

# АНАЛИЗ КИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ ЧАСТИЦ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАН И АЗОТ

С.А. Лосев<sup>1</sup>, В.Н. Ярыгина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*НИИ механики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, 119192, Мичуринский проспект, 1*

<sup>2</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «ГНПП «Базальт», Москва, 105318, Вельяминовская ул., 32*

## Аннотация

Проведен анализ кинетических процессов с участием электронно-возбужденных компонентов в газовых средах, содержащих азот и метан, за фронтом ударной волны. Определен набор электронно-возбужденных компонентов, которые следует учитывать при моделировании процессов вхождения летательных аппаратов в атмосферу Титана. Демонстрируется база данных констант скоростей реакций с участием электронно-возбужденных частиц в высокотемпературных метано-азотных смесях.

## PROCESSES INVOLVING MOLECULES AND ATOMS IN ELECTRONICALLY EXCITED STATES IN HIGH-TEMPERATURE GAS MEDIUMS CONTAINING NITROGEN AND METHANE

S.A. Losev<sup>1</sup>, V.N. Yarygina<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Mechanics, Moscow State University, Russia, Moscow, 119899*

<sup>2</sup>*GNPP Bazalt Federal State Unitary Enterprise, Russia, Moscow, 105318*

Analysis is made of kinetical processes involving electronically excited states of atoms and molecules in nitrogen and methane containing gas mediums behind the shock wave front. The most significant electronically excited species were selected for numerical modeling of spacecraft entering the atmosphere of Titan. The data base for rate constants of reactions with electronically excited particles in high-temperature nitrogen-methane mixture is demonstrated.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

При моделировании физико-химических процессов гиперзвукового обтекания космических аппаратов в верхних слоях атмосферы большое значение имеет учет химических реакций в высокотемпературном газе. Распространение ударных волн приводит к значительному нарушению химического и термического равновесия. Возбуждение колебательных степеней свободы молекул и электронных состояний атомов и молекул протекает в существенно неравновесных условиях. Необходимо учитывать не только основные, но и электронно-возбужденные состояния атомов и молекул.

Участвующие в этих реакциях электронно-возбужденные молекулы целесообразно рассматривать как отдельные компоненты смеси для каждого электронного состояния с соответствующими колебательными уровнями, как это обычно представляется для молекул в основных электронных состояниях.

В настоящее время активно ведутся работы по численному моделированию процессов гиперзвукового обтекания летательных аппаратов в атмосфере Титана [1, 2]. В рамках кинетических моделей, принятых в большинстве таких работ не рассматриваются процессы колебательной и электронной кинетики. Отсутствие учета возбужденных электронных состояний при рассмотрении термически неравновесных процессов приводит к значительным погрешностям в величинах

параметров газа за фронтом ударной волны и предполагаемых значениях констант скорости диссоциации и рекомбинации в основном электронном состоянии. Для построения более точных моделей гиперзвукового обтекания летательных аппаратов в атмосфере Титана необходимы систематизированные данные о скоростях реакций в высокотемпературных метано-азотных смесях с участием электронно-возбужденных компонентов.

Протекание процессов с участием электронно-возбужденных молекул рассматривается в ряде опубликованных работ: в высокотемпературном воздухе за фронтом ударной волны [3–4], при описании движения космических аппаратов в атмосфере Марса [5–6] и др.

## 2. ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ МОЛЕКУЛ И АТОМОВ В ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ

Основным процессом образования возбужденных электронных состояний молекул является рекомбинация; этот процесс намного более эффективен, чем образование молекул в основном электронном состоянии. Механизмы электронно-химических реакций с участием возбужденных электронных атомов и молекул включают процессы образования и тушения этих состояний как при столкновительном энергообмене, так и при диссоциации и рекомбинации. При этом наиболее эффектив-

но образование молекул на верхних колебательных уровнях различных электронных состояний.

Рассматриваемые далее возбужденные состояния атомов и молекул в высокотемпературных газовых средах, содержащих метан и азот, являются в основном метастабильными, квантовые переходы из которых в состояния с более низкой энергией запрещены и имеют большие излучательные времена жизни. Основным каналом тушения метастабильных частиц служит передача энергии другим атомам и молекулам при столкновениях, а именно электронно-электронный и электронно-колебательный энергообмены.

Для численного моделирования описываемых процессов необходимы достоверные значения коэффициентов в уравнениях кинетики – констант скорости реакций. Величины этих констант в электронно-химических реакциях получены преимущественно в результатах экспериментальных работ, поскольку в теории получение количественных данных об этих процессах весьма затруднительно.

### 3. БАЗА ДАННЫХ ПО КОНСТАНТАМ СКОРОСТИ ЭЛЕКТРОННО-ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СМЕСИ МЕТАНА И АЗОТА

Рассматриваемая далее высокотемпературная газовая смесь включает компоненты N<sub>2</sub>, N, CN, C<sub>2</sub>, C, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH, HCN в основных и возбужденных электронных состояниях в соответствии с классификацией N<sub>2</sub>(X,A,B,a',C), N<sup>(4S,2D,3P)</sup>, CN(X,A,B), C<sub>2</sub>(a,d), C<sup>(1P,1D)</sup>, а так же M – обобщенное обозначение всех компонентов в основных электронных состояниях; компоненты, в которых не указаны состояния, также относятся к основным электронным состояниям.

База данных включает описание следующих процессов в высокотемпературной смеси метана и азота:

- образование возбужденных электронных состояний при рекомбинации атомов, диссоциации молекул, при столкновениях частиц и в химических реакциях;
- электронный энергообмен при столкновениях частиц;
- тушение возбужденных электронных состояний атомов и молекул при столкновениях, при диссоциации и рекомбинации и в реакциях обмена.

Указанные данные определяют константы скорости реакций в величинах см<sup>3</sup>/с для реакций второго порядка, см<sup>6</sup>/с для реакций третьего порядка.

Таблица 1

#### Образование возбужденных электронных состояний при рекомбинации

Реакции	Константа скорости реакции	Источник
N+N+M→N <sub>2</sub> (A)+N <sub>2</sub> (X)	1×10 <sup>-26</sup> T <sup>-1.6</sup> exp <sup>-41620/T</sup>	14
N+N+M → N <sub>2</sub> (B)+M	8.3×10 <sup>-34</sup> e <sup>500/T</sup>	20
C+N+N <sub>2</sub> →CN(B)+N <sub>2</sub>	9.4×10 <sup>-33</sup>	9
C+N+M→CN(B)+M	9.4×10 <sup>-33</sup>	8

Таблица 2

#### Электронный энергообмен при диссоциации

Реакции	Константа скорости реакции	Источник
N <sub>2</sub> (B)+M→ N+N( <sup>2</sup> D)+M	1×10 <sup>-26</sup> T <sup>-1.6</sup> e <sup>-55600/T</sup>	15
N <sub>2</sub> (C)+M→ N+N( <sup>2</sup> D)+M	1×10 <sup>-26</sup> T <sup>-1.6</sup> e <sup>-12900/T</sup>	16
N <sub>2</sub> (a')+M→ N( <sup>2</sup> D)+N( <sup>2</sup> D)+M	1×10 <sup>-26</sup> T <sup>-1.6</sup> e <sup>-71000/T</sup>	15

Таблица 3

#### Образование возбужденных электронных состояний при столкновениях частиц

Реакции	Константа скорости реакции	Источник
CN+N <sub>2</sub> (X)→CN(A)+N <sub>2</sub>	2.5×10 <sup>-13</sup> T <sup>0.5</sup> e <sup>-13300/T</sup>	13
CN+N <sub>2</sub> (X)→CN(B)+N <sub>2</sub>	3×10 <sup>-13</sup> T <sup>0.5</sup> e <sup>-37000/T</sup>	12
C <sub>2</sub> +M→C <sub>2</sub> (d)+M	4.8×10 <sup>-13</sup> T <sup>0.15</sup> e <sup>-28800/T</sup>	7
CN+N <sub>2</sub> →CN(A)+N <sub>2</sub>	2.5×10 <sup>-13</sup> T <sup>0.5</sup> e <sup>-13300/T</sup>	12

Таблица 4

#### Образование возбужденных электронных состояний в химических реакциях

Реакции	Константа скорости реакции	Источник
N+CH → CN(B) + H	1.6×10 <sup>-11</sup>	9

Таблица 5

#### Электронный энергообмен при столкновениях частиц

Реакции	Константа скорости реакции	Источник
N <sub>2</sub> (B)+CH <sub>4</sub> → N <sub>2</sub> (A)+CH <sub>4</sub>	0.95×3×10 <sup>-10</sup>	10
N <sub>2</sub> (B)+ H <sub>2</sub> →N <sub>2</sub> (A)+ H <sub>2</sub>	2.4×10 <sup>-11</sup>	10
N <sub>2</sub> (A)+N →N <sub>2</sub> (X)+N( <sup>2</sup> P)	4.4×10 <sup>-11</sup>	11
CN+N <sub>2</sub> (A)→CN(B)+N <sub>2</sub>	1.2×10 <sup>-10</sup>	9
CN+N <sub>2</sub> (X, v=4)→CN(A)+N <sub>2</sub>	10 <sup>-10</sup>	12
CN+N <sub>2</sub> (X, v=11)→CN(B)+N <sub>2</sub>	10 <sup>-10</sup>	12
N <sub>2</sub> (A)+CN(X) → CN(B)+H	7×10 <sup>-12</sup> T <sup>0.5</sup>	12

Таблица 6

#### Тушение возбужденных электронных состояний атомов и молекул при столкновениях

Реакции	Константа скорости реакции	Источник
N <sub>2</sub> (A)+CH <sub>4</sub> → N <sub>2</sub> (X)+ CH <sub>4</sub>	1.3×10 <sup>-10</sup> e <sup>-3170/T</sup>	11
N <sub>2</sub> (B)+CH <sub>4</sub> → N <sub>2</sub> (X)+CH <sub>4</sub>	0.05×3×10 <sup>-10</sup>	10
N <sub>2</sub> (a')+CH <sub>4</sub> → N <sub>2</sub> (X)+CH <sub>4</sub>	3×10 <sup>-10</sup>	10
N <sub>2</sub> (a)+CH <sub>4</sub> → N <sub>2</sub> (X)+CH <sub>4</sub>	5.2×10 <sup>-10</sup>	10

Таблица 6 (Продолжение)

$N_2(A)+H \rightarrow N_2(X)+H$	$2.1 \times 10^{-10}$	10
$N_2(a')+H \rightarrow N_2(X)+H$	$2.1 \times 10^{-10}$	10
$N(^2D)+N_2 \rightarrow N+N_2$	$1.0 \times 10^{-13} e^{-510/T}$	11
$N(^2P)+H_2 \rightarrow N+H_2$	$3.5 \times 10^{-13} e^{-950/T}$	11
$N(^2P)+N_2 \rightarrow N+N_2$	$5.0 \times 10^{-17}$	11
$N(^2P)+CH_4 \rightarrow CH_4+N$	$5.0 \times 10^{-13} e^{-490/T}$	11
$C(^1D)+CH_4 \rightarrow C+CH_4$	$3.2 \times 10^{-11}$	13
$CN(A)+N_2 \rightarrow CN+N_2$	$2.4 \times 10^{-12}$	21
$CN(A)+H_2 \rightarrow CN+H_2$	$8.7 \times 10^{-12}$	21
$CN(B)+N_2 \rightarrow CN+N_2$	$2 \times 10^{-11}$	9
$CN(B)+CH_4 \rightarrow CN+CH_4$	$1.3 \times 10^{-10}$	9

Таблица 7

## Тушение возбужденных электронных состояний атомов и молекул при диссоциации и рекомбинации

Реакции	Константа скорости реакции	Источник
$N_2(A)+CH_4 \rightarrow N_2(X)+CH_3+H$	$1.35 \times 10^{-13}$	9
$N_2(A)+CH_4 \rightarrow N_2(X)+CH_2+H_2$	$1 \times 10^{-13}$	9
$N_2(a')+CH_4 \rightarrow N_2(X)+C+H_2+H_2$	$3 \times 10^{-10}$	9
$N_2(A)+H_2 \rightarrow N_2(X)+H+H$	$3.8 \times 10^{-10} e^{-3500/T}$	11
$N_2(a')+H_2 \rightarrow N_2(X)+H+H$	$2.6 \times 10^{-11}$	9

Таблица 8

## Тушение возбужденных электронных состояний атомов и молекул в реакциях обмена

Реакции	Константа скорости реакции	Источник
$C(^1D)+H_2 \rightarrow CH+H$	$4.15 \times 10^{-11}$	13
$C(^1D)+N_2 \rightarrow CN+N$	$2.5 \times 10^{-12}$	13
$N(^1D)+H_2 \rightarrow NH+H$	$4.2 \times 10^{-11} e^{-880/T}$	11
$N(^1D)+CH_4 \rightarrow CH_2NH+H$	$7.1 \times 10^{-11} e^{-750/T}$	18
$N(^1D)+C_2H_2 \rightarrow NCCH+H$	$1.6 \times 10^{-10} e^{-227/T}$	11
$N(^1D)+C_2H_4 \rightarrow CHNCH_2+H$	$2.3 \times 10^{-10} e^{-503/T}$	19
$N(^2P)+C_2H_2 \rightarrow NCCH+H$	$1.0 \times 10^{-10} e^{-440/T}$	11
$N(^2P)+C_2H_4 \rightarrow CHNCH_2+H$	$1.4 \times 10^{-10} e^{-458/T}$	19

Возбуждение электронных состояний приводит к интенсивному излучению атомов и молекул в различных спектральных диапазонах (ультрафиолетовые, видимые и ближние инфракрасные области) в результате радиационных переходов.

Неравновесное излучение существенно влияет на заселенность электронных состояний атомов и моле-

кул, что необходимо учитывать при решении задач физико-химической кинетики. Обстоятельное рассмотрение моделей радиационного переноса в газе представлено в монографиях С.Т. Суржикова [22–24] и, в частности – при описании физико-химической кинетики и излучения в сильных ударных волнах [25–27].

Таблица 9

## Процессы спонтанного излучения

Процесс	$A, \text{сек}^{-1}$	Источник
$N(^2D) \rightarrow N+h\nu$	$1.57 \times 10^{-5}$	15
$N(^2P) \rightarrow N(^2D)+h\nu$	$8.33 \times 10^{-2}$	15
$N_2(A) \rightarrow N_2+h\nu$	$5.0 \times 10^{-1}$	15
$N_2(B) \rightarrow N_2(A)+h\nu$	$1.5 \times 10^5$	15
$N_2(a') \rightarrow N_2+h\nu$	$1.0 \times 10^2$	15
$N_2(C) \rightarrow N_2(B)+h\nu$	$3.0 \times 10^7$	15
$CN(A) \rightarrow CN(X)+h\nu$	$1.25 \times 10^7$	6
$CN(B) \rightarrow CN(X)+h\nu$	$1.6 \times 10^7$	6
$C_2(d) \rightarrow C_2(a)+h\nu$	$9.3 \times 10^7$	6
$C(^1D) \rightarrow C(^1P)+h\nu$	$4.3 \times 10^3$	13

Для точного описания кинетических процессов в более сильных ударных волнах в атмосфере Титана существующая база данных должна быть дополнена следующими плазмохимическими процессами с участием положительных ионов и электронов:

- возбуждение электронных состояний атомов и молекул электронным ударом;
- диссоциация молекул электронным ударом;
- ассоциативная ионизация;
- рекомбинация электронов и положительных ионов;
- конверсия ионов.

В настоящее время ведется расширение базы данных электронно-химических реакций с учетом перечисленных плазмохимических процессов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При рассмотрении реакций с участием электронно-возбужденных молекул целесообразно учитывать их как отдельные компоненты смеси для каждого электронного состояния с соответствующими колебательными уровнями – так, как это обычно представляется для молекул в основных электронных состояниях.

Созданная база данных по константам скорости электронно-химических реакций в высокотемпературных метаново-азотных смесях способствует решению задач кинетики.

Отсутствие учета возбужденных электронных состояний при рассмотрении термически неравновесных процессов приводит к заметным погрешностям в величинах параметров газа за фронтом ударной волны, а также предполагаемых значений констант скорости реакций в основном электронном состоянии.

Актуальность и востребованность моделирования процессов электронно-химической кинетики приводит к необходимости дальнейших экспериментальных и теоретических исследований в этой области.

Детальный учет процессов с участием атомов и молекул в возбужденных электронных состояниях наряду с рассмотрением колебательного возбуждения молекул делает моделирование релаксирующего и реагирующего газа за фронтом сильной ударной волны более приближенным к действительности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gökçen T. N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-Ar chemical kinetic model for simulations of atmospheric entry to Titan// AIAA Paper 2004-2469. 2004.
2. Olejniczak J., Wright M., Prabhu D., et al. An analysis of the radiative heating environment for aerocapture at Titan, AIAA Paper 2003-4953, 2003.
3. Лосев С.А., Ярыгина В.Н. Процессы электронного энергообмена в высокотемпературном воздухе// Химическая физика. Т. 28. №7. 2009. С.70–74
4. Лосев С.А., Ярыгина В.Н. Процессы в высокотемпературном воздухе с участием молекул и атомов в возбужденных электронных состояниях// ТВТ. Т. 48 №.1 2010. С. 44–51.
5. Черный Г.Г., Лосев С.А. Разработка теплозащитных систем для межпланетных полетов//Итоговый научно-технический отчет по проекту МНТЦ №036-96. 1999.
6. Залогин Г.Н., Козлов П.В., Кузнецова Л.А., Лосев С.А., Суржиков С.Т. Излучение смеси CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar в ударных волнах: эксперимент и теория. ЖТФ. Т.71. №6. 2001. С.10–16.
7. Gorelov V.A., Gladyshev M.R., Kireev F.N et al. Computational and Experimental Investigations of Ionization near Hypersonic Vehicles //J. Thermophysics and Heat Transfer. V. 12. № 2. 1998. Pp. 172–180.
8. Dilecce G., Ambrico P.F., Scarduelli G. et al. CN(B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) formation and emission in a N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> atmospheric pressure dielectric barrier discharge // Plasma Sources Sci. Technol. 18. 2009. 015010
9. Pintassilgo C.D., Cernogora G., Loureiro J. Spectroscopy study and modelling of an afterglow created by a low-pressure pulsed discharge in N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>// Plasma Sources Sci. Technol. V.10. 2001. Pp. 147–161.
10. Horvath G., Skalny J. D., Mason N. J. et al. Corona discharge experiments in admixtures of N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>: a laboratory simulation of Titan's atmosphere// Plasma Sources Sci. Technol. V.18. 2009. 034016.
11. Herron, J.T., Evaluated Chemical Kinetics Data for Reactions of N(<sup>2</sup>D), N(<sup>2</sup>P), and N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) in the Gas Phase. J. Phys. Chem. Ref. Data. V. 28. N 5. 1999. pp. 1453–1483; Herron J.T., Green D.S. Chemical Kinetics Database and Predictive Schemes for Nonthermal Humid Air Plasma Chemistry // Plasma Chemistry and Plasma Processing. V.31. N.3. 2001. Pp. 459–481.
12. Magin T.E., Caillaunt L., Bourdon A., Laux C.O. Nonequilibrium radiation modeling for Huygens entry// Pros 3d Int. Workshop Planetary Probe, Anavysson, Greece, 2006 (ESA.SP-607).
13. Donovan R.J., Husain D. Recent advances in the chemistry of electronically excited atoms//Chemical Reviews. V. 70, N. 4. 1970. pp. 489–516.
14. Gordiets B.F., Ferreira C.M., Guerra V.L. et al. Kinetic model of a low-pressure N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> flowing glow discharge//IEEE Trans. Plasma. Sci. V.23. 1995. P.750–768.
15. Starik A.M., Titova N.S., Arsentiev I.V. Comprehensive analysis of the effect of atomic and molecular metastable state excitation on air plasma composition behind strong shock waves//Plasma Sources Sci. Technol. Vol. 19. 2010. 015007.
16. Starikovskaia S.M., Starikovskii A.Yu., Zatsepin D.V. Hydrogen oxidation in stoichiometric hydrogen-air mixture in highspeed ionization wave// Combust. Theory Modelling V.5. 2001. Pp.97–129.
17. Шахатов В.А., Лебедев Ю.А. Исследование кинетики возбуждения N<sub>2</sub>(A), N<sub>2</sub>(C), N<sub>2</sub>(B) в азотной плазме газовых разрядов методами эмиссионной спектроскопии и численного моделирования//Химия высоких энергий. Т. 42. №3. 2008. С. 207–241.
18. Takayanagi T., Kurosaki Yu., Kei Sato et al Kinetic Studies on the N(<sup>2</sup>D, <sup>2</sup>P) + CH<sub>4</sub> and CD<sub>4</sub> Reactions: The Role of Nonadiabatic Transitions on Thermal Rate Constants // J. Phys. Chem. A. V.103. 1999. Pp. 250–255.
19. Kei Sato, K. Misawa, Ya. Kobayashi, et al Measurements of Thermal Rate Constants for the Reactions of N(<sup>2</sup>D,<sup>2</sup>P) with C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>D<sub>4</sub> between 225 and 292 K// J. Phys. Chem. A, V. 103. 1999. Pp.8650–8656
20. Levaton J., Amarin J. and Franco D. Experimental and calculated N(<sup>4</sup>S) temporal density profile in the N<sub>2</sub> flowing post-discharge// J. Phys. D6 Appl. Phys. V.38. 2005. Pp.2204–2210.
21. Halpern J.B., Huang Yu., Titarchuk N. Radiative and collisional processes in CN A2Π// Astrophys. Space Science. V.236. 1996. Pp.11–17.
22. Суржиков С.Т. Тепловое излучение газов и плазмы. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана. 2004. 544 с.
23. Суржиков С.Т. Оптические свойства газов и плазмы. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана. 2004. 576 с.
24. Суржиков С.Т. Физическая механика газовых разрядов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана. 2006. 522 с.
25. Surzhikov S.T. Physico-chemical kinetics and spectral radiation of strong shock waves. Proceeding of Intern. Conf. on Combustion and Detonation, Zeldovich Memorial II, PC-Publication. Moscow. 2004.
26. Суржиков С.Т. Расчет обтекания модели космического аппарата MSRO с использованием кодов NERAT-2D и NERAT-3D// Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2010. Т. 9. <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2010-01-12-003.pdf>
27. Суржиков С.Т. Трехмерная вычислительная модель аэротермодинамики спускаемых космических аппаратов // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2010. Т.9. <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2010-01-12-002.pdf>