M=N_2(X^1\Sigma_g^+)+M$ (M=N ₂)	1.81(06)	0	0	[100]
11	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+M=N_2(X^1\Sigma_g^+)+M$ (M=O ₂ , Ar)	1.81(06)	0	0	k_{10}^+
12	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+M=N_2(X^1\Sigma_g^+)+M$ (M=N)	3.01(13)	0	0	[101]
13	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+M=N_2(X^1\Sigma_g^+)+M$ (M=O)	3.01(13)	0	0	k_{12}^+
14	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+M=N_2(X^1\Sigma_g^+)+M$ (M=NO)	4.22(13)	0	0	[100]
15	$N_2(B^3\Pi_g)+M=N_2(A^3\Sigma_u^+)+M$ (M=N)	6.02(13)	0	0	[101]
16	$N_2(B^3\Pi_g)+M=N_2(A^3\Sigma_u^+)+M$ (M=O)	6.02(13)	0	0	k_{15}^+
17	$N_2(B^3\Pi_g)+M=N_2(A^3\Sigma_u^+)+M$ (M=N ₂)	1.20(13)	0	0	[102]
18	$N_2(B^3\Pi_g)+M=N_2(A^3\Sigma_u^+)+M$ (M=O ₂ , Ar)	1.20(13)	0	0	k_{17}^+
19	$N_2(B^3\Pi_g)+M=N_2(A^3\Sigma_u^+)+M$ (M=NO)	1.45(14)	0	0	[100]
20	$N(^2P)+M=N(^2D)+M$ (M=N)	1.08(12)	0	0	[100]
21	$N(^2P)+M=N(^2D)+M$ (M=O)	1.08(12)	0	0	k_{20}^+
22	$N(^2P)+M=N(^2D)+M$ (M=N ₂)	1.20(06)	0	0	[100]
23	$N(^2P)+M=N(^2D)+M$ (M=O ₂ , Ar)	1.20(06)	0	0	k_{22}^+
24	$N(^2D)+M=N(^4S)+M$ (M=N ₂)	3.61(09)	0	0	[100]
25	$O_2(a^1\Delta_g)+M=O_2(X^3\Sigma_g^-)+M$ (M=O)	9.64(07)	0	0	[127]
26	$O_2(a^1\Delta_g)+M=O_2(X^3\Sigma_g^-)+M$ (M=N)	9.64(07)	0	0	k_{25}^+
27	$O_2(a^1\Delta_g)+M=O_2(X^3\Sigma_g^-)+M$ (M=O ₃)	2.40(09)	0	0	[128]
28	$O_2(a^1\Delta_g)+M=O_2(X^3\Sigma_g^-)+M$ (M=O ₂)	9.64(05)	0	0	[129]
29	$O_2(a^1\Delta_g)+M=O_2(X^3\Sigma_g^-)+M$ (M=N ₂)	1.80(03)	0	0	[130]
30	$O_2(a^1\Delta_g)+M=O_2(X^3\Sigma_g^-)+M$ (M=Ar, N ₂ O, NO ₂)	1.80(03)	0	0	k_{29}^+
31	$O_2(a^1\Delta_g)+M=O_2(X^3\Sigma_g^-)+M$ (M=NO)	3.00(07)	0	0	[131]
32	$O_2(b^1\Sigma_g^+)+M=O_2(a^1\Delta_g)+M$ (M=O)	4.80(10)	0	0	[100]
33	$O_2(b^1\Sigma_g^+)+M=O_2(a^1\Delta_g)+M$ (M=N)	4.80(10)	0	0	k_{32}^+
34	$O_2(b^1\Sigma_g^+)+M=O_2(a^1\Delta_g)+M$ (M=O ₃)	1.08(13)	0	0	[128]
35	$O_2(b^1\Sigma_g^+)+M=O_2(a^1\Delta_g)+M$ (M=O ₂)	2.59(02)	2.4	241	[100]
36	$O_2(b^1\Sigma_g^+)+M=O_2(a^1\Delta_g)+M$ (M=N ₂)	1.26(09)	0	0	[130]
37	$O_2(b^1\Sigma_g^+)+M=O_2(a^1\Delta_g)+M$ (M=Ar, N ₂ O, NO ₂)	1.26(09)	0	0	k_{36}^+
38	$O_2(b^1\Sigma_g^+)+M=O_2(a^1\Delta_g)+M$ (M=NO)	2.41(10)	0	0	[132]
39	$O(^1D)+M=O(^3P)+M$ (M=O, O ₃)	1.92(13)	0	-67	[128]
40	$O(^1D)+M=O(^3P)+M$ (M=N)	1.92(13)	0	-67	k_{39}^+
41	$O(^1D)+M=O(^3P)+M$ (M=O ₂)	3.85(12)	0	-67	[100]
42	$O(^1D)+M=O(^3P)+M$ (M=N ₂ , NO ₂)	1.08(13)	0	-107	[129]
43	$O(^1D)+M=O(^3P)+M$ (M=Ar)	1.08(13)	0	-107	k_{42}^+
44	$O(^1D)+M=O(^3P)+M$ (M=NO)	1.02(14)	0	0	[133]
45	$O(^1D)+M=O(^3P)+M$ (M=N ₂ O)	6.02(11)	0	0	[129]
46	$NO(A^2\Sigma^+)+M=NO(X^2\Pi_r)+M$	5.20(12)	0.5	0	[134]
47	$NO(B^2\Pi_r)+M=NO(X^2\Pi_r)+M$	6.40(12)	0.5	0	[134]
48	$N_2^+(A^2\Pi_u)+M=N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+M$ (M=N ₂ , O ₂ , Ar)	1.81(06)	0	0	[4]
49	$N_2^+(A^2\Pi_u)+M=N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+M$ (M=N, O)	3.01(13)	0	0	[4]
50	$N_2^+(A^2\Pi_u)+M=N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+M$ (M=NO)	4.22(13)	0	0	[4]
51	$N_2^+(B^2\Sigma_u^+)+M=N_2^+(A^2\Pi_u)+M$ (M=N ₂ , O ₂ , Ar)	3.00(13)	0	0	[4]
52	$N_2^+(B^2\Sigma_u^+)+M=N_2^+(A^2\Pi_u)+M$ (M=N, O)	6.02(13)	0	0	[4]
53	$N_2^+(B^2\Sigma_u^+)+M=N_2^+(A^2\Pi_u)+M$ (M=NO)	1.45(14)	0	0	[4]
E–E обмен					
54	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+N_2(A^3\Sigma_u^+)=N_2(X^1\Sigma_g^+)+N_2(B^3\Pi_g)$	6.62(14)	0	0	[101]
55	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+N(^4S)=N_2(X^1\Sigma_g^+)+N(^2P)$	3.01(13)	0	0	[100]
56	$N_2(B^3\Pi_g)+N(^4S)=N_2(X^1\Sigma_g^+)+N(^2P)$	6.02(13)	0	0	[101]
57	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+O_2(X^3\Sigma_g^-)=N_2(X^1\Sigma_g^+)+O_2(a^1\Delta_g)$	5.23(09)	0.55	0	[135]

58	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+O_2(X^3\Sigma_g^-)=N_2(X^1\Sigma_g^+)+O_2(b^1\Sigma_g^+)$	5.23(09)	0.55	0	[135]
59	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+NO(X^2\Pi_r)=N_2(X^1\Sigma_g^+)+NO(A^2\Sigma^+)$	$a_1=-2.04, a_2=49.92$ $a_3=-17.82, a_4=-150.24,$ $a_5=-0.0035, a_6=0.499$			[136] ^a
60	$O_2(a^1\Delta_g)+O_2(a^1\Delta_g)=O_2(b^1\Sigma_g^+)+O_2(X^3\Sigma_g^-)$	4.2(-04)	3.8	-700	[128]
61	$O(^1D)+O_2(X^3\Sigma_g^-)=O(^3P)+O_2(a^1\Delta_g)$	6.02(11)	0	0	[135]
62	$O(^1D)+O_2(X^3\Sigma_g^-)=O(^3P)+O_2(b^1\Sigma_g^+)$	1.54(13)	0	-67	[100]
63	$O(^1D)+O_2(a^1\Delta_g)=O(^3P)+O_2(b^1\Sigma_g^+)$	3.00(13)	0	0	[128]
64	$N(^4S)+O_2(b^1\Sigma_g^+)=N(^2D)+O_2(X^3\Sigma_g^-)$	2.10(07)	-0.15	62320	[4]
65	$N(^2D)+O(^3P)=N(^4S)+O(^1D)$	2.41(11)	0	0	[2]
Диссоциация					
66	$N_2(X^1\Sigma_g^+)+M=N(^4S)+N(^4S)+M$ (M=N ₂)	2.30(29)	-3.50	113272	[103]
67	$N_2(X^1\Sigma_g^+)+M=N(^4S)+N(^4S)+M$ (M=O ₂ , NO, O, Ar)	2.30(29)	-3.50	113272	k_{66}^+
68	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+M=N(^4S)+N(^4S)+M$ (M=N ₂)	2.30(29)	-3.50	41620	⁶
69	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+M=N(^4S)+N(^4S)+M$ (M=O ₂ , NO, O, Ar)	2.30(29)	-3.50	41620	k_{68}^+
70	$N_2(B^3\Pi_g)+M=N(^4S)+N(^2D)+M$ (M=N ₂)	2.30(29)	-3.50	55635	⁶
71	$N_2(B^3\Pi_g)+M=N(^4S)+N(^2D)+M$ (M=O ₂ , NO, O, Ar)	2.30(29)	-3.50	55635	k_{70}^+
72	$N_2(X^1\Sigma_g^+)+M=N(^4S)+N(^4S)+M$ (M=N)	8.50(25)	-2.50	113272	[103]
73	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+M=N(^4S)+N(^4S)+M$ (M=N)	8.50(25)	-2.50	41620	⁶
74	$N_2(B^3\Pi_g)+M=N(^4S)+N(^2D)+M$ (M=N)	8.50(25)	-2.50	55635	⁶
75	$O_2(X^3\Sigma_g^-)+M=O(^3P)+O(^3P)+M$ (M=O ₂)	3.25(19)	-1	59380	[134]
76	$O_2(X^3\Sigma_g^-)+M=O(^3P)+O(^3P)+M$ (M=O)	8.10(19)	-1	59380	[134]
77	$O_2(X^3\Sigma_g^-)+M=O(^3P)+O(^3P)+M$ (M=N, N ₂ , NO)	6.15(19)	-1	59380	[134]
78	$O_2(a^1\Delta_g)+M=O(^3P)+O(^3P)+M$ (M=O ₂)	3.25(19)	-1	48008	⁶
79	$O_2(a^1\Delta_g)+M=O(^3P)+O(^3P)+M$ (M=O)	8.10(19)	-1	48008	⁶
80	$O_2(a^1\Delta_g)+M=O(^3P)+O(^3P)+M$ (M=N, N ₂ , NO)	6.15(19)	-1	48008	⁶
81	$O_2(b^1\Sigma_g^+)+M=O(^3P)+O(^3P)+M$ (M=O ₂)	3.25(19)	-1	40415	⁶
82	$O_2(b^1\Sigma_g^+)+M=O(^3P)+O(^3P)+M$ (M=O)	8.10(19)	-1	40415	⁶
83	$O_2(b^1\Sigma_g^+)+M=O(^3P)+O(^3P)+M$ (M=N, N ₂ , NO)	6.15(19)	-1	40415	⁶
84	$O_3+M=O_2(X^3\Sigma_g^-)+O(^3P)+M$	4.00(14)	0	11400	[137]
85	$NO(X^2\Pi_r)+M=N(^4S)+O(^3P)+M$	4.00(19)	-1.5	75600	[134]
86	$NO(A^2\Sigma^+)+M=N(^4S)+O(^3P)+M$	4.00(19)	-1.5	12428	⁶
87	$NO(B^2\Pi_r)+M=N(^2D)+O(^3P)+M$	4.00(19)	-1.5	37858	⁶
88	$N_2O+M=N_2(X^1\Sigma_g^+)+O(^3P)+M$	6.90(23)	-2.5	32710	[138]
89	$O(^1D)+N_2(X^1\Sigma_g^+)+M=N_2O+M$	3.89(12)	-0.6	0	[139]
90	$NO_2+M=NO(X^2\Pi_r)+O(^3P)+M$	1.10(16)	0	32712	[140]
91	$O^-+O_2(X^3\Sigma_g^-)+M=O_3^-+M$ (M=O ₂)	3.26(17)	0	0	[141]
92	$O^-+N_2(X^1\Sigma_g^+)+M=N_2O^-+M$	6.50(12)	0	0	[142]
93	$O_2^-+N(^4S)+M=NO_2^-+M$	3.60(18)	0	0	[143]
Химические реакции обмена					
94	$O_3+O(^3P)=O_2(X^3\Sigma_g^-)+O_2(X^3\Sigma_g^-)$	1.10(13)	0	2300	[137]
95	$O_3+O(^1D)=O_2(X^3\Sigma_g^-)+O_2(X^3\Sigma_g^-)$	1.37(13)	0	0	[127]
96	$O_3+O(^1D)=O_2(a^1\Delta_g)+O_2(X^3\Sigma_g^-)$	9.07(12)	0	0	[127]
97	$O_3+O(^1D)=O_2(b^1\Sigma_g^+)+O_2(X^3\Sigma_g^-)$	4.61(12)	0	0	[127]
98	$O_2(X^3\Sigma_g^-)+O_2(a^1\Delta_g)=O_3+O(^3P)$	1.20(13)	0	39732	[128]
99	$O_2(X^3\Sigma_g^-)+O_2(b^1\Sigma_g^+)=O_3+O(^3P)$	1.20(13)	0	32761	[128]
100	$O_3+N_2(X^1\Sigma_g^+)=N_2O+O_2(X^3\Sigma_g^-)$	3.01(10)	0	10000	[4]
101	$O_3+N_2(X^1\Sigma_g^+)=N_2O+O_2(a^1\Delta_g)$	1.99(10)	0	10000	[4]
102	$O_3+N_2(X^1\Sigma_g^+)=N_2O+O_2(b^1\Sigma_g^+)$	1.02(10)	0	10000	[4]

103	$N_2(X^1\Sigma_g^+)+O_2(X^3\Sigma_g^-)=N_2O+O(^3P)$	1.81(12)	0	48450	[144]
104	$N_2(X^1\Sigma_g^+)+O_2(a^1\Delta_g)=N_2O+O(^3P)$	1.52(11)	0.71	45254	[4]
105	$N_2(X^1\Sigma_g^+)+O_2(b^1\Sigma_g^+)=N_2O+O(^3P)$	1.52(11)	0.71	39910	[4]
106	$O(^1D)+N_2O=N_2(X^1\Sigma_g^+)+O_2(X^3\Sigma_g^-)$	2.65(13)	0	0	[129]
107	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+O_2(X^3\Sigma_g^-)=N_2O+O(^3P)$	6.02(09)	0	240	[145]
108	$N_2O+O(^3P)=NO(X^2\Pi_r)+NO(X^2\Pi_r)$	6.92(13)	0	13400	[140]
109	$N_2O+O(^1D)=NO(X^2\Pi_r)+NO(X^2\Pi_r)$	4.34(13)	0	0	[129]
110	$N_2O+N(^4S)=N_2(X^1\Sigma_g^+)+NO(X^2\Pi_r)$	5.01(08)	0	5033	[146]
111	$O(^3P)+N_2(X^1\Sigma_g^+)=N(^4S)+NO(X^2\Pi_r)$	5.69(12)	0.42	42938	[147]
112	$N(^2D)+NO(X^2\Pi_r)=N_2(X^1\Sigma_g^+)+O(^1D)$	1.69(13)	0.17	0	[144]
113	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+O(^3P)=NO(X^2\Pi_r)+N(^2D)$	4.22(12)	0	0	[100]
114	$N(^4S)+O_2(X^3\Sigma_g^-)=O(^3P)+NO(X^2\Pi_r)$	6.64(09)	1	3147	[144]
115	$N(^4S)+O_2(a^1\Delta_g)=O(^3P)+NO(X^2\Pi_r)$	3.55(09)	1.21	15927	[144]
116	$N(^4S)+O_2(b^1\Sigma_g^+)=O(^3P)+NO(X^2\Pi_r)$	6.46(09)	1	1656	[4]
117	$N(^4S)+O_2(X^3\Sigma_g^-)=NO(X^2\Pi_r)+O(^1D)$	1.20(08)	1	3150	[2]
118	$N(^2D)+O_2(X^3\Sigma_g^-)=NO(X^2\Pi_r)+O(^3P)$	2.59(11)	0.5	0	[101]
119	$N(^2D)+O_2(X^3\Sigma_g^-)=NO(X^2\Pi_r)+O(^1D)$	2.08(11)	0.5	0	[100]
120	$O_2(X^3\Sigma_g^-)+NO(X^2\Pi_r)=O(^3P)+NO_2$	1.00(12)	0	23568	[140]
121	$O_2(a^1\Delta_g)+NO(X^2\Pi_r)=O(^3P)+NO_2$	1.00(12)	0	12447	[4]
122	$O_2(b^1\Sigma_g^+)+NO(X^2\Pi_r)=O(^3P)+NO_2$	1.00(12)	0	5562	[4]
123	$NO_2+N(^4S)=NO(X^2\Pi_r)+NO(X^2\Pi_r)$	3.60(12)	0	0	[140]
124	$NO(X^2\Pi_r)+N_2O=N_2(X^1\Sigma_g^+)+NO_2$	2.00(14)	0	25164	[146]
125	$NO_2+NO_2=NO(X^2\Pi_r)+NO(X^2\Pi_r)+O_2(X^3\Sigma_g^-)$	2.00(12)	0	13500	[140]
126	$O_3+NO(X^2\Pi_r)=NO_2+O_2(X^3\Sigma_g^-)$	6.02(11)	0	1400	[4]
127	$O(^1D)+NO_2=NO(X^2\Pi_r)+O_2(X^3\Sigma_g^-)$	1.69(14)	0	0	[133]
V–T _e релаксация					
128	$N_2(X^1\Sigma_g^+, V_1)+e^-=N_2(X^1\Sigma_g^+, V_2)+e^-$	Таблица А.3			
129	$O_2(X^3\Sigma_g^-, V_1)+e^-=O_2(X^3\Sigma_g^-, V_2)+e^-$	Таблица А.3			
130	$NO(X^2\Pi_r, V_1)+e^-=NO(X^2\Pi_r, V_2)+e^-$	Таблица А.3			
E–T _e релаксация					
131	$N_2(X^1\Sigma_g^+)+e^-=N_2(A^3\Sigma_u^+)+e^-$	3.30(13)	0.55	57700	[104]
132	$N_2(X^1\Sigma_g^+)+e^-=N_2(B^3\Pi_g)+e^-$	1.14(14)	0.5	75288	[104]
133	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+e^-=N_2(B^3\Pi_g)+e^-$	3.90(11)	1.25	9229	[104]
134	$N(^4S)+e^-=N(^2D)+e^-$	3.67(16)	0	27680	[104]
135	$N(^4S)+e^-=N(^2P)+e^-$	1.75(16)	0	41513	[104]
136	$N(^2D)+e^-=N(^2P)+e^-$	1.08(17)	0	13833	[104]
137	$O_2(X^3\Sigma_g^-)+e^-=O_2(a^1\Delta_g)+e^-$	3.73(14)	-0.12	12499	[104]
138	$O_2(X^3\Sigma_g^-)+e^-=O_2(b^1\Sigma_g^+)+e^-$	2.82(16)	-0.52	20884	[104]
139	$O_2(a^1\Delta_g)+e^-=O_2(b^1\Sigma_g^+)+e^-$	1.07(14)	0.18	9064	[104]
140	$O(^3P)+e^-=O(^1D)+e^-$	5.97(14)	0	22980	[104]
141	$NO(X^2\Pi_r)+e^-=NO(A^2\Sigma^+)+e^-$	7.20(13)	0	63500	[134]
142	$NO(X^2\Pi_r)+e^-=NO(B^2\Pi_r)+e^-$	1.91(13)	0.36	58124.2	[104]
143	$NO(A^2\Sigma^+)+e^-=NO(B^2\Pi_r)+e^-$	1.20(15)	0	0	[134]
144	$N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+e^-=N_2^+(A^2\Pi_u)+e^-$	4.30(13)	0	13300	[134]
145	$N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+e^-=N_2^+(B^2\Sigma_u^+)+e^-$	5.60(15)	-0.50	36800	[134]
146	$N_2^+(A^2\Pi_u)+e^-=N_2^+(B^2\Sigma_u^+)+e^-$	6.10(14)	0	23500	[134]
Диссоциация электронным ударом					
147	$N_2(X^1\Sigma_g^+)+e^-=N(^4S)+N(^4S)+e^-$	2.48(-9)	6.16	113263	[104]
148	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+e^-=N(^4S)+N(^4S)+e^-$	3.98(04)	2.98	41670	[104]
149	$N_2(B^3\Pi_g)+e^-=N(^4S)+N(^2D)+e^-$	2.71(01)	3.73	55587	[104]
150	$O_2(X^3\Sigma_g^-)+e^-=O(^3P)+O(^3P)+e^-$	2.55(15)	0	64529	[148]
151	$O_2(X^3\Sigma_g^-)+e^-=O(^3P)+O(^1D)+e^-$	1.79(13)	0	72174	[4]

152	$O_2(X^3\Sigma_g^-)+e^- \rightarrow O(^1D)+O(^1D)+e^-$	3.76(13)	0	96025	[4]
153	$O_2(a^1\Delta_g)+e^- \rightarrow O(^3P)+O(^3P)+e^-$	2.55(15)	0	53975	[4]
154	$O_2(a^1\Delta_g)+e^- \rightarrow O(^3P)+O(^1D)+e^-$	1.79(13)	0	60802	[4]
155	$O_2(a^1\Delta_g)+e^- \rightarrow O(^1D)+O(^1D)+e^-$	3.76(13)	0	84653	[4]
156	$O_2(b^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow O(^3P)+O(^3P)+e^-$	2.55(15)	0	47052	[4]
157	$O_2(b^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow O(^3P)+O(^1D)+e^-$	1.79(13)	0	53143	[4]
158	$O_2(b^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow O(^1D)+O(^1D)+e^-$	3.76(13)	0	76994	[4]
159	$NO(X^2\Pi_r)+e^- \rightarrow N(^4S)+O(^3P)+e^-$	4.68(09)	1.34	78530	[134]
160	$NO(A^2\Sigma^+)+e^- \rightarrow N(^4S)+O(^3P)+e^-$	4.68(09)	1.34	12428	⁶
161	$NO(B^2\Pi_r)+e^- \rightarrow N(^2D)+O(^3P)+e^-$	4.68(09)	1.34	36991.2	⁶
Ионизация					
162	$N_2(X^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+e^-+e^-$	5.17(12)	0.72	184300	[104]
163	$N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+e^-+M \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+)+M$	3.39(27)	-2.5	0	[101]
164	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+e^- \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+e^-+e^-$	3.30(08)	1.43	93478	[104]
165	$N_2(B^3\Pi_g)+e^- \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+e^-+e^-$	9.64(10)	1	87863	[104]
166	$N(^4S)+e^- \rightarrow N^++e^-+e^-$	1.80(13)	0.6	168772	[105]
167	$N^++e^-+M \rightarrow N(^4S)+M$	3.39(27)	-2.5	0	[101]
168	$O_2(X^3\Sigma_g^-)+e^- \rightarrow O_2^++e^-+e^-$	2.20(10)	1.16	130102	[104]
169	$O_2^++e^-+M \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-)+M$ (M=N ₂)	3.39(27)	-2.5	0	[101]
170	$O_2(a^1\Delta_g)+e^- \rightarrow O_2^++e^-+e^-$	5.34(09)	1.21	118458	[104]
171	$O_2(b^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow O_2^++e^-+e^-$	3.51(09)	1.23	110704	[104]
172	$O^++e^-+M \rightarrow O(^3P)+M$ (M=N ₂ , O ₂)	3.39(27)	-2.5	0	[101]
173	$O(^3P)+e^- \rightarrow O^++e^-+e^-$	5.20(12)	0.68	157981	[105]
174	$NO(X^2\Pi_r)+e^- \rightarrow NO^++e^-+e^-$	2.70(10)	1.13	95092	[104]
175	$NO(A^2\Sigma^+)+e^- \rightarrow NO^++e^-+e^-$	8.19(16)	-0.23	46605.8	[104]
176	$NO(B^2\Pi_r)+e^- \rightarrow NO^++e^-+e^-$	3.16(12)	0.54	22788.9	[104]
177	$NO^++e^-+M \rightarrow NO+M$ (M=N ₂ , O ₂ , NO)	3.39(27)	-2.5	0	[101]
178	$Ar+M \rightarrow Ar^++e^-+M$	1.16(10)	0	100000	[149]
179	$Ar+e^- \rightarrow Ar^++e^-+e^-$	3.46(18)	0.59	202367	[132]
180	$N_2(X^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow N_2^+(A^2\Pi_u)+e^-+e^-$	9.27(10)	1.11	187759	[104]
181	$N_2(X^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+)+e^-+e^-$	1.08(12)	0.81	217668	[104]
182	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+e^- \rightarrow N_2^+(A^2\Pi_u)+e^-+e^-$	3.28(09)	1.25	111483	[104]
183	$N_2(A^3\Sigma_u^+)+e^- \rightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+)+e^-+e^-$	3.63(06)	1.77	122005	[104]
184	$N_2(B^3\Pi_g)+e^- \rightarrow N_2^+(A^2\Pi_u)+e^-+e^-$	6.08(12)	0.62	107537	[104]
185	$N_2(B^3\Pi_g)+e^- \rightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+)+e^-+e^-$	7.65(08)	1.36	113666	[104]
Ассоциативная ионизация					
186	$N(^4S)+N(^4S) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+e^-$	1.57(08)	1.38	66300	[105]
187	$N(^2D)+N(^2P) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+e^-$	6.02(11)	0	0	[100]
188	$N(^2P)+N(^2P) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+e^-$	3.11(10)	0	0	[101]
189	$N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow N(^4S)+N(^2D)$	4.51(17)	-0.39	0	[2]
190	$N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow N(^4S)+N(^2P)$	5.01(16)	-0.39	0	[2]
191	$O_2^++e^- \rightarrow O(^3P)+O(^3P)$	3.61(19)	-0.5	0	[100]
192	$O_2^++e^- \rightarrow O(^3P)+O(^1D)$	2.17(18)	-0.68	0	[150]
193	$O_2^++e^- \rightarrow O(^1D)+O(^1D)$	2.71(17)	-0.68	0	[150]
194	$N(^4S)+O(^1D) \rightarrow NO^++e^-$	8.80(08)	1	31900	[151]
195	$N(^2D)+O(^3P) \rightarrow NO^++e^-$	6.02(11)	0	0	[100]
196	$N(^2P)+O(^3P) \rightarrow NO^++e^-$	6.02(11)	0	0	[100]
197	$N_2O^++e^- \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+)+O(^3P)$	2.08(18)	-0.5	0	[100]
198	$NO_2^++e^- \rightarrow NO(X^2\Pi_r)+O(^3P)$	2.08(18)	-0.5	0	[100]
Ионно-атомная ассоциация					
199	$N^++N(^4S)+M \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+M$	8.06(18)	-0.75	0	^в
200	$N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow N(^4S)+N^++e^-$	4.83(-7)	5.54	101117	[104]

201	$N_2^+(A^2\Pi_u)+e^-=N(^4S)+N^++e^-$	4.98(-2)	4.38	88142.4	[104]
202	$N_2^+(B^2\Sigma_u^+)+e^-=N(^4S)+N^++e^-$	1.55(-8)	5.81	64328.3	[104]
203	$N^++O(^3P)+M=NO^++M$	4.80(18)	-0.75	0	Γ
204	$O^++O(^3P)+M=O_2^++M$	5.08(18)	-0.75	0	B
205	$O^++N(^4S)+M=NO^++M$	4.18(18)	-0.75	0	Γ
Реакции обмена с ионами					
206	$N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+NO_2=NO^++N_2O$	3.01(13)	0	0	[152]
207	$N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+O(^3P)=NO^++N(^4S)$	9.51(14)	-0.43	478	[105]
208	$NO^++NO(X^2\Pi_r)=O_2(X^3\Sigma_g^-)+N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$	1.10(11)	0	51529	[105]
209	$N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+O(^3P)=NO(X^2\Pi_r)+N^+$	1.82(14)	0	25761	[105]
210	$N^++O_2(X^3\Sigma_g^-)=NO^++O(^3P)$	5.90(10)	0.68	-935	[105]
211	$N^++O_2(X^3\Sigma_g^-)=O^++NO(X^2\Pi_r)$	2.17(13)	0	0	[152]
212	$N^++O_3=NO^++O_2(X^3\Sigma_g^-)$	3.00(14)	0	0	[100]
213	$N^++NO(X^2\Pi_r)=O^++N_2(X^1\Sigma_g^+)$	6.00(11)	0	0	[100]
214	$N^++N_2O=NO^++N_2(X^1\Sigma_g^+)$	3.30(14)	0	0	[100]
215	$O_2^++N(^4S)=NO^++O(^3P)$	2.54(15)	-0.37	1095	[105]
216	$NO^++NO(X^2\Pi_r)=N_2(X^1\Sigma_g^+)+O_2^+$	3.24(08)	0	11947	[105]
217	$O^++O_3=O_2^++O_2(X^3\Sigma_g^-)$	3.00(14)	0	0	[100]
218	$O^++NO(X^2\Pi_r)=O_2^++N(^4S)$	1.80(12)	0	0	[100]
219	$O^++N_2O=O_2^++N_2(X^1\Sigma_g^+)$	1.20(13)	0	0	[100]
220	$O_2^++NO_2=NO^++O_3$	6.00(12)	0	0	[100]
221	$NO^++O_3=NO_2^++O_2(X^3\Sigma_g^-)$	6.00(08)	0	0	[100]
222	$NO^++N(^4S)=N_2(X^1\Sigma_g^+)+O^+$	3.39(13)	-1.08	12800	[105]
223	$O^++N_2O=NO^++NO(X^2\Pi_r)$	1.38(14)	0	0	[100]
224	$O^-+NO_2=O_2^-+NO(X^2\Pi_r)$	1.08(13)	0	0	[142]
225	$O^-+N_2O=O_2^-+N_2(X^1\Sigma_g^+)$	1.32(14)	0	0	[153]
226	$O^-+N_2O=NO^-+NO(X^2\Pi_r)$	1.20(14)	0	0	[143]
227	$O_3^-+O(^3P)=O_2^-+O_2(X^3\Sigma_g^-)$	1.92(14)	0	0	[100]
228	$O_3^-+NO(X^2\Pi_r)=NO_2^-+O_2(X^3\Sigma_g^-)$	1.56(12)	0	0	[100]
229	$O_2^-+NO(X^2\Pi_r)=NO_2^-+O(^3P)$	6.00(11)	0	0	[143]
230	$O_2^-+N_2O=O_3^-+N_2(X^1\Sigma_g^+)$	6.00(12)	0	0	[143]
231	$O_3^-+N_2(X^1\Sigma_g^+)=NO_2^-+NO(X^2\Pi_r)$	3.00(10)	0	0	[143]
232	$N_2O^-+O_2(X^3\Sigma_g^-)=O_3^-+N_2(X^1\Sigma_g^+)$	6.02(14)	0	0	[141]
233	$NO^-+N_2O=NO_2^-+N_2(X^1\Sigma_g^+)$	1.68(10)	0	0	[100]
234	$O^-+N_2O=NO^-+NO(X^2\Pi_r)$	1.20(14)	0	0	[143]
235	$O_2^-+N_2O=NO_2^-+NO(X^2\Pi_r)$	1.20(10)	0	0	[153]
Перезарядка					
236	$N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+NO(X^2\Pi_r)=NO^++N_2(X^1\Sigma_g^+)$	1.47(17)	-0.72	765	[105]
237	$N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+NO_2=NO_2^++N_2(X^1\Sigma_g^+)$	1.81(14)	0	0	[152]
238	$O_2^++N_2(X^1\Sigma_g^+)=O_2(X^3\Sigma_g^-)+N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$	9.91(12)	0	40700	[105]
239	$O^++N_2(X^1\Sigma_g^+)=O(^3P)+N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$	8.99(11)	0.36	22799	[105]
240	$N_2(X^1\Sigma_g^+)+N^+=N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+N(^4S)$	1.00(12)	0.5	12199	[105]
241	$N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+N_2O=N_2O^++N_2(X^1\Sigma_g^+)$	4.10(14)	0	0	[142]
242	$O_2^++N(^4S)=O_2(X^3\Sigma_g^-)+N^+$	8.71(13)	0.14	28599	[105]
243	$N^++NO(X^2\Pi_r)=N(^4S)+NO^+$	5.42(14)	0	0	[152]
244	$O(^3P)+N^+=O^++N(^4S)$	3.39(05)	1.58	0	[105]
245	$O^++O_2(X^3\Sigma_g^-)=O_2^++O(^3P)$	2.09(14)	-0.5	0	[135]
246	$O_2^++NO(X^2\Pi_r)=NO^++O_2(X^3\Sigma_g^-)$	6.44(13)	0.13	456	[105]
247	$O_2^++NO_2=NO_2^++O_2(X^3\Sigma_g^-)$	5.30(14)	0	0	[152]
248	$O^++NO(X^2\Pi_r)=NO^++O(^3P)$	1.21(13)	-0.06	-460	[105]
249	$O^++NO_2=NO_2^++O(^3P)$	9.64(14)	0	0	[100]
250	$O^++N_2O=N_2O^++O(^3P)$	1.20(13)	0	0	[154]

251	$N_2O^+ + O_2(X^3\Sigma_g^-) = N_2O + O_2^+$	1.63(14)	0	0	[154]
252	$N_2O^+ + NO(X^2\Pi_r) = NO^+ + N_2O$	1.70(14)	0	0	[154]
253	$N_2O^+ + NO_2 = NO_2^+ + N_2O$	3.91(14)	0	0	[154]
254	$NO_2^+ + NO(X^2\Pi_r) = NO^+ + NO_2$	1.75(14)	0	0	[100]
255	$O_2(X^3\Sigma_g^-) + Ar^+ = O_2^+ + Ar$	2.53(15)	-0.78	0	[132]
256	$O(^3P) + Ar^+ = O^+ + Ar$	3.85(12)	0	0	[132]
257	$O(^3P) + O_2^- = O^- + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	1.99(14)	0	0	[100]
258	$O^- + O_3 = O_3^- + O(^3P)$	4.22(14)	0	0	[153]
259	$O^- + NO_2 = NO_2^- + O(^3P)$	7.23(14)	0	0	[141]
260	$O^- + N_2O = N_2O^- + O(^3P)$	1.20(12)	0	0	[100]
261	$O_2^- + NO_2 = NO_2^- + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	4.22(14)	0	0	[152]
262	$O_2^- + O_3 = O_3^- + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	1.81(14)	0	0	[141]
263	$NO^- + O_2(X^3\Sigma_g^-) = O_2^- + NO(X^2\Pi_r)$	5.42(14)	0	0	[141]
264	$O_3^- + NO_2 = NO_2^- + O_3$	4.22(14)	0	0	[141]
265	$NO^- + NO_2 = NO_2^- + NO(X^2\Pi_r)$	4.46(14)	0	0	[100]
Гибель отрицательного иона с образованием электрона					
266	$O(^3P) + e^- + M = O^- + M (M=O_2)$	3.63(16)	0	0	[100]
267	$O(^3P) + e^- + M = O^- + M (M=N_2)$	3.60(16)	0	0	[143]
268	$O_2^- + M = O_2(X^3\Sigma_g^-) + e^- + M (M=O_2)$	9.39(12)	0.5	5590	[100]
269	$O_2^- + M = O_2(X^3\Sigma_g^-) + e^- + M (M=N_2)$	6.62(10)	0.5	4990	[100]
270	$O_2(X^3\Sigma_g^-) + e^- + O(^3P) = O_2^- + O(^3P)$	3.63(16)	0	0	[100]
271	$e^- + NO(X^2\Pi_r) + M = NO^- + M$	3.63(17)	0	0	[100]
272	$NO^- + M = e^- + NO(X^2\Pi_r) + M (M=NO)$	3.01(12)	0	0	[153]
273	$NO^- + N_2O = e^- + NO(X^2\Pi_r) + N_2O$	3.07(12)	0	0	[153]
274	$N_2O + M + e^- = N_2O^- + M (M=N_2)$	5.80(16)	0	0	[138]
275	$O^- + O_2(b^1\Sigma_g^+) = O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-) + e^-$	4.16(14)	0	0	[100]
276	$O^- + N_2(A^3\Sigma_u^+) = O(^3P) + N_2(X^1\Sigma_g^+) + e^-$	1.32(15)	0	0	[100]
277	$O^- + N_2(B^3\Pi_g) = O(^3P) + N_2(X^1\Sigma_g^+) + e^-$	1.14(15)	0	0	[100]
278	$O_2^- + O_2(a^1\Delta_g) = O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(X^3\Sigma_g^-) + e^-$	1.20(14)	0	0	[100]
279	$O_2^- + O_2(b^1\Sigma_g^+) = O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(X^3\Sigma_g^-) + e^-$	2.17(14)	0	0	[100]
280	$O_2^- + N_2(A^3\Sigma_u^+) = O_2(X^3\Sigma_g^-) + N_2(X^1\Sigma_g^+) + e^-$	1.32(15)	0	0	[100]
281	$O_2^- + N_2(B^3\Pi_g) = O_2(X^3\Sigma_g^-) + N_2(X^1\Sigma_g^+) + e^-$	1.14(15)	0	0	[100]
282	$O^- + O(^3P) = O_2(X^3\Sigma_g^-) + e^-$	3.00(14)	0	0	[100]
283	$O^- + O_2(a^1\Delta_g) = O_3 + e^-$	3.01(13)	0	0	[100]
284	$O^- + O_2(X^3\Sigma_g^-) = O_3 + e^-$	3.01(09)	0	0	[100]
285	$O^- + NO(X^2\Pi_r) = NO_2 + e^-$	1.57(14)	0	0	[100]
286	$O_3 + e^- = O_2^- + O(^3P)$	6.02(14)	0	0	[100]
287	$O_2^- + N(^4S) = NO_2 + e^-$	3.01(14)	0	0	[100]
288	$N_2O + e^- = N_2(X^1\Sigma_g^+) + O^-$	1.20(14)	0	0	[143]
Бинарная рекомбинация ионов					
289	$O^- + N_2^+(X^2\Sigma_g^+) = O(^3P) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
290	$O^- + O_2^+ = O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
291	$O^- + N^+ = O(^3P) + N(^4S)$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
292	$O^- + O^+ = O(^3P) + O(^3P)$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
293	$O^- + NO^+ = O(^3P) + NO(X^2\Pi_r)$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
294	$O^- + NO_2^+ = O(^3P) + NO_2$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
295	$O^- + N_2O^+ = O(^3P) + N_2O$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
296	$O_2^- + O_2^+ = O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
297	$O_2^- + N_2^+(X^2\Sigma_g^+) = N_2(X^1\Sigma_g^+) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
298	$O_2^- + N^+ = O_2(X^3\Sigma_g^-) + N(^4S)$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
299	$O_2^- + O^+ = O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^3P)$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
300	$O_2^- + NO^+ = O_2(X^3\Sigma_g^-) + NO(X^2\Pi_r)$	2.09(18)	-0.5	0	[100]

301	$O_2^- + NO_2^+ = O_2(X^3\Sigma_g^-) + NO_2$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
302	$O_2^- + N_2O^+ = O_2(X^3\Sigma_g^-) + N_2O$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
303	$O_3^- + N_2^+(X^2\Sigma_g^+) = O_3 + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
304	$O_3^- + O_2^+ = O_3 + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
305	$O_3^- + N^+ = O_3 + N(^4S)$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
306	$O_3^- + O^+ = O_3 + O(^3P)$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
307	$O_3^- + NO^+ = O_3 + NO(X^2\Pi_r)$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
308	$O_3^- + NO_2^+ = O_3 + NO_2$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
309	$O_3^- + N_2O^+ = O_3 + N_2O$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
310	$NO^- + N_2^+(X^2\Sigma_g^+) = NO(X^2\Pi_r) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
311	$NO^- + O_2^+ = NO(X^2\Pi_r) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
312	$NO^- + N^+ = NO(X^2\Pi_r) + N(^4S)$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
313	$NO^- + O^+ = NO(X^2\Pi_r) + O(^3P)$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
314	$NO^- + NO^+ = NO(X^2\Pi_r) + NO(X^2\Pi_r)$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
315	$NO^- + NO_2^+ = NO(X^2\Pi_r) + NO_2$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
316	$NO^- + N_2O^+ = NO(X^2\Pi_r) + N_2O$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
317	$N_2O^- + N_2^+(X^2\Sigma_g^+) = N_2O + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
318	$N_2O^- + O_2^+ = N_2O + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
319	$N_2O^- + N^+ = N_2O + N(^4S)$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
320	$N_2O^- + O^+ = N_2O + O(^3P)$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
321	$N_2O^- + NO^+ = N_2O + NO(X^2\Pi_r)$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
322	$N_2O^- + N_2O^+ = N_2O + N_2O$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
323	$N_2O^- + NO_2^+ = N_2O + NO_2$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
324	$NO_2^+ + NO_2^- = NO_2 + NO_2$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
325	$N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + NO_2^- = NO_2 + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
326	$NO^+ + NO_2^- = NO(X^2\Pi_r) + NO_2$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
327	$O^+ + NO_2^- = O(^3P) + NO_2$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
328	$O_2^+ + NO_2^- = O_2(X^3\Sigma_g^-) + NO_2$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
329	$NO_2^- + N^+ = NO_2 + N(^4S)$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
330	$NO_2^- + N_2O^+ = NO_2 + N_2O^+$	2.09(18)	-0.5	0	[100]
331	$O^- + N_2^+(X^2\Sigma_g^+) = O(^3P) + N(^4S) + N(^4S)$	6.02(16)	0	0	[100]
332	$O^- + O_2(X^3\Sigma_g^-) = O(^3P) + O(^3P) + O(^3P)$	6.02(16)	0	0	[100]
333	$O^- + NO^+ = O(^3P) + N(^4S) + O(^3P)$	6.02(16)	0	0	[100]
334	$O^- + NO_2^+ = O(^3P) + NO(X^2\Pi_r) + O(^3P)$	6.02(16)	0	0	[100]
335	$O^- + N_2O^+ = O(^3P) + NO(X^2\Pi_r) + N(^4S)$	6.02(16)	0	0	[100]
336	$O_2^- + N_2^+(X^2\Sigma_g^+) = O_2(X^3\Sigma_g^-) + N(^4S) + N(^4S)$	6.02(16)	0	0	[100]
337	$O_2^- + O_2^+ = O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^3P) + O(^3P)$	6.02(16)	0	0	[100]
338	$O_2^- + NO^+ = O_2(X^3\Sigma_g^-) + N(^4S) + O(^3P)$	6.02(16)	0	0	[100]
339	$O_2^- + NO_2^+ = O_2(X^3\Sigma_g^-) + NO(X^2\Pi_r) + O(^3P)$	6.02(16)	0	0	[100]
340	$O_2^- + N_2O^+ = O_2(X^3\Sigma_g^-) + NO(X^2\Pi_r) + N(^4S)$	6.02(16)	0	0	[100]
341	$O_3^- + N_2^+(X^2\Sigma_g^+) = O_3 + N(^4S) + N(^4S)$	6.02(16)	0	0	[100]
342	$O_3^- + O_2^+ = O_3 + O(^3P) + O(^3P)$	6.02(16)	0	0	[100]
343	$O_3^- + NO^+ = O_3 + N(^4S) + O(^3P)$	6.02(16)	0	0	[100]
344	$O_3^- + NO_2^+ = O_3 + NO(X^2\Pi_r) + O(^3P)$	6.02(16)	0	0	[100]
345	$O_3^- + N_2O^+ = O_3 + NO(X^2\Pi_r) + N(^4S)$	6.02(16)	0	0	[100]
346	$NO^- + N_2^+(X^2\Sigma_g^+) = NO(X^2\Pi_r) + N(^4S) + N(^4S)$	6.02(16)	0	0	[100]
347	$NO^- + O_2^+ = NO(X^2\Pi_r) + O(^3P) + O(^3P)$	6.02(16)	0	0	[100]
348	$NO^- + NO^+ = NO(X^2\Pi_r) + N(^4S) + O(^3P)$	6.02(16)	0	0	[100]
349	$NO^- + NO_2^+ = NO(X^2\Pi_r) + NO(X^2\Pi_r) + O(^3P)$	6.02(16)	0	0	[100]
350	$NO^- + N_2O^+ = NO(X^2\Pi_r) + NO(X^2\Pi_r) + N(^4S)$	6.02(16)	0	0	[100]
351	$N_2O^- + N_2^+(X^2\Sigma_g^+) = N_2O + N(^4S) + N(^4S)$	6.02(16)	0	0	[100]
352	$N_2O^- + O_2^+ = N_2O + O(^3P) + O(^3P)$	6.02(16)	0	0	[100]

353	$N_2O^- + NO^+ = N_2O + N(^4S) + O(^3P)$	6.02(16)	0	0	[100]
354	$N_2O + NO_2^+ = N_2O + NO(X^2\Pi_r) + O(^3P)$	6.02(16)	0	0	[100]
355	$N_2O^- + N_2O^+ = N_2O + NO(X^2\Pi_r) + N(^4S)$	6.02(16)	0	0	[100]
356	$NO_2^- + N_2^+(X^2\Sigma_g^+) = NO_2 + N(^4S) + N(^4S)$	6.02(16)	0	0	[100]
357	$NO_2^- + O_2^+ = NO_2 + O(^3P) + O(^3P)$	6.02(16)	0	0	[100]
358	$NO_2^- + NO^+ = NO_2 + N(^4S) + O(^3P)$	6.02(16)	0	0	[100]
359	$NO_2^- + NO_2^+ = NO_2 + NO(X^2\Pi_r) + O(^3P)$	6.02(16)	0	0	[100]
360	$NO_2^- + N_2O^+ = NO_2 + NO(X^2\Pi_r) + N(^4S)$	6.02(16)	0	0	[100]
Трёхчастичная рекомбинация ионов					
361	$O^- + N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + M = O(^3P) + N_2(X^1\Sigma_g^+) + M$ (M=N ₂ , O ₂)	2.60(30)	-3.0	0	д
362	$O^- + O_2^+ + M = O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-) + M$ (M=N ₂ , O ₂)	2.60(30)	-3.0	0	д
363	$O^- + N^+ + M = O(^3P) + N(^4S) + M$ (M=N ₂ , O ₂)	2.60(30)	-3.0	0	д
364	$O^- + O^+ + M = O(^3P) + O(^3P) + M$ (M=N ₂ , O ₂)	2.60(30)	-3.0	0	д
365	$O^- + NO^+ + M = O(^3P) + NO(X^2\Pi_r) + M$ (M=N ₂ , O ₂)	2.60(30)	-3.0	0	д
366	$O_2^- + N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + M = O_2(X^3\Sigma_g^-) + N_2(X^1\Sigma_g^+) + M$ (M=N ₂ , O ₂)	1.12(29)	-2.5	0	[100]
367	$O_2^- + O_2^+ + M = O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(X^3\Sigma_g^-) + M$ (M=N ₂ , O ₂)	1.12(29)	-2.5	0	[100]
368	$O_2^- + N^+ + M = O_2(X^3\Sigma_g^-) + N(^4S) + M$ (M=N ₂ , O ₂)	1.12(29)	-2.5	0	[100]
369	$O_2^- + O^+ + M = O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^3P) + M$ (M=N ₂ , O ₂)	1.12(29)	-2.5	0	[100]
370	$O_2^- + NO^+ + M = O_2(X^3\Sigma_g^-) + NO(X^2\Pi_r) + M$ (M=N ₂ , O ₂)	1.12(29)	-2.5	0	[100]
371	$O_2^- + N^+ + M = NO_2 + M$ (M=N ₂ , O ₂)	1.12(29)	-2.5	0	[100]
372	$O_2^- + O^+ + M = O_3 + M$ (M=N ₂ , O ₂)	1.12(29)	-2.5	0	[100]
Упругое рассеяние электронов на тяжёлых частицах (Т-Т _e)					
373	$N_2(e, V) + e^- = N_2(e, V) + e^-$	$a_1=1.682, a_2=21.12,$ $a_3=52.33, a_4=-131.04,$ $a_5=-41.13(-6), a_6=0.990$			[91] ^a
374	$O_2(e, V) + e^- = O_2(e, V) + e^-$	$a_1=0, a_2=-19.90$ $a_3=47.97, a_4=-482.0,$ $a_5=-0.07773, a_6=0.333$			[4] ^a
375	$NO(e, V) + e^- = NO(e, V) + e^-$	$a_1=0, a_2=-24.20,$ $a_3=176.59, a_4=-1341.7,$ $a_5=0.13027, a_6=0.333$			[4] ^a
376	$N(e) + e^- = N(e) + e^-$	$a_1=3.582, a_2=0.929,$ $a_3=135.7, a_4=-326.1,$ $a_5=-0.0209, a_6=0.404$			[91] ^a
377	$O(e) + e^- = O(e) + e^-$	$a_1=0, a_2=-19.90$ $a_3=47.97, a_4=-482.0,$ $a_5=-0.07773, a_6=0.333$			[4] ^a

^a константа аппроксимирована в виде обобщенной формулы Ландау-Теллера

$$k = T^{a_1} \exp(a_2 + a_3 T^{(-\frac{1}{3})} + a_4 T^{(-\frac{2}{3})} + a_5 T^{a_6})$$

^б выражения для констант скорости реакций диссоциации электронно-возбуждённых молекул азота $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$, $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, $NO(A^2\Sigma^+)$ и $NO(B^2\Pi_r)$ получены путем изменения активационного барьера E_a в соответствующих выражениях для констант скорости реакции диссоциации молекул $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ и $NO(X^2\Pi_r)$

^в оценка с использованием модели P24 из справочника [53]

^г оценка с использованием модели P25 из справочника [53]

^д оценка с использованием модели P9 из справочника [53]

Таблица А.3. Константы скорости процессов возбуждения молекулярных колебаний электронным ударом

Процесс ^а	a_1	a_2	a_3	a_4	Лит.
$N_2(X^1\Sigma_g^+, V_1=0)+e^- \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, V_2=1)+e^-$	-25.55	332.23	-4371.1	0.00966	[91]
$N_2(X^1\Sigma_g^+, V_1=0)+e^- \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, V_2=2)+e^-$	-14.68	46.90	-2007.9	-0.1412	[91]
$N_2(X^1\Sigma_g^+, V_1=0)+e^- \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, V_2=3)+e^-$	-20.14	181.30	-3158.0	-0.0793	[91]
$N_2(X^1\Sigma_g^+, V_1=0)+e^- \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, V_2=4)+e^-$	-27.16	355.41	-4834.8	-0.00205	[91]
$N_2(X^1\Sigma_g^+, V_1=0)+e^- \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, V_2=5)+e^-$	-27.16	355.73	-4792.5	-0.00231	[91]
$N_2(X^1\Sigma_g^+, V_1=0)+e^- \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, V_2=6)+e^-$	-27.03	356.57	-4791.4	-0.00547	[91]
$N_2(X^1\Sigma_g^+, V_1=0)+e^- \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, V_2=7)+e^-$	-28.39	382.01	-5239.5	0.00301	[91]
$N_2(X^1\Sigma_g^+, V_1=0)+e^- \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, V_2=8)+e^-$	-29.47	397.36	-5503.9	0.0065	[91]
$N_2(X^1\Sigma_g^+, V>0)+e^- \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, V)+e^-$	б				
$O_2(X^3\Sigma_g^-, V_1=0)+e^- \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-, V_2=1)+e^-$	-25.21	151.94	-1375.1	-0.03553	[125]
$O_2(X^3\Sigma_g^-, V_1=0)+e^- \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-, V_2=2)+e^-$	-26.02	165.16	-1769.5	-0.0418	[125]
$O_2(X^3\Sigma_g^-, V_1=0)+e^- \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-, V_2=3)+e^-$	-37.02	333.99	-2919.3	0.14897	[125]
$O_2(X^3\Sigma_g^-, V_1=0)+e^- \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-, V_2=4)+e^-$	-61.59	799.6	-6132.8	0.55394	[125]
$O_2(X^3\Sigma_g^-, V>0)+e^- \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-, V)+e^-$	б				
$NO(X^2\Pi_r, V_1=0)+e^- \rightarrow NO(X^2\Pi_r, V_2=1)+e^-$	-21.78	150.09	-1428.9	-0.05809	[126]
$NO(X^2\Pi_r, V_1=0)+e^- \rightarrow NO(X^2\Pi_r, V_2=2)+e^-$	-24.02	185.34	-1585.6	-0.0367	[126]
$NO(X^2\Pi_r, V_1=0)+e^- \rightarrow NO(X^2\Pi_r, V_2=3)+e^-$	-26.41	228.08	-2160.0	-0.02212	[126]
$NO(X^2\Pi_r, V_1=0)+e^- \rightarrow NO(X^2\Pi_r, V_2=4)+e^-$	-26.43	244.7	-2497.3	-0.02008	[126]
$NO(X^2\Pi_r, V_1=0)+e^- \rightarrow NO(X^2\Pi_r, V_2=5)+e^-$	-28.88	275.07	-2984.8	-0.01252	[126]
$NO(X^2\Pi_r, V_1=0)+e^- \rightarrow NO(X^2\Pi_r, V_2=6)+e^-$	-29.82	289.83	-3250.0	-0.00952	[126]
$NO(X^2\Pi_r, V>0)+e^- \rightarrow NO(X^2\Pi_r, V)+e^-$	б				

а константы представлены в форме $k_{V_1, V_2} = \exp(a_1 + a_2 T_e^{-\frac{2}{3}} + a_3 T_e^{-\frac{1}{3}} + a_4 T_e^{\frac{1}{3}})$

б константы скорости V–T_e переходов с квантовыми числами V₁ и V₂, для которых неизвестны сечения, определялись с использованием полуэмпирического выражения [92]

$$k_{V_1, V_2} = k_{0,1} \frac{\exp[-\alpha(V_2 - V_1)]}{1 + \beta V_1},$$

где $k_{0,1}$ – константа скорости возбуждения первого колебательного уровня молекулы $N_2(X^1\Sigma^+)$, $O_2(X^3\Sigma^-)$ или $NO(X^2\Pi_r)$ электронным ударом, а α и β – полуэмпирические параметры. Причём

$$\alpha = 0.49 + 141.6 T_e^{-\frac{2}{3}} - 8.14 T_e^{-\frac{1}{3}} + 3.95 \times 10^{-4} T_e^{\frac{1}{3}} \text{ для молекул } N_2(X^1\Sigma^+),$$

$$\alpha = 9.079 + 1189.17 T_e^{-\frac{2}{3}} - 161.84 T_e^{-\frac{1}{3}} - 0.1467 T_e^{\frac{1}{3}} \text{ для молекул } O_2(X^3\Sigma^-),$$

$$\alpha = 2.009 + 455.25 T_e^{-\frac{2}{3}} - 34.93 T_e^{-\frac{1}{3}} - 0.0121 T_e^{\frac{1}{3}} \text{ для молекул } NO(X^2\Pi_r),$$

а $\beta = 0.05$ для молекул $N_2(X^1\Sigma^+)$, $O_2(X^3\Sigma^-)$ и $NO(X^2\Pi_r)$.