

*На правах рукописи*

**Кадочников Илья Николаевич**

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

Специальность 01.02.05 – Механика жидкости, газа и плазмы

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в ФГУП «Центральный институт авиационного моторостроения имени П.И. Баранова»

- Научный руководитель: – **Старик Александр Михайлович**  
доктор физико-математических наук,  
профессор МФТИ, ФГУП «ЦИАМ  
им. П.И. Баранова», начальник отделения
- Научный консультант: – **Луховицкий Борис Иосифович**  
кандидат физико-математических наук,  
ФГУП «ЦИАМ им. П.И. Баранова»,  
начальник сектора
- Официальные  
оппоненты: – **Еремин Александр Викторович**  
доктор физико-математических наук,  
профессор, ФГБУН Объединенный  
институт высоких температур РАН,  
зав. лаб. неравновесных процессов
- Уваров Александр Викторович**  
доктор физико-математических наук,  
профессор, физический факультет МГУ  
им. М.В. Ломоносова, профессор  
по кафедре молекулярных процессов и  
экстремальных состояний вещества
- Ведущая организация: – ФГУП «Центральный аэрогидродина-  
мический институт имени профессора  
Н.Е Жуковского»

Защита состоится «14» февраля 2019 г. в 15 ч. 00 м. на заседании диссертационного совета Д 002.240.01 на базе Института проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН по адресу: 119526, г. Москва, проспект Вернадского, д. 101, корп. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИПМех РАН (<http://www.ipmnet.ru/diss/diss/>)

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 002.240.01,  
кандидат физико-математических наук

Е.Я. Сысоева

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы

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

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

На сегодняшний день не существует уровневых моделей для воздуха, в которых помимо процессов с участием незаряженных компонентов учитывались бы также плазмохимические реакции. С другой стороны, в представленных в литературе уровневых моделях для азота и воздуха не учитывается неравновесное колебательное возбуждение молекул в электронно-возбуждённых состояниях [3,4]. Нет понимания, к каким погрешностям приводит пренебрежение данными процессами при

определении параметров потока неравновесного газа. Данная работа посвящена построению детальных уровневых моделей для азотной и воздушной плазмы, в которых учитывается неравновесное колебательное возбуждение молекул не только в основном, но и в возбуждённых электронных состояниях, и численному исследованию в уровневом приближении влияния термической неравновесности на параметры потока азотной и воздушной плазмы за фронтом сильной ударной волны и в сверхзвуковом расширяющемся потоке. Также в данной работе предлагаются новые модовые модели для азотной и воздушной плазмы, позволяющие описывать эволюцию состава и газодинамических параметров смеси за фронтом сильной ударной волны с точностью, близкой к точности уровневых моделей.

### **Цель диссертационной работы**

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

### **Научная новизна** состоит в следующем:

- Разработаны детальные уровневые кинетические модели для описания термически неравновесных процессов в механике азотной и воздушной плазмы, описывающие динамику заселённости отдельных колебательных уровней двухатомных молекул как в основном, так и в электронно-возбуждённых состояниях.
- С использованием оригинальных уровневых моделей проведено исследование физико-химических процессов в различных типах течений азотной и воздушной плазмы и изучены закономерности формирования неравновесных функций распределения по колебательным уровням молекул  $N_2$ ,  $O_2$  и  $NO$  в различных электронных состояниях.
- Показано, что при описании механики азотной плазмы за фронтом ударной волны с числом Маха  $M_0 > 6$  результаты уровневой и модовой моделей могут существенно отличаться, причём указанные отличия увеличиваются с ростом интенсивности ударной волны.

- Построена оригинальная уровневая кинетическая модель для описания термически-неравновесных процессов в расширяющемся сверхзвуковом потоке смеси  $N_2$ -IF-He.
- С использованием уровневой модели для смеси  $N_2$ -IF-He исследовано формирование инверсной заселённости на электронно-колебательных уровнях молекул IF и проведена оценка коэффициента усиления газодинамического лазера в молекулярной системе  $N_2(A^3\Sigma^+_u)$ -IF.
- Построены новые модифицированные модовые модели для описания механики азотной и воздушной плазмы в условиях термической неравновесности. Показано, что, несмотря на относительную простоту, разработанные модифицированные модовые модели позволяют определять изменение поступательной, электронной и колебательных температур, а также состава смеси и газодинамических параметров потока за фронтом ударной волны с точностью, близкой к точности детальных уровневых моделей.

### **Практическая значимость**

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

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

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

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

## **На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:**

- Детальные уровневые кинетические модели для описания термически неравновесных процессов в высокотемпературных потоках азотной и воздушной плазмы, учитывающие процессы колебательно-поступательной релаксации ( $V-T$ ), внутримодового ( $V-V$ ) и междумодового ( $V-V'$ ) колебательно-колебательного обмена, электронно-поступательной ( $E-T$ ) релаксации, электронно-электронного ( $E-E$ ) обмена, возбуждения колебательных ( $V-T_e$ ) и электронных ( $E-T_e$ ) уровней электронным ударом, упругого рассеяния электронов на тяжёлых частицах, а также химические и плазмохимические реакции с участием атомов и молекул в различных энергетических состояниях.
- Результаты проведённого с использованием уровневых моделей исследования механики азотной и воздушной плазмы, а также элементарных физико-химических процессов, протекающих в неравновесном газе за фронтом сильной ударной волны и в расширяющемся сверхзвуковом потоке.
- Сравнительный анализ результатов расчёта параметров потока азотной плазмы за фронтом сильной ударной волны, полученных с использованием уровневых и модовых моделей, и выводы о границах применимости различных моделей.
- Уровневая кинетическая модель для смеси  $N_2-IF-He$ , анализ физико-химических процессов в механике расширяющегося потока смеси  $N_2-IF-He$  и вывод о формировании инверсной заселённости на электронно-колебательных уровнях молекул  $IF$ , а также оценка коэффициента усиления.
- Модифицированные модовые модели для азотной и воздушной плазмы, впервые использующие для расчета факторов неравновесности метод, предложенный в [5], и вывод о том, что данные модели позволяют описывать изменение состава смеси, а также поступательной, электронной и колебательных температур молекул за фронтом сильной ударной волны с точностью, близкой к точности детальных уровневых моделей.

## **Апробация работы**

Материалы диссертации докладывались на 14 российских и международных конференциях: 1) Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых и специалистов «Новые решения и технологии в газотурбостроении», 5-8 октября, 2010, Москва, ЦИАМ. 2) III Международной научно-технической конференции "Авиадвигатели XXI

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

Результаты работы были представлены на семинаре по фундаментальным проблемам горения и эмиссии вредных веществ под руководством А.М. Старика в ЦИАМ им. П.И. Баранова (12 марта 2014 г), на семинаре по механике сплошных сред под руководством А.Г. Куликовского, В.П. Карликова и О.Э. Мельника в НИИ механики МГУ им. М.В. Ломоносова (18 октября 2017 г) и на семинаре «Радиационная газодинамика» под руководством С.Т. Суржикова в Институте проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН (13 июня 2018 г).

### **Соответствие диссертации паспорту научной специальности**

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

### **Публикации**

Основное содержание и результаты диссертационного исследования изложены в 9-ти печатных работах [А1–А9], в том числе 4-х статьях [А1–А4] в индексируемых в базах SCOPUS и Web of Science и рекомендованных ВАК журналах, одной статье в книге под редакцией [А5] и 4-х тезисах докладов [А6–А9].

### **Личный вклад автора**

Во всех работах соискатель участвовал в постановке задач совместно с научным руководителем А.М. Стариком. Кинетические модели для азота, воздуха и смеси  $N_2$ - $IF$ - $He$ , а также соответствующие компьютерные коды для согласованного решения уравнений поуровневой кинетики и описания механики неравновесного газа с использованием модифицированной модовой модели были созданы лично автором диссертации. Расчёты параметров течений за ударной волной и в расширяющейся части сверхзвукового сопла были выполнены лично автором с использованием авторских компьютерных кодов. Автор принимал непосредственное участие при анализе результатов, формулировании выводов и подготовке научных публикации [А1–А9].

### **Структура и объем диссертации**

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

### **Содержание работы**

**Во Введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

**Первая глава** содержит обзор работ, посвящённых численному исследованию термически неравновесных процессов в реагирующем газе с использованием уровневых и модовых кинетических моделей.

Наиболее точным способом описания термически неравновесного возбуждения колебательных степеней свободы молекул является использование уровневых моделей, в которых рассматривается динамика заселённости отдельных колебательных состояний молекул, что позволяет учитывать возможное отклонение реального распределения молекул по колебательным уровням от распределения Больцмана. Развитие данного подхода началось в 70-х годах с работ М. Capitelli, в которых уровневые модели использовались для определения скорости диссоциации различных двухатомных газов при возбуждении колебаний молекул в электрическом разряде [6]. Начиная с 90-х годов, уровневые модели применяются для решения задач сверхзвуковой аэродинамики. В России данное направление получило развитие благодаря работам Е.А. Нагнибеды и Е.В. Кустовой (СПбГУ) и С.А. Лосева (Институт механики МГУ).



На сегодняшний день с использованием уровневых моделей различными исследовательскими группами были изучены неравновесные физико-химические процессы, протекающие в азоте и воздухе за фронтом падающей ударной волны [4], в сверхзвуковом сопле [7], при сверхзвуковом обтекании аэродинамического тела [8] и в других задачах. Однако в этих работах при построении уровневых моделей не было полного учета всех важных физико-химических процессов. Во-первых, в уровневых моделях для воздуха не учитывались плазмохимические реакции [4,7,8]. Во-вторых, в уровневых моделях для азота и воздуха рассматривается неравновесное колебательное возбуждение молекул только в основных электронных состояниях [3,4,7,8].

В связи с высокой сложностью уровневого подхода, в многомерных расчётах для учёта возбуждения колебательных степеней свободы молекул используются более простые термически неравновесные модели, среди которых наибольшее распространение получили модовые модели. Применению модовых моделей для решения многомерных задач радиационной газодинамики посвящена монография С.Т. Суржикова (ИПМех РАН) [2]. При описании колебаний молекул в модовом приближении предполагается, что колебательные уровни мод молекул заселены в соответствии с локальным больцмановским распределением, и для описания возбуждения моды достаточно одного параметра – локальной колебательной температуры. Недостатком существующих модовых моделей является их невысокая точность, ограниченная, в первую очередь, необходимостью использования специальных подходов для расчёта факторов неравновесности, выражающих влияние неравновесного возбуждения колебаний молекул на скорости химических реакций. Относительно недавно появилась модель для расчёта фактора неравновесности, которая не содержит полуэмпирических параметров, основана на простых физических принципах, обладает большей точностью, чем многие другие распространённые модели, и может быть использована для любых химических реакций [5]. Таким образом, практический интерес представляет использование методики расчёта факторов неравновесности, предложенной в [5], для построения новых термически неравновесных модовых кинетических моделей для азотной и воздушной плазмы и сравнение их результатов с результатами уровневых моделей.

**Вторая глава** содержит описание построенной в данной работе детальной уровневой модели для азотной плазмы и посвящена исследованию кинетики элементарных физико-химических процессов в релаксационной зоне за фронтом сильной ударной волны в чистом азоте, а также в расширяющемся сверхзвуковом потоке смеси  $N_2$ -IF-He.

В построенной уровневой модели для азотной плазмы в качестве независимых компонентов смеси рассматриваются атомы и молекулы азота в основном электронном состоянии  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ ,  $N(^4S)$ , в возбуждённых электронных состояниях  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ,  $N_2(B^3\Pi_g)$ ,  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ ,  $N_2(C^3\Pi_u)$ ,  $N(^2D)$ ,  $N(^2P)$ , а также ионы  $N_2^+$ ,  $N^+$  и электроны  $e^-$ . В модели учитываются процессы V–T релаксации, V–V и V–V' обмена, E–T релаксации, E–E обмена, V–T<sub>e</sub> и E–T<sub>e</sub> релаксации, а также обратимые химические и плазмохимические реакции с участием атомов и молекул в различных энергетических состояниях.

Для расчета параметров потока реагирующего газа решалась одномерная стационарная система уравнений Эйлера, а изменение концентрации молекул в конкретных электронно-колебательных состояниях  $N_{e,V}$  (индексы  $e$  и  $V$  обозначают электронный и колебательный уровни молекулы), определялось в соответствии с уравнением

$$u \frac{dN_{e,V}}{dx} = Q_{V-T}^{e,V} + Q_{V-V}^{e,V} + Q_{V-V'}^{e,V} + Q_{E-T}^{e,V} + Q_{E-E}^{e,V} + Q_{V-T_e}^{e,V} + Q_{E-T_e}^{e,V} + Q_{ch}^{e,V}, \quad (1)$$

где слагаемые в правой части обозначают скорости изменения заселённости электронно-колебательного состояния ( $e, V$ ) вследствие процессов V–T, V–V, V–V', E–T, E–E, V–T<sub>e</sub>, E–T<sub>e</sub> и химических реакций. При моделировании релаксационных процессов за фронтом ударной волны в качестве граничных условий использовались параметры газа непосредственно за фронтом, определяемые из законов сохранения в предположении, что при переходе через фронт состав смеси и заселенности энергетических уровней атомов и молекул остаются неизменными.

Для валидации уровневой модели для азотной плазмы было проведено сравнение результатов моделирования с различными экспериментальными данными, полученными в ударных трубах и в электрическом разряде. На рис. 1 приведена зависимость характерного времени колебательной релаксации молекулярного азота от поступательной температуры газа  $T$  за фронтом ударной волны,

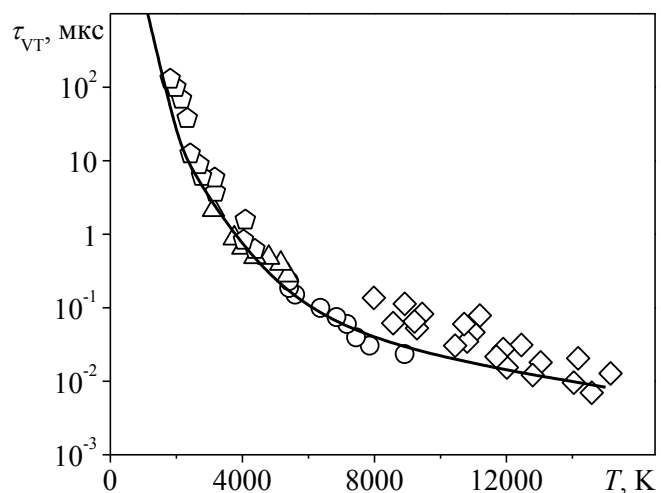


Рис. 1. Зависимость времени колебательной релаксации молекулярного азота  $\tau_{VT}$  при нормальной плотности от поступательной температуры за фронтом ударной волны, рассчитанная с использованием уровневой модели для азотной плазмы (сплошная линия) и определённая экспериментально [9] (маркеры).

определённая экспериментально [9] и рассчитанная с использованием уровневой модели для азотной плазмы. Из приведённого сопоставления видно, что уровневая модель позволяет с высокой точностью описывать характерные времена колебательно-поступательной релаксации азота во всём рассмотренном диапазоне температур.

На рис. 2 представлена зависимость параметра  $\tau_m = t_m P_0$ , где  $t_m$  – время, за которое интенсивность излучения полосы  $N_2(1+)$  (переход  $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ ) за фронтом ударной волны в азоте достигает максимума, а  $P_0$  – начальное давление, от скорости ударной волны  $u_0$ , определённая экспериментально [10] и рассчитанная с использованием уровневой модели для азотной плазмы. Из рисунка видно, что результаты уровневой модели хорошо согласуются с рассматриваемым экспериментом. На этом же рисунке приведены результаты уровневой модели для азотной плазмы, в которой не учитываются плазмохимические реакции. Как можно увидеть, плазмохимические реакции начинают играть существенную роль при  $u_0 \geq 6$  км/с.

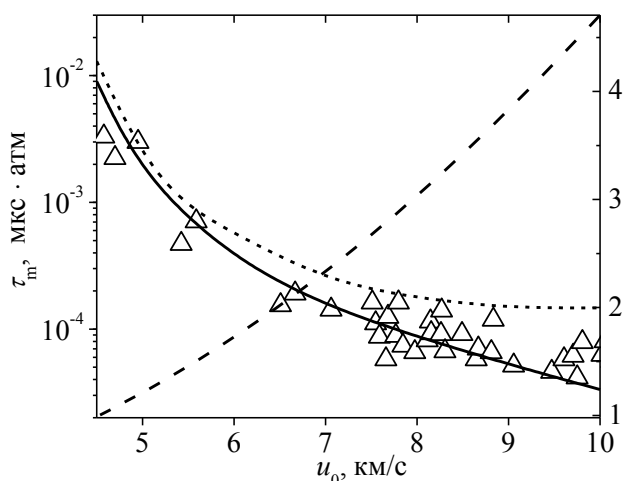


Рис. 2. Зависимость параметра  $\tau_m$ , определённого с использованием полной уровневой модели для азотной плазмы (сплошная линия), уровневой модели без учёта плазмохимических реакций (пунктирная линия) и экспериментально [10] (маркеры) от скорости ударной волны  $u_0$  в азоте для полосы  $N_2(1+)$  при  $T_0 = 300$  К. Штриховая линия – поступательная температура газа  $T$  непосредственно за фронтом ударной волны.

Также было проведено сопоставление результатов уровневой модели для азотной плазмы с экспериментальными данными, приведёнными в работе [11], в которой были измерены заселённости электронно-колебательных уровней ( $e=B^3\Pi_g, V=6$ ), ( $e=B^3\Pi_g, V=12$ ) и ( $e=C^3\Pi_u, V=0$ ) молекул  $N_2$ , при релаксации чистого азота, возбуждённого в электрическом разряде. Эволюция величины  $N_{e,v}/N_{e,v}^0$ , где  $N_{e,v}^0$  и  $N_{e,v}$  – концентрации молекул  $N_2$  в исследуемых состояниях в начальный момент времени и в момент времени  $t$ , представлена на рис. 3. Из приведённого сопоставления можно сделать вывод, что детальная уровневая модель для азотной плазмы качественно правильно описывает эволюцию заселенности отдельных электронно-колебательных состояний молекул  $N_2$ .

С использованием построенной в данной работе уровневой модели было проведено исследование физико-химических процессов, протекающих в

азотной плазме за фронтом сильной ударной волны. В частности, рассматривался вопрос о влиянии на параметры потока плазмохимических реакций, а также нарушения бoльцмановского распределения молекул азота в различных электронных состояниях по колебательным уровням. При этом было проведено сравнение результатов детальной уровневой модели для азотной плазмы с результатами редуцированных кинетических моделей: уровневой модели для азота, неучитывающей плазмохимические реакции, и модовой модели для азотной плазмы с факторами неравновесности, определяемыми по модели Кузнецова [1].

Для данных моделей на рис. 4 представлена зависимость от числа Маха  $M$  параметра  $x_d = x_m/x_m^0$ , где  $x_m$  – расстояние от фронта ударной волны, на котором поступательная температура газа достигает среднеарифметического значения между температурами непосредственно за фронтом и в конце процесса релаксации, а величина  $x_m^0$  – расстояние  $x_m$ , рассчитанное с использованием детальной уровневой модели для азотной плазмы. Из рис. 4 видно, что плазмохимические процессы в азоте за фронтом ударной волны необходимо учитывать при  $M > 12$  (линия 1), а заметная ошибка при определении поступательной температуры с использованием модовой модели имеет место уже при  $M > 6$  (линия 2), причём отличия в результатах моделей возрастают с ростом интенсивности ударной волны.

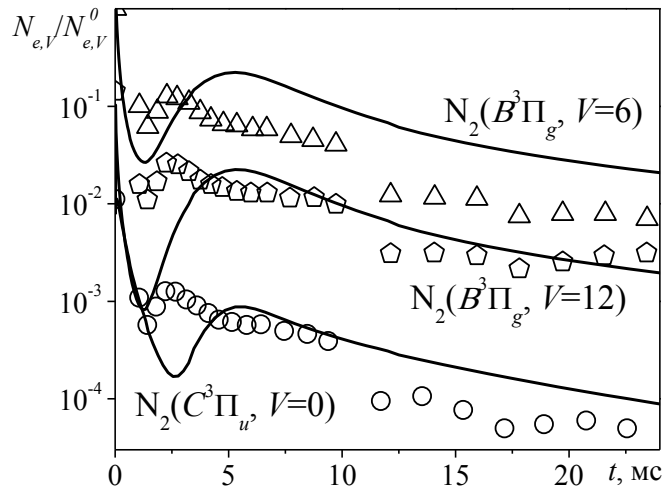


Рис. 3. Эволюция заселённости электронно-колебательных уровней молекул азота, возбуждённого в электрическом разряде при  $T_0 = 370$  К и  $P_0 = 3.75$  торр. Сплошные линии – результаты, уровневой модели для азотной плазмы, маркеры – экспериментальные данные [11].

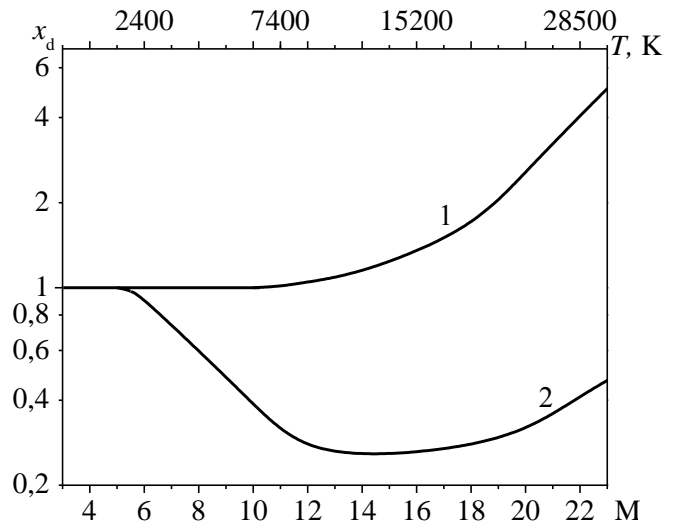


Рис. 4. Зависимость параметра  $x_d$ , определённого для уровневой модели, неучитывающей плазмохимические реакции (1), и модовой модели для азотной плазмы (2) от числа Маха  $M$  ударной волны в азоте при  $T_0 = 300$  К и  $P_0 = 0.01$  атм.

Анализ неравновесных функций распределения молекул азота по колебательным уровням, полученных с использованием уровневой модели, показал, что за фронтом сильной ударной волны заселённость верхних колебательных уровней молекул азота в основном электронном состоянии действительно отличается от локального распределения Больцмана на протяжении всего процесса релаксации. Однако основной причиной столь существенного отличия результатов уровневой и модовой моделей, является ошибка, возникающая при определении значений фактора неравновесности с использованием модели Кузнецова. Таким образом, сделан вывод о том, что при уточнении модели для расчета фактора неравновесности для описания параметров азотной плазмы за фронтом сильной ударной волны достаточно использовать модовое приближение.

Также в данной главе была рассмотрена возможность создания газодинамического лазера в системе  $N_2(A^3\Sigma_u^+)-IF$ , в которой генерация излучения происходит в видимом диапазоне на электронно-колебательных переходах  $IF(B^3\Pi_0^+, V'') \rightarrow IF(X^1\Sigma^+, V')$ , а роль накачки выполняет быстрый E–E обмен  $N_2(A^3\Sigma_u^+) + IF(X^1\Sigma^+) = N_2(X^1\Sigma_g^+) + IF(B^3\Pi_0^+)$ , приводящий к образованию электронно-возбуждённых молекул  $IF(B^3\Pi_0^+)$ . Перспективность молекулярной системы  $N_2(A^3\Sigma_u^+)-IF$  для создания газового лазера была показана достаточно давно [12].

Уровневая модель для азотной плазмы была дополнена физико-химическими процессами с участием молекул  $IF$  в электронных состояниях  $X^1\Sigma^+$  и  $B^3\Pi_0^+$ . С использованием полученной модели были изучены закономерности образования электронно-возбуждённых молекул  $IF(B^3\Pi_0^+)$  в расширяющемся сверхзвуковом потоке после подмешивания молекул  $IF$  к термически возбуждённому азоту, разбавленному гелием в соотношении мольных долей  $\gamma(N_2)/\gamma(He) = 1/9$ . Начальные температура и давление смеси азота с гелием составляли  $T_0 = 8000$  К и  $P_0 = 10$  атм. Молекулы  $IF$  подмешивались при числе Маха  $M = 4$  в поток смеси  $N_2-He$ , охлаждённый в плоском сверхзвуковом сопле с критическим сечением 0.2 мм и степенью раскрытия 50. Газодинамические параметры потока и состав смеси на выходе из зоны смешения рассчитывались по модели мгновенного смешения. В выбранной постановке поступательная температура газа непосредственно за зоной смешения имеет значение  $T_1 = 1600$  К, а значения мольных долей молекул  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  и  $IF(X^1\Sigma^+)$  равны  $\gamma_1(N_2(A^3\Sigma_u^+)) = 10^{-5}$  и  $\gamma_1(IF(X^1\Sigma^+)) = 10^{-3}$  соответственно.

На рис. 5 представлено изменение поступательной температуры и мольных долей некоторых основных компонентов смеси  $N_2$ -IF-He. Из рис. 5 видно, что после подмешивания IF ( $x = 1$  см) происходит быстрое увеличение концентрации электронно-возбуждённых молекул  $IF(B^3\Pi_0^+)$  и практически синхронное уменьшение концентрации молекул  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ , что показывает возможность эффективной передачи энергии от электронно-возбуждённых молекул  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  во внутренние степени свободы молекул IF.

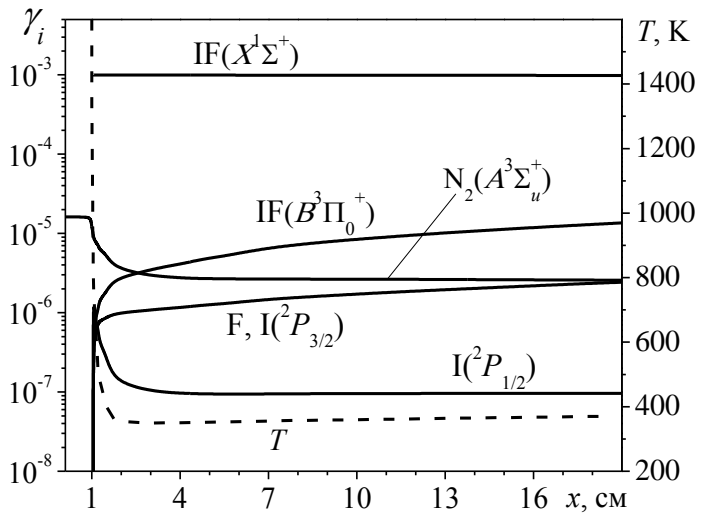


Рис. 5. Изменение мольных долей компонентов смеси  $N_2$ -IF-He, а также поступательной температуры газа  $T$  в расширяющейся части сверхзвукового сопла.

Также расчет показал, что в расширяющемся сверхзвуковом потоке смеси  $N_2$ -IF-He происходит формирование инверсной заселённости на электронно-колебательных уровнях молекул IF. Однако оценка коэффициента усиления  $k_v$  показала, что его значение не превышает  $k_v = 0.1 \text{ м}^{-1}$ . Столь низкое значение коэффициента усиления обусловлено невысокой начальной концентрацией молекул  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  — источника энергии для возбуждения излучающих молекул  $IF(B^3\Pi_0^+)$ .

**Третья глава** содержит описание построенной в данной работе детальной уровневой модели для воздушной плазмы и посвящена исследованию кинетики элементарных физико-химических процессов в релаксационной зоне за фронтом сильной ударной волны в воздухе.

В уровневой модели для воздушной плазмы рассматриваются следующие компоненты смеси в различных электронных состояниях:  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ ,  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ,  $N_2(B^3\Pi_g)$ ,  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ ,  $O_2(a^1\Delta_g)$ ,  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ ,  $NO(X^2\Pi_r)$ ,  $NO(A^2\Sigma^+)$ ,  $NO(B^2\Pi_r)$ ,  $N(^4S)$ ,  $N(^2D)$ ,  $N(^2P)$ ,  $O(^3P)$ ,  $O(^1D)$ ,  $O_3$ ,  $N_2O$ ,  $NO_2$ ,  $Ar$ ,  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ ,  $N_2^+(A^2\Pi_u)$ ,  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ ,  $N^+$ ,  $O_2^+$ ,  $O^+$ ,  $O^-$ ,  $O_2^-$ ,  $O_3^-$ ,  $NO^+$ ,  $NO^-$ ,  $N_2O^+$ ,  $NO_2^+$ ,  $Ar^+$  и  $e^-$ . Для данных компонентов учитываются процессы V–T, E–T, V–T<sub>e</sub> и E–T<sub>e</sub> релаксации, V–V, V–V' и E–E обменов, а также широкий набор химических и плазмохимических реакций, как то: диссоциация, обменные реакции, ионизация, ассоциативная ионизация, ионно-атомная ассоциация, перезарядка и др., выбранные в соответствии с рекомендациями [1].

Было проведено сравнение результатов уровневой модели для воздушной плазмы с экспериментальными данными по определению радиационных свойств неравновесного газа за фронтом сильной ударной волны в воздухе. Так, на рис. 6 представлена рассчитанная и полученная в эксперименте [13] зависимость максимумов интенсивности излучения  $I_m$  полос  $\text{NO}(\gamma)$  (переход  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ ) и  $\text{N}_2^+(1-)$  (переход  $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ ) от скорости ударной волны  $u_0$ .

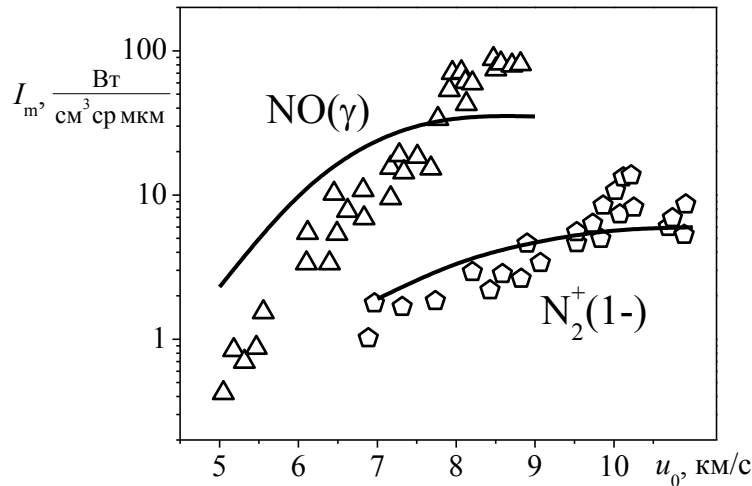


Рис. 6. Зависимость максимумов интенсивности излучения полос  $\text{NO}(\gamma)$  ( $\lambda = 235$  нм) и  $\text{N}_2^+(1-)$  ( $\lambda = 391.4$  нм) от скорости ударной волны  $u_0$  в воздухе при  $T_0 = 300$  К и  $P_0 = 0.1$  торр. Линии – результаты уровневой модели, маркеры – экспериментальные данные [13].

Результаты модели качественно правильно описывают экспериментальные данные. Также было показано, что результаты построенной уровневой модели для воздушной плазмы хорошо согласуются с экспериментальными данными по определению времени задержки и динамики затухания излучения полос  $\text{NO}(\gamma)$  и  $\text{N}_2^+(1-)$  за фронтом сильной ударной волны в воздухе [14] (рис. 7).

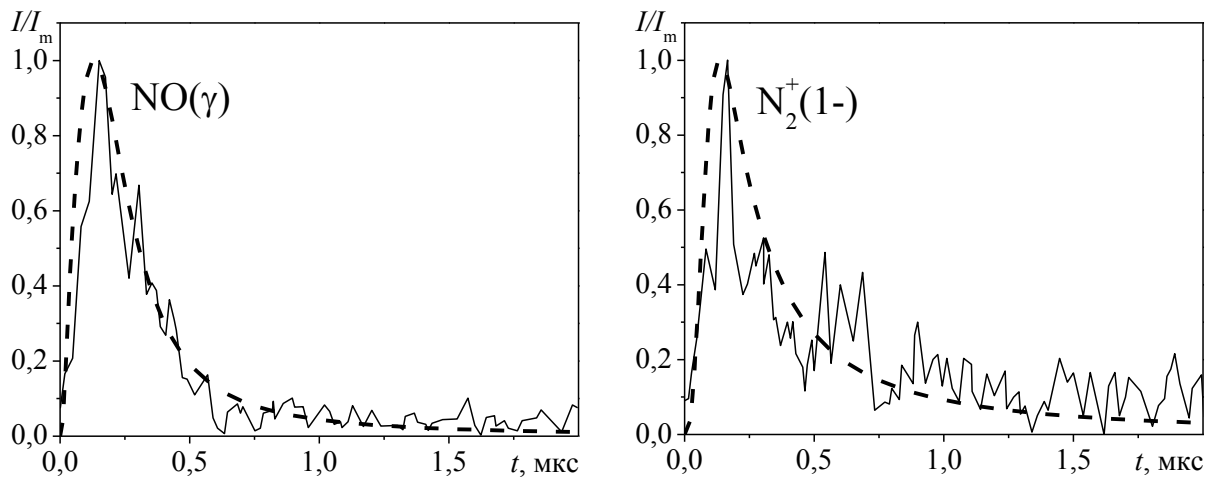


Рис. 7. Эволюция относительной интенсивности излучения  $I/I_m$  полос  $\text{NO}(\gamma)$  ( $\lambda = 235.5$  нм) и  $\text{N}_2^+(1-)$  ( $\lambda = 425.3$  нм) за фронтом ударной волны при начальных условиях  $T_0=300$  К,  $P_0=0.25$  торр,  $u_0=7.41$  км/с и  $T_0=300$  К,  $P_0=0.26$  торр,  $u_0=7.46$  км/с соответственно в смеси  $\text{N}_2/\text{O}_2=4/1$ . Пунктирные линии – результаты уровневой модели, сплошные линии – результаты эксперимента [14].

С использованием детальной уровневой модели для воздушной плазмы была исследована кинетика образования электронно-возбуждённых молекул, определяющих излучение воздушной плазмы за фронтом ударной волны, а также рассмотрены особенности формирования неравновесных функций распределения молекул  $N_2$ ,  $O_2$  и  $NO$  по колебательным уровням в зависимости от интенсивности ударной волны.

Как показал анализ, практически на протяжении всего периода установления термодинамического равновесия за фронтом ударной волны в воздухе заселённости колебательных уровней молекул  $N_2$ ,  $O_2$  и  $NO$  в различных электронных состояниях, за исключением основных состояний  $X^1\Sigma_g^+$  и  $X^3\Sigma_g^-$  молекул  $N_2$  и  $O_2$  соответственно практически не отличаются от локальных распределений Больцмана. Однако нарушение локального больцмановского распределения по колебательным уровням для молекул  $N_2(X^1\Sigma^+)$  и  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$  может быть существенным при чрезвычайно высокой интенсивности ударной волны. Так, из рис. 8 видно что при  $M = 24$  заселённость колебательных уровней молекул  $N_2(X^1\Sigma^+)$  и  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$  отличается от больцмановского распределения уже при значениях колебательного квантового числа  $V \geq 2$ . Доля таких колебательно-возбуждённых молекул превышает 10% от общего количества молекулярных компонентов смеси, что, как показано в Главе 4, может оказывать заметное влияние на рассчитываемые с использованием уровневой модели параметры воздушной плазмы в релаксационной зоне.

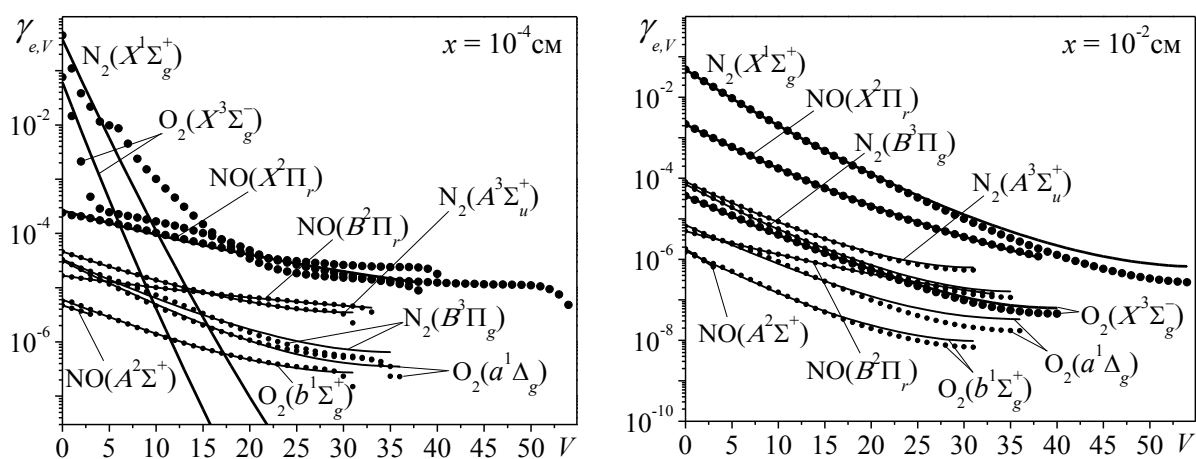


Рис. 8. Распределения молекул  $N_2(e = X^1\Sigma^+, A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g)$ ,  $O_2(e = X^3\Sigma_g^-, a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+)$  и  $NO(e = X^2\Pi_r, A^2\Sigma^+, B^2\Pi_r)$  по колебательным уровням на расстояниях  $x = 10^{-4}$  и  $10^{-2}$  см от фронта ударной волны при  $M = 24$ ,  $T_0 = 300$  К и  $P_0 = 0.01$  атм. Маркерами обозначены результаты расчёта, выполненного с использованием уровневой модели для воздушной плазмы, линиями – локальные больцмановские распределения.



**Четвёртая глава** посвящена построению модифицированных модовых моделей для азотной и воздушной плазмы, использующих для расчёта факторов неравновесности модель [5], а также сравнительному анализу точности модифицированных модовых и уровневых моделей при описании параметров потока азотной и воздушной плазмы за фронтом ударной волны и в расширяющемся сверхзвуковом потоке.

Известно, что точность модовых моделей в немалой степени зависит от способа расчета факторов неравновесности. Используемые для определения факторов неравновесности модели обычно основаны на сильно упрощённых представлениях о механизме протекания химической реакции, могут содержать полуэмпирические параметры и подходить не для всех типов химических реакций. Модель для расчета факторов неравновесности [5] лишена данных недостатков. В этой модели используется принцип суммирования скоростей элементарных путей реакций с учётом предположения о локальном больцмановском распределении молекул по колебательным уровням. Модель [5] позволяет также определять долю колебательной энергии реагирующих молекул, расходуемую на преодоление энергетического барьера реакции, и энергию, выделяющуюся в колебательные степени свободы молекулы при её образовании. Другим источником погрешности в результатах традиционных модовых моделей является ошибка, возникающая вследствие описания колебаний молекул в приближении бесконечного гармонического осциллятора и использования для расчета скорости  $V-T$  релаксации выражения Ландау-Теллера. Было показано, что определённая таким образом скорость колебательно-поступательной релаксации за фронтом сильной ударной волны может в несколько раз отличаться от соответствующей скорости, рассчитанной с использованием уровневой модели.

На основе проведённого анализа был предложен способ построения модифицированной модовой модели, в которой для описания колебаний молекул используется приближение ангармонического осциллятора, факторы неравновесности для химических реакций, а также процессов  $E-T$  релаксации и  $E-E$  обмена определяются по модели [5], а скорости  $V-T$  релаксации,  $V-V'$  обмена и процесса возбуждения колебаний молекул электронным ударом рассчитываются путём суммирования скоростей элементарных колебательно-колебательных переходов. Были построены модифицированные модовые модели для азотной и воздушной плазмы, аналогичные по набору учитываемых физико-химических процессов и используемых физических констант детальным уровневым моделям.

Сопоставление результатов, полученных с использованием модифицированных модовых и уровневых моделей, показало, что, несмотря на относительную простоту, модифицированные модовые модели позволяют рассчитывать изменение состава смеси, а также поступательной, электронной и колебательных температур молекул за фронтом сильной ударной волны в азотной и воздушной плазме с точностью, близкой к точности детальных уровневых моделей. На рис. 9 и 10 представлены результаты расчётов, выполненных с использованием модифицированной модовой и уровневой моделей для воздушной плазмы, описывающие изменение параметров неравновесного газа за фронтом сильной ударной волны с числом Маха  $M = 24$  в воздухе.

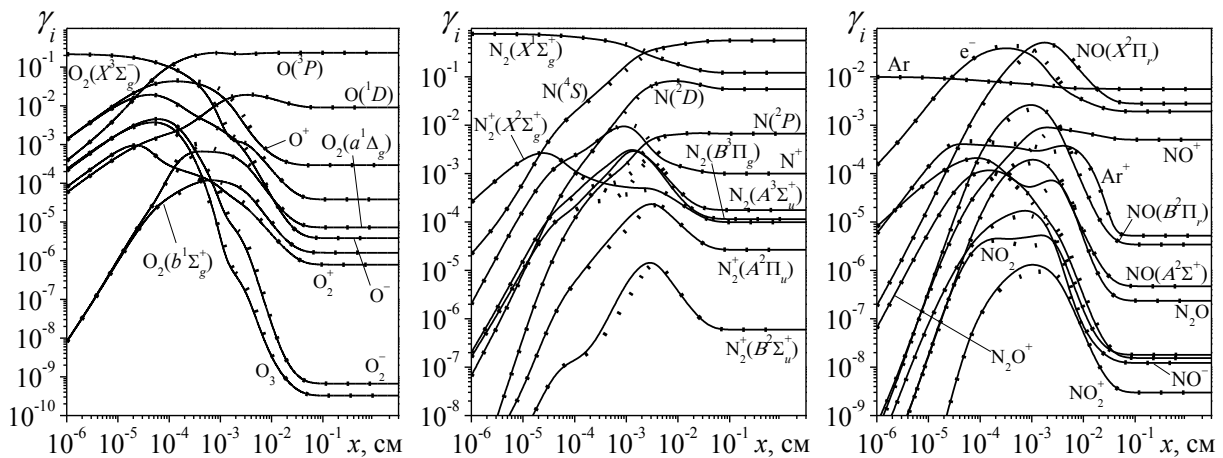


Рис. 9. Профили мольных долей компонентов воздушной плазмы, полученные с использованием уровневой модели (сплошные линии) и модифицированной модовой модели (маркеры) за фронтом ударной волны при  $M = 24$ ,  $T_0 = 300$  К и  $P_0 = 0.01$  атм.

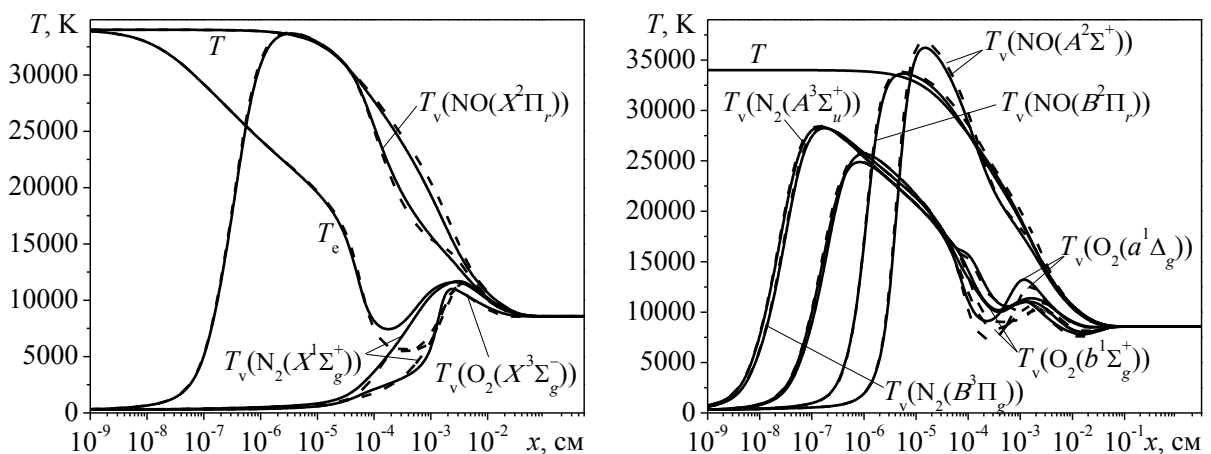


Рис. 10. Профили поступательной  $T$ , электронной  $T_e$  и колебательных  $T_v(N_2(e))$ ,  $T_v(O_2(e))$  и  $T_v(NO(e))$  температур в воздушной плазме, полученные с использованием уровневой модели (сплошные линии) и модифицированной модовой модели (пунктирные линии) за фронтом ударной волны при  $M = 24$ ,  $T_0 = 300$  К и  $P_0 = 0.01$  атм.

Из рис. 9 и 10 видно, что, за исключением некоторого отличия в значениях концентраций молекул  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  и  $N_2(B^3\Pi_g)$ , а также электронной температуры  $T_e$  и колебательных температур молекул  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  и  $O_2(X^1\Sigma_g^+)$  на отрезке  $x = 10^{-4} \div 2 \times 10^{-3}$  см, результаты модифицированной модовой и уровневой моделей практически точно соответствуют друг другу. Анализ показал, что незначительные отличия в результатах моделей обусловлены отклонением в уровневом приближении заселённости колебательных уровней молекул от распределений Больцмана, которое, как показано на рис 8, имеет место в релаксационной зоне при высокой интенсивности ударной волны.

Интересно отметить, что в некоторых случаях такое отклонение действительно может привести к заметной ошибке при определении с использованием модифицированной модовой модели как состава смеси, так и газодинамических параметров, что следует из рис. 11, на котором представлены результаты расчета физико-химических процессов в расширяющемся потоке азотной плазмы в сверхзвуковом сопле при следующих условиях:  $T_0 = 6500$  К,  $P_0 = 10$  атм, критическое сечение сопла  $0.2$  мм ( $x = 1$  см), степень раскрытия  $100$ . Из рис. 11 видно, что в результатах, полученных с использованием уровневой и модифицированной модовой моделей, имеют место существенные отличия в рассчитанных значениях концентраций и колебательных температур электронно-возбуждённых молекул  $N_2(e = A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, a^1\Sigma_u^-, C^3\Pi_u)$ .

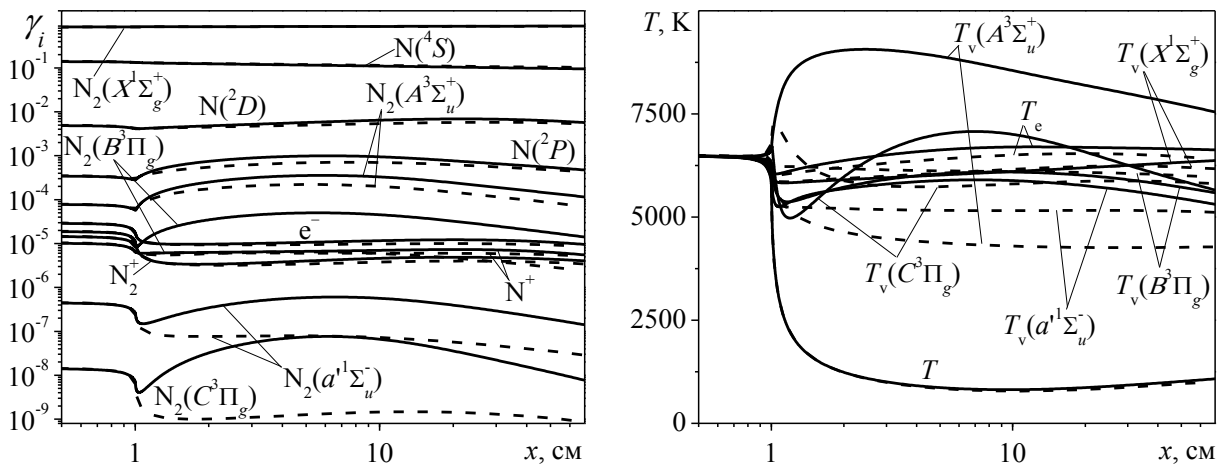


Рис. 11. Изменения мольных долей компонентов азотной плазмы, а также поступательной  $T$ , электронной  $T_e$  и колебательных  $T_v(e)$  температур, полученные с использованием уровневой модели (сплошные линии) и модифицированной модовой модели (штриховые линии) в расширяющемся сверхзвуковом потоке азотной плазмы при  $T_0 = 6500$  К и  $P_0 = 10$  атм.

Определённые с использованием уровневой модели распределения молекул азота по энергетическим состояниям в сечении с  $x = 1.5$  см представлены на рис. 12, из которого следует, что практически сразу за критическим сечением сопла в потоке азотной плазмы устанавливается сложная картина заселённости электронно-колебательных уровней молекул  $N_2$ , которая не может быть адекватно отражена в модовом приближении. Тем не менее, концентрации молекул  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ , атомов азота, ионов и электронов, равно как и значения поступательной  $T$ , электронной  $T_e$  и колебательной температуры молекул  $N_2(X^1\Sigma^+)$ , определённые с использованием модифицированной модовой модели, хорошо согласуются с результатами детальной уровневой модели для азотной плазмы.

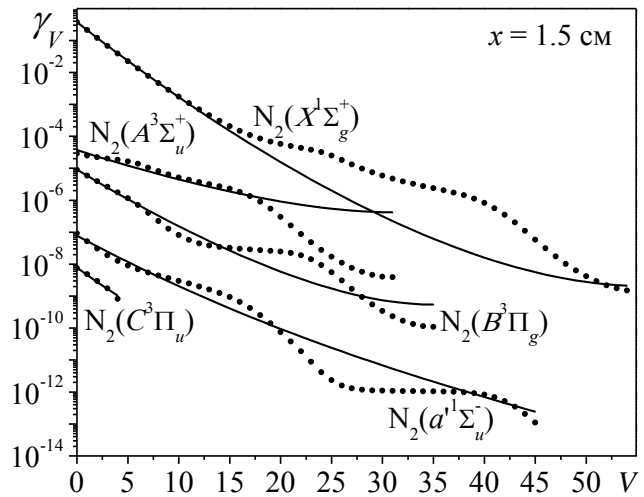


Рис. 12. Распределение молекул  $N_2$  по электронно-колебательным уровням в сечении с  $x = 1.5$  см расширяющегося сверхзвукового сопла при  $T_0 = 6500$  К и  $P_0 = 10$  атм. Маркеры — результаты уровневой модели для азотной плазмы, линии — локальные бoльцмановские распределения.

**В заключении** приведены основные результаты работы.

1. Разработаны детальные уровневые кинетические модели для азотной и воздушной плазмы, позволяющие описывать динамику заселённости отдельных колебательных уровней молекул  $N_2$ ,  $O_2$  и  $NO$  в основном и возбуждённых электронных состояниях, и учитывающие процессы  $V-T$  релаксации,  $V-V$  и  $V-V'$  обмена,  $E-T$  релаксации,  $E-E$  обмена, возбуждение электронных и колебательных энергетических состояний молекул электронным ударом, а также химические и плазмохимические реакции с участием атомов и молекул в различных энергетических состояниях.
2. Показано, что уровневая модель для азотной плазмы позволяет с хорошей точностью описывать результаты экспериментов по определению характерного времени колебательно-поступательной релаксации и времени достижения максимума интенсивности излучения полосы  $N_2(1+)$  за фронтом сильной ударной волны. Также результаты расчёта, полученные с использованием уровневой модели для азотной плазмы, хорошо согласуются с результатами

измерений эволюции заселённости электронно-колебательных уровней ( $e = B^3\Pi_g, V = 6$ ), ( $e = B^3\Pi_g, V = 12$ ) и ( $e = C^3\Pi_u, V = 0$ ) молекулы  $N_2$  в азоте, возбуждённом в электрическом разряде. Установлено, что уровневая модель для воздушной плазмы качественно правильно описывает результаты экспериментов по измерению интенсивности излучения полос  $NO(\gamma)$  и  $N_2^+(1-)$  в воздухе за фронтом сильной ударной волны в диапазоне скоростей  $u_0 = 5 \div 10$  км/с.

3. С использованием детальных уровневых моделей проведено исследование физико-химических процессов в азотной и воздушной плазме за фронтом сильной ударной волны и показано, что в релаксационной зоне заселённости колебательных уровней молекул  $N_2(X^1\Sigma^+)$  и  $O_2(X^3\Sigma^-_g)$  могут заметно отличаться от распределения Больцмана, причем данное отличие возрастает с ростом интенсивности ударной волны.

4. Проведено сравнение результатов, полученных с использованием полной уровневой модели для азотной плазмы, уровневой модели, неучитывающей плазмохимические реакции, и модовой модели для азотной плазмы с факторами неравновесности, определёнными по модели Кузнецова. Установлено, что необходимость учёта плазмохимических процессов при описании параметров потока азота за фронтом ударной волны возникает при  $M > 12$ , а заметная ошибка при определении поступательной температуры с использованием модовой модели имеет место уже при  $M > 6$ .

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

6. Построены модифицированные модовые модели для азотной и воздушной плазмы, использующие для расчета факторов неравновесности метод, предложенный в [5].

7. Показано, что модифицированные модовые модели позволяют рассчитывать изменение состава смеси, а также поступательной, электронной и колебательных температур молекул за фронтом сильной ударной волны в азотной и воздушной плазме с точностью близкой к точности детальных уровневых моделей. Однако при описании параметров неравновесной азотной

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

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

#### **Список публикаций по теме диссертации**

- [A1]. *I. N. Kadochnikov, B. I. Loukhovitski, A. M. Starik. Thermally non-equilibrium effects in shock-induced nitrogen plasma: modelling study // Plasma Sources Sci. Technol. – 2013. – Vol. 22. no. 3. – P. 035013(14pp)*
- [A2]. *I. N. Kadochnikov, B. I. Loukhovitski, A. M. Starik. Kinetics of plasmachemical processes in the expanding flow of nitrogen plasma // Phys. Scr. – 2013. – Vol. 88. no. 5. – P. 058306(12pp)*
- [A3]. *I. N. Kadochnikov, B. I. Loukhovitski, A. M. Starik. A modified model of mode approximation for nitrogen plasma based on the state-to-state approach // Plasma Sources Sci. Technol. – 2015. – Vol. 24. no. 5. – P. 055008(14pp)*
- [A4]. *I. N. Kadochnikov, I. V. Arsentiev. Kinetics of nonequilibrium processes in air plasma formed behind shock waves: state-to-state consideration // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2018. – Vol. 51. – P. 374001(22pp)*
- [A5]. *I. N. Kadochnikov, A. M. Starik. Nonequilibrium processes in the expanding flow of thermal N<sub>2</sub>-IF plasma: state-to-state consideration // Nonequilibrium processes in physics and chemistry. Vol. 1 / Ed. by A. M. Starik, S. M. Frolov. – Torus Press, Moscow, 2016. – Pp. 71–79.*

- [A6]. *И. Н. Кадочников, Б. И. Луховицкий, А. М. Старик.* Численный анализ неравновесных процессов в потоках азотной плазмы // Тезисы Третьего Минского международного коллоквиума по физике ударных волн, горению и детонации. Минск, 2013. С. 37–38.
- [A7]. *И. Н. Кадочников, Б. И. Луховицкий.* Уровневый подход при моделировании неравновесных процессов в высокотемпературных потоках азота // Труды 54-й научной конференции МФТИ “Проблемы фундаментальных и прикладных естественных и технических наук в современном информационном обществе” Москва, 2011. С. 75–76.
- [A8]. *И. Н. Кадочников, Б. И. Луховицкий.* Исследование неравновесных физико-химических процессов в потоках азотной плазмы методами уровневой и модовой кинетики // Труды 55-й Научной конференции МФТИ “Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук” Москва, 2012. С. 14–15.
- [A9]. *И. Н. Кадочников, А. С. Шарипов, Б. И. Луховицкий.* Уровневый и модовый подходы при моделировании неравновесных процессов в воздухе за фронтом ударной волны // Труды 56-й Научной конференции МФТИ “Актуальные проблемы фундаментальных и прикладных наук в современном информационном обществе” Жуковский, 2013. С. 102–103.

### **Цитированная литература**

- [1] *A. M. Starik, N. S. Titova, I. V. Arsentiev.* Comprehensive analysis of the effect of atomic and molecular metastable state excitation on air plasma composition behind strong shock waves // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2010. – Vol. 19. no. 1. – P. 015007(23pp).
- [2] *С. Т. Суржиков.* Радиационная газовая динамика спускаемых космических аппаратов. Многотемпературные модели. – М.: ИПМех РАН, 2013. – С. 706.
- [3] *M. Capitelli, I. Armenise, E. Bisceglie, D. Bruno, R. Celiberto, G. Colonna, G. D’Ammando, O. De Pascale, F. Esposito, C. Gorse, V. Laporta, A. Laricchiuta.* Thermodynamics, transport and kinetics of equilibrium and non-equilibrium plasmas: a state-to-state approach // *Plasma Chem. Plasma Process.* – 2012. – Vol. 32, no. 3. – Pp. 427–450.

- [4] *O. V. Kunova, E. A. Nagnibeda.* State-to-state description of reacting air flows behind shock waves // *Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 441. – Pp. 66–76.
- [5] *I. V. Arsentiev, B. I. Loukhovitski, A. M. Starik.* Application of state-to-state approach in estimation of thermally nonequilibrium reaction rate constants in mode approximation // *Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 389. – Pp. 73–80.
- [6] *M. Capitelli, M. Dilonardo.* Nonequilibrium vibrational populations and dissociation rates of oxygen in electrical discharges // *Chem. Phys.* – 1978. – Vol. 30. – Pp. 95–107.
- [7] *G. Colonna, M. Tuttafesta, M. Capitelli, D. Giordano.* NO formation in one-dimensional nozzle air flow with state-to-state nonequilibrium vibrational kinetics // *AIAA Paper.* – 98–2951.
- [8] *I. Armenise, M. Barbato, M. Capitelli, E. Kustova.* State-to-State Catalytic Models, Kinetics, and Transport in Hypersonic Boundary Layers // *J. Thermophys. Heat Transfer.* – 2006. – Vol. 20, no. 1. – Pp. 465–476.
- [9] *С. А. Лосев, М. С. Яловик.* Колебательная релаксация и диссоциация азота при высоких температурах // *Химия высоких энергий.* – 1970. – Т. 4, № 3 – С. 202–207.
- [10] *C. Park.* Thermochemical relaxation in shock tunnels // *J. Thermophys. Heat Transfer.* – 2006. – Vol. 20, no. 4. – Pp. 689–698.
- [11] *J. Levaton, J. Amorim.* Metastable atomic species in the N<sub>2</sub> flowing afterglow // *Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 397 – Pp. 9–17.
- [12] *S. J. Davis.* Visible/UV halogen transfer lasers // *AIAA Paper.* – 88–2756.
- [13] *V. A. Gorelov, M. K. Gladyshev, A. Y. Kireev, I. V. Yegorov, Y. A. Plastinin, G. F. Karabadzhak.* Experimental and Numerical Study of Nonequilibrium Ultraviolet NO and N<sub>2</sub><sup>+</sup> Emission in Shock Layer // *J. Thermophys. Heat Transfer.* – 1998. – Vol. 12, no. 2. – Pp. 172–179.
- [14] *П. В. Козлов, Ю. В. Романенко.* Исследование временных характеристик излучения ударно нагретого воздуха // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике.* – 2014. – Т. 15, № 2. – С. 1–8.