

УДК 533.92

ПРОГРАММНЫЙ ПАКЕТ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ КИНЕТИКИ И ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ

Ю.Ф.Колесниченко, Д.В.Хмара

Объединенный Институт Высоких Температур РАН, Москва
dkhmara@list.ru

Аннотация

Представлен программный пакет, предназначенный для моделирования кинетических процессов и эмиссионных спектров газоразрядной плазмы. Пакет состоит из взаимосвязанных программных модулей, предназначенных для решения базовых задач, относящихся как к равновесным, так и неравновесным средам: кинетическое моделирование разрядов в различных газовых средах, равновесное/неравновесное горение, определение параметров сред на основе обработки и анализе экспериментальных эмиссионных спектров и т.п. Приводятся примеры использования программного пакета при решении задач плазменной аэродинамики. Дружественный интерфейс программ, входящих в пакет, делает их пригодными для использования в образовательных целях.

SOFTWARE PACKAGE FOR KINETIC AND SPECTRA EMISSION MODELING OF GAS DISCHARGE PLASMA

Software package for modeling of kinetic processes and spectra emission of gas discharge plasma is introduced. The package consists of interrelated software items, which are assigned for solving of some basic problems connected with both equilibrium and non-equilibrium mediums: kinetic modeling of discharges in various gas mediums, kinetics of equilibrium/non-equilibrium combustion, the determination of medium parameters based on processing of experimental emission spectra and so on. The examples of package using for the problems of plasma aerodynamics are given. User-friendly interface of the codes makes it applicable for education purpose.

Настоящий программный пакет предназначен для кинетического моделирования и обработки эмиссионных спектров плазмы газового разряда. Газовый разряд характеризуется сильной неравновесностью: большим отрывом температуры электронов от газовой $T_e \gg T_g$, принципиально немаксвелловским распределением электронов по энергетическому спектру и небольшиемановским распределением энергии частиц по внутренним степеням свободы (колебательным и электронным). Представленный пакет разработан с максимальным учетом этих особенностей.

1 Структура пакета и назначение программных модулей

Структура пакета представлена на рис.1. Пакет состоит из баз данных (БД) и программных модулей.

Базы данных (БД):

1. константы скорости термических реакций (компиляция литературных данных по индивидуальным реакциям в разных газовых средах);
2. термодинамические свойства веществ;
3. сечения столкновений электрон - нейтрал во внешнем поле;
4. кинетические механизмы (КМ);
5. коэффициенты Эйнштейна для излучательных переходов в атомах и молекулах;

6. факторы Хенли-Лондона для молекул;
7. параметры штарковского уширения и смещения линий атомов;
8. сечения фотоабсорбции атомов и молекул;
9. спектроскопические константы атомов и молекул (*БД общего назначения*);
10. факторы Франка-Кондона для электронно – колебательных переходов в двух-атомных молекулах (*БД общего назначения*).

Программные модули:

- система управления БД термических реакций и генератор (сборщик) кинетических механизмов *VBASE-5*;
- программа расчета термодинамических свойств веществ (вращательно – колебательно – электронных статистических сумм) *RVE*;
- программа численного решения уравнения Больцмана для энергетических распределений электронов в смесях газов *EEDF*;
- программа численного решения систем кинетических (эволюционных) уравнений для концентраций частиц *KINET*;
- программа обработки эмиссионных спектров *SPECTRA-2*.

Обмен информацией между программными модулями производится при помощи соответствующих файлов.

1.1 База данных по константам скорости реакций

Назначение: накопление и хранение данных по константам скорости химических (термических), энергообменных и зарядовых (ионных, электрон - ионных) реакций.

Единицей хранения БД является “досье” на каждую из реакций. Досье состоит из совокупности записей, каждая из которых, в свою очередь, состоит из полей: коэффициентов для аппроксимации константы скорости в обобщенной аррениусовской форме

$$K(T) = A \times T^q \times \exp\left[-\frac{E_0}{T}\right], \quad (1)$$

температурном диапазоне применимости аппроксимации, литературной ссылки на данные, погрешности ($\pm \lg(A)$, $\pm q$, $\pm E_0$) и рейтинга записи (степени надежности данных). Константа скорости имеет размерность $[\text{см}^3/\text{с}]$, E_0 , T – [К]. Рейтинг записи принимает три значения: 1 – надежные данные, 2 – сомнительные и 3 – ошибочные.

К настоящему времени БД состоит из 6540 реакций и 21200 записей для элементного состава H, C, N, O, S, Si, галогены и инертные газы. База данных не содержит полевых реакций. Причина этого обсуждается в 1.5.

1.2 Программный модуль VBASE-5

Назначение:

- управление и поддержка базы данных по константам скорости реакций;
- обработка данных;
- сборка кинетических механизмов.

Программный модуль **VBASE-5** включает три уровня иерархии.

Первый (верхний) уровень - запросная форма (рис.2а) предназначен для извлечения из БД индивидуальных реакций:

◆ **Input the exact reaction** или совокупности реакций:
◆ **Input the template of reaction**

В первом случае при поиске производится автоматическая проверка стехиометрической правильности записи запрошенной реакции (при ошибке выдается соответствующее сообщение).

Для второго случая запросная форма снабжена системой дополнительных фильтров – флагов, позволяющих гибко формировать условия поиска (см. рис. справа).

Поисковая система допускает вариантность записи химической формулы веществ. В том случае, когда в запросной форме встречается незнакомая запись, производится проверка тождественности атомного состава этого вещества уже имеющимся в БД **1**. Это сделано во избежание дублирования в БД одного и того же вещества и связанных с ним реакций. Так, например, в обзорах, выходящих под эгидой IUPAC [14]¹, гидроксил OH принято обозначать как HO. Вместе с тем, там же, а так же в обзорах JPL NASA [15], формула диоксида хлора ClO₂ отличается от формулы радикала ClOO – веществ, имеющих одинаковый атомный состав, но разные термодинамические свойства. По этим причинам окончательное решение вопроса о том, является ли “новое” вещество действительно новым или это иная запись уже имеющегося, остается за пользователем, как это показано на рис.2б, где химическая формула этанола была записана произвольным образом.

Вторым уровнем иерархии является досье на выбранную реакцию (рис.2в). Досье содержит список имеющихся записей для аппроксимации константы скорости реакции и графическое поле для зависимостей K(T). Зависимость K(T), являющаяся текущей в списке записей отображается светло зеленым цветом - рейтинг 1, желтым – 2 и красным – 3. Кроме этого на основе имеющихся записей производится автоматическая аппроксимация константы скорости – получение усредненного по записям выражения K(T) – светло голубая кривая

Interpolation for ratings upto **1**. При этой аппроксимации учитываются записи со значением рейтинга не более того, что задан пользователем и те из них, для которых имеется информация о температурном диапазоне применимости. Именно в указанном диапазоне применимости запись принимается в расчет в процессе аппроксимации. Если имеются данные по обратному направлению реакции, автоматически применяется принцип детального равновесия **Rate constant from DE-principle** - светло-малиновая кривая в графическом поле.

Третий иерархический уровень – редактор записей - рис.2г, предназначенный для редактирования и ввода новых записей в БД. Как видно из рисунка, могут быть заполнены не все поля записи.

На первом уровне иерархии имеется доступ к сборщику кинетических механизмов (рис.2д), производящему выборку реакций из базы данных и генерирование КМ в соответствии с заданным элементным (и компонентным) составом среды, пользовательскими ограничениями и методом сборки. Возможность задания ожидаемых параметров задачи (диапазона газовой и электронной температур, концентраций, времени задачи) позволяет оптимально формировать КМ. Этой же цели отвечает возможность выбора одного из трех методов сборки (см. фрагмент справа).

Сборка производится последовательным выбором элементного состава, затем, компонентного. Определенный пользователем компонентный состав является фиксированным при первом методе сборки, когда в КМ включаются реакции только между веществами, выбранными пользователем. При втором и третьем методе выбранные вещества представляют собой начальный состав КМ. Далее БД последовательно сканируется несколько раз с добавлением

Preferences for template search

- All reactions
- Kinds of reactions
 - chemical reactions
 - energy exchange
 - e-ion recombination
 - ion-ion recombination
 - electron attachment
 - electron detachment
 - positive charges transfer
 - negative charges transfer
- exothermic reactions (Q<=0)
- endothermic reactions (Q>0)

Method of assembling

- To keep fixed species selection
- To include secondary products
- Interactive one

¹Кроме электронного варианта обзоры IUPAC периодически публикуются в Journal of Physical and Chemical Reference Data

в КМ новых (вторичных) веществ и процессов до тех пор, пока в течение очередного просмотра БД не будет найдено ни одно новое вещество. Второй метод сборки работает именно таким образом. Третий метод основан на подтверждении пользователем добавления каждого вещества.

Выражения констант скорости реакций в КМ являются усредненными по записям **To fit rate constants with the rating upto 1** аналогично процедуре, о которой говорилось выше.

В результате сборки формируется КМ, включающий термические реакции и некоторые реакции, зависящие от электронной температуры, такие как электрон - ионная рекомбинация.

Используемые БД: 1, 2.

1.3 База данных по термодинамическим свойствам веществ

Назначение: накопление и хранение данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ: теплоемкости, энтальпии, энтропии, энергии Гиббса.

БД представляет собой компиляцию сведений, содержащихся в таких БД как [5, 2, 35] (частично данные [35] отражены на электронной странице [27]). В настоящей БД принят широко используемый сегодня стандарт аппроксимации свойств в зависимости от T_g , называемый *NASA Polynomial Fits*, (наиболее часто встречающийся 7-ми членный или 9-ти членный) с разбиением на два температурных диапазона: как правило, 200...300 – 1000...1200 К и 1000...1200 – 5000...6000 К. Все детали стандарта описаны, например, в [5]. Аппроксимация, принятая в [35], используется редко, поэтому заимствованные из этого источника данные (в основном, это свойства заряженных частиц) преобразовывались под соответствие общепринятому стандарту.

1.4 Программный модуль RVE

Ранее отмечалось, что газоразрядная плазма является принципиально неравновесной средой, причем электронно - колебательная заселенность имеет сверхтермический характер. Между тем, информация, собранная в названных БД, предназначена для решения равновесных задач (например, горения в различных средах), когда термодинамические свойства определяются в результате последовательного подсчета вращательно - колебательно – электронных статистических сумм при условии равенства соответствующих температур газовой (поступательной) T_g :

$$\text{Вещество} \rightarrow \sum_e Q_e(T_{el}) \sum_v Q_v(T_v) \sum_r Q_r(T_r) \rightarrow \left\{ \frac{c_p}{R}, \frac{H}{RT}, \frac{S}{R}, \frac{G}{RT}, K_{eq} \right\}, T_{el,v,r} = T_g.$$

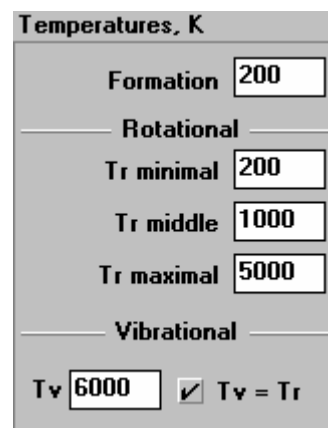
При решении неравновесных кинетических задач принято “расщепление” некоторых из веществ на совокупность квазивеществ, являющихся отдельными метастабильными электронными состояниями. По существу этим подчеркивается, что электронное возбуждение никак не связано с T_g .

Модуль **RVE** предназначен для расчета термодинамических свойств отдельных электронных состояний веществ и их аппроксимации в соответствии с общепринятым стандартом *NASA Polynomial Fits*:

$$\text{Вещество} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \left(\begin{array}{l} \text{электронное} \\ \text{состояние} \end{array} \right)_1 \rightarrow \sum_v Q_v(T_v) \sum_r Q_r(T_r) \rightarrow \left\{ \frac{c_p}{R}, \frac{H}{RT}, \frac{S}{R}, \frac{G}{RT}, K_{eq} \right\}_1 \\ \dots\dots\dots \\ \left(\begin{array}{l} \text{электронное} \\ \text{состояние} \end{array} \right)_n \rightarrow \sum_v Q_v(T_v) \sum_r Q_r(T_r) \rightarrow \left\{ \frac{c_p}{R}, \frac{H}{RT}, \frac{S}{R}, \frac{G}{RT}, K_{eq} \right\}_n \end{array} \right.$$

На рис.3а показана панель настройки и отображения результатов расчетов: выбор электронного состояния - в данном случае это $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, задание температур, в том числе и температуры нуля отсчета энтальпии H° . Панель на рис.3б отображает детали аппроксимации, а также соответствующую им зависимость свойств.

Расчет может проводиться для двух условий: равенства колебательной и вращательной температур, как это показано на рисунке справа, и их неравенства, что более реалистично. Между тем, предварительные расчеты показывают, что при условии $T_v \neq T_r$ ни 7-ми, ни 9-ти членный метод аппроксимации не дает удовлетворительных результатов.



1.5 Программный модуль EEDF

Назначение:

- определение констант скорости столкновительных процессов электрон - нейтрал и дрейфовых характеристик электронов путем численного решения уравнения Больцмана для функции электронов распределения по энергиям (ФРЭЭ) во внешнем электрическом поле;
- генерация “полевой” составляющей КМ.

В отличие от большинства химических и энергообменных реакций, полевые реакции не имеют фиксированной константы скорости поскольку ФРЭЭ а, следовательно, и константы скорости зависят не только от величины приведенного поля E/N (E – электрическая напряженность, N – концентрация частиц газа), но и от состава газовой среды и парциального содержания, входящих в нее веществ, поскольку при наличии неупругих столкновений все это влияет на характер энергетического спектра электронов. Такого рода неопределенность не позволяет включать полевые реакции в общую базу данных наряду с химическими и проч. реакциями.

Программный модуль **EEDF** (рис.4а) предназначен для расчета ФРЭЭ в газовых смесях, содержащих до 4-х компонентов и дополнения КМ полевыми реакциями в соответствии с индивидуальным характером среды. Расчет ФРЭЭ в модуле производится методом прямых итераций в двучленном приближении при разложении ФРЭЭ по сферическим полиномам Лежандра.

На рис.4а показаны возможные предварительные настройки расчета: определение состава и компонентного содержания среды, ее условий. При расчетах принимаются во внимание не только упругие и неупругие процессы столкновений, но и сверхупругие (столкновения второго рода). В молекулярных газах эти процессы связаны с неравновесным заселением колебательных уровней основного электронного состояния. Такое заселение может быть как начальным условием разряда, так и формироваться в течение самого импульса разряда за счет неупругих столкновений электронов.

На рисунке справа показаны возможные настройки колебательных функций распределения (КФР). Первые два типа КФР относятся скорее к начальным условиям среды: остаточное колебательное возбуждение после прохождения ударной волны, повторный разряд через паузу после предыдущего и т.п. В течение импульса разряда эти распределения сохраняются только на стадии когда вкладом электронно – столкновительного возбуждения колебаний можно пренебречь в сравнении с начальной заселенностью колебательных уровней (т.е. при малых энерговкладах в газ). Так, в серии работ, обобщенных в [26], влияние сверхупругих столкновений на кинетику электронов в N₂ рассматривалось в приближении больцмановской КФР, описываемой колебательной температурой **Main T_v, K** (рис.4а).

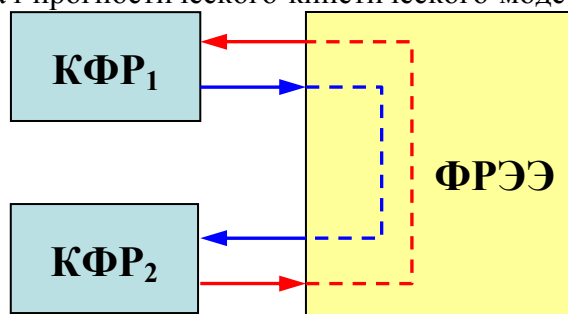
Vibrational distribution function

- ◇ Boltzmann distribution function
- ◇ Tremain distribution function
- ◇ 'Two-temperature' distribution
- ◇ Depended on energy deposition
- ◆ Ignore vibrational population

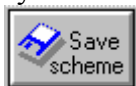
В тех случаях, когда электронно – столкновительные процессы являются доминирующими при формировании КФР, функция распределения не является ни больцмановской, ни триноровской. Как показали КАРС спектроскопические измерения [9, 29, 30, 31], КФР может быть описана в “двухтемпературном” приближении: когда “первая температура” T_{v1} является собственно больцмановской и определяется через логарифм отношения заселенностей уровней v = 0 и v = 1 $\ln \frac{N_{v=0}}{N_{v=1}}$, а “вторая” T_{v2} **Second T_v, K** (рис.4а) определяется аналогично

но “первой”, но как результат линейной аппроксимации логарифмов отношений $\ln \frac{N_{v=1}}{N_{w>v}}$, где w – номера уровней, заселяемых электронным ударом. При этом T_{v2} всегда больше T_{v1}. Так, по результатам 40 нс импульса разряда в N₂ (P = 115 Тор, E/N ≈ 200 Тд, $\bar{n}_e \approx 6 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$) [30] получены значения T_{v1} ≈ 1700 К и T_{v2} ≈ 7300 К. Исходя из условий разряда, оценка энерговклада в разрядную плазму ($\varepsilon = j \times E, j$ – плотность тока) составляет $\varepsilon \approx 1$ эВ/частица. Расчеты [15] показали, что T_{v1} преимущественно зависит от ε, а T_{v2} – от E/N.

Вместе с тем, связь двухтемпературного описания КФР с условиями разряда (E/N, ε) носит апостериорный характер и поэтому такое описание, возможное при анализе результатов эксперимента, малопригодно при решении задач прогностического кинетического моделирования, в особенности, в многокомпонентных средах. В [15] было показано, что для каждой пары E/N и ε существует единственная взаимосвязь между ФРЭЭ и КФР компонентов среды. Причем, это не только прямая взаимосвязь КФР_i ↔ ФРЭЭ, но КФР_i компонентов опосредованно (через ФРЭЭ) связаны между собой, как это показано на схеме справа. Именно по этой причине в [15] был предложен метод расчета ФРЭЭ при взаимном согласовании ФРЭЭ с колебательными функциями распределения, входящих в среду компонентов. Этот метод реализован в программном модуле **EEDF**, когда для описания КФР задается не колебательная температура (температуры), а энерговклад **Energy, J/cm³-atm** .

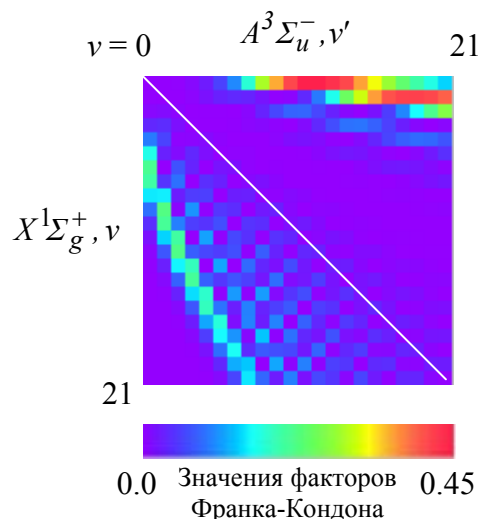


Возможность проведения расчета при автоматической вариации параметров: приведенного поля, энерговклада и т.д. (рис.4б) с последующей автоматической аппроксимацией результатов (рис.4в) позволяет дополнять кинетические механизмы полевыми реакциями



При этом форма записи константы скорости реакций остается прежней (1), но меняется аргумент E/N вместо T (при вариации E/N).

На рис.4в показана панель имеющихся в БД альтернативных сечений отмеченного на рис.4в процесса. В данном случае – это возбуждение первого триплетта азота $A^3\Sigma_u^+$ из основного электронного состояния. Для большей наглядности зависимости сведены в одном графическом поле. Из этого рисунка видно, что поведение зависимостей, отмеченных как Borst-1972 [23], Cartwright-1977 [6], Ohmori-1988 [20] и da Costa-2007 [7], при околопороговых энергиях не соответствует правилам отбора Франка-Кондона для электронно - колебательных переходов. Большой угол наклона σ по отношению к оси энергии предполагает высокую вероятность переходов $X^1\Sigma_g^+, v \rightarrow A^3\Sigma_u^-, v'$, при $v \approx 0$ и v' - вблизи главной диагонали матрицы Франка-Кондона (т.е. $|v - v'| \approx 0$). Между тем данные по факторам Франка-Кондона [10, 19] показывают малую вероятность переходов вдоль главной оси (см. рисунок справа, на котором показана матрица вероятностей электронно-колебательных переходов [10]).



В программном модуле предусмотрена архивация расчетных ФРЭЭ



Такой архив формирует внутреннюю базу данных программы и позволяет заново не рассчитывать ранее уже рассчитанную при тех же условиях ФРЭЭ. На рис.4а показан результат расчета ФРЭЭ. При этом, как видно из сообщения в правой половине панели, расчет, как таковой, не производился – ФРЭЭ была взята из архива.

Используемые БД: 3, 9, 10.

База данных 3 содержит наборы сечений для инертных газов, атомов Н, N, О, С, молекул N₂, O₂, O₃, NO и старших окислов азота, H₂, CO, CO₂, атомов, C1-C3 - углеводородов, галогенуглеводородов. Каждый набор сечений по возможности предварительно тестировался путем сравнения расчетных и экспериментальных характеристик электронов и электронно - столкновительных процессов. Пример такого тестирования сечений N₂ приведен на рис.4г, 4д.

При помощи модулей **BBASE-5** и **EEDF** формируется кинетический механизм, который помещается в базу данных КМ 4 как готовая к использованию единица хранения. Эта база данных обеспечивает входной информацией программный модуль **KINET**.

1.6 Программный модуль KINET

Модуль состоит из трех блоков:

1. настройка кинетической задачи;
2. решение кинетической задачи;
3. экспресс анализ эмиссионных спектров и абсорбционных спектров

1.6.1 Настройка кинетической задачи

Назначение:

- выбор, загрузка и проверка КМ;
- задание начальных, граничных условий, механизмов нагрева плазмы, условий вывода результатов расчета;
- задание огибающей импульса поля, частоты (в случае волнового поля), амплитуды, типа ослабления поля в проводящей среде, длительности импульса и паузы, числа импульсов;

- сервисные и информационные функции.

На рис.5а показана интерфейсная панель настройки задачи. При загрузке кинетического механизма из БД **4** производится отбор реакций в соответствии с ограничениями, наложенными пользователем. Далее каждая реакция проходит три вида проверки: на возможность ее дублирования в КМ, на стехиометрическую правильность нотации и на достоверность константы скорости. Первые два вида проверки связаны с тем, что КМ в базе данных **4** записывается в виде ASCII файлов. Это специально сделано для того, чтобы пользователь, при необходимости, мог бы вносить изменения в КМ вручную. Обратной стороной этого является возможность внесения ошибок в КМ. Как видно из рис.5а, шесть реакций считаются “сомнительными”. Детальная информация об этих реакциях может быть получена на информационной панели рис.5б. Так, например, как видно из этого рисунка, для реакции перезарядки $N_4^+ + O + \varepsilon \rightarrow N_2 + N_2 + O^+$ имеется несоответствие между большой величиной константы скорости $2.5 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ и наличием порога процесса $\varepsilon = 0.63 \text{ эВ}$.

Начальные условия задачи задаются в виде исходного удельного содержания компонентов, начального давления (приведенного к $T = 293 \text{ К}$) и температуры. Граничные условия могут быть изобарическими или изохорическими. Наряду с нагревом в результате вращательной релаксации молекул, источником нагрева плазмы могут быть реакции, для которых известна тепловая доля в их энергетическом дефекте (поле **Medium conditions**).

Огибающая разрядного импульса может быть произвольной, а режим разряда – как импульсным (одиночный импульс + пауза), так и импульсно – периодическим **Pulse conditions**.

Ослабление волнового поля внутри плазменного объема может носить деполяризационный характер или быть результатом скин - эффекта. При деполяризационном ослаблении локальное поле равно

$$E_{local} = E_0 \times \left[1 + \left(q \times \frac{4\pi\sigma}{\omega} \right)^2 \right]^{-1/2}, \quad (2)$$

где σ - проводимость плазмы, ω - круговая частота волны, q – поляризационный коэффициент, зависящий от формы проводящего объема (для сферической формы $q = 1/3$, а с увеличением эллипсности вдоль вектора E , q уменьшается), E_0 - эффективное поле с величиной, равной среднеквадратичной амплитуде волны, зависящее так же от соотношения частоты столкновений электронов ν_e частоты ω в соответствии с множителем $\frac{\nu_e}{\sqrt{\nu_e^2 + \omega^2}}$. При этом и локальная величина поля, и локальная плотность газа определяют плазменные процессы с участием электронов в соответствии с величиной приведенного поля $\left(\frac{E}{N} \right)_{local}$.

Проводимость $\sigma = n_e \times \frac{e^2}{m_e} \times \frac{\nu_e}{\nu_e^2 + \omega^2}$ и частота ν_e , а, следовательно, и E_{local} являются функцией задачного времени.

В поле **Results of calculation** задается ограничение по временному шагу счета для импульса и паузы. Так же там определяется шаг вывода результатов в файл, который, в зависимости от состояния флага **Multiplier**, может быть постоянным или логарифмическим. В этом же поле можно задать те реагенты, концентрации которых будут отображаться в процессе счета задачи (рис.5в).

На рис.5г показана т.н. сетка реакций (reaction grid) – это информационная панель, показывающая статистику взаимодействия реагентов друг с другом. Число реакций, в которых

происходит такое взаимодействие, отображается цветовыми квадратиками окрашенными в соответствии с цветовой шкалой на пересечении строк с колонками сетки. Серым цветом на сетке помечены “невозможные” взаимодействия, например, столкновения заряженных частиц одного знака. Для каждого реагента кинетического механизма дается перечень “утраченных” взаимодействий – потенциально возможных, но отсутствующих в КМ (рисунок справа).

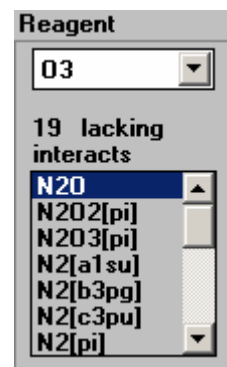



Рисунок 5г изображает панель детализации кинетического механизма. Для каждого вещества из списка **Reagents** показываются все реакции с его участием. Список разбит на две части: реакции, в которых реагент производится **Production** и расходуется **Consumption**. Для каждой текущей реакции в обоих списках даны коэффициенты аппроксимации констант скорости в соответствии с выбранными единицами измерения . Выбор единиц производится на панели, показанной на рис.5б. Список **Heating in individual reactions** показывает реакции, в которых происходит нагрев среды. Числовые значения в строках списка являются долями энергетического

дефекта реакций, идущими в тепло. Добавление новых реакций производится нажатием .

Панель детализации КМ имеет выход в справочно - информационную систему модуля **KINET**. Так, на рис.5е показана панель термодинамических свойств веществ, входящих в КМ. Панель индивидуальных реакций приведена на рис.5ж. На ней графически отображаются зависимость константы скорости, энергетического дефекта и константы равновесия реакции. Кроме этого дается аппроксимация константы равновесия, на основе чего вычисляется константа скорости обратного процесса, которая дается в сравнении с константой соответствующей реакции, если она имеется в КМ (рисунок справа).

Rates	A [cm.s]	q	E [K]	accr%
equilibrium	6.6E+02	-0.67	11261.2	2.36
reverse	1.7E-14	0.669	11040.2	
exsisted Tsang	1.6E-14	0.730	10504.0	

Панель детализации КМ снабжена поисковой системой (рис.5з), аналогичной той, которая обсуждалась в разделе 1.2.

Используемые БД: 2, 4.

1.6.2 Решение кинетической задачи

Назначение:

- Решение задачи

Система эволюционных уравнений для концентраций реагентов решается методом, описанным в [1].

Для разных типов реакций программный модуль поддерживает четыре вида зависимости константы скорости: от газовой $K = K(T_g)$, и электронной $K = K(T_e)$ температуры, приведенного поля $K = K(E/N)$ и от приведенного поля и энерговклада $K = K(E/N, \varepsilon)$. Зависимости последнего вида обсуждались в п.1.5. В настоящее время рассматривается вопрос о влиянии степени диссоциации кислорода на константы скорости полевых реакций в воздушных смесях. Детали этой проблемы изложены в [32].

Панель решения кинетической задачи показана на рис.5и. Она служит для визуализации динамики концентраций веществ, выбранных при помощи панели рис.5в, локальной чувствительности реагентов, изменения газовой, электронной температуры и энерговклада в газ. Отдельно в графическом поле **Local field** показана динамика локального приведенного поля $(E/N)_{local}$ в сравнении с приведенным полем вне проводящего объема.

1.6.3 Экспресс анализ эмиссионных спектров и абсорбционных спектров

Назначение:

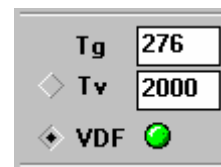
- Генераций эмиссионных и абсорбционных спектров в процессе выполнения задачи.

Встроенный обработчик спектров (рис.5к) предназначен для синтеза абсорбционных и эмиссионных спектров, как для текущих условий задачи, так и для произвольно заданных.

В поле **Photoabsorption** отображается зависимость коэффициента фотопоглощения в указанном диапазоне длин волн для текущего компонентного состава среды. В этом же поле отображаются коэффициенты поглощения для выбранного вещества с разделением на ветви по выходу продуктов поглощения. Переключатель **Absorption [cm-1]** ↔ **Cross section [cm2]** позволяет визуализировать зависимости сечений фотопоглощения вещества.

Поле **Photoemission** предназначено для синтезирования эмиссионных спектров двухатомных молекул и ионов (до трех одновременно) и анализа свойств плазмы на основе их сравнения с полученными экспериментальным путем. В этом поле можно выполнить такие настройки как: определить эмиссионную систему, диапазон длин волн, ширину гауссовой аппаратной функции, в пределах которой будет производиться сглаживание спектра, концентрацию частиц - эмитентов, определить вращательную и "колебательную" температуры. Вместо колебательной температуры, в зависимости от положения переключателя на рисунке справа, можно синтезировать спектр, задав КФР.

В обработчике спектров наряду с "ручной" предусмотрена автоматическая подгонка расчетного спектра под экспериментальный (панель на рис.5л). Подгонка возможна для любой комбинации из четырех параметров: вращательной, колебательной температур, ширине аппаратной функции и по положению уровня нулевой линии. Вместо колебательной температуры возможна подгонка непосредственно по уровням КФР, как это показано на правой панели рис.5л. Подгонка производится методом наименьших квадратов по алгоритму золотого сечения.



При наличии нескольких синтезированных спектров, в зависимости от состояния флага **as a sum**, они могут отображаться в графическом поле независимо, либо в виде суммарной эмиссии. Второй случай показан на рис.5к.

Графическое поле предназначено также для отображения информации о текущем спектре. При смене положения переключателя **Spectra** → **System info** в графическом поле (рис.5м) показывается матрица факторов Франка-Кондона рассматриваемой эмиссионной системы, потенциальные кривые состояния – эмитента и результирующего электронного состояния, а так же поуровневые времена жизни эмитента.

Встроенный в модуль KINET обработчик спектров получил дальнейшее развитие в отдельном программном модуле SPECTRA-2.

Используемые БД: 5, 6, 8, 9, 10.

1.7 Программный модуль SPECTRA-2

Назначение:

- Определение параметров газоразрядной плазмы путем обработки комбинированных эмиссионных спектров атомов и молекул.

Практически всегда спектры разряда являются комбинацией нескольких излучательных систем разных веществ. При этом, как показали эксперименты [18], в пространственно неоднородных разрядах разные эмиссионные системы несут информацию из разных областей, которые могут сильно различаться по своим характеристикам. В такой ситуации обработка

экспериментальных спектров должна основываться на синтезе суммарной эмиссии, получаемой путем суперпозиции эмиссии индивидуальных излучательных систем с независимым заданием условий для каждой из них: T_r , T_v (или КФР), T_e , n_e , концентрации эмитента, диапазона длин волн λ . Такой подход реализован в модуле **SPECTRA-2**. Программный модуль позволяет синтезировать до 4-х спектров эмиссии атомов, молекул, их ионов, а так же спектр излучения черного тела: непрерывный планковский спектр часто наблюдается в экспериментах по разрядному поддержанию горения углеводородов и является дополнительным средством для диагностики температуры.

Общий вид интерфейсной панели программного модуля показан на рис.6а. Панель включает четыре пронумерованных поля для независимой настройки локальных условий эмиссии, поле **Atoms** для настройки штарковского уширения и смещения атомарных и ионных линий и задания температуры, определяющей заселенность уровней – эмитентов ($T = T_g$ или T_e), поле **Import spectrum** для загрузки экспериментального спектра операций с ним, а поле **Common adjustments and options** - для общих настроек и сервисных функций.

На рис.6б – 6д показаны настроечные и сервисные панели, позволяющие выбрать эмитент (рис.6б), задать КФР - для молекул (рис.6в), панорамировать спектры по λ и интенсивности и перемещаться по λ (рис.6г), показывать численные значения текущих координат спектров (рис.6д). При помощи панели на рис.6е осуществляется подстройка экспериментального спектра по λ .

Колебательная функция распределения (рис.6в) может быть как равновесной - бальмовской, а при большом отрыве T_v от T_g – триноровской, так задаваться путем непосредственного определения относительных заселенностей колебательных уровней.

На рис.6ж показаны панели – препроцессоры спектров. Они носят информационный характер и позволяют ориентироваться в распределении по λ интенсивности линий или полюс эмиссии в зависимости от температуры, определяющей эту интенсивность. На панелях также дана привязка распределения к оптическому спектру. Спектр видимого диапазона синтезирован в соответствии с принятым в колориметрии стандартом RGB-треугольника.

Практика применения обработчика спектров модуля **KINET** показала, что многопараметрическая подгонка молекулярных спектров дает удовлетворительный результат только для спектров “хорошего качества”, с малым отношением шум/сигнал, когда имеется ярко выраженный минимум целевой функции. Очевидно также, что предварительное высокочастотное сглаживание молекулярных спектров (даже такое “щадящее” как медианное) недопустимо. По названной причине в модуле **SPECTRA-2** многопараметрическая подгонка не реализована.

В модуле **SPECTRA-2** принята иная, чем в **KINET**, нормировка экспериментальных данных. Если в **KINET** нормировка осуществляется автоматически по максимуму интенсивности экспериментального спектра, то в **SPECTRA-2** она производится по произвольной точке спектра, указанной пользователем. Это вызвано двумя обстоятельствами:

1. Часто молекулярные спектры имеют острый пик при длинах волн в окрестности канта. Это видно, например, из рис.5к, где показана эмиссия $\Delta v = -3$ секвенции $N_2(2^+)$. Если регистрация спектра проведена с недостаточно малым дискретом по λ , то это может исказить его истинный вид в окрестности максимума.
2. Спектры, снятые с переполнением регистров памяти вообще не могут быть обработаны при условии их нормировки по максимуму.

Используемые БД: 5, 6, 7, 9, 10.

2 Некоторые примеры применения программного пакета

Программный пакет использовался в работах с общим направлением: исследование взаимодействия СВЧ-разряда с другими видами разряда в воздушных потоках.

Исследования последнего времени показали возможность использования СВЧ энергоклада в воздух для управления потоком в задачах аэродинамики. В частности, СВЧ плазменные образования экспериментально продемонстрировали исключительно высокое снижение сопротивления при сверхзвуковом обтекании тупых тел за счет тепловых эффектов, при СВЧ накачке плазменных образований.

Для наиболее эффективного взаимодействия СВЧ плазмоида с потоком необходимы его строгое положение и ориентация относительно обтекаемого тела, что достигается следующими способами: созданием в заданной точке пространства затравочной электронной концентрации, локальным снижением плотности среды и модификацией ее состава таким образом, чтобы минимизировать потери электронной концентрации на стадии СВЧ разряда.

2.1 Спектральная диагностика и кинетическое моделирование зарождения и развития СВЧ-разряда в потоке воздуха

Одной из основных целей при решении этой задачи была разработка кинетической модели, воспроизводящей экспериментально наблюдаемые характеристики разряда.

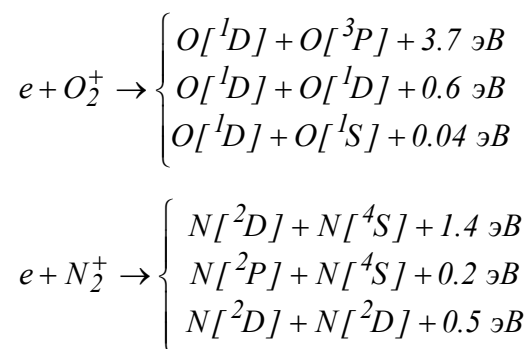
Разряд создавался в расширяющемся потоке воздуха с начальной температурой 200 К и плотностью $N \approx 2.5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. СВЧ импульс на частоте 9 ГГц и длительностью $\approx 1.75 \text{ мкс}$ имел огибающую, показанную на рис. 5а и 7г. Среднеинтегральная плотность мощности составляла $\approx 20 \text{ кВт/см}^2$ ($E/N = 115 \text{ Тд}$).

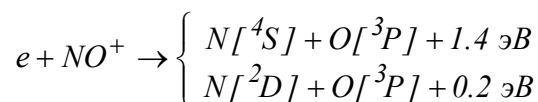
Внешний вид разряда показан на рис.7а. При названных выше условиях СВЧ разряд реализуется в виде т.н. плазменного диполя [4, 28] и представляет собой сильнонеоднородный объект – тонкую, ярко светящуюся нить, вытянутую вдоль вектора электрической напряженности поля, окруженную толстым, существенно более тусклым, ореолом.

В эмиссионном спектре разряда присутствуют полосы $N_2[2^+]$ и слабые, но отчетливо видимые некоторые полосы $N_2[1^-]$. Обработка спектров $N_2[2^+]$ показала вращательную (газовую) температуру $T_g \approx 275 \text{ К}$ (рис.5к) и неравновесную КФР состояния - эмитента $C^3\Pi_u$ (рис.5л), где больцмановская температура $T_{vl} \approx 3350 \text{ К}$. Одновременно оценка температуры из анализа вращательной структуры полосы 0-0 $N_2[1^-]$ (рис.5к, $\lambda = 3912 \text{ \AA}$) дает значение $\approx 2500 \text{ К}$. Соотношение интенсивности полос 0-3 2^+ и 0-0 1^- (с учетом стат. весов, времен жизни и вероятностей переходов) дает усредненное по объему разряда отношение концентраций эмитентов ~ 50 . Это говорит о том, что эмиссия полос 2^+ происходит преимущественно из холодного ореола, в то время, как эмиссия 1^- из горячей нити. Это позволяет оценить поперечный размер нити величиной $\sim 100 \text{ мкм}$, имея в виду, что поперечный размер ореола 0.5-1 см.

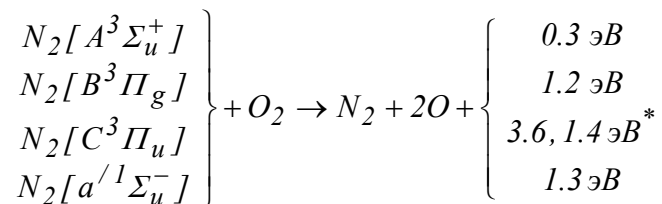
Кинетическое моделирование развития ореола выполнялось для базовых условий, реализованных в экспериментальном цикле.

Кинетический механизм нагрева среды в течение СВЧ импульса детально описан в [17]. Он включает вращательный нагрев, рекомбинационный нагрев:

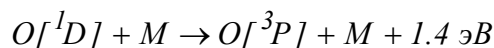




и нагрев при столкновительном тушении возбужденных атомов и молекул [17, 21]:



* В зависимости от электронного состояния атомов O



Изменение локального поля СВЧ волны по мере наработки электронной концентрации обуславливалось действием поляризаационного ослабления (2) с $q = 0.1$.

На рис.5и показана динамика концентраций некоторых частиц. Как видно из этого рисунка газовая температура в ореоле достигает 280 К, что хорошо согласуется с результатами ее измерения.

В экспериментах так же регистрировалась динамика эмиссии -3 секвенции $N_2[2^+]$, поэтому процессы возбуждения состояния – эмитента и его радиационного тушения описывались поуровнево, т.е. $X^1\Sigma_g^+, v \xrightarrow{+e} C^3\Pi_u, v'$ и $C^3\Pi_u, v' \xrightarrow{\tau} B^3\Pi_g$. Времена жизни τ брались из [10]. Как видно на рис.7д, где приведена расчетная динамика суммарной эмиссии по переходам с $\Delta v = -3$, расчет и эксперимент находятся в разумном согласии. Для сравнения на этом рисунке даны две расчетные кривые: зеленая – с учетом влияния энерговклада в разряд на кинетические характеристики электронов, а красная – без учета (см. п.1.5).

В результате моделирования ореола СВЧ разряда были выверены кинетический механизм для воздушной плазмы и механизм ее нагрева. Было так же проведено моделирование развития нити.

2.2 Спектральная диагностика параметров воздушной лазерной искры

Ранее сформулированные требования по предварительной модификации среды для затравки СВЧ разряда реализуются, в частности, при создании лазерной искры (ЛИ) в нужной точке пространства. Длительность лазерного импульса, создающего ЛИ, составляет порядка наносекунд и при этом в малом объеме воздуха концентрируется большая плотность энергии, создающая плазму с очень высокой температурой, проводимостью и по своему составу близкую к равновесной. Такая плазма распадается достаточно медленно – в течение ~ 1 мс: при этом происходит снижение электронной концентрации и изобарическое сжатие объема ЛИ.

При рассмотрении задачи о взаимодействии СВЧ с лазерной искрой прежде всего необходимо знать характеристики этого объекта. Внешний вид искры на рис.7б. Снимок сделан через интерференционный фильтр с максимумом пропускания на 4990 Å и шириной полосы по полувысоте ± 25 Å. Такой фильтр “настроен” на эмиссию группы линий N II в окрестности 5000 Å.

На рис.6а показан спектр распадающейся ЛИ искры, созданной ≈ 10 нс импульсом Nd:YAG лазера на длине волны 532 нм и энергией в импульсе ≈ 140 мДж, снятый с 120 нс задержкой после импульса. Там же показан результат обработки спектра, при котором по относительной заселенности излучающих уровней с учетом эффектов штарковского уширения

и смещения линий определяется температура и концентрация электронов в искровом объеме. Так, на момент 120 нс после импульса температура ЛИ составляет ≈ 42000 К, а концентрация электронов $n_e \approx 4 \times 10^{16}$ см⁻³. Ясно, что при столь высоких концентрациях электронов проникновение СВЧ в объем искры невозможно. Однако в какой-то момент времени в ходе распада ЛИ возможно возникновение условий, оптимальных для осуществления СВЧ энерговыклада в газ. Под оптимальными понимается такая комбинация условий, когда электронная концентрация (проводимость) снизилась настолько, что возможно проникновение в объем ЛИ СВЧ излучения, а плотность ЛИ еще не достигла плотности окружающей среды (временное “окно прозрачности” ЛИ для СВЧ).

2.3 Кинетическое моделирование взаимодействия СВЧ излучения с лазерной искрой

С целью выяснения возможности существования оптимальных условий СВЧ энерговыклада было предпринято кинетическое моделирование взаимодействия СВЧ с распадающейся ЛИ. При этом общая задача распадается на две последовательно решаемые: 1) моделирование распада ЛИ и 2) моделирование взаимодействия СВЧ с возбужденной средой при заданной задержке относительно момента лазерного пробоя. При этом конечный газовый состав ЛИ служил начальными условиями для СВЧ разрядной стадии общей задачи.

Критерием оптимальных условий создания СВЧ разряда может служить минимальная плотность СВЧ мощности, необходимая для старта лавинной ионизации на лазерной искре.

При моделировании стадии распада динамика температуры в объеме ЛИ бралась из измерений [11, 12], т.е. кинетика “привязывалась” к экспериментальным измерениям температуры, а начальная концентрация частиц предполагалась равновесной при температуре 16000 К. Условия распада предполагались изобарическими.

Результаты кинетических расчетов представлены на рис.8а, б, где приведена динамика концентраций заряженных и нейтральных частиц для давлений окружающей среды $P = 750$ и 100 Тор. Как видно из рисунков, на ранней стадии распада среда является атомарной. Это относится как к нейтральным частицам, так и к ионам. На поздних стадиях, по мере остывания и изобарического сжатия ЛИ, атомарные ионы конвертируются в ион NO^+ , а нейтральный компонентный состав ЛИ приближается к составу воздуха, но с повышенной концентрацией окиси азота.

В ходе распада действуют два конкурирующих процесса, влияющих на условия СВЧ пробоя на ЛИ: с одной стороны, при сжатии искры растет плотность газа, что будет приводить к снижению локального приведенного поля $\downarrow T_g \Rightarrow \uparrow N_{local} \Rightarrow \downarrow (E/N)_{local}$, с другой - с уменьшением концентрации электронов, будет уменьшаться и поляризационное ослабление поля $\downarrow n_e \Rightarrow \uparrow \downarrow E_{local} \Rightarrow \uparrow (E/N)_{local}$.

Для оценки возможности взаимодействия падающей СВЧ волны с ЛИ удобно ввести соотношение $\eta = \frac{(E/N)_{local}}{(E/N)_0}$, определяющее степень “прозрачности” искрового объема для падающей СВЧ волны (N_0 – плотность газа в окружающей среде). Из выражения (2) получа-

$$\eta(\tau) = \frac{N_0}{N_{local}(\tau)} \times \left[1 + \left(q \times \frac{4\pi\sigma(\tau)}{\omega} \right)^2 \right]^{-1/2}.$$

Зависимости $\eta(\tau)$ в ходе распада ЛИ приведены в верхней части рис.8а, б для СВЧ частоты $f = 13$ ГГц и $q = 1/3$ (форма искрового объема близка к сферической). Как видно из рисунков, на определенных временных интервалах, локальное приведенное поле даже “усиливается” по отношению к приведенному полю в окружающей среде. Так, при давлениях 750 Тор величина усиления составляет 8, а с уменьшением давления до 100 Тор – возрастает до 40. Причина усиления локального приведенного поля в том, что по мере уменьшения

электронной концентрации уменьшается и поляризационное ослабление, т.е. $E_{local} \rightarrow E_0$, а объем ЛИ остается еще достаточно горячим и поэтому имеет пониженную плотность относительно плотности окружающей среды: $N_{local} < N_0$.

На рис.8в даны обобщающие зависимости от давления максимального η и времени задержки достижения этого максимума. Как видно из рисунка, с уменьшением давления максимум достигается на более поздних временах.

Моделирование взаимодействия СВЧ с распадающейся лазерной искрой проводилось для фиксированной длительности СВЧ импульса 10 мкс в интервале давлений окружающей среды 100 – 750 Тор. При этом время задержки СВЧ импульса относительно момента лазерного пробоя бралось из условия максимума η . Начальный компонентный состав объема ЛИ для всех давлений брался в соответствии с временем задержки. В табл. 1 приведены начальные удельные содержания основных компонентов. Как видно из таблицы, при низких окружающих давлениях объем ЛИ состоит, в основном, из атомов, несмотря на относительно невысокие температуры и большие времена задержки. Причина этого в сильной замедленности трехчастичной атомной рекомбинации из-за низкой плотности газа. При высоких давлениях среда представляет собой смесь N_2 и O .

Таблица 1

Начальные условия и состав искрового объема для различных давлений окружающей среды

Давление, Тор	Плотность, $см^{-3}$	$n_e, см^{-3}$	T_g, K	Состав, %			
				N^*	O^*	N_2	O_2
100	5.8×10^{17}	2.0×10^{11}	1630	59	26	15	0
300	1.6×10^{18}	6.0×10^{11}	1990	18	34	48	0
500	2.4×10^{18}	8.4×10^{11}	2210	0	36	62	0
750	3.0×10^{18}	1.1×10^{12}	2660	0	34	64	2

* включая электронно возбужденные состояния

Состав среды (прежде всего соотношение O/O_2) влияет на характер энергетического спектра электронов в плазме и, как следствие, на величины констант скорости столкновений электрон-нейтрал (возбуждение, ионизация, диссоциация, прилипание). По этой причине константы скорости, зависящие от приведенного поля, рассчитывались для каждого состава среды из табл. 1 и затем применялись при расчетах для каждого давления.

Кинетический механизм нагрева среды в течение СВЧ импульса был тот же, что и в п.2.1.

На рис.8в показан результат расчетов в виде зависимости минимальной плотности СВЧ мощности, при которой происходит лавинная ионизация на ЛИ. Для сравнения, пробойная плотность СВЧ мощности в бегущей волне при атмосферном давлении составляет ≈ 2 МВт/ $см^2$ против 10 кВт/ $см^2$ при пробое на лазерной искре.

Таким образом, кинетическое моделирование показало принципиальную возможность существенного снижения плотности СВЧ мощности для создания плазменных образований в атмосфере. В основном результаты моделирования согласуются с результатами экспериментов.

3 Выводы

Дано описание многофункционального программного пакета для кинетического моделирования плазмы газовых разрядов и обработки их эмиссионных спектров. Показаны примеры реального использования пакета в различных задачах плазменной аэродинамики.

Литература

1. *Bader G., Deuffhard P.* A Semi-Implicit Midpoint Rule for Stiff Systems of Ordinary Differential Equations // Numer. Math. 1983. V.41. P.373.
2. *Bonnie J. McBride B. J., Gordon S., Reno M.A.* Coefficients for Calculating Thermodynamic and Transport Properties of Individual Species // 1993. NASA Technical Memorandum 4513. 98 pp. http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19940013151_1994013151.pdf
3. *Borst W.L.* Excitation of Several Important Metastable States of N₂ by Electron Impact // Phys. Rev. A. 1972. V.5. №2. P.648.
4. *Brovkin V.G., Kolesnichenko Yu.F.* Structure and dynamics of stimulated microwave gas discharge in wave beams. // J. Moscow Phys. Soc. 1995. V.5. P.23.
5. *Burcat A., Ruscic B.* Third Millennium Thermodynamic Database for Combustion and Air-Pollution Use with updates from Active Thermochemical Tables // ANL-05/20 and TAE 960 Technion-IIT, Aerospace Engineering, and Argonne National Laboratory, Chemistry Division, Sept. 2005. <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/BURCAT.THR> (база данных по термодинамическим свойствам), <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/Introduction.pdf> (методы аппроксимации термодинамических свойств веществ)
6. *Cartwright D.C., Trajmar S., Chutjian A., Williams W.* // Electron impact excitation of the electronic states of N₂. II. Integral cross sections at incident energies from 10 to 50 eV // Phys. Rev. A. 1977. V.16. №3. P.1041.
7. *da Costa R.F., Lima M.A.P.* Electron-impact electronic excitation of molecular nitrogen using the Schwinger multichannel variational method // Phys. Rev. A. 2007. V.75. P.022705
8. *Dutton J.* A Survey of Electron Swarm Data, // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1975. V.4. №3. P.577.
9. *Filimonov S., Borysov J.* Vibrational and rotational excitation within the X¹Σ state of N₂ during the pulsed electric discharge and in the afterglow // J. Phys. D. 2007. V.40. №9. P.2810.
10. *Gilmore F.R., Laher R.R., Espy P.J.* Franck-Condon Factors, r-Centroids, Electronic Transition Moments, and Einstein Coefficients for Many Nitrogen and Oxygen Band Systems // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1992. V.21. №5. P.1005.
11. *Glumac N., Elliott G., Boguszko M.* Temporal and Spatial Evolution of the Thermal Structure of a Laser Spark in Air // 43rd AIAA Aerospace Meeting and Exhibit. Reno. Nevada: 2005. AIAA Paper 2005-204
12. *Glumac N., Elliott G.* The Effect of Ambient Pressure on Laser-Induced Plasmas in Air // 44th AIAA Aerospace Meeting and Exhibit. Reno. Nevada: 2006. AIAA Paper 2006-399
13. *Haydon S.C., Williams O.M.* Combined spatial and temporal studies of ionization growth in nitrogen // J. Phys. D. 1976. V.9. №3. P.523.
14. *IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry: Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry* URL: <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>
15. *Jet Propulsion Laboratory NASA: Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies.* URL: <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>
16. *Khmara D., Kolesnichenko Yu.* Influence of energy deposition into discharge on electron-neutral impact rate constants in nitrogen and air plasma // Proc. 4th Workshop (Intern.) on Magneto- and Plasma Aerodynamics for Aerospace Applications. Moscow: IVTAN, 2002. P.280.
17. *Khmara D., Kolesnichenko Y., Knight D.* Modeling of Microwave Filament Origination AIAA // 44th AIAA Aerospace Meeting and Exhibit. Reno. Nevada: 2006. Paper 2006-0794
18. *Kolesnichenko Yu.F., Khmara D.V., Brovkin V.G., Laskov V.A., Mashek I.Ch.* MW Filaments in Supersonic Flow – Diagnostics and Application // Proc. Sympos. (Intern.) Thermochemical and Plasma Processes in Aerodynamics. St.-Petersburg: Holding Comp. LENINETZ, 2003. P.230.

19. *Lofthus A., Krupenie P.H.* The Spectrum of Molecular Nitrogen // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1977. V.6. №1. P.113.
20. *Ohmori Y., Shimozuma M., Tagashira H.* Boltzmann equation analysis of electron swarm behaviour in nitrogen // J. Phys. D. 1988. V.21. P.724.
21. *Popov N.* Investigation of the Mechanism for Fast Air Heating in Gas Discharges // Proc. 4th Workshop (Intern) on Magneto- and Plasma Aerodynamics for Aerospace Applications. Moscow: IVTAN, 2002. p.254.
22. *Roznerski W., Leja K.* The ratio of lateral diffusion coefficient to mobility for electrons in hydrogen and nitrogen at moderate E/N // J. Phys. D. 1980. V.13. №10. P.L181.
23. *Roznerski W., Leja K.* Electron drift velocity in hydrogen, nitrogen, oxygen, carbon monoxide, carbon dioxide and air at moderate E/N // J. Phys. D. 1984. V.17. №2. P.297.
24. *Tachibana K., Phelps A.V.* Excitation of the C³Π_u state of N₂ by low energy electrons // J. Chem. Phys. 1979. V.71. №8. P.3544.
25. *Wedding A.B., Blevin H.A., Fletcher J.* The transport of electrons through nitrogen gas // J. Phys. D. 1985. V.18. № 12. P.2361.
26. *Александров Н.Л., Сон Е.Е.* Функция распределения электронов и кинетические коэффициенты в газах в электрическом поле // Химия плазмы. Под ред. Смирнова Б.М. М.: Атомиздат, 1980. вып.7. С.35.
27. *База данных Ивтантермо.* <http://www.chem.msu.su/rus/handbook/ivtan/welcome.html>
28. *Бровкин В.Г., Колесниченко Ю.Ф., Хмара Д.В.* Принцип структурообразования в инициированном СВЧ-разряде и низкороговый шаровой разряд. // Шаровая молния в лаборатории. М.: Химия, 1994. С.119.
29. *Валянский С.И., Верещагин К.А., Вернке В., Волков А.Ю., Пашинин П.П., Смирнов В.В., Фабелинский В.И., Чаповский П.Л.* // Квант. Электрон. 1984. Т.11. №9. С.1833.
30. *Верещагин К.А., Смирнов В.В., Шахатов В.А.* Исследования колебательной кинетики молекул азота на стадиях горения и послесвечения импульсного разряда методом спектроскопии когерентного антистоксова рассеяния света // ЖТФ. 1997. Т.67. №5. С.34.
31. *Девятков А.А., Доленко С.А., Рахимов А.Т., et al.* // ЖЭТФ. 1986. Т.90. №2. С.429.
32. *Колесниченко Ю.Ф., Хмара Д.В.* Влияние степени диссоциации кислорода на кинетические характеристики электронов в воздушном разряде // ЭЖ Физико-химическая кинетика в газовой динамике 2008. Т.8. www.chemphys.edu.ru/pdf/2008-03-07-002.pdf
33. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. С.272.
34. *Словецкий Д.И.* Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980. 312 С.
35. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ* // Справочник в 4 тт. под ред. Гурвича Л.В. 1979-1982. М.: Наука.
36. *Хаксли Л., Кромптон Р.* Диффузия и дрейф электронов в газах. М.: Мир, 1977. 872 С.

Статья поступила в редакцию 3 июля 2008 г.

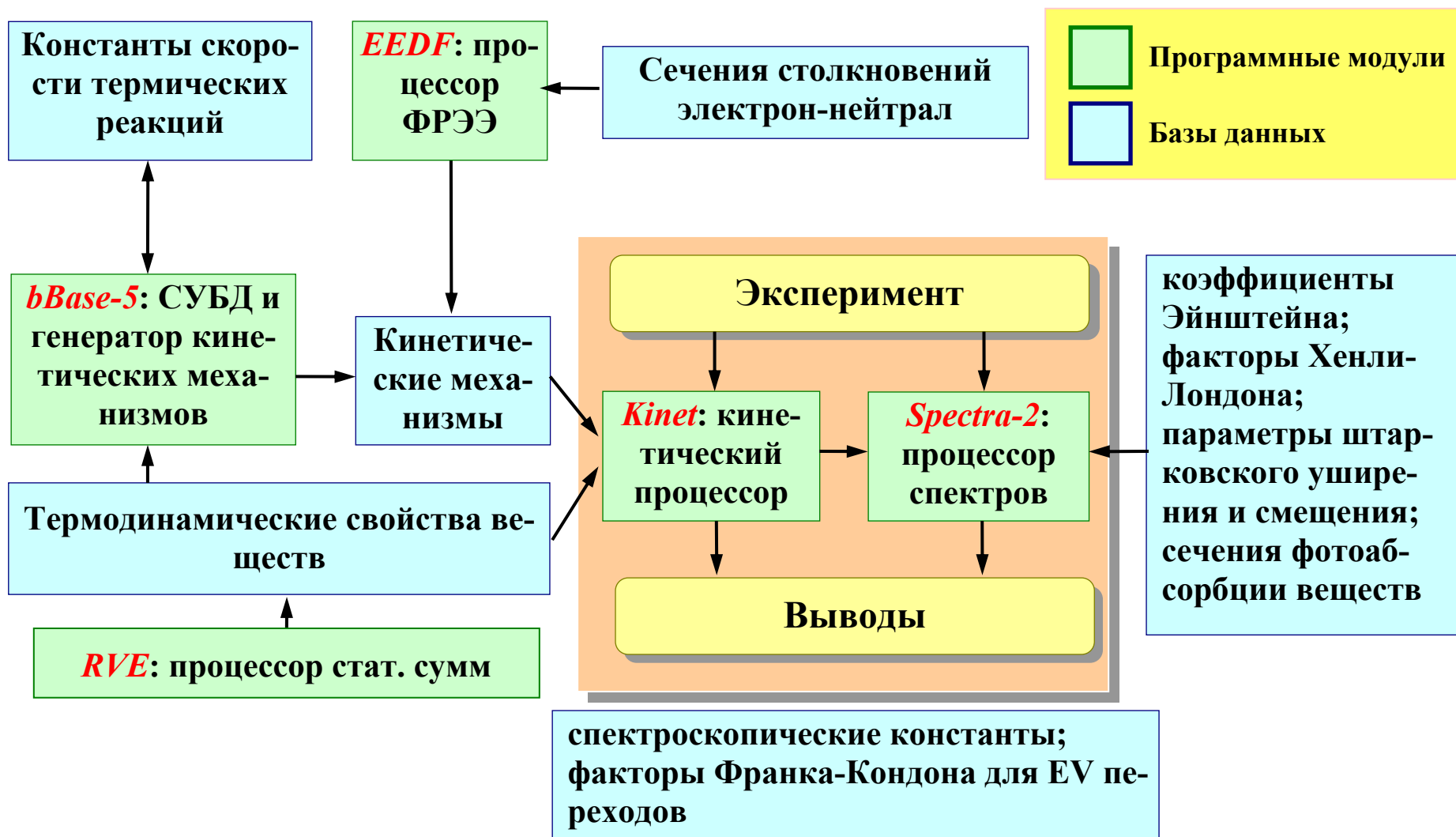


Рис.1. Структура программного пакета

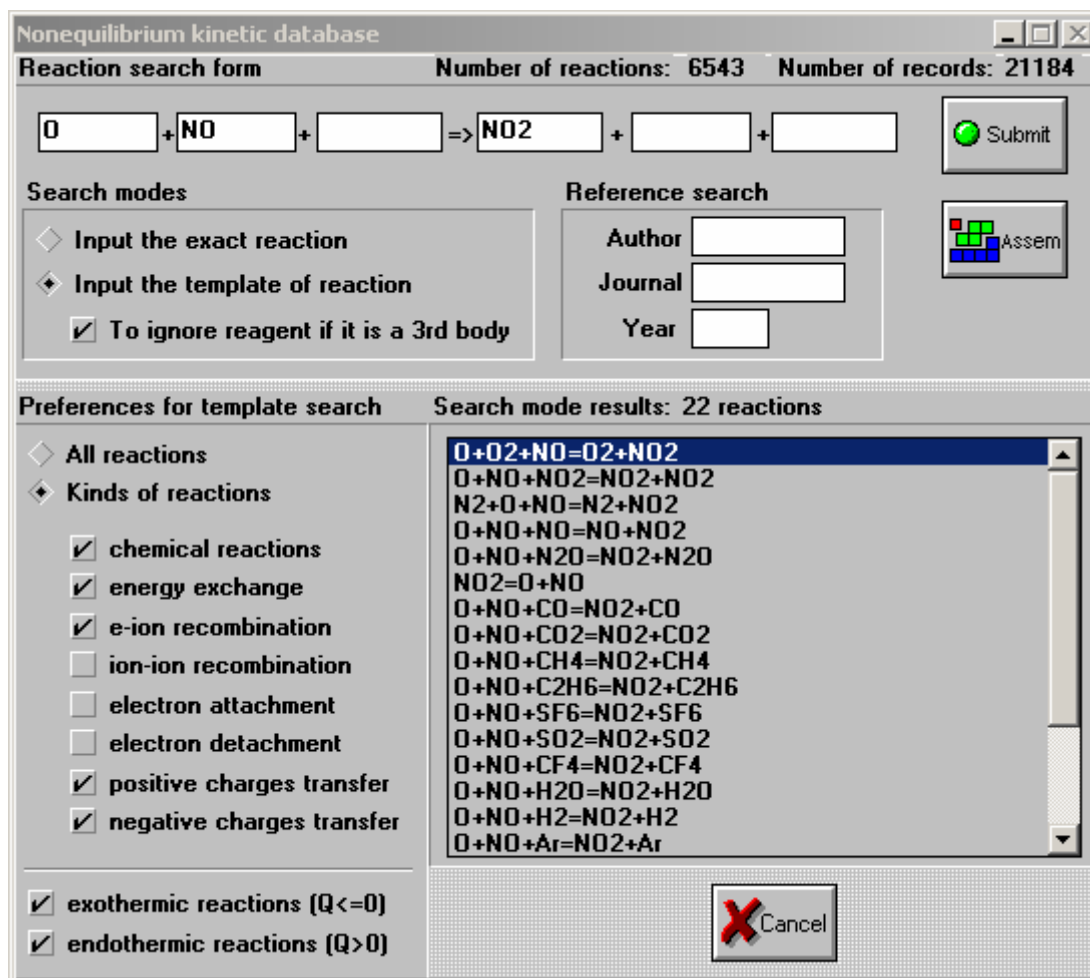


Рис.2а. Модуль **BBASE-5**. Первый уровень иерархии - запросная форма

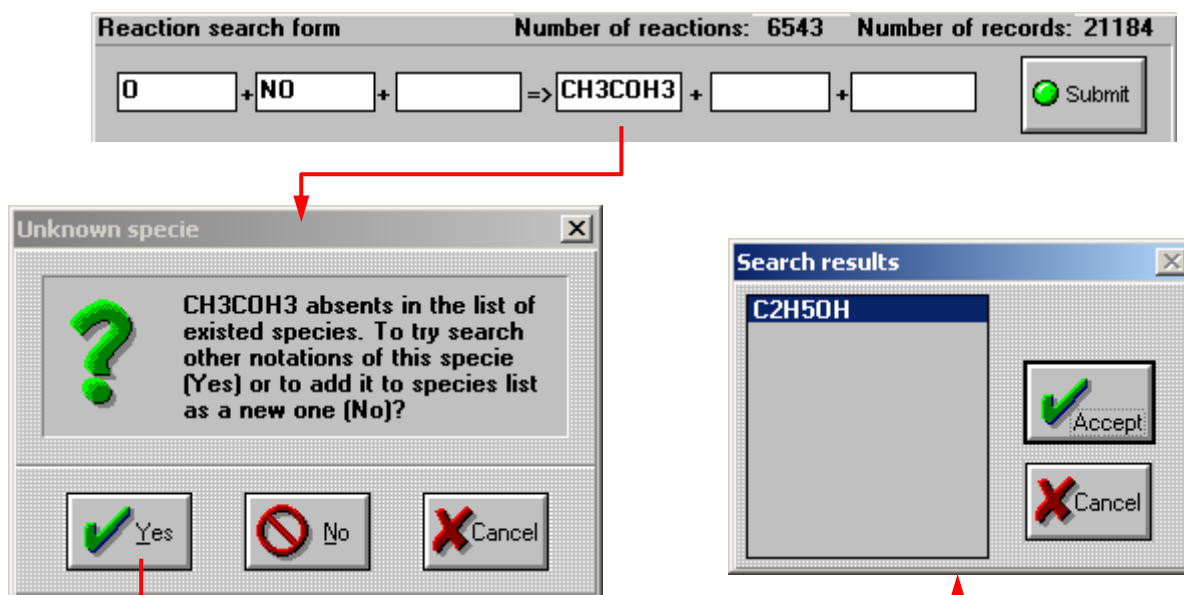


Рис.2б. Модуль **BBASE-5**. Первый уровень иерархии – поддержка вариативности записи химических формул веществ

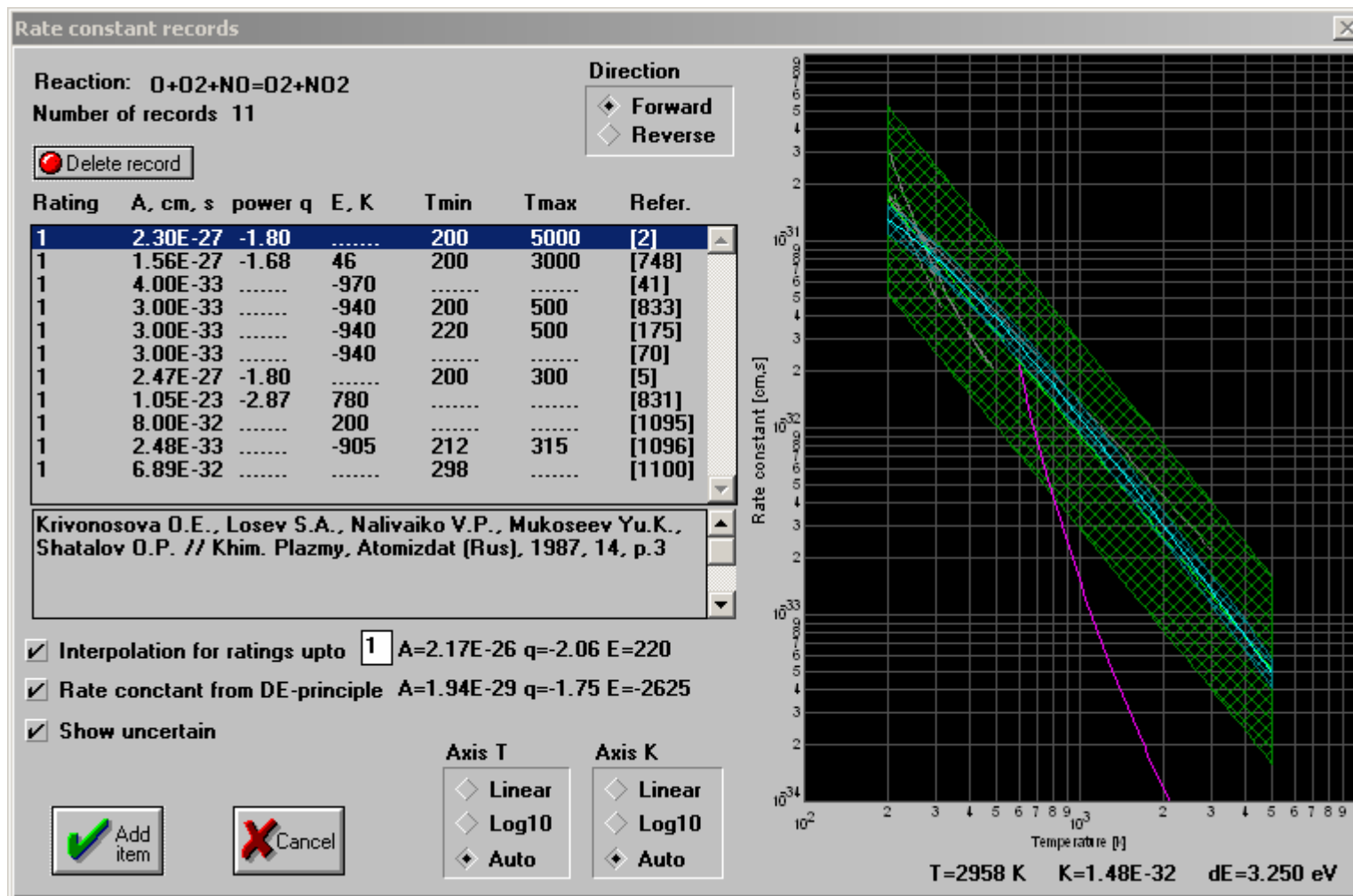


Рис.2в. Модуль BBASE-5. Второй уровень иерархии – досье на реакцию

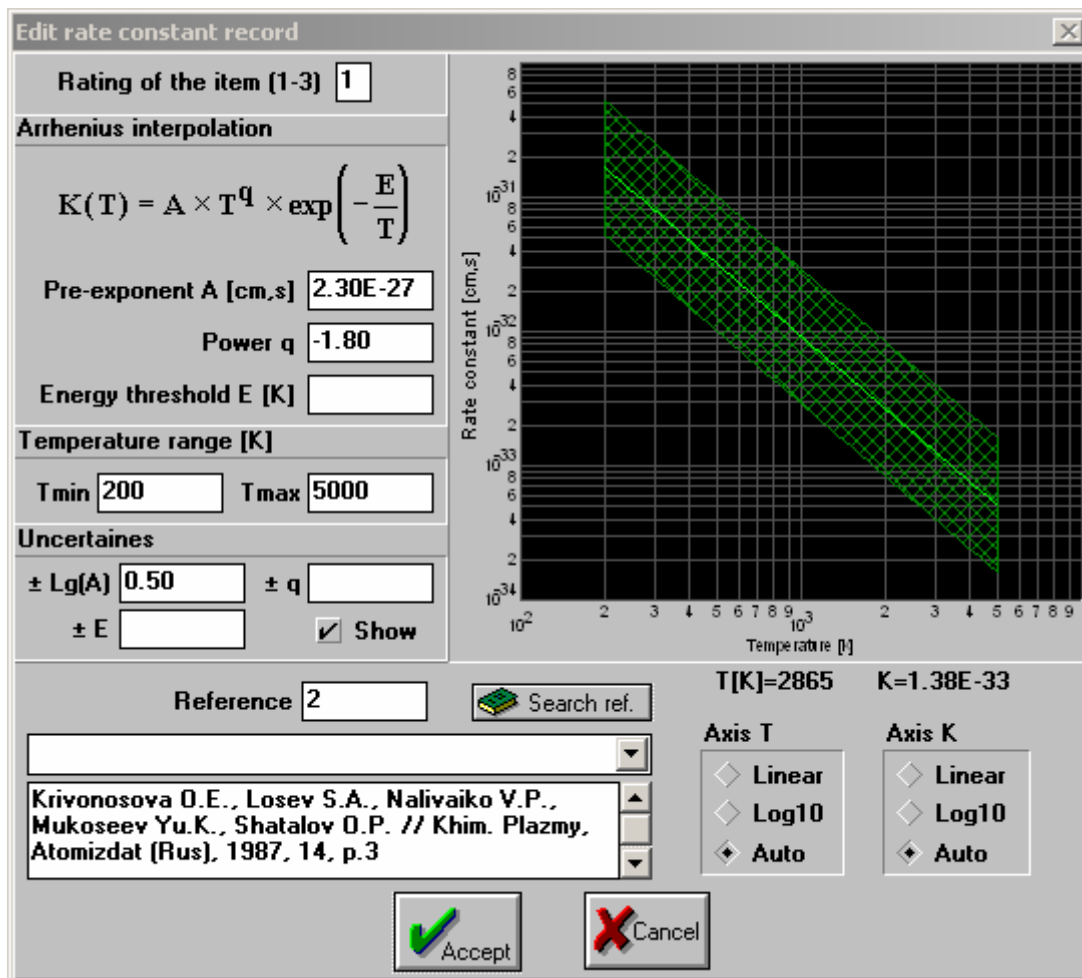


Рис.2г. Модуль BBASE-5. Третий уровень иерархии – редактор записей

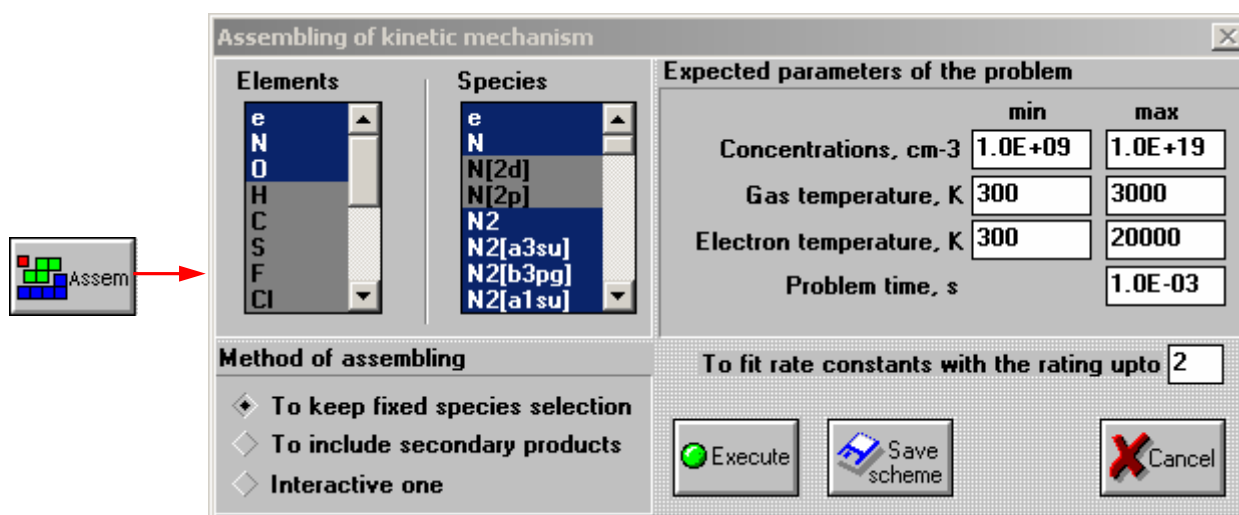


Рис.2д. Модуль BBASE-5. Генератор кинетических механизмов

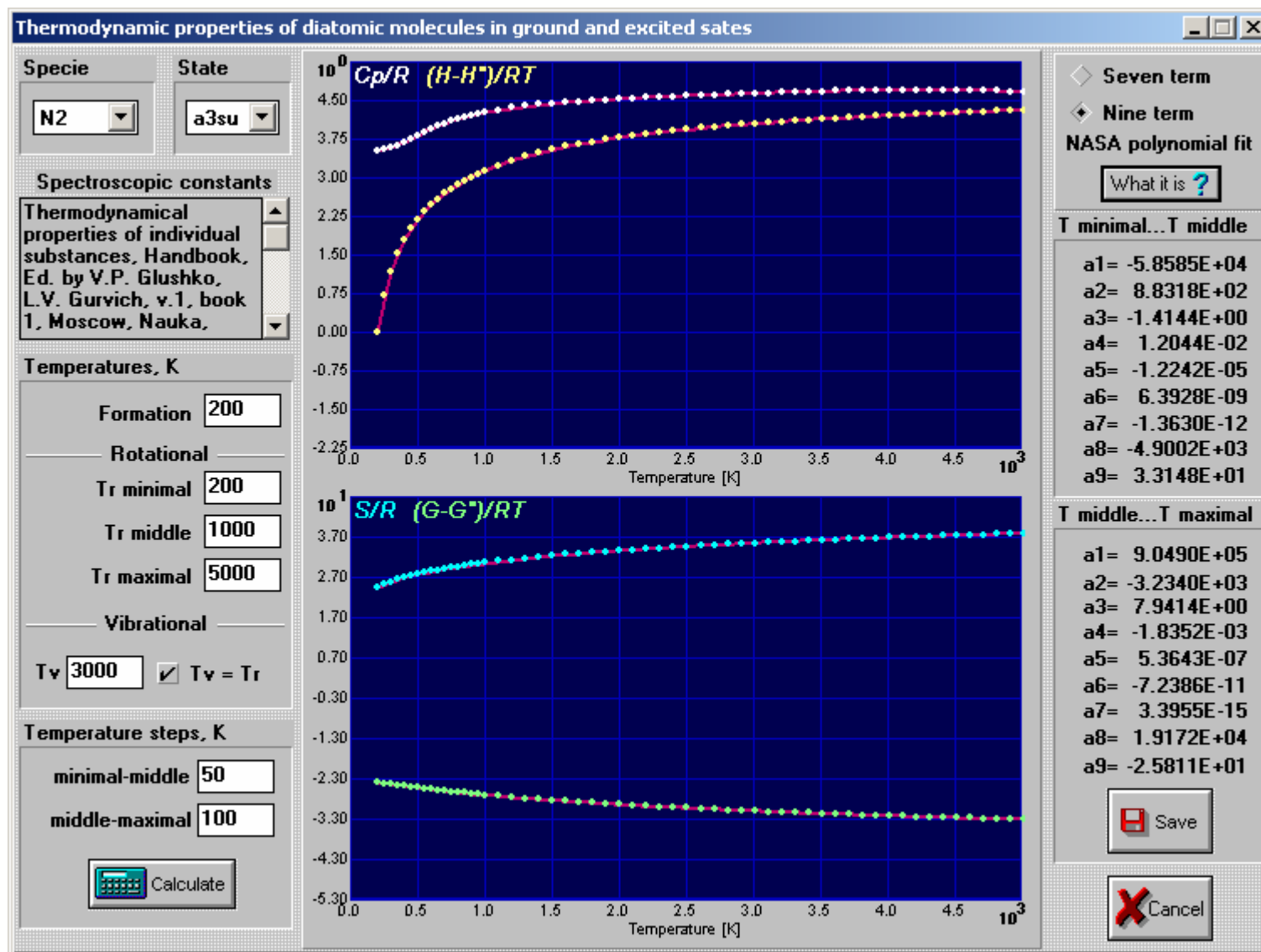


Рис.3а. Модуль RVE. Расчет термодинамических свойств веществ

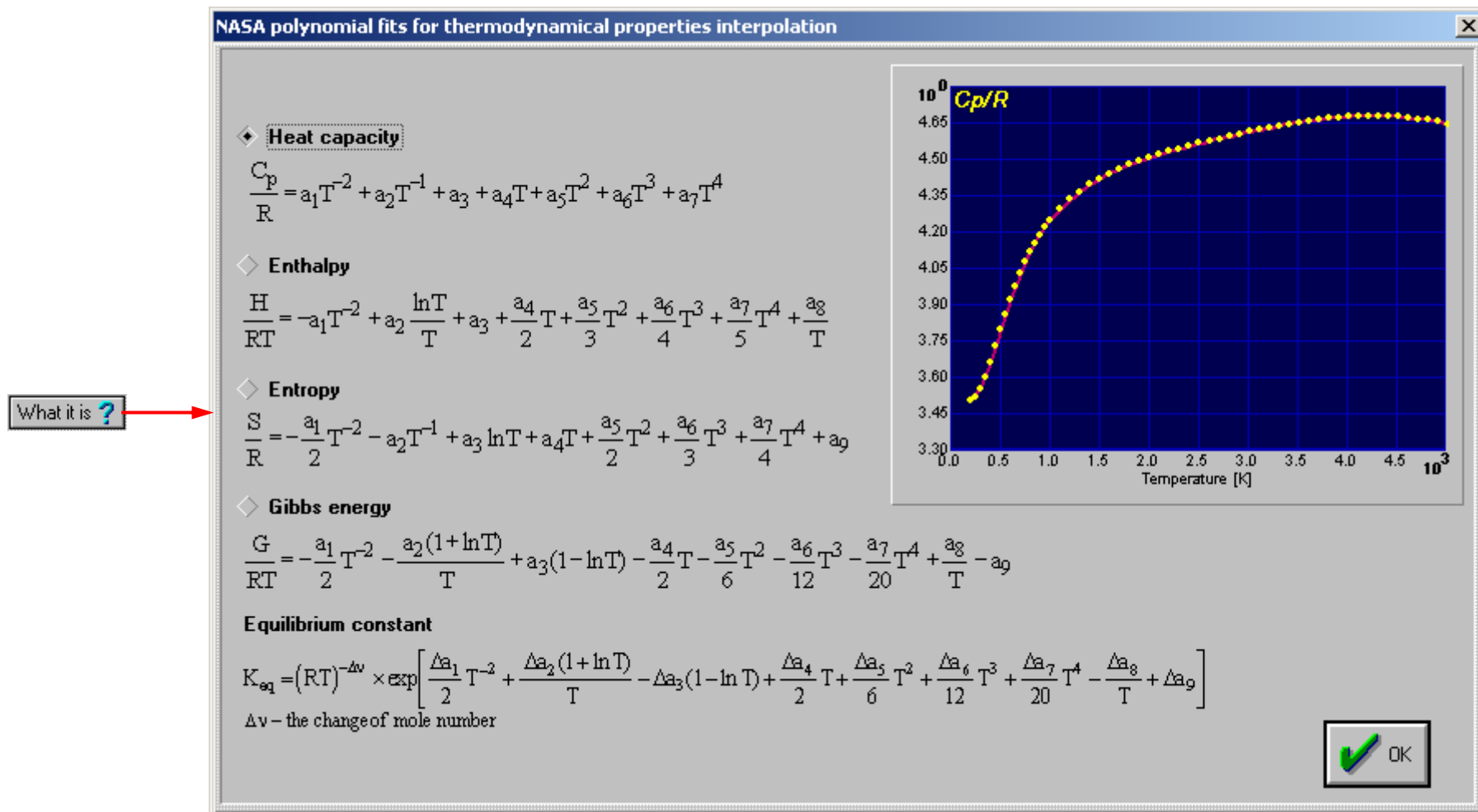


Рис.36. Модуль RVE. 7-ми членный стандарт аппроксимации термодинамических свойств веществ

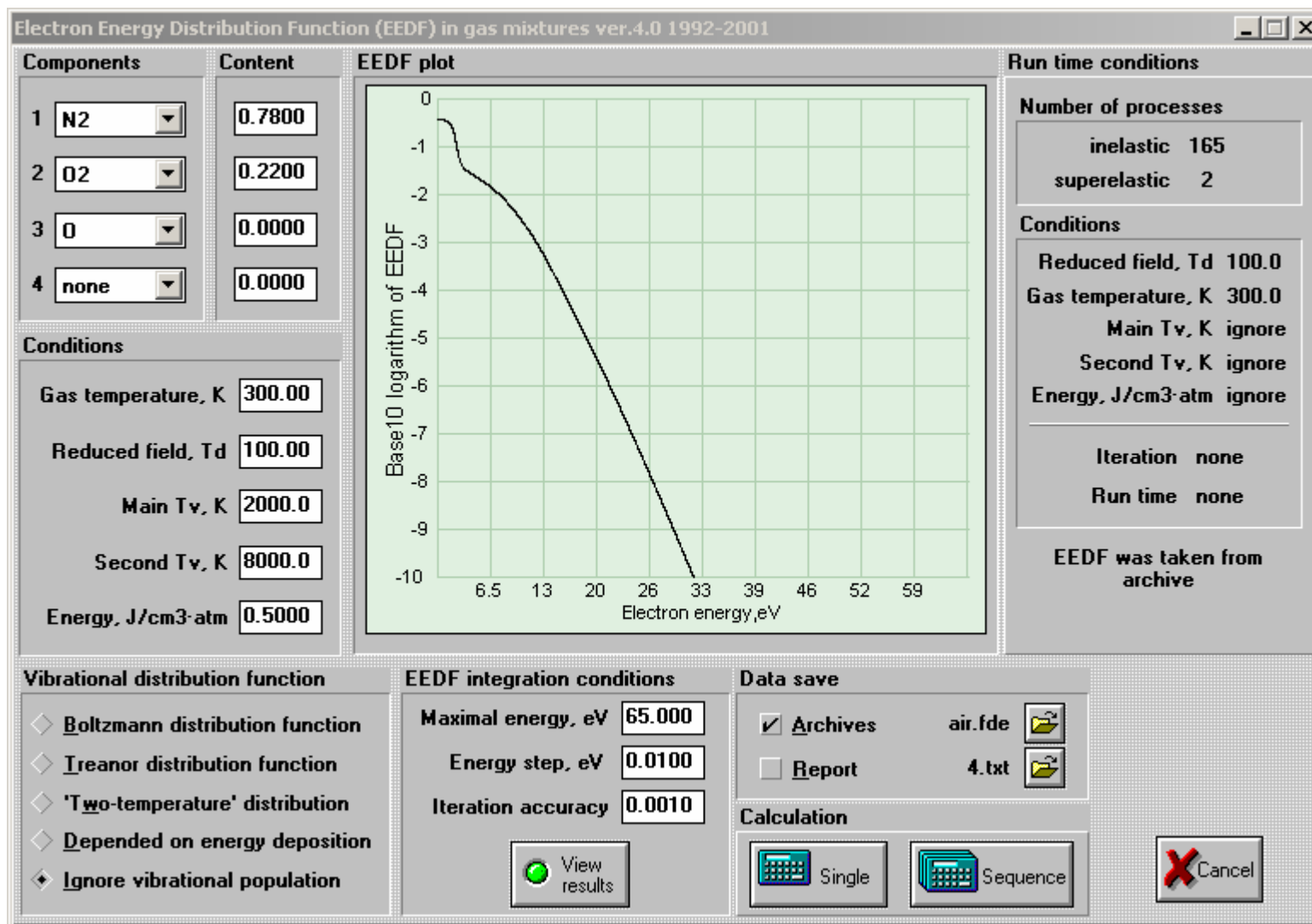


Рис.4а. Модуль EEDF. Настройка условий и проведение расчетов

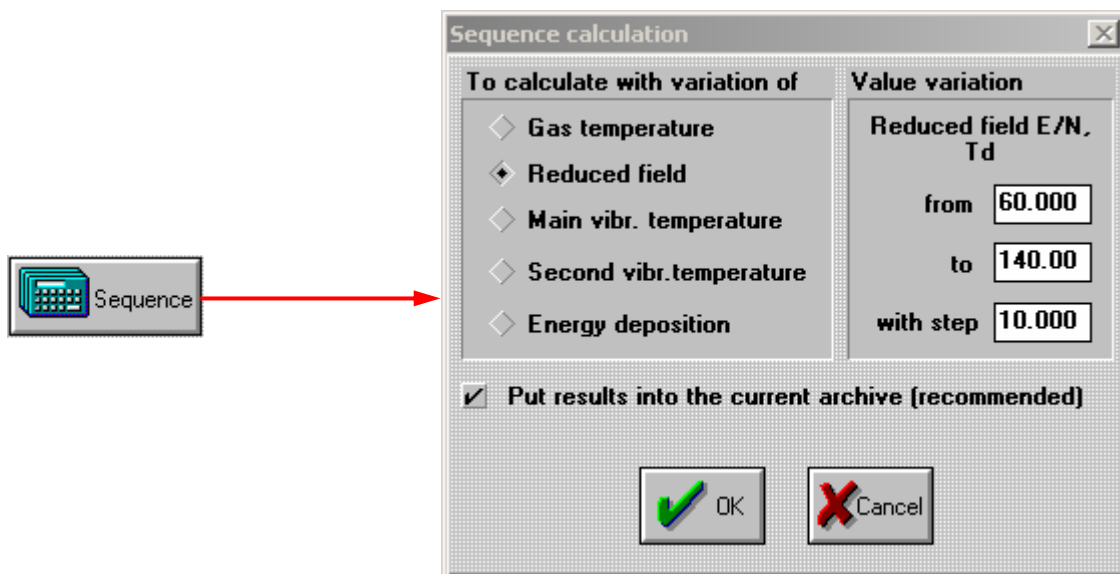


Рис.4б. Модуль EEDF. Настройка проведения серии расчетов

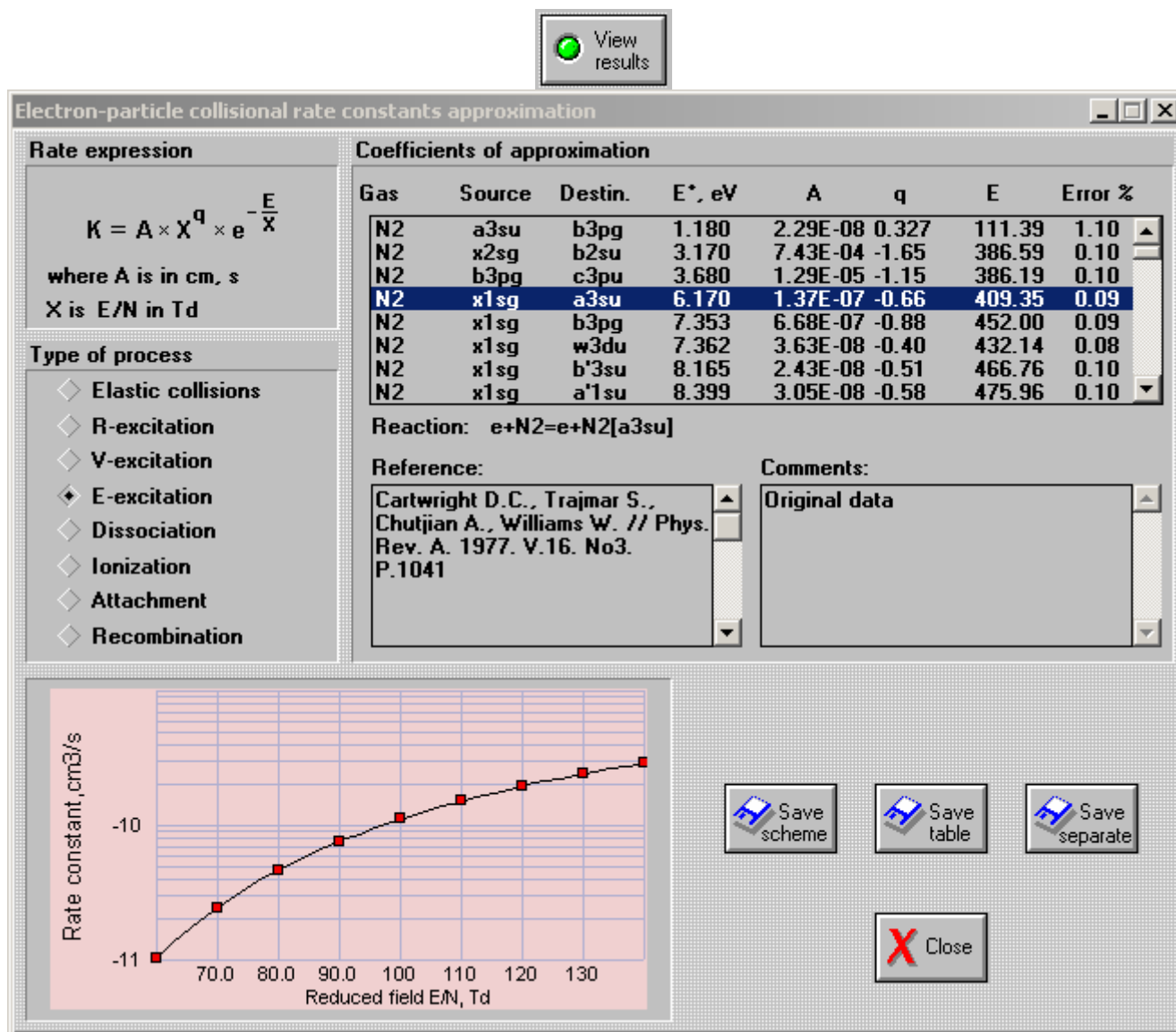


Рис.4в. Модуль EEDF. Результаты серии расчетов

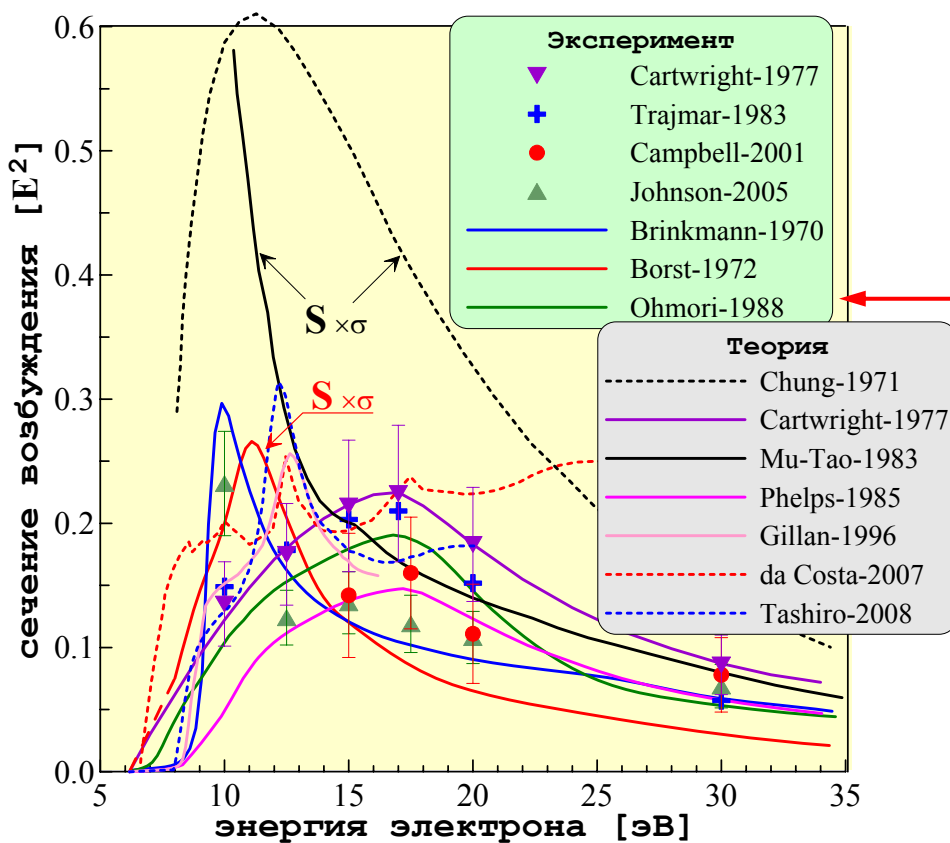
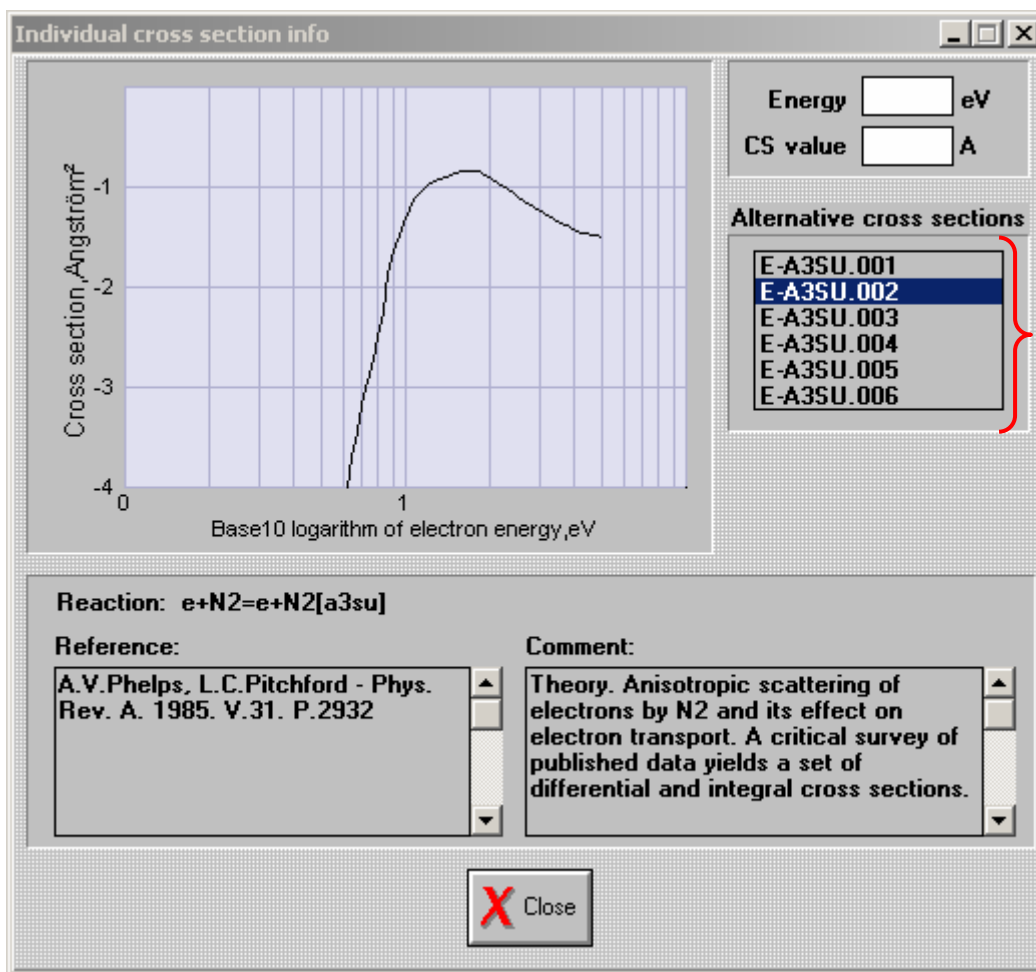


Рис.4г. Модуль EEDF. Альтернативные данные по сечениям процессов

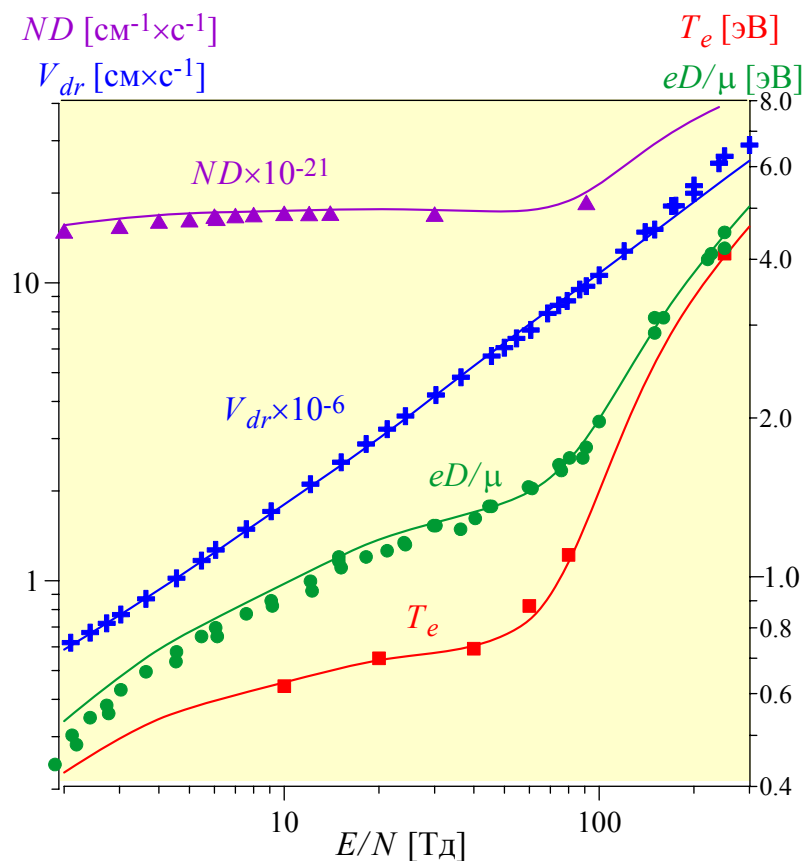


Рис.4г. Дрейфовые характеристики электронов в N_2 : Коэффициент поперечной диффузии ND [36], дрейфовая скорость V_{dr} [8, 23, 25], характеристическая температура eD/μ [8, 22, 25], электронная температура T_e [33]. Символы – эксперимент, сплошные линии - расчет

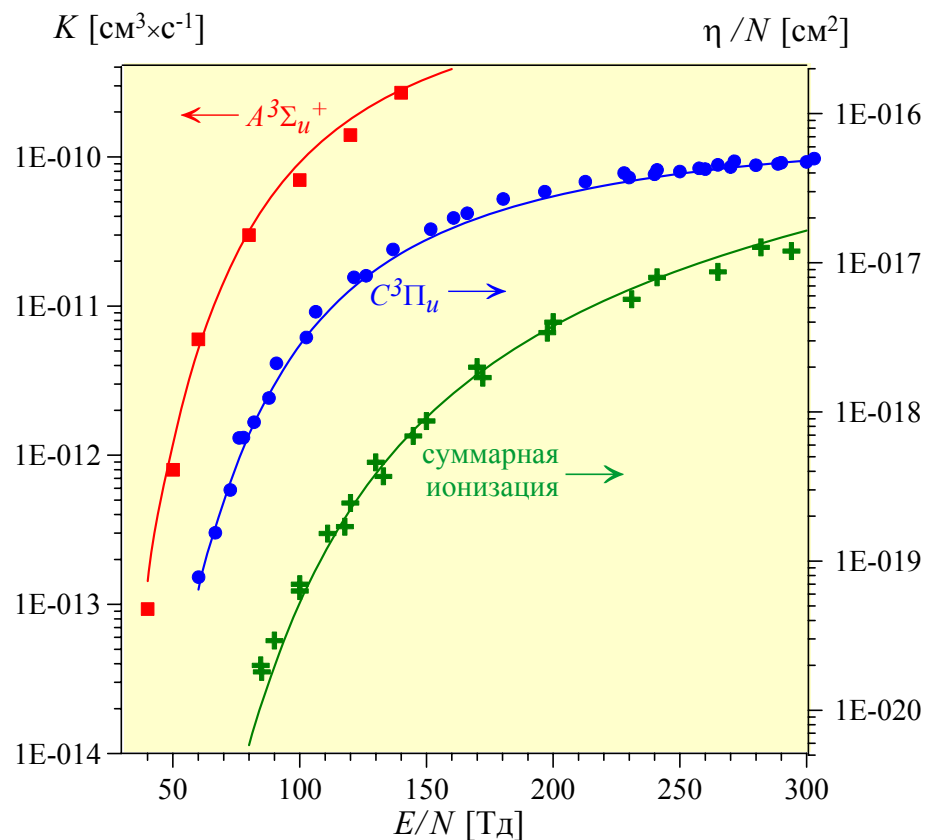


Рис.4д. Константа скорости возбуждения состояния $A^3\Sigma_u^+$ [34], коэффициенты возбуждения $C^3\Pi_u$ [8, 24] и суммарной ионизации [8, 13]. Символы – эксперимент, сплошные линии - расчет

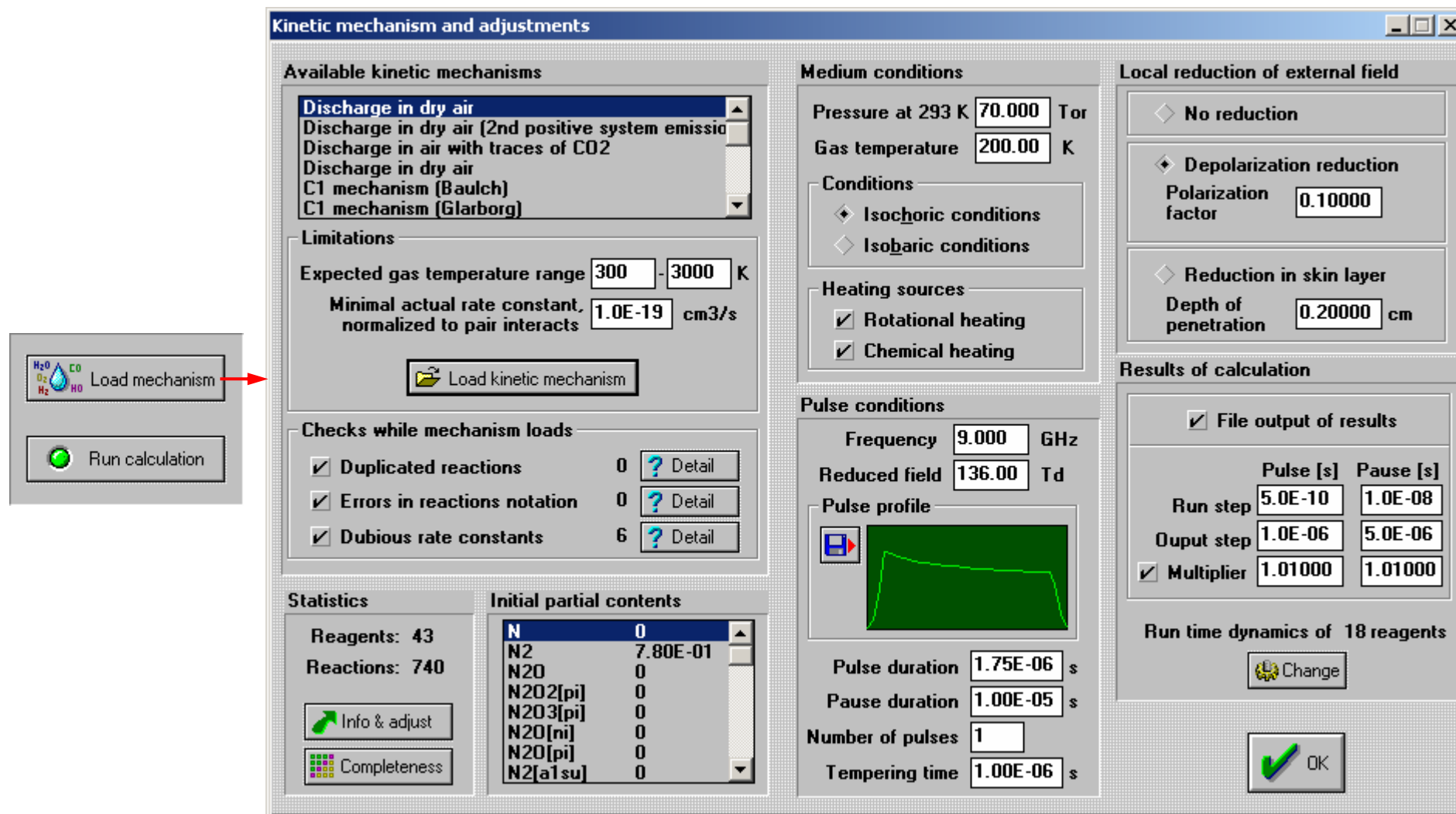


Рис.5а. Модуль KINET. Загрузка и настройка кинетического механизма

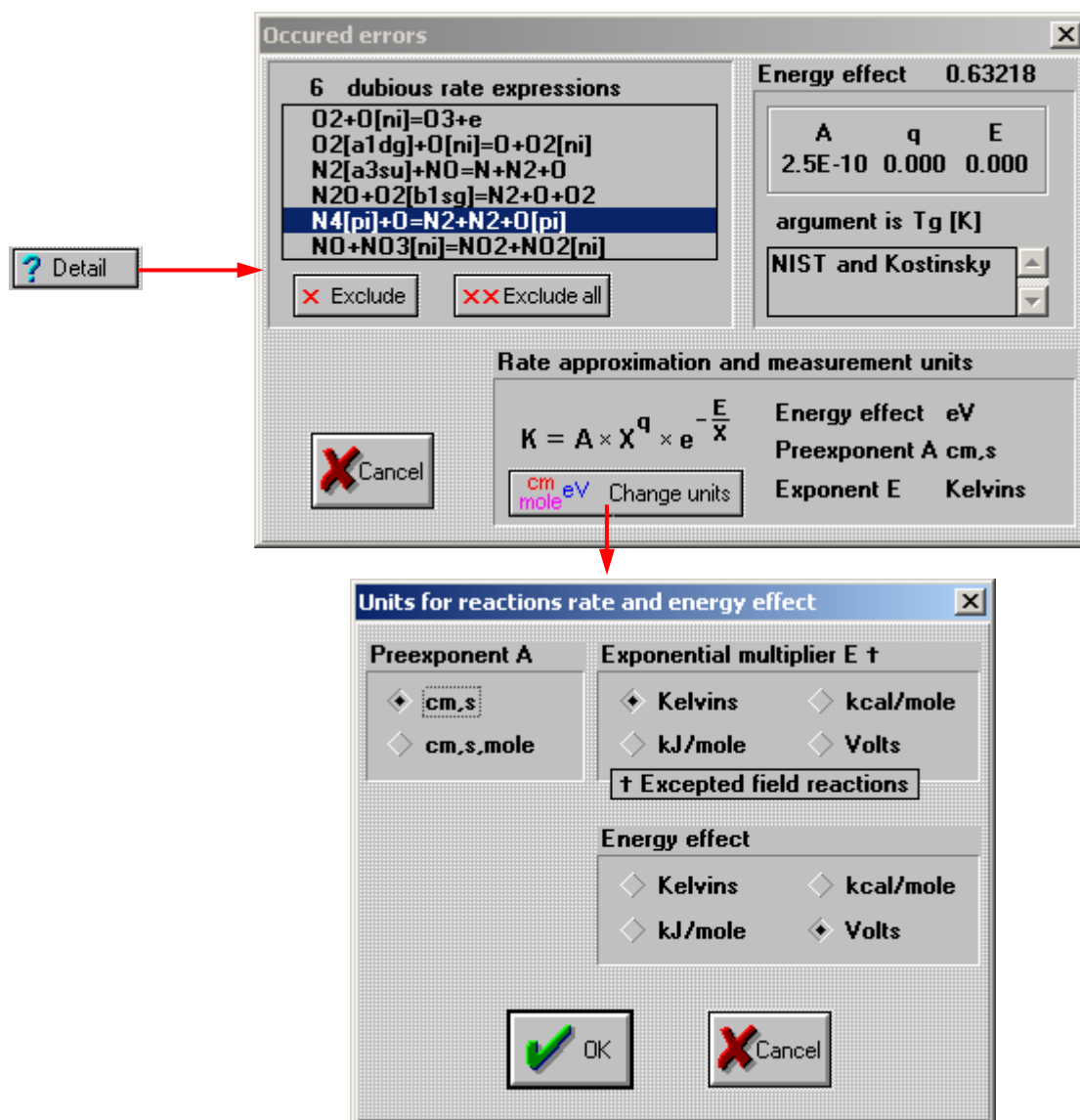


Рис.5б. Модуль KINET. Панель информации об ошибках в КМ и панель выбора единиц измерения

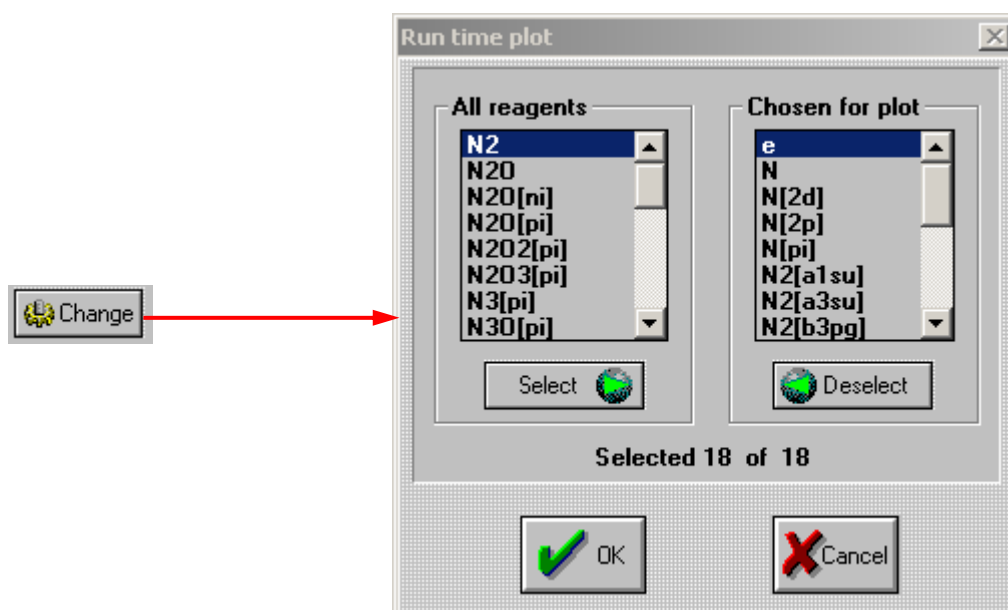


Рис.5в. Модуль KINET. Выбор реагентов для графического отображения концентраций

Info & adjust

The screenshot displays the 'Reagents and reactions of kinetic mechanism' window. It is divided into several sections:

- Reagents:** A list of chemical species including N, N2, N2O, N2O2[pi], N2O3[pi], N2O[ni], N2O[pi], N2[a1su], N2[a3su], N2[b3pg], N2[c3pu], N2[pi], N3O[pi], N3[pi], N4[pi], NO (highlighted), NO2, NO2[ni], NO2[pi], NO3, NO3[ni], NO3[pi], NO[ni], NO[pi], N[2d], and N[2p]. A search box is located at the bottom left.
- Production 138:** A list of reactions. The selected reaction is $N_2 + NO_2 = N_2 + NO + O$. Other reactions include $N + NO_2 = N + NO + O$, $NO_2 + O_2 = NO + O + O_2$, and $N + NO + O = NO + NO$.
- Consumption 65:** A list of reactions. The selected reaction is $N + NO = N_2 + O$. Other reactions include $NO + O = NO_2$, $N_2 + NO + O_2 = N_2 + NO_3$, and $NO + NO + NO = N_2O + NO_2$.
- Energy effect:** For the production reaction, the energy effect is 3.17584 eV. For the consumption reaction, it is -3.2515 eV. Both sections show parameters A, q, and E, and a temperature range (e.g., 'Losev 600-5000K' and 'NIST fit 196-3000K').
- Heating in individual reactions:** A list of heating coefficients for various species, such as 1.000 for O, 0.700 for O2, and 0.940 for O2[a1dg].
- Rate constant approximation and measurement units:** Shows the Arrhenius equation $K = A \times X^q \times e^{-\frac{E}{X}}$ and unit settings: Energy effect in eV, Preexponent A in cm.s, and Exponent E in Kelvins. A 'Change units' button is present.

Buttons for 'Exclude', 'OK', and 'Info & adjust' are visible.

Рис.5д. Модуль KINET. Панель детализации КМ

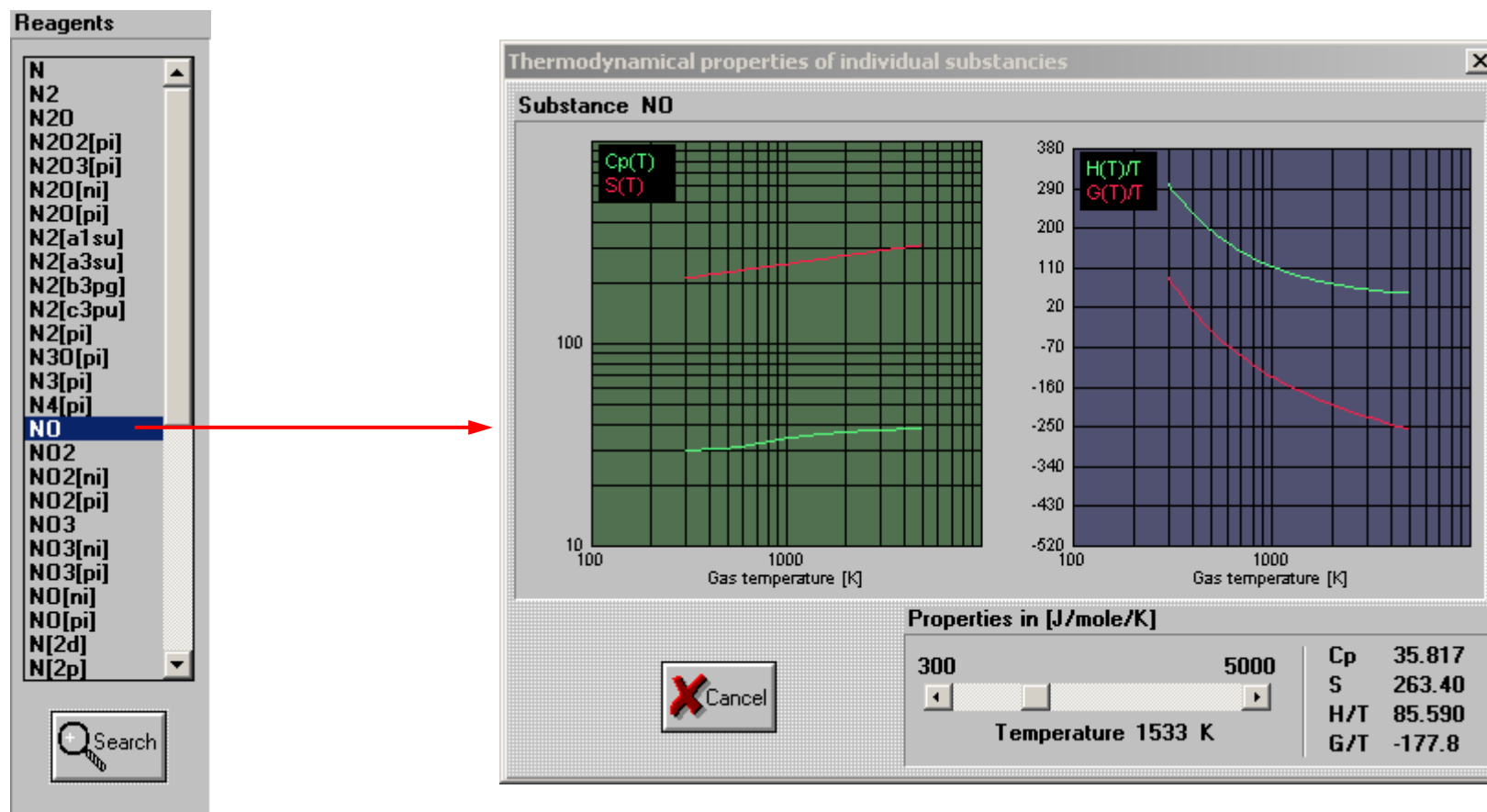


Рис.5е. Модуль KINET. Термодинамические свойства веществ

Consumption 65

NO+NO+O2=NO2+NO2
 NO+NO=N2+O2
 NO+NO2+O2=NO2+NO3
 NO+NO2=N2O+O2
 N2O+NO=N2+NO2
NO+NO3=NO2+NO2
 N2[a1su]+NO=N+N2+O
 N2[a3su]+NO=N+N2+O
 NO+N[2d]=N2+O
 NO+O[1d]=N+O2

Rate constant dependence

Reaction NO+NO3=NO2+NO2

Reference NIST fit 200-1100K

Base 10 logarithm of rate constant [cm,s]

Gas temperature [K]

Forward rate constant		
A [cm,s]	q	E [K]
1.1E-11	0.000	-221.00

X Cancel

Energy effect, equilibrium and reverse rates

Energy effect [kJ/mole]

Equilibrium gas temperature [K]

Log10 of Equilibrium constant

Rates	A [cm,s]	q	E [K]	accur%
equilibrium	6.6E+02	-0.67	11261.2	2.36
reverse	1.7E-14	0.669	11040.2	
exsisted	1.6E-14	0.730	10504.0	
Tsang				

Рис.5ж. Модуль KINET. Панель индивидуальных реакций

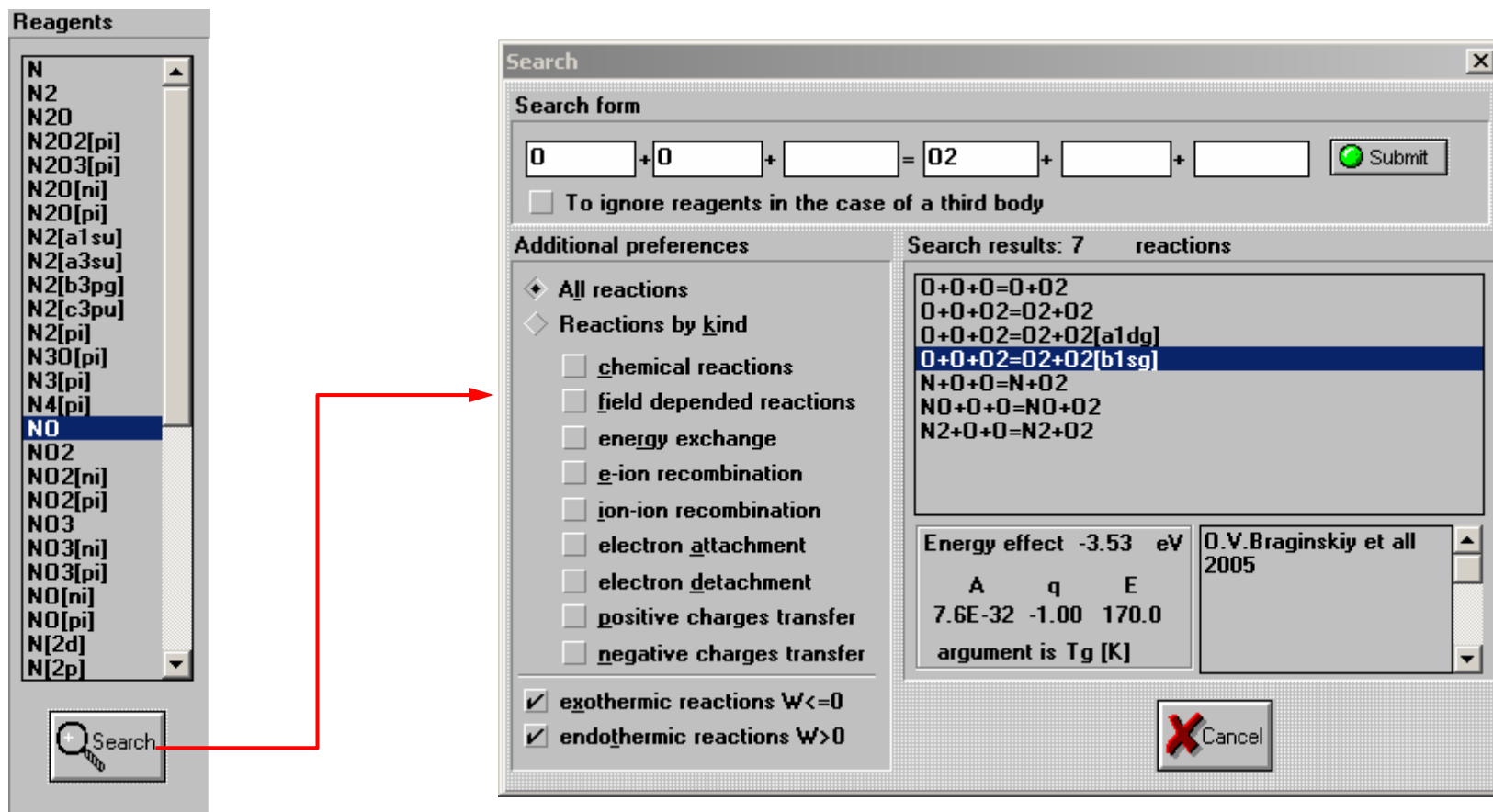


Рис.53. Модуль KINET. Поисковая система.

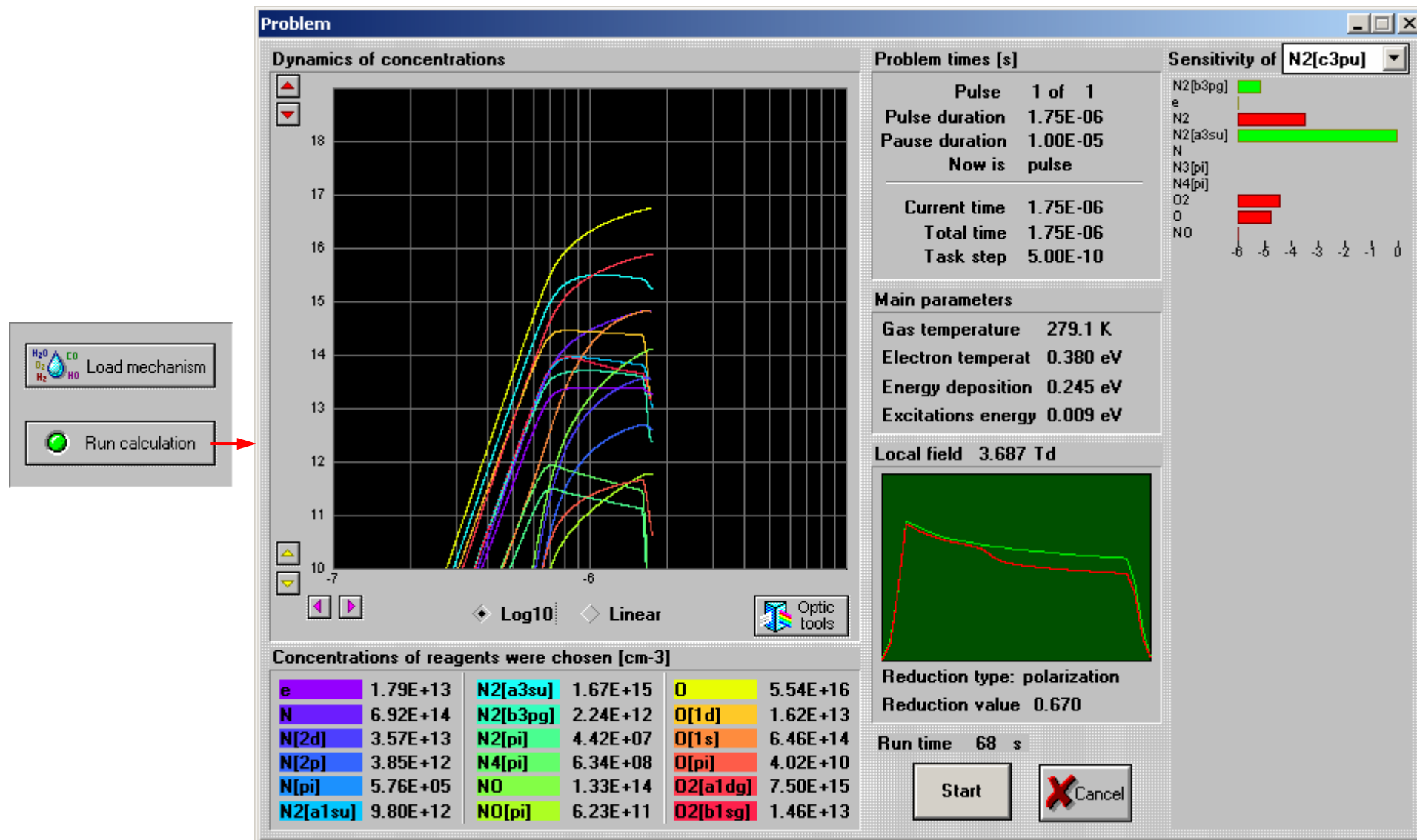


Рис.5и. Модуль KINET. Панель решения кинетической задачи

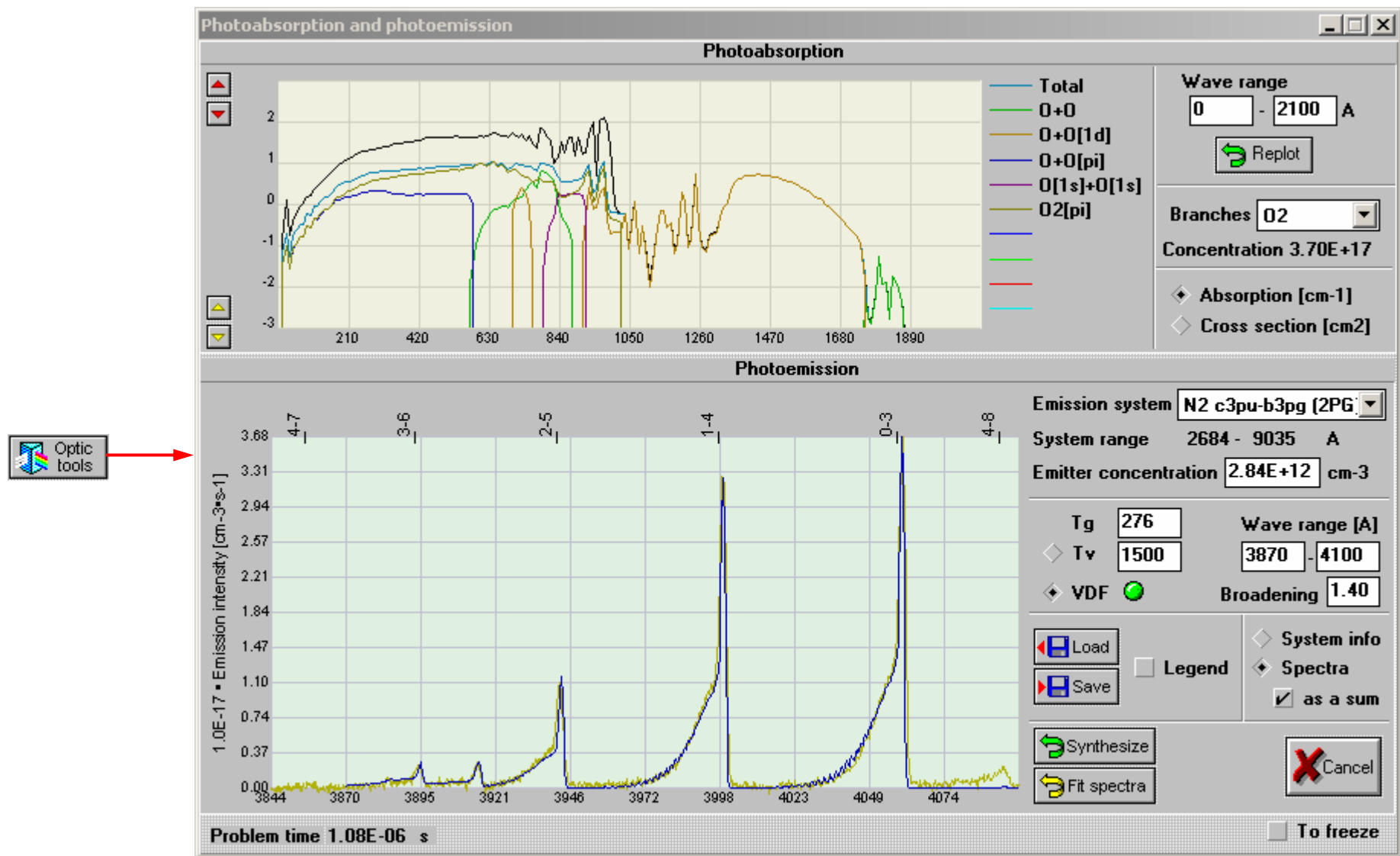


Рис.5к. Модуль KINET. Панель обработки молекулярных спектров

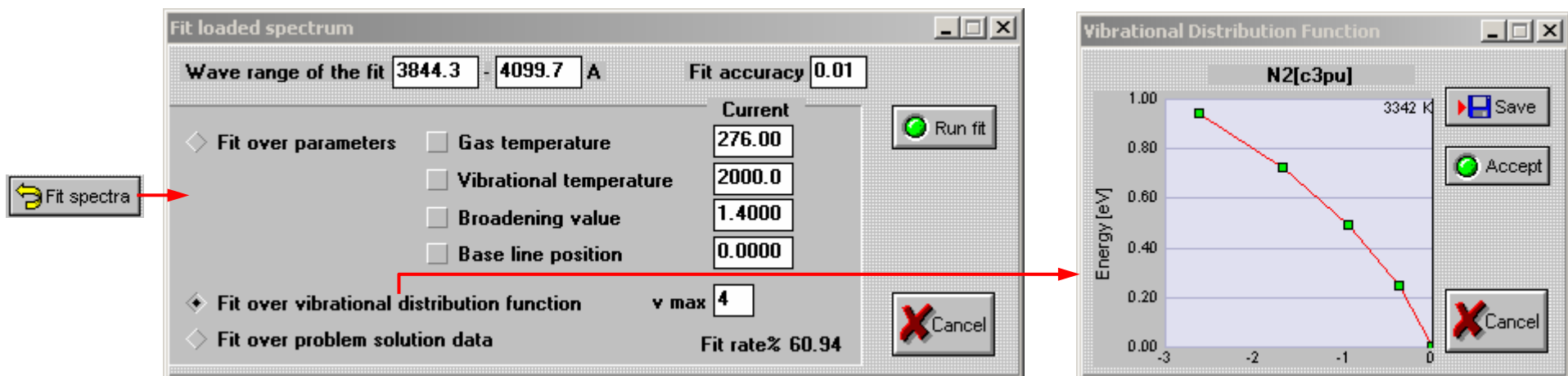


Рис.5л. Модуль KINET. Панель многопараметрической подгонки эмиссионных спектров

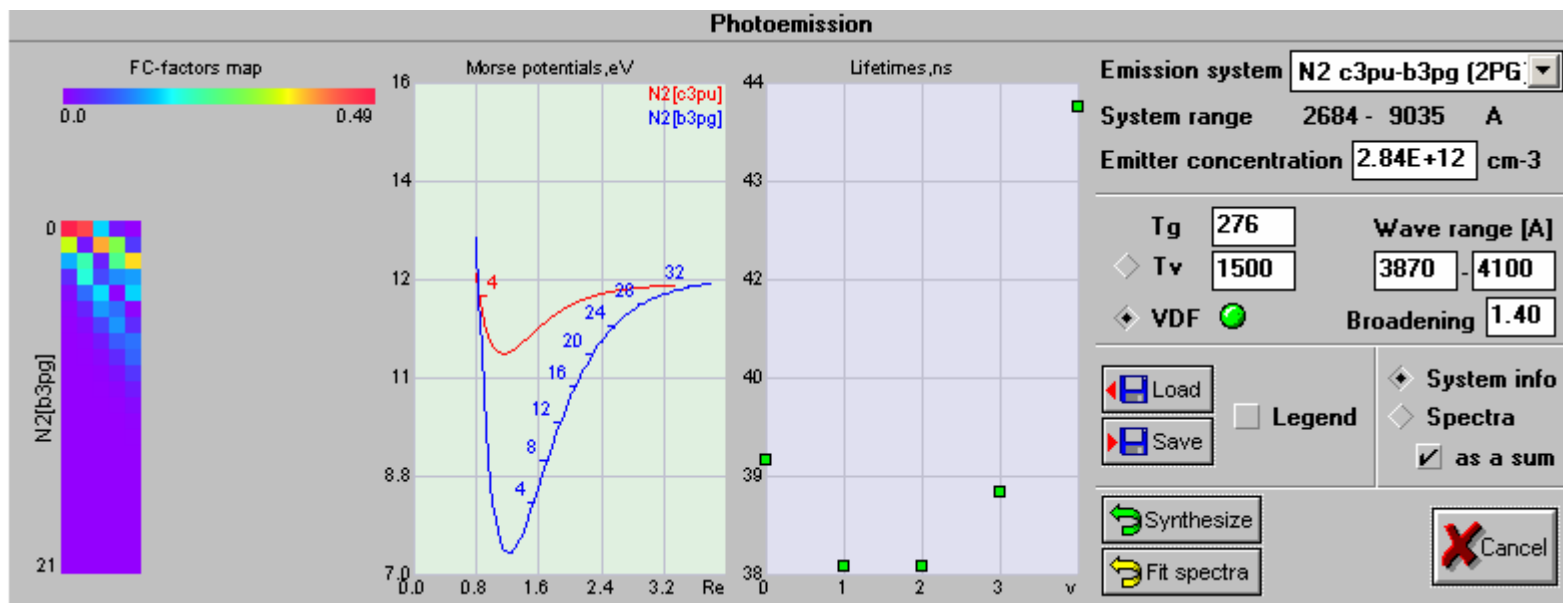


Рис.5м. Модуль KINET. Поле информации об эмиссионной системе

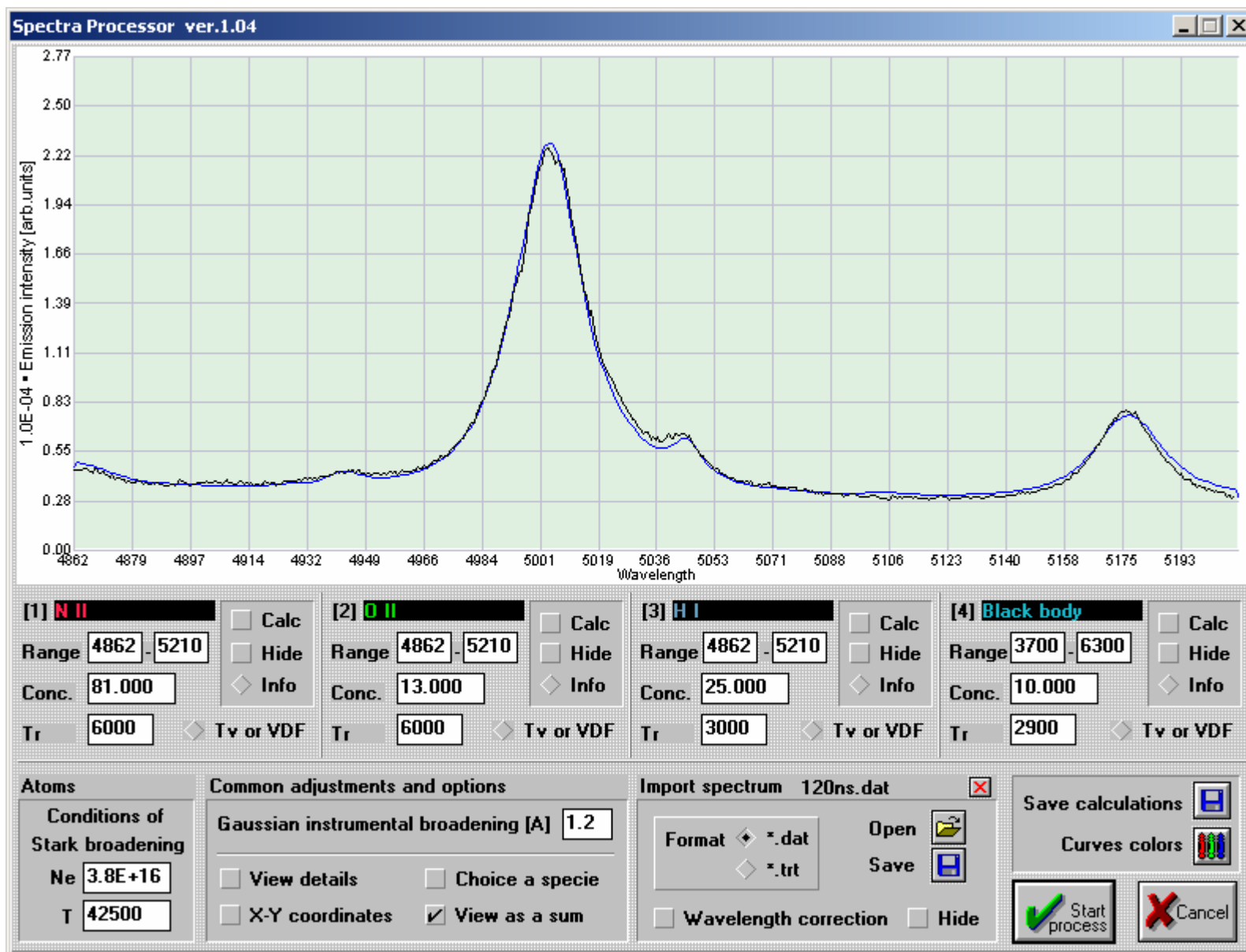


Рис.6а. Модуль SPECTRA-2. Главная интерфейсная панель

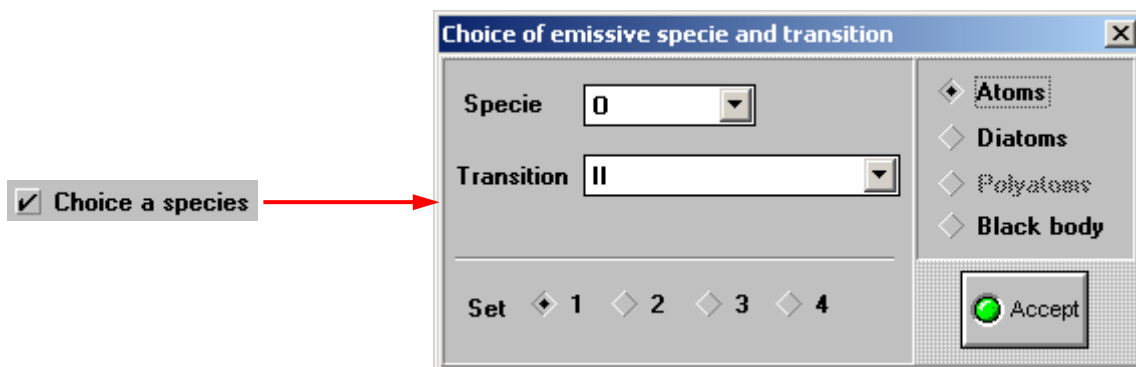


Рис.6б. Модуль SPECTRA-2. Выбор эмитента

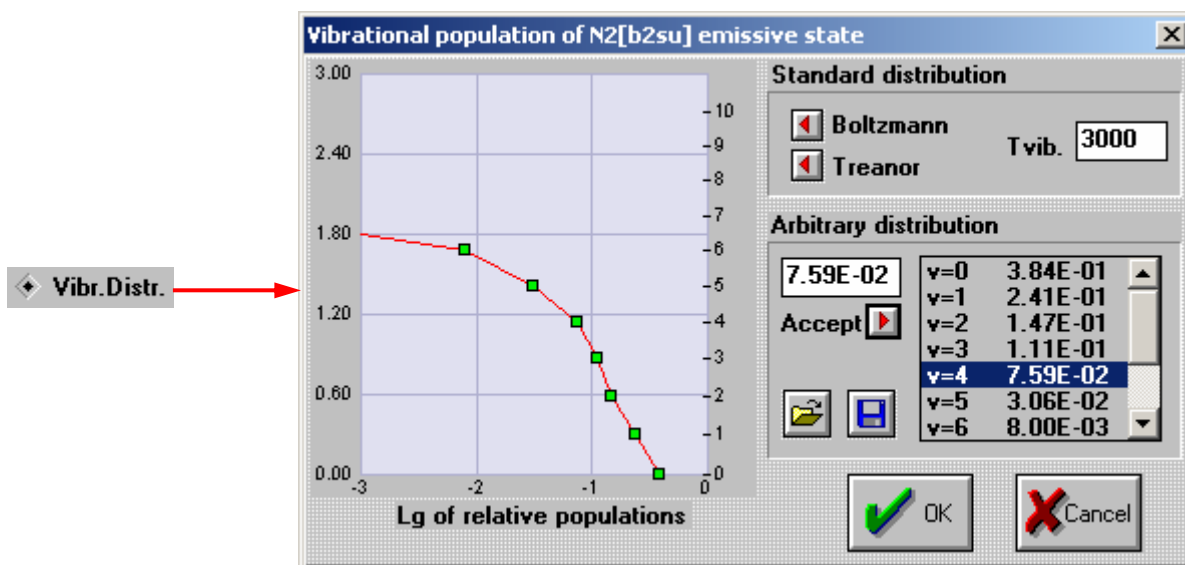


Рис.6в. Модуль SPECTRA-2. Задание колебательной функции распределения молекулы - эмитента



Рис.6г. Модуль SPECTRA-2. Масштабирование спектров по длинам волн и амплитуде

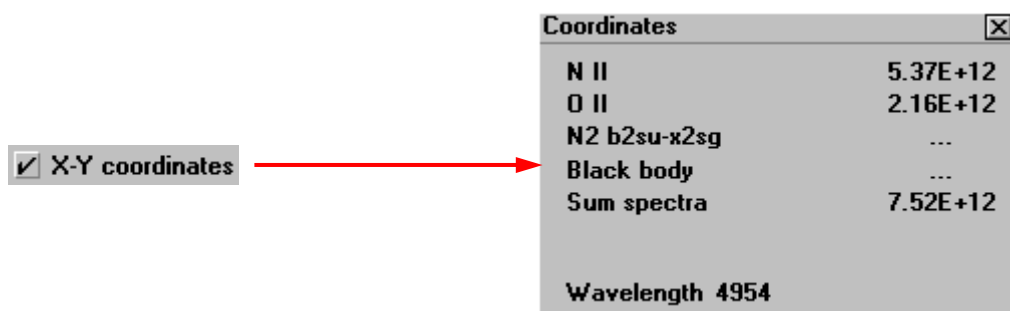


Рис.6д. Модуль SPECTRA-2. Отображение координат спектров



Рис.6е. Модуль SPECTRA-2. Подстройка положения экспериментального спектра по длинам волн

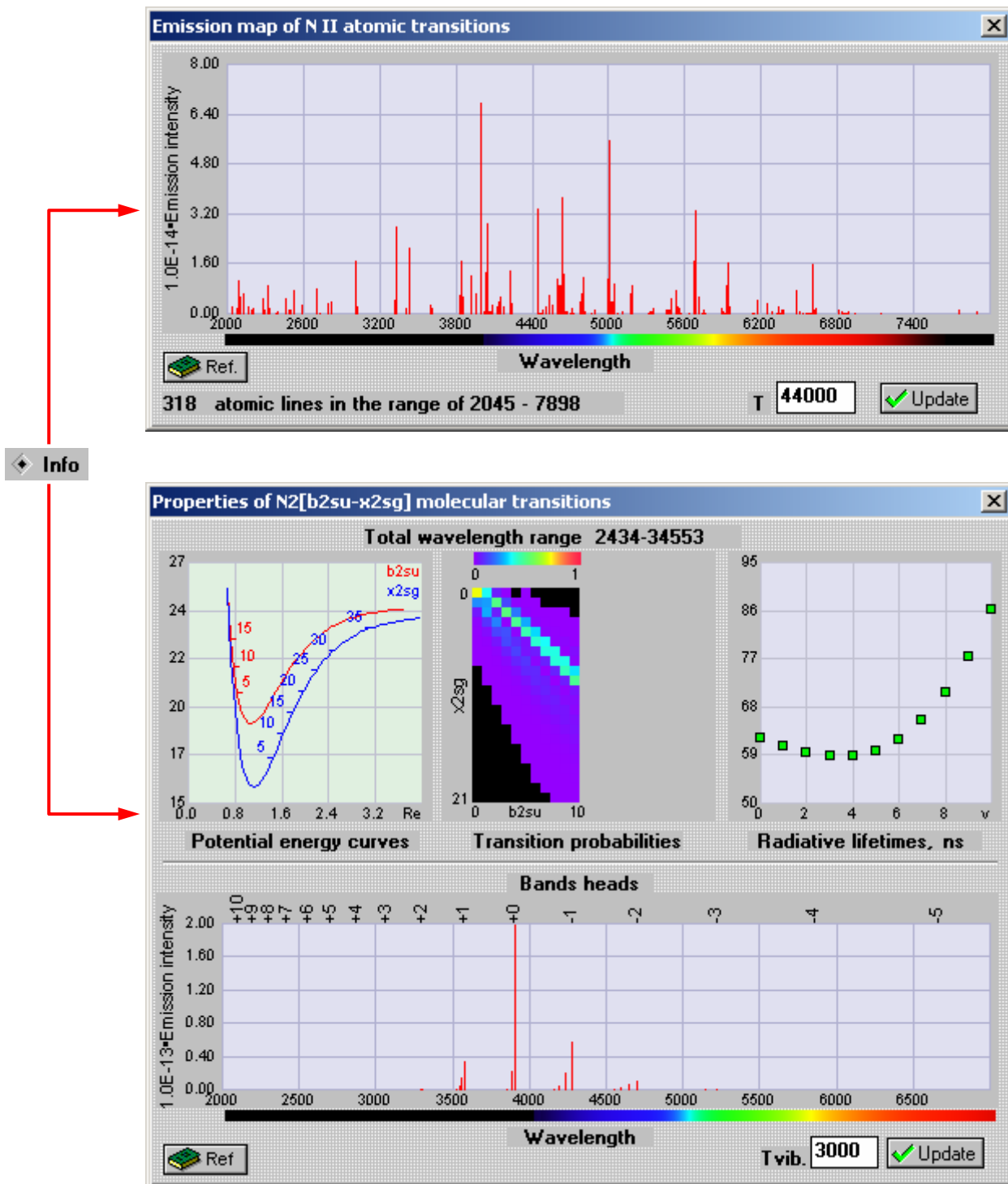


Рис.6ж. Модуль SPECTRA-2. Препроцессор излучающей системы

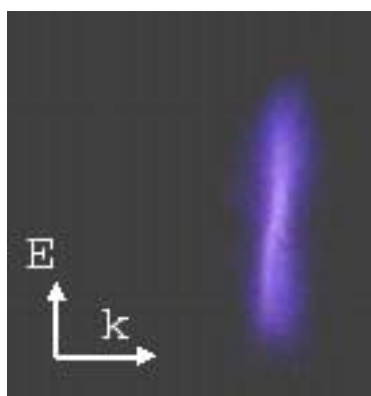


Рис.7а. СВЧ разряд в воздухе

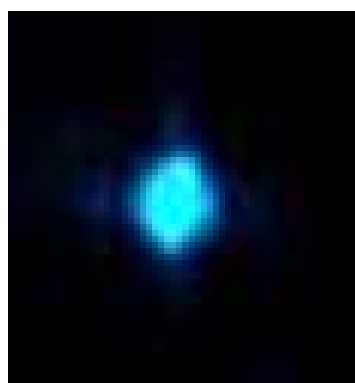


Рис.7б. Лазерная искра в воздухе

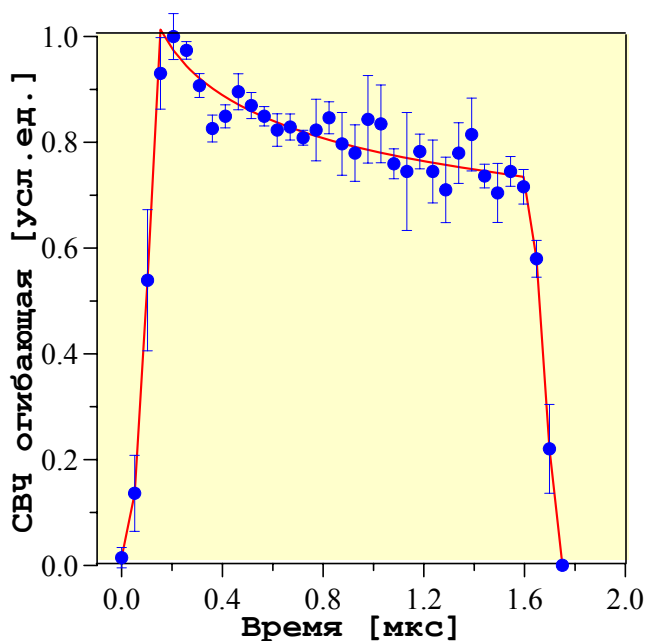


Рис.7г. Огибающая СВЧ импульса, усредненная по 10 измерениям

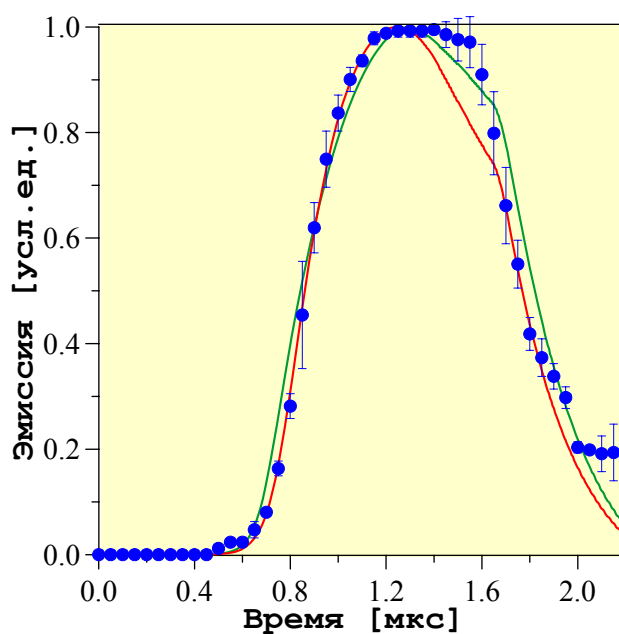


Рис.7д. Динамика эмиссии полосы $\Delta v = -3$ $N_2[2^+]$, усредненная по 10 измерениям. Линии – результат моделирования

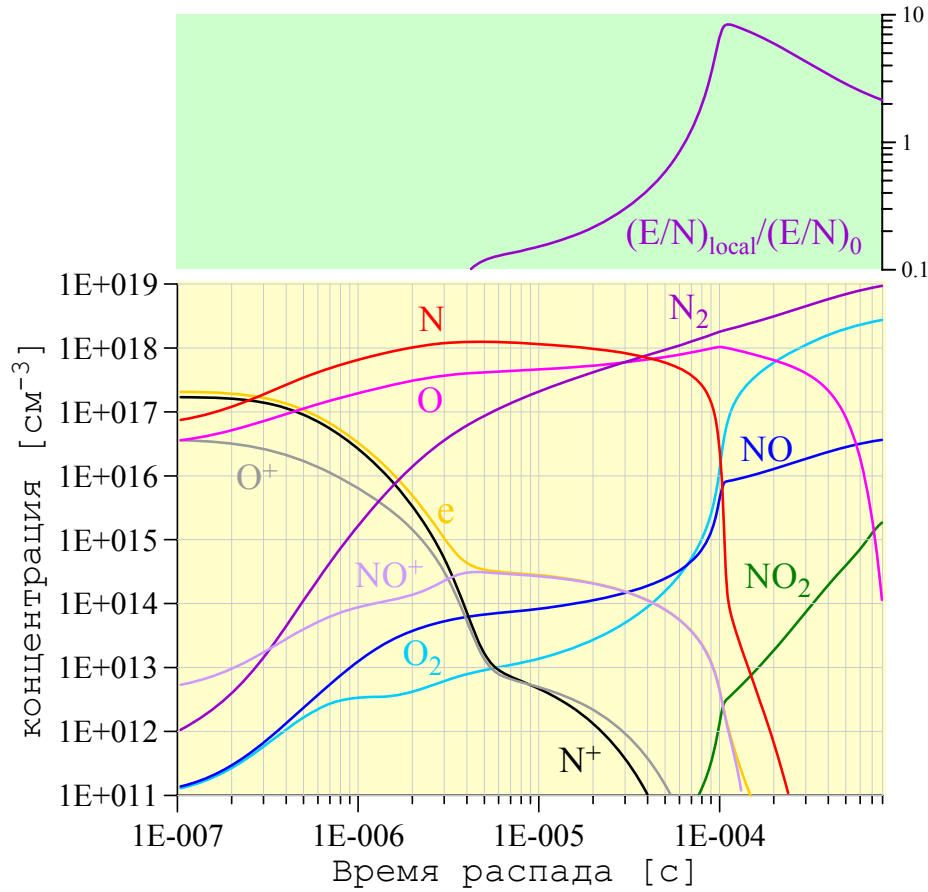


Рис.8а. Динамика концентраций частиц в ходе распада лазерной искры. $P = 750$ Тор

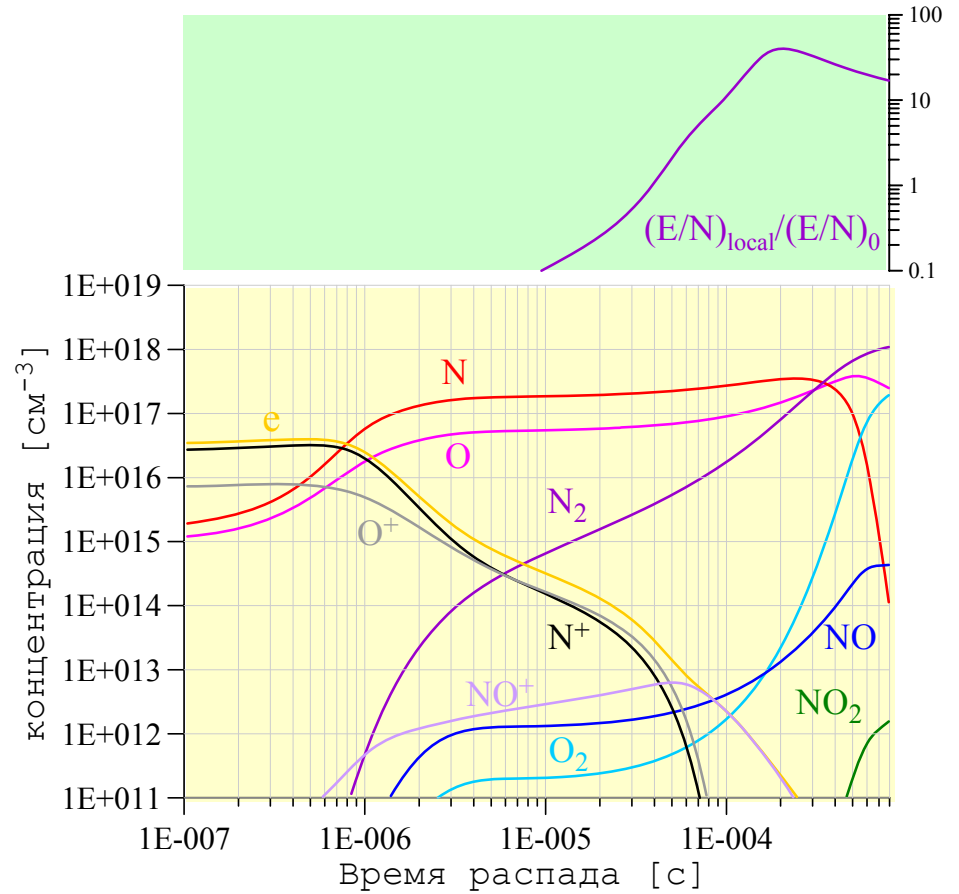


Рис.8б. Динамика концентраций частиц в ходе распада лазерной искры. $P = 100$ Тор

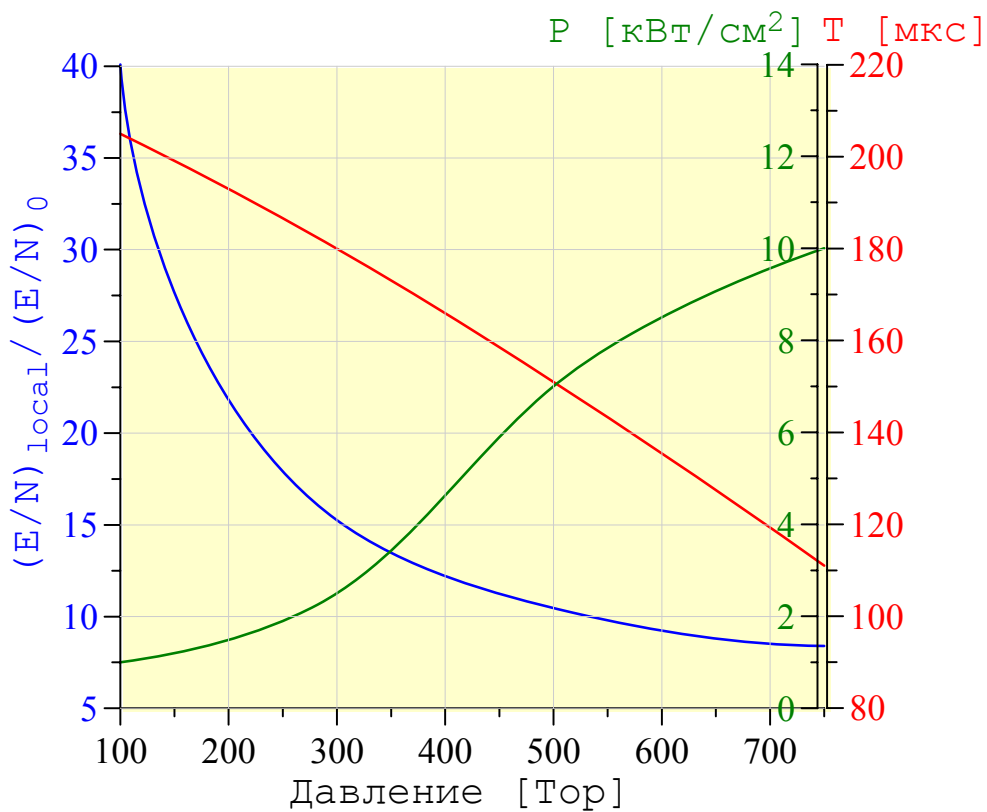


Рис.8в. Зависимости от давления окружающего воздуха: максимального усиления локального приведенного поля в объеме ЛИ $(E/N)_{local}/(E/N)_0$, времени его достижения T , и минимальной плотности СВЧ мощности P , необходимой для СВЧ пробоя на ЛИ