

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Савельева Алексея Сергеевича «Модели коэффициентов скорости химических реакций для задач неравновесной аэродинамики», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.02.05 — «Механика жидкости, газа и плазмы»

Современные задачи аэродинамики, связанные с построением перспективных гиперзвуковых летательных аппаратов, требуют детального описания химической кинетики в условиях сильной термической неравновесности. Для этих условий характерно протекание химических реакций при незавершенной колебательной релаксации. Такое описание возможно с разной степенью детализации – в многотемпературном (модовом) и урвневом приближениях. Для первого подхода наработана большая база теоретических моделей, позволяющих рассчитывать константу скорости элементарной химической реакции как функцию двух температур – поступательной и колебательной. В урвневом приближении константа скорости реакции зависит не только от поступательной температуры, но и от колебательных состояний молекул реагентов и продуктов реакций. Для этого подхода теоретические модели представлены не столь широко как в модовом приближении. Стоит отметить, что многие модели имеют ряд подгоночных параметров, которые необходимо определять либо из экспериментальных данных, либо из других теоретических результатов, например, полученных с использованием метода квазиклассических траекторий. Диссертационная работа Савельева Алексея Сергеевича посвящена актуальной проблеме – анализу и верификации имеющихся и построению новых теоретических моделей урвневых и поурвневых коэффициентов скоростей процессов диссоциации и обменных химических реакций применительно к высокотемпературному воздуху.

В работе проведен обстоятельный анализ урвневой модели Мэрроуна-Тринора на примере процессов диссоциации молекул кислорода и азота. Исследована зависимость константы скорости диссоциации от колебательного уровня и поступательной температуры при различных значениях параметра  $U$  модели. Проведено сравнение полученных значений с данными траекторных расчетов, имеющихся в литературе. Было показано, что для нижних колебательных уровней практически во всем диапазоне поступательных температур траекторные расчеты лежат в коридоре значений, который определяется моделью Мерроуна-Тринора с параметром  $U = \infty$  - ограничение сверху, и  $U = 3T$  - ограничение снизу. В этом случае корректное описание траекторных расчетов позволяет выбрать оптимальный параметр  $U$ . Однако, для более высоких энергетических состояний и при высоких



температурах такое условие, как правило, не выполняется. Аппроксимации констант скоростей реакций, предложенные авторами траекторных расчетов, также не дают удовлетворительной точности для верхних и средних колебательных состояний. При этом данные аппроксимационные формулы привязаны к конкретным моделям колебательного спектра молекул, используемых авторами.

Диссертантом предложена модификация модели Мерроуна-Тринора с параметром  $U(i,T)$ , зависящим от энергии колебательного уровня  $\epsilon_i$  и поступательной температуры. Полученная модификация позволяет с высокой точностью описать результаты траекторных расчетов для процессов диссоциации во всем диапазоне температур и колебательных состояний реагентов. Несомненным достоинством данной модели является возможность использовать ее для любой модели колебательного спектра молекул. Было проведено усреднение уровневых констант скорости, полученных на основе модифицированной модели, по неравновесным распределениям Больцмана и Тринора. Сравнение полученных таким образом двухтемпературных констант скорости с значениями, рассчитанными по многотемпературной модели Мерроуна-Тринора с постоянным параметром  $U$ , показало существенное расхождение результатов. В случае азота использование постоянного параметра  $U$  приводит к недооценке значения скорости диссоциации, в то время как для кислорода наблюдается обратная ситуация.

В работе проведен анализ современных уровневых теоретических моделей для обменных реакций, таких как модели Русанова-Фридмана, Полака, Варнатца и Алиата. Проведена их верификация на основе результатов траекторных расчетов для двух реакций механизма Зельдовича  $O_2+N \rightarrow NO+O$  и  $N_2+O \rightarrow NO+N$ . В результате сравнительного анализа выявлены особенности поведения различных моделей в широком диапазоне температур, и предложены рекомендации по их использованию в условиях умеренной и сильной неравновесности. Было показано, что наилучшее согласие с траекторными данными дает модель Алиата. Однако, существенным недостатком всех рассматриваемых моделей является невозможность учета колебательного состояния продукта реакции, что является критичным при моделировании уровневой кинетики.

Автор диссертации впервые разработал обобщенную модель на основе базы данных Stellar и модели Алиата, которая позволяет проводить расчеты коэффициентов скорости обменных реакций с учетом колебательного состояния как реагентов, так и продуктов реакции. Было показано, что полученная обобщенная модель имеет хорошее согласие с квазиклассическими траекторными данными. При усреднении уровневых констант скоростей, рассчитанных по обобщенной модели Алиата, по распределению Больцмана с колебательной температурой отличной от поступательной были получены



двухтемпературные константы скорости. Было установлено, что двухтемпературные константы скорости очень чувствительны к учету колебательного состояния продукта реакции, вплоть до двух порядков. Проведено сравнение полученных двухтемпературных констант с результатами расчетов по полуэмпирической модели Парка. Показано, что простейшая модель Парка хорошо описывает результаты лишь при высоких температурах.

Таким образом, можно констатировать, что предложенные диссертантом модифицированная модель Мерроуна-Тринора для процессов диссоциации и обобщенная модель Алиата для обменных химических реакций представляют собой основу для построения замкнутой уровневой кинетической модели высокотемпературного воздуха в термически неравновесных условиях.

С использованием предложенных моделей проведены исследования кинетики за фронтом ударной волны в уровневом приближении для высокотемпературного воздуха. При моделировании уровневой кинетики учитывались VT, VV и VV' обмены, а также поуровневые процессы диссоциации, рекомбинации и обменные химические реакции Зельдовича. Показано, что основная роль в изменении концентрации молекул NO и их колебательной энергии принадлежит обменным реакциям, при этом пренебрежение колебательным возбуждением NO может привести к существенной ошибке в определении числовой плотности молекул NO.

Для верификации предложенных моделей проводилось расчеты неравновесных течений в бинарных смесях O<sub>2</sub>/O и N<sub>2</sub>/N в рамках многотемпературного приближения. Результаты расчетов сравнивались с экспериментальными данными по исследованию диссоциации кислорода в термически неравновесных условиях, полученными на ударных трубах НИИ механики МГУ (О.П.Шаталов, Л.Б.Ибрагимовой с коллегами). Проведено сопоставление расчетных и экспериментальных данных по профилям колебательной температуры при различных числах Маха M = 9.3 и 13.4. Показано, что для M = 9.3 влияние выбора модели коэффициентов скорости диссоциации незначительно, однако для M = 13.4 играет заметную роль. Расчеты показали, что использование модели нагруженного гармонического осциллятора и обобщенной модели Мерроуна-Тринора с переменным значением параметра U обеспечивает наилучшее согласие с экспериментальными данными по максимуму колебательной температуры.

Сформулированные в диссертации научные положения, выводы и практические рекомендации являются новыми и вполне обоснованными. Особо следует подчеркнуть, что диссертантом были предложены новые уровневые кинетические модели для высокотемпературного воздуха, которые дали наилучшее согласие с траекторными расчетами и при этом не зависят от используемой модели колебательного спектра молекул.

Данные модели могут быть в дальнейшем адаптированы для описания термически неравновесных процессов в атмосфере Марса.

Достоверность результатов, представленных в диссертации, подтверждается адекватностью использованных математических моделей изучаемым процессам, надежностью численных методов, применяемых в расчетах, и детальным сравнением полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными и результатами траекторных расчетов.

Диссертант продемонстрировал хорошее знание современного состояния научных работ по исследуемой области, что подтверждается приведенным в диссертации библиографическим списком из 115 наименований. Диссертация хорошо проиллюстрирована графическим материалом. Разработанный автором программный код, реализованный в средах Maple, Matlab и в отдельной библиотеке KAPPA, имеет безусловную практическую значимость, а полученные результаты дают возможность более точно оценить макропараметры за фронтом ударных волн в воздухе в условиях термической неравновесности.

**По содержанию диссертации можно сделать следующие замечания:**

1. При моделировании кинетических процессов за ударной волной в смеси  $O_2/O$  для чисел Маха 9.3 и 13.4 (§ 3.4.2) следовало бы включить в рассмотрение наряду с процессами колебательного возбуждения и диссоциации молекулярного кислорода также электронное возбуждение атомарного кислорода.
2. При верификации различных теоретических моделей VT релаксации и диссоциации в условиях ударно нагретой смеси  $N_2/N$  (§ 3.4.3) было бы полезно провести сравнение с экспериментальными данными из работы *Смехов Г. Д., Яловик М. С. Диссоциация молекул азота в колебательно неравновесном газе // Химическая физика. 1996. Т.15, № 4. С.17–35*, в которой приведены эволюции поступательной и колебательной температур при схожих начальных условиях - исследуемым газом был как чистый азот, так и смеси азота (50 и 20%) с аргоном, диапазон изменения скорости фронта ударной волны составлял 3-7 км/с, а начального давления 1-12 Торр.
3. При отображении результатов расчетов на большинстве рисунков следовало бы увеличить размер шрифта используемого в подписях осей и легенд для более комфортного анализа представленных результатов.

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационного исследования. Оценивая работу Савельева Алексея Сергеевича в целом, считаю, что выполненный диссертантом комплекс научных исследований представляет несомненную ценность, как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

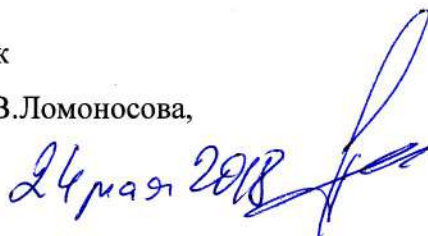


Все основные результаты диссертации опубликованы в научных отечественных и зарубежных журналах, включенных в перечень ВАК, и доложены на представительных научных конференциях. Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание работы.

Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, и является научно-квалификационной работой, в которой предложены новые уровневые кинетические модели для описания физико-химических процессов за фронтом сильных ударных волн в условиях термической неравновесности, что имеет существенное значение для дальнейших исследований в области гиперзвуковой аэродинамики. Автор диссертации Савельев Алексей Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.02.05 — «Механика жидкости, газа и плазмы».

Ведущий научный сотрудник  
НИИ механики МГУ им. М.В.Ломоносова,  
к.ф.-м.н.

24 мая 2018



Погосбекян Михаил Юрьевич

Подпись Погосбекяна М.Ю. заверяю

Заместитель директора  
НИИ механики МГУ им. М.В.Ломоносова



Остапенко Николай Андреевич

Почтовый адрес:

119192 Москва, Мичуринский проспект, д.1, НИИ механики МГУ им. М.В.Ломоносова

Телефон: (495) 939-3121

E-mail: [common@imec.msu.ru](mailto:common@imec.msu.ru)