

УДК 007.3+512.6+533.7

Неравновесные процессы в плазме азота за фронтом сильной ударной волны

И.В. Арсентьев¹, С.А. Лосев², Н.С. Титова¹, А.М. Старик¹¹Центральный институт Авиационного моторостроения, Москва, Россия²НИИМеханики МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Выполнен анализ процессов с участием нейтральных и заряженных атомов и молекул азота за фронтом ударной волны на основе термически неравновесной модели кинетики с учетом электронно-возбужденных частиц и колебательно-электронно-химического взаимодействия. Модель сверена с известными результатами эксперимента по измерению плотности электронов за фронтом ударной волны при рассмотрении времени образования максимума излучения полос азота. Установлено, что без учета процессов с электронно-возбужденными атомами и молекулами результаты расчетов приводят к завышению концентрации заряженных и нейтральных частиц. Рассматривается одномерное стационарное течение газа и плазмы за фронтом ударной волны. Электронно-возбужденные атомы, молекулы и ионы представлены как отдельные компоненты смеси для каждого электронного состояния. Представлены данные о константах скорости двух процессов колебательной релаксации, 8 процессах возбуждения колебаний электронным ударом, 79 химических и плазмохимических реакций и 6 процессов спонтанного излучения в азоте.

NON-EQUILIBRIUM PROCESSES IN NITROGEN PLASMA BEHIND STRONG SHOCK WAVE FRONT

I.V. Arsentiev, S.A. Losev, N.S. Titova, A.M. Starik

An analysis of the processes with neutral and charged atoms and molecules of nitrogen behind strong shock waves is conducted on the base of thermally non-equilibrium kinetic model with electronically excited particles and vibrational-electronic-chemistry coupling. The model is validated against experimental data such as measurements of electron number density behind the shock wave front considering the maximum quantities of radiation intensity of nitrogen bands. It is determined that the model without regard for processes involving electronically excited atoms and molecules overestimates the concentrations of both charged and neutral species. The one-dimensional stationary gas and plasma flows are considered. The electronically excited atoms, molecules, and ions are presented as separate components of mixture for every electronic state. The rate constant data on two vibrational relaxation processes, 8 processes with vibrational excitation by electron impact, 79 chemical and plasmachemical reactions, as well as 6 processes of spontaneous radiation at nitrogen are presented.

Введение

Кинетика процессов, происходящих за фронтом сильной ударной волны в газе, определяется различными явлениями: возбуждением внутренних степеней свободы молекул и атомов, диссоциацией и другими химическими реакциями, ионизацией, ионно-молекулярными реакциями, излучением. Та или иная значимость этих процессов определяется начальным состоянием среды и силой ударной волны, а их последовательность зависит от иерархии характерных времен каждого процесса, а также от температуры T и давления p . В последние десятилетия был достигнут значительный прогресс в моделировании термически неравновесного химически реагирующего газа в ударных волнах в отсутствие равновесия между поступательными и колебательными

степенями свободы молекул, и сформировано большое число моделей, описывающих эти процессы [1-3], [4] (глава С). Механизм реакций с образованием ионов и электронов при высокой температуре в ударных волнах рассматривался в [5], модели различных плазмохимических реакций – в [4] (глава Р). Результаты решения этих задач регулярно публикуются в материалах международных семинаров и конференций [6-8].

Проблема образования электронно-возбужденных частиц – атомов и молекул за фронтом ударных волн и их влияние на процесс ионизации рассматривались менее часто. Подробное и обстоятельное рассмотрение механизма процессов с участием нейтральных и заряженных частиц и электронно-возбужденных атомов, молекул и ионов в высокотемпературном газе за фронтом ударной волны в воздухе опубликовано в [9].

Рассматриваемая здесь работа направлена на моделирование процессов с учетом образования электронно-возбужденных атомов и молекул и оценку влияния этих процессов на состав плазмы. Здесь демонстрируется обобщенное представление в описании неравновесных процессов колебательной релаксации, релаксации температуры электронов, химических и плазмохимических реакций. Примером проводимых расчетов является рассмотрение азота и смеси азота с аргоном. Для сравнения получаемых результатов с экспериментом использованы данные [10]. В конкретном плане учитываемые далее компоненты газа и плазмы включают:

- нейтральные атомы N, Ar, молекулы N₂ и ионы N⁺, N₂⁺, Ar⁺;
- электронно-возбужденные атомы, молекулы и ионы N(²D), N(²P), N₂(A³Σ_u⁺), N₂(B³Π_g), N₂(a¹Σ_u⁻), N₂(C³Π_u), N₂⁺(A²Π_u), N₂⁺(B²Σ_u⁺);
- электроны.

В рассматриваемом газе и плазме процессы колебательной релаксации, диссоциации, образования электронно-возбужденных молекул и атомов, а также ионизации при появлении ионов и электронов взаимосвязаны. Это определяет необходимость построения модели кинетики с учетом этого взаимодействия.

Основные предположения

Рассматривается одномерное стационарное течение газа и плазмы за фронтом сильной ударной волны в азоте. Предполагается, что вращательные степени свободы молекул и молекулярных ионов находятся в равновесии с поступательными степенями свободы. Распределение энергии по колебательным степеням свободы молекул азота является локально больцмановским с соответствующей колебательной температурой T_{N_2} . При

переходе через фронт ударной волны колебательная температура T_{N_2} не меняется. Поступательная энергия электронов соответствует максвелловскому распределению с температурой T_e , отличной от температуры более тяжелых частиц. Электронно-возбужденные атомы, молекулы и ионы рассматриваются как отдельные компоненты смеси для каждого электронного состояния с соответствующей энтальпией образования.

Константы скорости реакций с участием молекул азота зависят как от поступательной температуры T , так и от колебательной температуры T_{N_2} : $k(T, T_{N_2})$. Константы скорости реакций с участием электронов зависят от температуры электронов $k(T_e)$.

Рассматриваемый диапазон температуры: 3000-20000 К.

Исходные уравнения и соотношения

В основу расчета изменения параметров за фронтом ударной волны, как обычно, положено термическое уравнение состояния газа $p = \rho RT / \mu$ (где p – давление, ρ – плотность, R – универсальная газовая постоянная, μ – молярная масса), и законы сохранения (здесь – в одномерном стационарном представлении по координате x):

$$\begin{aligned} \text{- массы} & \quad \frac{d(\rho u)}{dx} = 0, \\ \text{- импульса} & \quad u \frac{du}{dx} + \frac{1}{\rho} \frac{dp}{dx} = 0, \\ \text{- энергии} & \quad \frac{dH}{dx} + \sum_{i=1}^s \frac{de_v^i}{dx} + u \frac{du}{dx} = 0, \end{aligned}$$

где u – скорость движения газа вдоль координаты x ,

H – энтальпия единицы объема (см^3),

e_v^i – колебательная энергия молекул компонента i в единице объема,

s – полное число рассматриваемых молекулярных компонентов.

$$\text{Здесь } \mu = \sum_{i=1}^M \mu_i \gamma_i$$

$$y_{\xi,0} = \exp(-\theta_{\xi} / T), \quad y_{\xi} = \exp(\theta_{\xi} / T_{\xi}),$$

$$e_v^i = \gamma_i \frac{R}{\mu} \sum_{\xi=1}^{Z_i} \theta_{\xi} \varepsilon_{\xi}, \quad \varepsilon_{\xi} = g_{\xi} \frac{y_{\xi}}{1 - y_{\xi}}.$$

$$H = \sum_{i=1}^M h_{0i} \gamma_i + \left(\frac{5}{2} (1 - \gamma_e) + C_R + C_V \right) \frac{RT}{\mu} + \frac{5}{2} \frac{R}{\mu} \gamma_e T_e$$

$$C_R = \sum_{i=1}^L \gamma_i + \frac{3}{2} \sum_{i=1+L}^s \gamma_i,$$

$$C_V = \sum_{i=1}^{M_{eq}} \sum_{\xi=1}^{Z_i} \gamma_i g_{\xi} (\theta_{\xi} / T)^2 y_{\xi,0} (1 - y_{\xi,0})^{-2},$$

где

h_{0i} - энтальпия образования компонента i при $T=298$ К (для азота N_2 $h_{0i}=0$),

i - номер рассматриваемого компонента,

γ_i - относительная концентрация компонента i в единице объема: $\gamma_i = N_i / N$,

N_i - число частиц компонента i в единице объема,

N - полное число частиц в единице объема,

γ_e - относительная концентрация электронов,

T_e - температура электронов

L - число каналов VV - энергообмена,

M_{eq} - число молекулярных компонентов, находящихся в равновесии с поступательными степенями свободы,

M - число молекулярных и атомарных компонентов в смеси,

ξ - обозначение колебательной моды,

θ_{ξ} - характеристическая колебательная температура моды ξ ,

T_{ξ} - колебательная температура моды ξ ,

g_{ξ} - кратность вырождения колебательной моды ξ .

Модель колебательной релаксации

Изменение колебательной энергии молекул связано с процессами колебательно-поступательного VT-энергообмена и колебательно-колебательного VV-энергообмена между различными колебательными модами, возбуждением и дезактивацией колебаний при столкновениях с нейтральными частицами и электронами, а также в результате химических и плазмохимических реакций.

Уравнение колебательной релаксации при стационарном движении газа и плазмы за фронтом ударной волны записывается в виде

$$u \frac{d\varepsilon_{\xi}}{dx} = Q_{VT}^{\xi} + Q_{VT_e}^{\xi} + Q_{VV}^{\xi} + Q_{chem}^{\xi},$$

где

ε_ξ – среднее число колебательных квантов моды ξ в расчете на единицу объема (см^3),

Q_{VT}^ξ – скорость изменения среднего числа колебательных квантов моды ξ в результате колебательно-поступательного VT- энергообмена,

$Q_{VT_e}^\xi$ – скорость изменения среднего числа колебательных квантов моды ξ в результате столкновений с электронами,

$Q_{VV'}^\xi$ – скорость изменения среднего числа колебательных квантов моды ξ в результате внутримолекулярного и межмолекулярного VV'- обмена,

Q_{chem}^ξ – скорость изменения среднего числа колебательных квантов моды ξ в результате химических и плазмохимических реакций.

В общем представлении выражения для указанных величин скорости Q^ξ имеют вид:

$$Q_{VT}^\xi = N \left(\varepsilon_\xi(T_\xi) - \varepsilon_\xi(T) \right) (y_{\xi,0} - 1) \sum_{i=1}^M W_{\xi,0}^i \gamma_i, \quad y_{\xi,0} = \exp\left(-\frac{\Theta_\xi}{T}\right), \quad \varepsilon_\xi = g_\xi \frac{y_\xi}{1-y_\xi},$$

$$Q_{VV'}^\xi = N \sum_{p=1}^{L_\xi} \left[\frac{l_\xi}{g_\xi^{l_\xi} g_p^{l_p}} \left(\varepsilon_\xi^{l_\xi} (g_p + \varepsilon_p)^{l_p} - \varepsilon_p^{l_p} (g_\xi + \varepsilon_\xi)^{l_\xi} \right) \exp\left(-\frac{l_\xi \Theta_\xi - l_p \Theta_p}{T}\right) \right] \sum_{i=1}^M W_{\xi,p}^i \gamma_i,$$

$$Q_{ch}^\xi = \sum_{q=1}^{M_i} \frac{(\alpha_{iq}^- - \alpha_{iq}^+)}{N_i} \left((\chi_{q\xi}^+ - \varepsilon_\xi) R_q^+ - (\chi_{q\xi}^- - \varepsilon_\xi) R_q^- \right),$$

$$Q_{VT_e}^\xi = N_e \frac{g_\xi}{1-y_\xi} \sum_V \sum_{V'>V} k_{VV'} (V' - V) \left(y_\xi^V - y_\xi^{V'} \exp\left(-\frac{(V - V')\Theta_\xi}{T_e}\right) \right),$$

где $W_{\xi,0}^i$ – скорость V-T энергообмена, $W_{\xi,p}^i$ – скорость V-V' энергообмена, g_ξ – вырожденность моды, l_ξ – число колебательных квантов, передаваемых в процессе V-V' обмена, $\chi_{q\xi}^{+(-)}$ – число колебательных квантов, приобретаемых (или теряемых) модой в одном акте химической реакции.

Величины VT и VV' энергообмена определяются для переходов с первого ($v=1$) на невозбужденный нулевой ($v=0$) колебательные уровни. Значения скорости энергообмена для температур $T=300-40000$ К и простейших процессов энергообмена с участием молекул азота аппроксимируются формулой

$$W = T^n \exp(a + bT^{-1/3} + cT^{-2/3} + dT^{1/3}).$$

Такая же формула аппроксимирует скорость энергообмена при возбуждении молекул азота при электронном ударе (с заменой температуры T на температуру электронов T_e). Величины коэффициентов в этой формуле представлены в приложении 1.

Модель релаксации температуры электронов

Изменение поступательной температуры электронов определяют процессы:

- упругие столкновения с тяжелыми частицами,
- возбуждение колебательных степеней свободы при электронном ударе,
- ассоциативная ионизация,
- образование электронов при взаимодействии нейтральных молекул (частиц) и отрицательных ионов, ионизации и диссоциации,
- прилипание электронов,
- возбуждение электронных состояний в результате электронного удара.

Подробное описание моделей этих процессов представлено в [4] (глава Р).

Кинетическое уравнение для электронной температуры T_e записывается в виде

$$u \frac{d}{dx} \left(\frac{3}{2} T_e N_e \right) = U_{el} + U_{e-v} + U_{ai} + U_{ei} + U_{ea} + U_{dei} + U_{ni} + U_{ese},$$

где

U_{el} – скорость обмена поступательной энергией между электронами и тяжелыми частицами в упругих столкновениях,

U_{e-v} – изменение средней энергии электронов при возбуждении колебаний молекул электронным ударом; считается, что вся энергия, идущая на увеличение колебательной энергии в этом процессе, берется из поступательной энергии электрона,

U_{ai} – скорость изменения средней энергии электронов в реакциях ассоциативной ионизации,

U_{ei} – скорость изменения средней энергии электронов при их образовании в реакции ионизации; предполагается, что электрон появляется с энергией, равной средней поступательной энергии тяжелых частиц,

U_{ea} – скорость изменения средней энергии электронов в реакциях прилипания к тяжелым частицам, прилипающий в реакции электрон забирает энергию, равную $3/2kT_e$, которая выделяется в тепловую энергию тяжелых частиц,

U_{dei} – скорость изменения средней энергии электронов в реакциях диссоциации молекул при электронных ударах; электрон при этом теряет энергию, равную энергии диссоциации молекулы,

U_{ni} – скорость изменения средней энергии электронов при их образовании в реакциях столкновений нейтральных молекул и отрицательных ионов; считается, что при этом электрон появляется с энергией, равной средней поступательной энергии тяжелых частиц,

U_{ese} – скорость изменения средней энергии электронов в процессе возбуждения электронных состояний атомов и молекул при электронных ударах; электрон теряет энергию, равную разнице энергий соответствующих электронных уровней атома или молекулы.

Выражения для U_{el} , U_{e-V} , $U_{a.i.}$, $U_{e.i.}$, $U_{e.a.}$, $U_{d.e.i.}$, $U_{n.i.}$ и $U_{e.s.e.}$ имеют вид:

$$U_{el} = \sum_{i=1}^M \frac{3m_e}{m_i} k_{el} N_i N_e (T - T_e),$$

$$U_{e-V} = \sum_{i=1}^S \sum_{\xi=1}^{Z_i} N_e N_i \frac{g_{\xi}}{1 - y_{\xi}} \sum_V \sum_{V' > V} k_{VV'} \Theta_{\xi} (V' - V) \left(y_{\xi}^V - y_{\xi}^{V'} \exp \left(- \frac{(V - V') \Theta_{\xi}}{T_e} \right) \right),$$

$$U_{a.i., e.a., n.i.} = \frac{3}{2} \sum_q (TR_q^+ - T_e R_q^-),$$

$$U_{e.i., d.e.i., e.s.e.} = \frac{3}{2} \sum_q E_q (R_q^- - R_q^+),$$

где N_e – концентрация электронов, k_{el} – скорость упругих столкновений электронов с тяжелыми частицами, m_e – масса электрона, m_i – масса тяжелой частицы, $k_{VV'}$ – скорость возбуждения электронным ударом с колебательного уровня V на уровень V' , E_q – энергия активации q -той реакции, $R_q^{+(-)}$ – скорость q -той реакции в прямом и обратном направлении.

Модель химических и плазмохимических реакций

Уравнение химической кинетики при одномерном стационарном движении газа и плазмы за фронтом ударной волны:

$$u \frac{d\gamma_i}{dx} = \sum_{q=1}^{M_i} S_{iq} - \gamma_i \sum_{j=1}^M \sum_{q=1}^{M_j} S_{jq},$$

$$S_{iq} = \frac{(\alpha_{iq}^- - \alpha_{iq}^+)}{N} (R_q^+ - R_q^-),$$

$$R_q^{+(-)} = k^{+(-)} \prod_{j=1}^{n_q^{+(-)}} N_j^{\alpha_j^{+(-)}},$$

где

q – номер химической реакции,

S_{iq} – скорость изменения числа частиц компонента i в q -той химической реакции,

M_i – число реакций, которые приводят к образованию или уничтожению i -го компонента,

M – полное число компонентов в смеси,

$\alpha_{iq}^+, \alpha_{iq}^-$ - стехиометрические коэффициенты q -той реакции в прямом (+) и обратном (-) направлениях,

k_q^+, k_q^- - константы скорости реакций в прямом и обратном направлениях,

n_q - число мод молекул, участвующих в q -той реакции.

- При нарушении термодинамического равновесия между колебательными и поступательными степенями свободы ($T_{N_2} \neq T$) для определения констант скорости реакций наиболее удобной и широко применяемой является модель Кузнецова [12] (см. [4], модель С.23), которая и использована в данных расчетах. Зависимость константы скорости реакции от степени колебательного возбуждения выражается посредством фактора неравновесности φ_q :

$$k_q(T, T_{N_2}) = \varphi_q(T, T_{N_2}) \cdot k_q(T),$$

где $k_q(T)$ - термически равновесная константа скорости q -той реакции при $T_{N_2} = T$. Значения фактора неравновесности рассчитывались по указанной выше модели Кузнецова.

Полный перечень химических и плазмохимических реакций в смеси азота с аргоном, и соответствующие константы скорости этих реакций представлены в приложении 2.

Вклад излучения

Заселенность электронно-возбужденных атомов и молекул претерпевает изменение при протекании процессов излучения. Изменение числа возбужденных частиц в результате спонтанного излучения является здесь реакцией первого порядка и определяется величиной A – предэкспоненциальным фактором в аррениусовской аппроксимации констант скорости одночастичных реакций. Перечень значений величины A в процессах спонтанного излучения представлен в приложении 3.

Результаты

Рассмотрим результаты анализа кинетики неравновесных процессов, происходящих в плазме азота под действием сильной ударной волны. Ранее основные исследования в этой области были сосредоточены на измерении интенсивности излучения полосы $N_2(1+)$ на переходах ($B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$) и полосы $N_2^+(1-)$ на переходах $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Pi_g$ за фронтом ударной волны. В экспериментах рассматривалось изменение величины времени t_m , при

котором интенсивность излучения этих полос достигает максимума [10]. Эти данные используются для выверки рассматриваемой здесь модели кинетики.

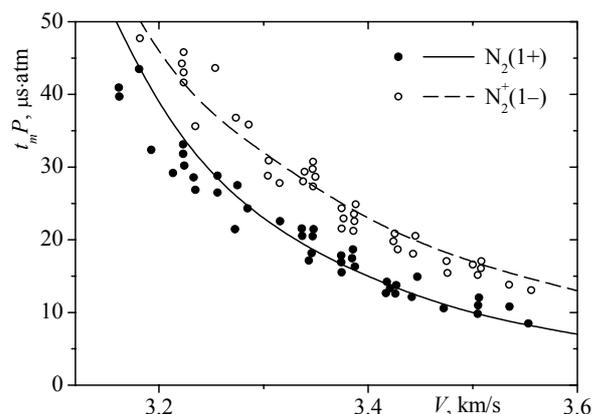


Рис. 1 Изменение расчетных значений (линии) и экспериментальных величин (точки) параметра τ_m для полос $N_2(1+)$ и $N_2^+(1-)$ в смеси $N_2/Ar = 1/9$ в зависимости от скорости ударной волны при начальных значениях $T_0 = 300$ К и $P_0 = 6$ торр перед фронтом ударной волны.

На рис. 1 показано изменение параметра $\tau_m = t_m \cdot p$ в зависимости от скорости ударной волны V для полос $N_2(1+)$ и $N_2^+(1-)$ в смеси $N_2/Ar = 1/9$ по результатам измерений [10] и расчетам по модели кинетики в настоящей работе. Как видно, согласие между экспериментом и расчетами является достаточно хорошим. Это позволяет считать, что модель правильно описывает временную зависимость параметров потока и концентрации возбужденных молекул N_2 и ионов N_2^+ за фронтом ударной волны.

Пространственное распределение поступательной температуры газа T , температуры электронов T_e , колебательной температуры T_{N_2} и концентрации различных компонентов (в мольных долях) показаны на рис. 2 и 3.

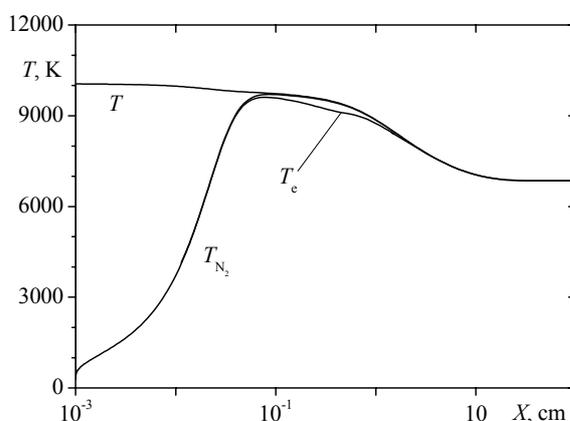


Рис. 2 Изменение температуры газа T , температуры электронов T_e и колебательной температуры азота T_{N_2} за фронтом ударной волны в смеси $N_2/Ar = 1/9$ при $T_0 = 300$ К и $P_0 = 6$ торр и скорости ударной волны $V = 3.4$ км/с.

На первом из них видно, что в смеси N_2/Ar при скорости ударной волны $V=3,4$ км/с и температуре сразу за фронтом ударной волны $T_1 \approx 10000$ К, термодинамическое равновесие между колебательными и поступательными степенями свободы устанавливается быстрее, чем становится заметным протекание плазмохимических реакций. Поэтому образование ионов и электронов, а также электронно-возбужденных частиц может рассматриваться в условиях термического равновесия. Расчеты подтверждают это предположение и демонстрируют то, что изменение величины параметра τ_m в зависимости от скорости ударной волны для полос излучения $N_2(1+)$ и $N_2^+(1-)$ для термически равновесных и термически неравновесных моделей различаются незначительно.

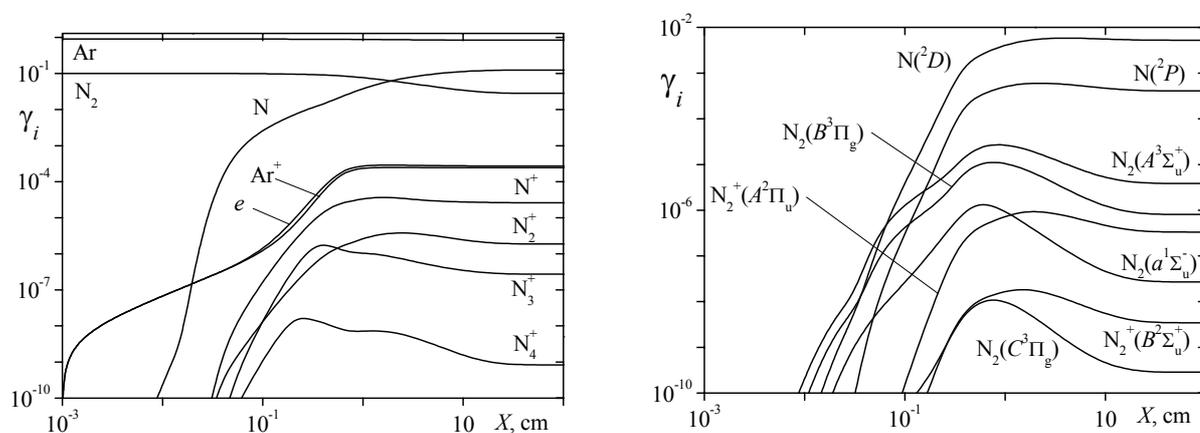


Рис. 3 Изменение концентрации компонентов (в мольных долях γ_i) за фронтом ударной волны в смеси $N_2/Ar = 1/9$ при $T_0 = 300$ К и $P_0 = 6$ торр и скорости ударной волны $V=3.4$ км/с.

На рис. 3 видно, что основными заряженными частицами в плазме N_2/Ar являются ионы Ar^+ , электроны, а также ионы N^+ .

По результатам расчетов можно уяснить, как отсутствие учета электронно-возбужденных молекул и атомов влияет на концентрации электронов и ионов. На рис. 4 в логарифмическом масштабе демонстрируется различие максимальной величины мольной доли электронов $\gamma_{e_{max}}$ с учетом и без учета электронно-возбужденных частиц в зависимости от скорости ударной волны в азоте.

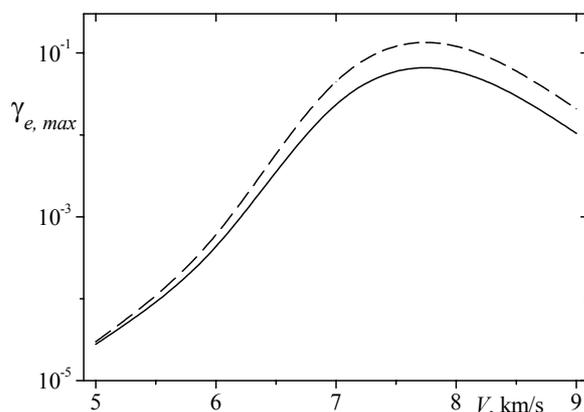


Рис. 4 Максимальная величина молярной доли электронов $\gamma_{e, max}$ в зависимости от скорости ударной волны для двух моделей кинетики: с учетом электронного возбуждения молекул и атомов (сплошная линия) и без учета электронного возбуждения (пунктир).

Как видно, при $V > 7$ км/с отсутствие учета электронного возбуждения частиц в два раза недооценивает максимальную величину концентрации электронов. При скорости ударной волны $V < 5$ км/с влияние электронного возбуждения на величину $\gamma_{e, max}$ становится пренебрежительно малым.

Другие результаты изучения термически неравновесных процессов в азоте представлены в [13, 14].

Заключение

Разработанная детальная модель термически неравновесной кинетики описывает колебательные, химические и плазмохимические процессы в системе реагентов N_2 -Ar с учетом колебательно-электронно-химического взаимодействия за фронтом сильной ударной волны. Важной особенностью модели является учет процессов электронного возбуждения частиц.

Модель достаточно точно описывает экспериментальные результаты по величине времени достижения максимума интенсивности излучения полос $N_2(1+)$ и $N_2^+(1-)$.

Моделирование показывает, что концентрация электронно-возбужденных частиц достигает значительных величин при рассмотрении распространения ударной волны с большой скоростью.

Электронно-возбужденные частицы влияют на плазмохимические процессы за фронтом сильной ударной волны, и пренебрежение этими компонентами может привести к неправильной оценке концентрации других частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту №08-08-00765.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Процессы колебательного энергообмена в азоте

№	Процесс	n	a	b	c	d	Ссылки
1	$N_2(V=1)+N_2=N_2(V=0)+N_2$	1	-24.06	-237.15	60.67	-0.0405	[15]
2	$N_2(V=1)+N=N_2(V=0)+N$	1	-34.04	-33.27	0	-0.00141	[15]
3	$N_2(V=0)+e=N_2(V=1)+e$	0	-25.55	332.23	-4371.1	0.00966	[16]
4	$N_2(V=0)+e=N_2(V=2)+e$	0	-14.68	46.90	-2007.9	-0.1412	[16]
5	$N_2(V=0)+e=N_2(V=3)+e$	0	-20.14	181.30	-3158.0	-0.0793	[16]
6	$N_2(V=0)+e=N_2(V=4)+e$	0	027.16	355.41	-4834.8	-0.00205	[16]
7	$N_2(V=0)+e=N_2(V=5)+e$	0	-27.16	355.73	-4792.5	-0.00231	[16]
8	$N_2(V=0)+e=N_2(V=6)+e$	0	-27.03	356.57	-4791.4	-0.00547	[16]
9	$N_2(V=0)+e=N_2(V=7)+e$	0	-28.39	382.01	-5239.5	0.00301	[16]
10	$N_2(V=0)+e=N_2(V=8)+e$	0	-29.47	397.36	-5503.9	0.0065	[16]

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Химические и плазмохимические реакции в смеси азота с аргоном и соответствующие константы скорости прямых k^+ и обратных k^- реакций в форме Аррениуса $k = AT^n \exp(-E_a/T)$

№	Реакция	k^+			k^-			Ссылки
		A	n	E_a	A	n	E_a	
1	$N_2+M=N+N+M$	$3.72 \times 10^{+21}$	-1.6	113272	$7.94 \times 10^{+19}$	-1.6	0	[17]
2	$N_2(A^3)+N_2(A^3)=N_2+N_2(C^3)$	$3.34 \times 10^{+20}$	-2.64	0				[18]
3	$N_2(A^3)+N_2(A^3)=N_2+N_2(B^3)$	$6.62 \times 10^{+14}$	0	0	$6.62 \times 10^{+14}$	0	57900	[19]
4	$N+N_2(A^3)=N(^2P)+N_2$	$3.01 \times 10^{+14}$	0	0				[18]
5	$N_2+e=N_2(A^3)+e$	$3.30 \times 10^{+13}$	0.55	57700				[20]
6	$N_2+e=N_2(B^3)+e$	$1.14 \times 10^{+14}$	0.5	75288				[20]
7	$N_2+e=N_2(a^1)+e$	$1.14 \times 10^{+14}$	0.5	98057				[9]
8	$N_2+e=N_2(C^3)+e$	$5.34 \times 10^{+20}$	-1.13	124966				[20]
9	$N_2+e=N+N+e$	2.48×10^{-09}	6.16	113263				[20]
10	$N_2(A^3)+e=N+N+e$	$3.98 \times 10^{+04}$	2.98	41670				[20]
11	$N_2(B^3)+e=N+N(^2D)+e$	$2.71 \times 10^{+01}$	3.73	55587				[20]
12	$N_2(C_3)+e=N+N(^2D)+e$	$3.10 \times 10^{+03}$	3.27	12893				[20]
13	$N_2(A^3)+e=N_2(B^3)+e$	$3.90 \times 10^{+11}$	1.25	9229				[20]
14	$N_2(A^3)+e=N_2(C^3)+e$	$1.72 \times 10^{+15}$	0.28	46665				[20]
15	$N_2(B^3)+e=N_2(C^3)+e$	$6.93 \times 10^{+20}$	-0.99	44385				[20]
16	$N+e=N(^2D)+e$	$3.67 \times 10^{+16}$	0	27680				[20]
17	$N+e=N(^2P)+e$	$1.75 \times 10^{+16}$	0	41513				[20]

Продолжение таблицы

№	Реакция	k^+			k^-			n
		A	n	E_a	№	Реакция	A	
18	$N(^2D)+e=N(^2P)+e$	$1.08 \times 10^{+17}$	0	13833				[20]
19	$N_2+e=N_2+e+e$	$5.17 \times 10^{+12}$	0.72	184300				[20]
20	$N_2(A^3)+e=N_2^++e+e$	$3.30 \times 10^{+08}$	1.43	93478				[20]
21	$N_2(B^3)+e=N_2^++e+e$	$9.64 \times 10^{+10}$	1	87863				[20]
22	$N_2(C_3)+e=N_2^++e+e$	$1.46 \times 10^{+09}$	1.52	52847				[20]
23	$N(^2D)+N(^2P)=N_2^++e$	$6.02 \times 10^{+11}$	0	0				[18]
24	$N(^2P)+N(^2P)=N_2^++e$	$3.11 \times 10^{+10}$	0	0				[19]
25	$N_2(A^3)+N_2=N_2+N_2$	$1.81 \times 10^{+06}$	0	0				[18]
26	$N_2(A^3)+N=N+N_2$	$3.01 \times 10^{+13}$	0	0				[19]
27	$N_2(B^3)+N=N_2(A^3)+N$	$6.02 \times 10^{+13}$	0	0				[19]
28	$N_2(B^3)+N=N(^2P)+N_2$	$6.02 \times 10^{+13}$	0	0				[19]
29	$N_2(B^3)+N_2=N_2(A^3)+N_2$	$3.00 \times 10^{+13}$	0	0				[21]
30	$N_2(a^1)+N_2=N_2(B^3)+N_2$	$1.21 \times 10^{+11}$	0	0				[18]
31	$N_2(C^3)+N=N_2(B^3)+N$	$1.99 \times 10^{+13}$	0	0				[19]
32	$N_2(C^3)+N=N(^2P)+N_2$	$1.80 \times 10^{+14}$	0	0				[19]
33	$N_2(C^3)+N_2=N(a^1)+N_2$	$6.02 \times 10^{+12}$	0	0	$6.02 \times 10^{+12}$	0	30500	[19]
34	$N_2(C^3)+N_2=N(B^3)+N_2$	$1.99 \times 10^{+13}$	0	0	$1.99 \times 10^{+13}$	0	42700	[19]
35	$N+N(^2P)=N+N(^2D)$	$1.08 \times 10^{+12}$	0	0				[18]
36	$N(^2P)+N_2=N(^2D)+N_2$	$1.20 \times 10^{+06}$	0	0				[18]
37	$N(^2D)+N_2=N+N_2$	$3.61 \times 10^{+09}$	0	0				[18]
38	$N_2(a^1)+N_2(A^3)=N_2+N_2^++e$	$3.01 \times 10^{+13}$	0	0				[9]
39	$N_2(a^1)+N_2(a^1)=N_2+N_2^++e$	$1.20 \times 10^{+14}$	0	0				[9]
40	$N_2(A^3)+N_2(B^3)=N_2+N_2(C^3)$	$2.77 \times 10^{+14}$	0	0	$2.77 \times 10^{+14}$	0	28900	[19]
41	$N+N_2(B^3)=N+N_2(a^1)$	$1.99 \times 10^{+13}$	0	12285				[19]
42	$N+N(^2D)+M=N_2(C^3)+M$	$3.63 \times 10^{+13}$	0	0	$3.72 \times 10^{+21}$	-1.6	12900	[19]
43	$N+N+M=N_2(A^3)+M$	$6.16 \times 10^{+14}$	0	0	$3.72 \times 10^{+21}$	-1.6	41620	[21]
44	$N+N(^2D)+M=N_2(B^3)+M$	$7.00 \times 10^{+14}$	0	0	$3.72 \times 10^{+21}$	-1.6	55635	[9]
45	$N_2(a^1)+M=N_2(^2D)+N_2(^2D)+M$	$3.72 \times 10^{+21}$	-1.6	70977				[9]
46	$N+N=N_2^++e$	$1.57 \times 10^{+08}$	1.38	66300	$1.82 \times 10^{+20}$	-0.93	196	[22]
47	$N_2^++e=N+N(^2D)$	$4.51 \times 10^{+17}$	-0.39	0				[23]
48	$N_2^++e=N+N(^2P)$	$5.01 \times 10^{+16}$	-0.39	0				[23]
49	$N+e=N^++e+e$	$1.80 \times 10^{+13}$	0.6	168772	$2.61 \times 10^{+19}$	-0.5	-6663	[22]

Продолжение таблицы

№	Реакция	k^+			k^-			Ссылки
		A	n	E_a	A	n	E_a	
50	$N_2 + N^+ = N_2^+ + N$	$1.00 \times 10^{+12}$	0.5	12199	$1.37 \times 10^{+17}$	-0.83	3048	[22]
51	$N^+ + N + M = N_2^+ + M$	$2.60 \times 10^{+20}$	-0.75	0				[18]
52	$N_2 + N_2^+ + e = N_2 + N_2$	$3.39 \times 10^{+27}$	-2.5	0				[19]
53	$N + N_2^+ + e = N_2 + N$	$3.39 \times 10^{+27}$	-2.5	0				[19]
54	$N^+ + N_2 + e = N_2 + N$	$3.39 \times 10^{+27}$	-2.5	0				[19]
55	$N^+ + N + e = N + N$	$3.39 \times 10^{+27}$	-2.5	0				[19]
56	$N_2^+ + e = N + N^+ + e$	4.83×10^{-07}	5.54	101117.1				[20]
57	$N_2^+(A^2) + e = N + N^+ + e$	4.98×10^{-02}	4.38	88142.4				[20]
58	$N_2^+(B^2) + e = N + N^+ + e$	1.55×10^{-08}	5.81	64328.3				[20]
59	$N_2^+ + e = N_2^+(A^2) + e$	$5.24 \times 10^{+10}$	1.46	8750.3				[20]
60	$N_2^+ + e = N_2^+(B^2) + e$	$9.15 \times 10^{+13}$	0.75	33501.1				[20]
61	$N_2^+(A^2) + e = N_2^+(B^2) + e$	$1.42 \times 10^{+09}$	1.8	11953				[20]
62	$N_2 + e = N_2^+(A^2) + e + e$	$9.27 \times 10^{+10}$	1.11	187758.5				[20]
63	$N_2 + e = N_2^+(B^2) + e + e$	$1.08 \times 10^{+12}$	0.81	217667.8				[20]
64	$N_2(A^3) + e = N_2^+(A^2) + e + e$	$3.28 \times 10^{+09}$	1.25	111483.2				[20]
65	$N_2(A^3) + e = N_2^+(B^2) + e + e$	$3.63 \times 10^{+06}$	1.77	122005.4				[20]
66	$N_2(B^3) + e = N_2^+(A^2) + e + e$	$6.08 \times 10^{+12}$	0.62	107537.3				[20]
67	$N_2(B^3) + e = N_2^+(B^2) + e + e$	$7.65 \times 10^{+08}$	1.36	113666.1				[20]
68	$N_2(C^3) + e = N_2^+(A^2) + e + e$	$4.22 \times 10^{+09}$	1.4	64344.5				[20]
69	$N_2(C^3) + e = N_2^+(B^2) + e + e$	$1.39 \times 10^{+06}$	2.09	82522.5				[20]
70	$N_2^+(A^2) + N_2 = N_2^+ + N_2$	$1.81 \times 10^{+06}$	0	0				[18]
71	$N_2^+(A^2) + Ar = N_2^+ + Ar$	$1.81 \times 10^{+06}$	0	0				[18]
72	$N_2(A^3) + Ar = N_2 + Ar$	$1.81 \times 10^{+06}$	0	0				[18]
73	$N_2^+(A^2) + N = N + N_2^+$	$3.01 \times 10^{+13}$	0	0				[18]
74	$N_2^+(B^2) + N = N_2^+(A^2) + N$	$6.02 \times 10^{+13}$	0	0				[18]
75	$N_2^+(B^2) + N_2 = N_2^+(A^2) + N_2$	$3.00 \times 10^{+13}$	0	0				[18]
76	$N_2^+(B^2) + Ar = N_2^+(A^2) + Ar$	$3.00 \times 10^{+13}$	0	0				[18]
77	$N_2(B^3) + Ar = N_2(A^3) + Ar$	$3.00 \times 10^{+13}$	0	0				[18]
78	$Ar + M = Ar^+ + e + M$	$1.16 \times 10^{+10}$	0	100000				[24]
79	$Ar + e = Ar^+ + e + e$	$3.46 \times 10^{+18}$	0.59	202367				[25]

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Процессы спонтанного излучения в азоте с представлением в форме предэкспоненциального фактора в аррениусовской аппроксимации

№	Процесс	A	Ссылки
1	$N(^2D) = N + hv$	1.57×10^{-5}	[26]
2	$N(^2P) = N(^2D) + hv$	8.33×10^{-2}	[26]
3	$N_2(A) = N_2 + hv$	5.0×10^{-1}	[23]
4	$N_2(B) = N_2(A) + hv$	1.5×10^5	[18]
5	$N_2(a') = N_2 + hv$	1.0×10^2	[23]
6	$N_2(C) = N_2(B) + hv$	3.0×10^7	[18]

Литература

1. Park C. (1993). Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions. I: Earth Entries. *J. Thermophys. Heat Transfer*. 7: 385.
2. Knab O., Frühauf HH, Messerschmid EWJ. (1995) Theory and validation of physically consistent coupled vibration-chemistry vibration model. *Thermophys. and Heat Transfer*. 9: 219.
3. Лосев С.А., Макаров В.Н., Погосбекян М.Ю. Модель физико-химической кинетики за фронтом очень сильной ударной волны в воздухе //Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа, 1995, №2, с. 169-182.
4. Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочник. Том 1. Динамика физико-химических процессов в газе и плазме. М.: Научный мир. 2007.
5. Capitelli M, editor. (1996) *Molecular Physics and Hypersonic Flows*. NATO-ASI Series C: Mathematical and Physical Sciences. 482.
6. Sarma GSR (2000). *Physico-Chemical Modelling in Hypersonic Flow Simulation*. *Progress in Aerospace Science*. 36: 281.
7. Losev SA. (2006). Modelling results on physical and chemical processes in thermally nonequilibrium high-temperature gas. *Nonequilibrium Processes in Combustion and Plasma Based Technologies*. Contributed Papers of International Workshop. A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute. Minsk. 3.
8. Starik AM, Savell'ev AM, Titova NS, Rein OE. (2006). Nonequilibrium processes in dusty plasma produced by air shock wave. *Nonequilibrium Processes in Combustion and Plasma Based Technologies*. Contributed Papers of International Workshop. A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute. Minsk. 41.
9. 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*. 2010, Vol. 19, 015007.
10. Смехов Г.Д., Лосев С.А. О механизме процесса излучения азота в неравновесной области за фронтом ударной волны//*Теплофиз. выс. температур*. 1968, том 6, № 3, с. 381-387.

11. Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984, 342 с.
12. Кузнецов Н.М. Кинетика мономолекулярных реакций. М.: Наука, 1982.
13. Шахатов В.А., Лебедев Ю.А. Исследование кинетики возбуждения $N_2(A)$, $N_2(C)$, $N_2(B)$ в азотной плазме газовых разрядов методами эмиссионной спектроскопии и численного моделирования//химия высоких энергий, 2008, том 42, №3, с.207-241.
14. Лосев С.А., Ярыгина В.Н. Процессы электронного энергообмена в высокотемпературном воздухе//Химическая физика, 2009, том 28, №7, с.70-74.
15. Черный Г.Г., Лосев С.А. Разработка теплозащитных систем для межпланетных полетов//Итоговый научно-технический отчет по проекту МНТЦ №036-96, 1999.
16. Phelps A V and Pitchford L C 1985 Anisotropic scattering of electrons by N_2 and its effect on electron transport *Phys. Rev.* **31**, 2932–49.
17. Даутов Н.Г., Старик А.М. К вопросу о выборе кинетической схемы при описании детонации в смеси H_2 + воздух//Теплофиз. выс. температур. 1993, том 31, №2, с.292-301.
18. Косый И.А., Костинский А.Ю., Матвеев А.А., Силаков В.П. Плазмохимические процессы в неравновесной азотно-кислородной смеси//Труды ИОФАН, 1994, том 47, с. 37-57.
19. Starikovskaia S M, Starikovskii A Yu and Zatspein D V 2001 Hydrogen oxidation in stoichiometric hydrogen–air mixture in highspeed ionization wave *Combust. Theory Modelling* **5**, 97–129.
20. Teulet P, Sarrette J P and Gomes A M 1999 Calculation of electron impact inelastic cross sections and rate coefficients for diatomic molecules. Application to air molecules *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **62**, 549–69.
21. Gordiets B F, Ferreira C M, Guerra V L, Loureiro J, Nahorny J, Pagnon D, Touzeau M and Vialle M 1995 Kinetic model of a low-pressure N_2 – O_2 flowing glow discharge *IEEE Trans. Plasma. Sci.* **23**, 750–68.
22. Макаров В.Н. Построение оптимальных моделей в физико-химической газовой динамике. Диссерт. Доктора физ.-мат. наук. МГУ. 1996.
23. Capitelli M, Ferreira C M, Gordietz B F and Osipov A I 2000 *Plasma Kinetics in Atmospheric Gases (Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics vol 31)* (Berlin: Springer).
24. Лосев С.А., Полянский В.А. Неравновесная ионизация воздуха за фронтом ударной волны при скорости 5-10 км/с//Механика жидкости и газа. 1968, №1, с.176-183.
25. Gudmundsson J T and Thorsteinsson E G 2007 Oxygen discharges diluted with argon: dissociation processes *Plasma Sources Sci. Technol.* **17**, 399–412.
26. Ewan M J Mc and Phillips L F 1975 *Chemistry of the Atmosphere* (Christchurch, New Zealand: University of Canterbury).