

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ОБЛАПЕНКО Георгий Павлович

СКОРОСТЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ
РЕЛАКСАЦИИ В ВЯЗКИХ НЕРАВНОВЕСНЫХ
ТЕЧЕНИЯХ ГАЗОВ

01.02.05 – Механика жидкости, газа и плазмы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат.наук
Кустова Елена Владимировна

Санкт-Петербург
2017 г.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|-----------|
| ВВЕДЕНИЕ | 4 |
| 1. Теоретическая модель скорости неравновесных физико-химических процессов в вязких течениях газов | 14 |
| 1.1. Кинетические уравнения для функции распределения | 14 |
| 1.1.1. Скорость медленных процессов | 17 |
| 1.2. Модификация метода Энского–Чепмена для сильнонеравновесных течений | 19 |
| 1.3. Скорости медленных процессов в многокомпонентной неравновесной смеси разреженных газов в многотемпературном приближении | 21 |
| 1.3.1. Внутренняя энергия молекул | 21 |
| 1.3.2. Физико-химические процессы и иерархия характерных времен . . . | 24 |
| 1.3.3. Система уравнений для макропараметров | 26 |
| 1.3.4. Нулевое приближение | 28 |
| 1.3.5. Первое приближение. Интегральные уравнения | 33 |
| 1.3.6. Скорости неравновесных процессов в первом приближении | 36 |
| 1.3.7. Алгоритм расчета скорости неравновесных процессов в вязком газе | 40 |
| 1.4. Скорости неравновесных процессов в многокомпонентной смеси молекул с гармоническим колебательным спектром | 46 |
| 1.4.1. Нулевое приближение метода Энского–Чепмена | 47 |
| 1.4.2. Формула Ландау–Теллера для скорости колебательной релаксации | 48 |
| 1.4.3. Первое приближение метода Энского–Чепмена | 53 |
| 1.5. Выводы главы 1 | 55 |
| 2. Расчет интегралов по сечениям быстрых и медленных процессов | 57 |
| 2.1. Расчет интегралов по сечениям быстрых процессов | 57 |
| 2.1.1. Расчет $\Omega_{cd}^{(1,1)}$, $\Omega_{cd}^{(2,2)}$ | 58 |
| 2.1.2. Время вращательной релаксации | 62 |
| 2.1.3. Расчет интегралов по сечениям VV_1 обменов | 62 |
| 2.2. Расчет интегралов по сечениям медленных процессов | 65 |
| 2.2.1. Модели обменов колебательной энергией | 65 |
| 2.2.2. Модели диссоциации | 66 |
| 2.3. Расчет времен VT релаксации | 70 |
| 2.4. Выводы главы 2 | 77 |
| 3. Скорость физико-химических процессов в сильнонеравновесных течениях | 78 |
| 3.1. Скорость колебательной релаксации в вязких газах с учетом ангармоничности молекулярных колебаний | 78 |
| 3.2. Скорость физико-химической релаксации в двухкомпонентных реагирующих смесях атомов и молекул с гармоническим колебательным спектром | 82 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 3.2.1. | Влияние перекрестных эффектов на скорость физико-химических процессов | 83 |
| 3.2.2. | Оценка скорости физико-химической релаксации за ударными волнами | 90 |
| 3.2.3. | Оценка скорости физико-химической релаксации в соплах | 95 |
| 3.3. | Выводы главы 3 | 97 |
| 4. | Моделирование физико-химических процессов в методе прямого статистического моделирования (ПСМ) | 100 |
| 4.1. | Метод ПСМ | 100 |
| 4.2. | Моделирование переходов внутренней энергии в методе ПСМ | 101 |
| 4.2.1. | Модель Ларсена–Боргнакке | 102 |
| 4.2.2. | Поуровневые модели | 104 |
| 4.3. | Модели химических реакций | 109 |
| 4.3.1. | Модель ТСЕ | 110 |
| 4.3.2. | Модель QK | 111 |
| 4.3.3. | Поуровневые модели | 112 |
| 4.4. | Результаты моделирования | 113 |
| 4.4.1. | Пространственно однородная релаксация | 113 |
| 4.4.2. | Обтекание цилиндра | 118 |
| 4.5. | Выводы главы 4 | 121 |
| | ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 123 |
| | СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 127 |
| | ПРИЛОЖЕНИЕ | 144 |

ВВЕДЕНИЕ

1. Современное состояние проблемы

Корректный расчет макропараметров сильнонеравновесных течений, таких как течения за сильными ударными волнами, возникающими при вхождении космического летательного аппарата в атмосферу планеты, и течений в соплах — важная задача современной физической газовой динамики. Повышение точности расчетов макропараметров позволяет более корректно оценивать сопротивление и тепловые потоки у поверхности летательного аппарата, что в свою очередь дает возможность лучше проектировать тепловую защиту.

В сильнонеравновесных течениях смесей реальных газов необходим учет релаксации внутренних степеней свободы, а также химической релаксации. Для моделирования чаще всего используют либо замкнутые системы уравнений переноса, полученные из кинетической теории, либо метод прямого статистического моделирования (ПСМ). Следует также отметить методы прямого численного решения уравнения Больцмана [3, 4], которые в настоящее время используются для решения лишь простейших задач. Для получения замкнутых систем уравнений переноса часто используются метод малого параметра [13, 49, 50] или моментные методы [17, 100, 164, 165]. Метод Энского–Чепмена впервые был построен для слабонеравновесных газов без внутренних степеней свободы [50, 83, 89]. Позднее метод был обобщен на смеси газов с внутренними степенями свободы [49, 174–176] и химическими реакциями [7, 18, 30, 37–39, 43, 51].

Обобщенный метод Энского–Чепмена строится на основании иерархии времен релаксации, в рамках которой процессы делятся на быстрые и медленные. Наиболее детальным является поуровневое приближение, в рамках которого отдельно рассматриваются заселенности всех колебательных уровней. Однако в силу большого числа получающихся уравнений (и, как следствие, высокой вычислительной сложности поуровневого подхода), в реальных расчетах часто используются многотемпературные приближения, в рамках которых считается, что заселенности колебательных уровней описываются квазистационарным распределением с колеба-

тельной температурой, отличной от температуры газа.

В нулевом приближении метод Энскога–Чепмена позволяет получить замкнутую систему уравнений Эйлера, т.е. уравнения переноса невязкой нетеплопроводной смеси газов; в первом приближении в рамках метода Энскога–Чепмена система уравнений переноса соответствует уравнениям Навье–Стокса [49, 50]. В поуровневом приближении уравнения переноса включают уравнения, описывающие изменение заселенностей колебательных уровней в силу переходов колебательной энергии и химических реакций, в многотемпературных приближениях уравнения переноса содержат уравнения, описывающие изменение числа частиц каждого химического сорта за счет химических реакций, а также уравнения релаксации колебательной энергии.

Для замыкания системы уравнений необходимы выражения для потоковых и релаксационных членов, в частности, для скорости физико-химических процессов. При расчетах в многотемпературном приближении для описания скорости колебательной релаксации зачастую используется формула Ландау–Теллера [137], применимость которой в сильнонеравновесных высокотемпературных течениях недостаточно обоснована с теоретической точки зрения, особенно для молекул-ангармонических осцилляторов. Формула Ландау–Теллера также использует значения времен релаксации, которые обычно рассчитываются на основе экспериментальных данных [144] и не дают корректного описания их поведения при высоких температурах [61, 98, 106]. Однако формула Ландау–Теллера по-прежнему широко используется для моделирования сильнонеравновесных течений [46, 81, 170].

Изучение течений с колебательной неравновесностью важно для многих приложений: в высотной аэродинамике [45–48, 53, 81, 149], в физике лазеров [14, 15], при исследовании устойчивости течений [16, 23, 36, 40, 41]. При этом часто важен учет влияния колебательной релаксации на химическую релаксацию и наоборот; так, в работе [166] было показано, что учет влияния реакции диссоциации на колебательную релаксацию (за счет изменения числа молекул в системе) может приводить к двукратному увеличению длины релаксационной зоны. Влияние колебательной релаксации на процесс диссоциации было впервые рассмотрено в

работе [103], а роль диссоциации в процессе колебательной релаксации впервые обсуждается в работах [45, 105, 143, 168]. Модель перекрестного влияния между колебательной релаксацией и диссоциацией, предложенная в работе [168] и известная как модель “CVDV” (coupled vibration-dissociation-vibration) была позже обобщена на произвольные химические реакции [118] (модель “CVCV” — coupled vibration-chemistry-vibration). Модель влияния колебательного возбуждения на скорость диссоциации, разработанная в [143, 168], известна как модель Тринора-Маррона и широко применяется на практике. К другим широко используемым моделям диссоциации, учитывающим влияние колебательного возбуждения, относятся эмпирическая модель Парка [151], модель Мачерета-Фридмана [141], основанная на классической теории столкновений, и модель Кузнецова [24]. Подробный обзор CVDV и CVCV моделей можно найти в [51].

Описанные выше модели не рассматривают эффекты, возникающие в первом приближении метода Энского-Чепмена, т.е. вязкие эффекты. В работах [153, 154, 162, 163] впервые учтено влияние отклонения функции распределения частиц по скорости от максвелловской на скорость химических реакций. В линейной термодинамике необратимых процессов [88] в качестве скалярных сил вводятся сродство химических реакций и дивергенция скорости; из принципа Кюри следует, что скорости реакций должны быть линейными комбинациями сродства и дивергенции скорости потока с соответствующими кинетическими коэффициентами. В первом приближении метода Энского-Чепмена выражения для скорости химических реакций, подтверждающие данную зависимость, впервые получены Людвигом и Хейлем [32] для однотемпературных течений диссоциирующих газов; позднее для газов с произвольными химическими реакциями [2] и с учетом внутренних степеней свободы [97, 125]. В работах [10, 33, 64, 131, 132] скорость физико-химических процессов рассматривалась в многотемпературном приближении. В рамках поуровневого подхода скорость реакций в вязких газах рассматривалась в работах [126, 132, 135].

В упомянутых ранее работах [153, 162] изучается влияние немасвелловских распределений частиц по скорости на скорость хими-

ческих реакций в первом и втором приближениях метода Энского–Чепмена, однако сами частицы считаются бесструктурными, и в работах используются простейшие модели молекулярного взаимодействия. В работах [119, 120] теория скорости химических реакций строится не в рамках метода Энского–Чепмена, а на основании введения приближенных столкновительных инвариантов, и в нулевом (невязком) приближении в однотемпературном случае получена зависимость скорости химических реакций от дивергенции скорости потока, а также отмечено нарушение закона действующих масс.

Видно, что вопросу исследования колебательно-химической релаксации в вязких газах посвящено небольшое число работ; более того, численное моделирование проведено лишь в нескольких из них [64, 131] для частных случаев (в обеих указанных работах рассматривается однокомпонентный газ, колебательный спектр молекул моделируется гармоническим осциллятором) с использованием упрощенных моделей для описания процесса колебательной релаксации. Полный алгоритм расчета в многокомпонентной смеси с учетом внутренних степеней свободы построен только в рамках однотемпературного [97, 125] и поуровневого [126, 135] подходов. Таким образом, вопрос о построении самосогласованной модели и алгоритмов расчета скорости физико-химических процессов в многотемпературных течениях смесей газов остается открытым. Применимость упрощенных моделей колебательной и химической релаксации, роль перекрестных эффектов за счет взаимного влияния химии и релаксации внутренней энергии в многокомпонентных многотемпературных смесях вязких газов требуют систематического исследования.

Другим подходом к расчету течений разреженных газов является метод прямого статистического моделирования (ПСМ), в рамках которого моделируется движение большого числа модельных частиц, каждая из которых соответствует нескольким реальным частицам газа [67, 70]. Для моделирования переходов вращательной и колебательной энергии молекул в методе ПСМ обычно используется модель Ларсена–Боргнакке [67, 73]. Однако применимость данной модели ограничена применимостью используемых выражений для вращательных и колебательных столкновительных чисел. В случае колебательной релаксации для

расчета колебательных столкновительных чисел используются те же модели, что и для расчета времен колебательной релаксации, входящих в формулу Ландау–Теллера, и, как следствие, обладающие теми же недостатками. Несмотря на развитие вычислительной техники, позволяющей использовать поуровневые сечения физико-химических процессов в методе ПСМ, реализации более точных поуровневых моделей колебательных переходов в методе ПСМ посвящено относительно небольшое число работ [75, 79, 80, 95, 117, 123, 138, 139, 171, 172, 178, 183], а влияние поуровневых моделей на двумерное обтекание тел рассматривается еще в меньшем числе работ [75, 95, 117, 138, 139], при этом в перечисленных работах рассматриваются только течения азота и не исследуется роль многоквантовых переходов. Таким образом, моделирование скорости колебательной релаксации в методе ПСМ на основе современных данных о сечениях неупругих процессов также является актуальной задачей.

2. Общая характеристика и структура работы

Проектирование современных высокоскоростных летательных аппаратов требует детального исследования их аэротермодинамических характеристик при полетах со сверх- и гиперзвуковыми скоростями. Известно, что в таких условиях перед лобовой поверхностью аппарата образуется сильная головная ударная волна, в результате газ в области точки торможения находится в состоянии, далеком от термического и химического равновесия. В разреженных газах зоны колебательной и химической неравновесности могут быть сравнимы с характерными масштабами течения; эффекты реального газа могут заметно влиять на параметры течения и тепловые потоки на поверхности аппарата. В связи с этим важно исследовать влияние колебательной релаксации, а также совместное влияние колебательной релаксации и диссоциации на аэротермодинамические характеристики аппарата. Экспериментальные исследования в условиях гиперзвукового полета достаточно сложны, поэтому основным инструментом в настоящее время является численное моделирование неравновесных течений, требующее разработки современных точных моделей скорости физико-химических процессов в вязких газах.

Таким образом, актуальность темы в первую очередь обусловлена

необходимостью точного расчета газодинамических параметров сильно-неравновесных течений для корректного моделирования полетов с гиперзвуковой скоростью и входа космических летательных аппаратов в атмосферу планет. Кроме того, для инженерных приложений актуальной является оценка границ применимости упрощенных моделей скорости физико-химических процессов, обычно применяемых при расчете неравновесных течений. Правильное описание скорости физико-химической релаксации также важно для моделирования процессов в активной среде газодинамических лазеров, потоков в соплах реактивных двигателей, течений в высокоэнтальпийных ударных трубах. Построение самосогласованной модели скорости физико-химических процессов, учитывающей эффекты реального вязкого газа, необходимо и для повышения точности интерпретации экспериментальных данных по определению коэффициентов скорости неравновесных процессов.

Цель работы:

1. Построение замкнутой самосогласованной модели скорости физико-химических процессов в смесях вязких газов с учетом колебательной и химической неравновесности.
2. Исследование влияния параметров газа, агармоничности молекулярных колебаний и степени отклонения от равновесия на скорость физико-химических процессов в смесях вязких газов.
3. Изучение скорости физико-химической релаксации в течениях за ударными волнами и в соплах, оценка роли перекрестных эффектов, связанных с взаимным влиянием колебательной релаксации и диссоциации.
4. Установление пределов применимости существующих моделей физико-химической релаксации.
5. Реализация поуровневых моделей колебательной релаксации в методе прямого статистического моделирования (ПСМ), исследование их влияния на параметры газа в задаче двумерного обтекания тел.

Достоверность результатов обеспечена

- применением строгих подходов кинетической теории газов;
- использованием современных моделей межмолекулярного взаимодействия для расчета интегралов столкновений, вероятностей переходов и коэффициентов скорости физико-химических процессов;
- согласованием результатов расчетов с экспериментальными данными и расчетами других авторов.

Научная новизна работы:

- построена замкнутая самосогласованная модель и разработан алгоритм расчета скорости физико-химических процессов в смесях вязких газов с колебательной и химической неравновесностью в многотемпературном приближении, учтены перекрестные эффекты между различными физико-химическими процессами и влияние дивергенции скорости потока на скорость физико-химической релаксации;
- получен аналог формулы Ландау–Теллера для скорости колебательной релаксации, дающий лучшее согласие с результатами точных расчетов в условиях сильной колебательной неравновесности;
- на основании кинетической теории газов разработан метод расчета времени колебательной релаксации, дающий корректное описание его поведения при высоких температурах; метод позволяет рассчитывать время колебательной релаксации для любых квазистационарных распределений молекул по уровням колебательной энергии и может применяться как для гармонических, так и ангармонических колебаний;
- проведено систематическое исследование скорости физико-химической релаксации в многотемпературных течениях смесей вязких газов в широком диапазоне условий; впервые проведены оценки перекрестных эффектов между колебательной релаксацией и диссоциацией в вязком газе; оценено влияние ангармоничности колебаний, состава смеси, степени отклонения от равновесия на скорость физико-химических процессов;

- в рамках метода ПСМ изучено влияние поуровневых моделей колебательных переходов на параметры газа при обтекании двумерных тел; исследована роль многоквантовых переходов в процессе колебательной релаксации пространственно однородного газа и при обтекании двумерных тел.

Научная ценность диссертации состоит в следующем:

- построена самосогласованная теоретическая модель скорости физико-химических процессов в вязких неравновесных течениях смесей газов в многотемпературном приближении; в вязких газах обнаружены перекрестные эффекты между скоростями различных неравновесных физико-химических процессов и диагональными членами тензора напряжений; для многотемпературных течений доказаны соотношения взаимности Онзагера–Казимира для кинетических коэффициентов при скалярных термодинамических силах;
- исследована скорость физико-химических процессов в различных смесях при различных неравновесных условиях; оценено взаимное влияние колебательной релаксации и диссоциации; изучено влияние ангармоничности колебаний на скорость релаксации в первом приближении метода Энскога–Чепмена;
- исследовано влияние многоквантовых колебательных переходов на обтекание двумерных тел.

Практическая значимость диссертации состоит в следующем:

- разработаны и реализованы алгоритмы расчета скорости физико-химической релаксации в вязких газах в многотемпературном приближении;
- получено обобщение формулы Ландау–Теллера на случай сильной колебательной неравновесности; уточненная формула может быть рекомендована для проведения инженерных расчетов;
- реализован метод расчета времени колебательной релаксации;
- реализованы поуровневые модели колебательной релаксации в методе ПСМ;

- установлены пределы применимости упрощенных моделей времени колебательной релаксации и скорости диссоциации, даны рекомендации по выбору моделей в различных неравновесных условиях.

Положения, выносимые на защиту:

1. Замкнутая самосогласованная модель скорости физико-химических процессов в течениях смесей вязких газов с колебательной и химической неравновесностью в многотемпературном приближении с учетом ангармоничности молекулярных колебаний.
2. Обобщение формулы Ландау–Теллера для условий сильной колебательной неравновесности и оценка пределов применимости оригинальной и обобщенной формул.
3. Алгоритм расчета времени колебательной релаксации в газе с произвольными квазистационарными распределениям; результаты расчета времени колебательной релаксации в азоте и кислороде с использованием современных моделей сечений неупругих процессов для гармонических и ангармонических колебаний.
4. Результаты исследования взаимного влияния колебательной релаксации, химических реакций и сжимаемости газа в вязких неравновесных течениях смесей газов за ударными волнами и в соплах; сжимаемость газа (дивергенция скорости потока) слабо влияет на скорость релаксации; поправки первого порядка к скорости физико-химических процессов в кислороде играют более важную роль, чем в азоте; перекрестные эффекты в расширяющихся течениях пренебрежимо малы.
5. Программная реализация поуровневых моделей колебательной релаксации в методе прямого статистического моделирования. Результаты расчета обтекания двумерных тел с использованием поуровневых моделей.

Апробация результатов. Результаты, представленные в диссертации, докладывались на следующих Всероссийских и международных конференциях:

1. Всероссийская конференция с участием иностранных ученых “Современные проблемы динамики разреженных газов” (Новосибирск, 2013);
2. 29 Международный симпозиум по динамике разреженного газа (Китай, 2014);
3. 8-я Всероссийская школа-семинар “Аэротермодинамика и физическая механика классических и квантовых систем” (Москва, 2014);
4. Международная конференция по механике “Седьмые Поляховские чтения” (Санкт-Петербург, 2015);
5. XXIII Всероссийский семинар с международным участием по струйным, отрывным и нестационарным течениям (Новосибирск, 2015);
6. 9-я Всероссийская школа-семинар “Аэротермодинамика и физическая механика классических и квантовых систем” (Москва, 2015);
7. 30 Международный симпозиум по динамике разреженного газа (Канада, 2016);
8. 10-я Всероссийская школа-семинар “Аэротермодинамика и физическая механика классических и квантовых систем” (Москва, 2016).

Результаты также докладывались на научных семинарах кафедры гидроаэромеханики Санкт-Петербургского государственного университета.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в работах [1*]-[14*] (см. Приложение), из них 8 ([1*]-[8*]) в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных журналов, рекомендованных ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, приложения и списка литературы из 183 наименований. Общий объем диссертации составляет 147 страниц, включая 32 рисунка и 8 таблиц.

Г л а в а 1

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СКОРОСТИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ВЯЗКИХ ТЕЧЕНИЯХ ГАЗОВ

1.1. Кинетические уравнения для функции распределения

Пусть $f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)$ — одночастичная функция распределения по скоростям молекул смеси разреженных газов химического сорта c , находящихся на i -м колебательном и j -м вращательном уровнях, определяемая как математическое ожидание числа частиц химического сорта c , находящихся на i -м колебательном и j -м вращательном уровнях, в объеме фазового пространства $(\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r})$, $(\mathbf{u}, \mathbf{u} + d\mathbf{u})$ в момент времени t . На основании функции распределения можно определить макроскопические переменные, характеризующие течение смеси газов. Заселенность колебательного уровня i молекул сорта c в расчете на единицу объема определяется следующим образом:

$$n_{ci}(\mathbf{r}, t) = \sum_j \int f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c, \quad (1.1)$$

где \mathbf{u}_c — скорость молекул сорта c . Здесь $c = 1, \dots, L$, $i = 0, \dots, L_c$, $j = 0, \dots, L_{ci}$, L — число химических компонентов смеси, L_c — число колебательных уровней молекулы сорта c , L_{ci} — число вращательных уровней молекулы сорта c , находящейся на i -м колебательном уровне. Числовая плотность молекул сорта c выражается соотношением

$$n_c(\mathbf{r}, t) = \sum_{ij} \int f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c = \sum_i n_{ci}, \quad (1.2)$$

а числовая плотность смеси газов

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{cij} \int f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c = \sum_c n_c. \quad (1.3)$$

Массовая плотность частиц сорта c задается формулой

$$\rho_c(\mathbf{r}, t) = \sum_{ij} m_c \int f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c = m_c n_c, \quad (1.4)$$

где m_c — масса частиц сорта c . Массовая плотность смеси определяется как

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{cij} m_c \int f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c = \sum_c \rho_c. \quad (1.5)$$

Макроскопическая скорость газа $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ представляется в виде

$$\rho \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \sum_{cij} m_c \int \mathbf{u}_c f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c. \quad (1.6)$$

Полная энергия в расчете на единицу массы выражается соотношением

$$U(\mathbf{r}, t) = E_{tr} + E_{rot} + E_{vibr} + E_f, \quad (1.7)$$

где E_{tr} , E_{rot} , E_{vibr} , E_f — поступательная, вращательная, колебательная энергии и энергия образования в расчете на единицу массы, определяемые как

$$\rho E_{tr} = \sum_{cij} \int \frac{m_c c_c^2}{2} f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c, \quad (1.8)$$

$$\rho E_{rot} = \sum_{cij} \varepsilon_j^{ci} \int f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c, \quad (1.9)$$

$$\rho E_{vibr} = \sum_{cij} \varepsilon_i^c \int f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c = \sum_{ci} \varepsilon_i^c n_{ci}, \quad (1.10)$$

$$\rho E_f = \sum_{cij} \varepsilon_c \int f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c = \sum_c \varepsilon_c n_c. \quad (1.11)$$

Здесь \mathbf{c}_c — собственная скорость частиц сорта c , задаваемая соотношением $\mathbf{c}_c = \mathbf{u}_c - \mathbf{v}$; ε_j^{ci} — энергия j -го вращательного уровня молекулы сорта c , находящейся на i -м колебательном уровне; ε_i^c — энергия i -го колебательного уровня молекулы сорта c ; ε_c — энергия образования частиц сорта c .

Введем также удельную колебательную энергию молекулярного сорта c :

$$\rho_c E_{vibr,c} = \sum_{ij} \varepsilon_i^c \int f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c = \sum_i \varepsilon_i^c n_{ci}. \quad (1.12)$$

Определим теперь потоковые члены. Скорость диффузии \mathbf{V}_c частиц сорта c определяется выражением

$$n_c \mathbf{V}_c(\mathbf{r}, t) = \sum_{ij} \int \mathbf{c}_c f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c. \quad (1.13)$$

Благодаря (1.6), скорости диффузии удовлетворяют соотношению

$$\sum_c \rho_c \mathbf{V}_c = 0. \quad (1.14)$$

Тензор напряжений задается формулой

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = - \sum_{cij} \int m_c \mathbf{c}_c \mathbf{c}_c f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c, \quad (1.15)$$

где $\mathbf{c}_c \mathbf{c}_c$ — тензор второго ранга, составленный из произведений компонент вектора собственной скорости \mathbf{c}_c . Поток полной энергии выражается соотношением

$$\mathbf{q}(\mathbf{r}, t) = \sum_{cij} \int \left(\frac{m_c c_c^2}{2} + \varepsilon_j^{ci} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c \right) \mathbf{c}_c f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c. \quad (1.16)$$

В отсутствии массовых сил система кинетических уравнений для функции распределения дается уравнением Больцмана, которое может быть записано в форме уравнения Ванг Чанг–Уленбека [176]:

$$\frac{\partial f_{cij}}{\partial t} + \mathbf{u}_c \cdot \nabla f_{cij} = J_{cij}, \quad c = 1, \dots, L, \quad i = 0, \dots, L_c, \quad j = 0, \dots, L_{ci}. \quad (1.17)$$

Здесь J_{cij} — интегральный столкновительный оператор, который представляется в виде суммы операторов, соответствующих различным типам столкновений:

$$J_{cij} = J_{cij}^{el} + J_{cij}^{int} + J_{cij}^{2 \rightleftharpoons 2} + J_{cij}^{2 \rightleftharpoons 3}, \quad (1.18)$$

J_{cij}^{el} , J_{cij}^{int} , $J_{cij}^{2 \rightleftharpoons 2}$, $J_{cij}^{2 \rightleftharpoons 3}$ — операторы, описывающие соответственно упругие столкновения (при которых происходит изменение только поступательной энергии частиц), неупругие столкновения (при которых меняется внутренняя энергия частиц), бимолекулярные химические реакции (при которых меняются химические сорта сталкивающихся частиц) и реакции диссоциации–рекомбинации. Введем также оператор химических реакций соотношением

$$J_{cij}^{react} = J_{cij}^{2 \rightleftharpoons 2} + J_{cij}^{2 \rightleftharpoons 3}. \quad (1.19)$$

Оператор неупругих столкновений J_{cij}^{int} может быть записан следующим образом

$$J_{cij}^{int} = \sum_d \sum_{ki'k'} \sum_{lj'l'} \int \left(f_{ci'j'} f_{dk'l'} \frac{s_{ij}^c s_{kl}^d}{s_{i'j'}^c s_{k'l'}^d} - f_{cij} f_{dkl} \right) g \sigma_{cd,ijkl}^{i'j'k'l'} d^2 \Omega d\mathbf{u}_d, \quad (1.20)$$

где s_{ij}^c — статистический вес внутреннего состояния молекулы с внутренней энергией $\varepsilon_{ij}^c = \varepsilon_j^{ci} + \varepsilon_i^c$, g — величина относительной скорости сталкивающихся частиц $\mathbf{g} = \mathbf{u}_c - \mathbf{u}_d$, $\sigma_{cd,ijkl}^{i'j'k'l'}$ — дифференциальное сечение столкновения частиц химических сортов c и d , находящихся до столкновения на i -м и k -м колебательных и j -м и l -м вращательном уровнях соответственно; i' , k' и j' , l' — колебательные и вращательные уровни частиц после столкновения; $d^2 \Omega$ — телесный угол, в котором оказывается относительная скорость частиц после столкновения. Функции распределения после столкновения $f_{ci'j'}$, $f_{dk'l'}$ зависят от скоростей частиц после столкновения (\mathbf{u}'_c и \mathbf{u}'_d , соответственно). Оператор упругих столкновений J_{cij}^{el} представляет собой частный случай введенного оператора J_{cij}^{int} при $i' = i$, $j' = j$, $k' = k$, $l' = l$.

Оператор бимолекулярных химических реакций имеет вид

$$J_{cij}^{2\rightleftharpoons 2} = \sum_{dc'd'} \sum_{ki'k'} \sum_{lj'l'} \int \left(f_{c'i'j'} f_{d'k'l'} \frac{s_{ij}^c s_{kl}^d}{s_{i'j'}^c s_{k'l'}^d} \left(\frac{m_c m_d}{m_{c'} m_{d'}} \right)^3 - f_{cij} f_{dkl} \right) \times \\ \times g \sigma_{cd,ijkl}^{c'd',i'j'k'l'} d^2 \Omega d\mathbf{u}_d, \quad (1.21)$$

где c' и d' — химические сорта частиц после столкновения, $\sigma_{cd,ijkl}^{c'd',i'j'k'l'}$ — сечение реакции.

Оператор реакций диссоциации–рекомбинации имеет вид

$$J_{cij}^{2\rightleftharpoons 3} = \sum_d \sum_k \sum_l \int \left(f'_{dkl} f_{c'} f_{f'} h^3 s_{ij}^c \left(\frac{m_c}{m_{c'} m_{f'}} \right)^3 - f_{cij} f_{dkl} \right) \times \\ \times g \sigma_{cij,d}^{diss} d\mathbf{u}_d d\mathbf{u}_{c'} d\mathbf{u}_{f'} d\mathbf{u}'_d, \quad (1.22)$$

где c' и f' обозначают сорта продуктов диссоциации, а $\sigma_{cij,d}^{diss}$ — сечение реакции диссоциации (h — постоянная Планка).

1.1.1. Скорость медленных процессов

Пусть в смеси идут быстрые и медленные процессы с характерными временами τ_{rap} и τ_{sl} соответственно, которые удовлетворяют соотноше-

нию [37]

$$\tau_{rap} \ll \tau_{sl} \sim \theta, \quad (1.23)$$

где θ — характерное время изменения макроскопических параметров газа.

В предположении, что к быстрым процессам относятся упругие столкновения, столкновения с обменами вращательной энергией и переходами вращательной энергии в поступательную (т.е. $\tau_{el} \sim \tau_{rap} \ll \tau_{sl}$, где τ_{el} — характерное время упругих столкновений, и $\tau_{rot} \sim \tau_{rap} \ll \tau_{sl}$, где τ_{rot} — время вращательной релаксации), оператор медленных процессов J_{cij}^{sl} может быть представлен как сумма операторов отдельных неупругих процессов [125, 128]:

$$J_{cij}^{sl} = \sum_{\gamma} \sum_{r=1}^{N_{\gamma}} \nu_{r,ci} J_{cij}^{\gamma,r}, \quad (1.24)$$

где γ — тип неупругого медленного процесса (обмены колебательной энергией, переходы колебательной энергии в поступательную, бимолекулярные химические реакции, реакции диссоциации–рекомбинации), r — конкретный процесс данного типа γ (для фиксированного r считаются фиксированными химические сорта сталкивающихся частиц и их колебательные уровни до и после столкновения), N_{γ} — число процессов типа γ , $J_{cij}^{\gamma,r}$ — интегральный столкновительный оператор процесса r , $\nu_{r,ci}$ — глобальный стехиометрический коэффициент:

$$\nu_{r,ci} = \nu_{r,ci}^{(p)} - \nu_{r,ci}^{(r)}, \quad (1.25)$$

$\nu_{r,ci}^{(p)}$, $\nu_{r,ci}^{(r)}$ — стехиометрические коэффициенты продуктов и реагентов, соответственно.

Скорость процесса r определяется следующим образом [125]:

$$\dot{\xi}_r = \frac{1}{N_a} \sum_j \int J_{cij}^r d\mathbf{u}_c, \quad (1.26)$$

а соответствующий коэффициент скорости процесса:

$$k_r = N_a \sum_{jlj'l'} \int \frac{f_{cij} f_{dkl}}{n_{ci} n_{dk}} g \tilde{\sigma}_r d\mathbf{u}_d d\mathbf{u}_c, \quad (1.27)$$

где N_a — число Авогадро, а $\tilde{\sigma}_r = \tilde{\sigma}_r(g)$ — интегральное сечение процесса r , определяемое как интеграл по телесному углу от соответствующего

дифференциального сечения для столкновений с переходами внутренней энергии и бимолекулярных химических реакций:

$$\tilde{\sigma}_r(g) = \int \sigma_r(g, \Omega) d^2\Omega, \quad (1.28)$$

и определяемое как интеграл по скоростям частиц после столкновения для реакций диссоциации–рекомбинации:

$$\tilde{\sigma}_r(g) = \int \sigma_r(g, \mathbf{u}_{c'}, \mathbf{u}_{f'}, \mathbf{u}'_d) d\mathbf{u}_{c'} d\mathbf{u}_{f'} d\mathbf{u}'_d. \quad (1.29)$$

Похожее представление интегрального оператора медленных процессов и определения скорости реакций было предложено в [125] для случая однотемпературной смеси разреженных газов. В данной работе оно обобщено на случай смеси газов с колебательной неравновесностью. Такое представление позволяет детально изучать скорости отдельных медленных физико-химических процессов.

1.2. Модификация метода Энского–Чепмена для сильнонеравновесных течений

В настоящей работе для построения описания неравновесного течения смесей газов мы будем пользоваться методом Энского–Чепмена [49, 84], модифицированным на случай газов с быстрыми и медленными процессами [38]. Предполагая, что в смеси происходят быстрые и медленные столкновительные процессы с характерными временами τ_{rap} и τ_{sl} соответственно, и переписывая систему кинетических уравнений (1.17) в безразмерном виде при условии (1.23), получаем систему следующего вида:

$$\frac{\partial f_{cij}}{\partial t} + \mathbf{u}_c \cdot \nabla f_{cij} = \frac{1}{\varepsilon} J_{cij}^{rap} + J_{cij}^{sl}, \quad c = 1, \dots, L, i = 0, \dots, L_c, j = 0, \dots, L_{ci}, \quad (1.30)$$

где $\varepsilon = \tau_{rap}/\tau_{sl} \sim \tau_{rap}/\theta$ — малый параметр, J_{cij}^{rap} , J_{cij}^{sl} — интегральные операторы быстрых и медленных процессов, соответственно. Решение системы уравнений (1.30) строится в виде обобщенного ряда Энского–Чепмена по параметру ε [7]:

$$f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) = \sum_r \varepsilon^r f_{cij}^{(r)}(\mathbf{u}, \rho_\lambda, \nabla \rho_\lambda, \nabla^2 \rho_\lambda, \dots). \quad (1.31)$$

Таким образом, пространственная и временная зависимость коэффициентов ряда определяется макропараметрами $\rho_\lambda(\mathbf{r}, t)$ и их градиентами всех порядков. Представление функции распределения в виде (1.31) накладывает ограничения на значения градиентов параметров ρ_λ . Здесь макропараметры $\rho_\lambda(\mathbf{r}, t)$ выбираются в соответствии с аддитивными инвариантами наиболее частых столкновений [38]. Аддитивные инварианты — величины, удовлетворяющие микроскопическим законам сохранения при столкновении частиц. Эти инварианты являются независимыми собственными функциями линеаризованного оператора столкновений, соответствующими нулевому собственному значению. Система аддитивных инвариантов включает микроскопические признаки, сохраняющиеся при любом столкновении: масса $\psi_{cij}^{(1)} = m_c$, импульс $\psi_{cij}^{(2,3,4)} = m_c u_{cx}, m_c u_{cy}, m_c u_{cz}$, полная энергия $\psi_{cij}^{(5)} = m_c u_c^2/2 + \varepsilon_{ij}^c + \varepsilon_c$ и дополнительные инварианты наиболее частых столкновений $\tilde{\psi}_{cij}^{(\mu)}$.

Макропараметры ρ_λ вводятся через аддитивные инварианты по следующим формулам:

$$\rho_\lambda(\mathbf{r}, t) = \sum_{cij} \int \psi_{cij}^{(\lambda)} f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c, \quad \lambda = 1..5, \quad (1.32)$$

$$\tilde{\rho}_\mu(\mathbf{r}, t) = \sum_{cij} \int \tilde{\psi}_{cij}^{(\mu)} f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c, \quad \mu = 1..M. \quad (1.33)$$

Макропараметры ρ_λ ($\lambda = 1..5$) представляют собой плотность газа, макроскопическую скорость и полную энергию, $\tilde{\rho}_\mu$ ($\mu = 1..M$) являются дополнительными макропараметрами. Система уравнений для макропараметров получается из уравнений (1.30) после умножения на аддитивные инварианты, интегрирования по скоростям и суммирования по c, i, j и содержит не только уравнения сохранения:

$$\frac{\partial \rho_\lambda}{\partial t} + \sum_{cij} \int \psi_{cij}^{(\lambda)} \mathbf{u}_c \cdot \nabla f_{cij} d\mathbf{u}_c = 0, \quad \lambda = 1..5, \quad (1.34)$$

но и уравнения релаксации

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_\mu}{\partial t} + \sum_{cij} \int \tilde{\psi}_{cij}^{(\mu)} \mathbf{u}_c \cdot \nabla f_{cij} d\mathbf{u}_c = \sum_{cij} \int \tilde{\psi}_{cij}^{(\mu)} J_{cij}^{sl} d\mathbf{u}_c, \quad \mu = 1..M. \quad (1.35)$$

Правые части (1.35) характеризуют изменение макроскопических величин $\tilde{\rho}_\mu$ за счет медленных (неравновесных процессов), т.е. их релаксацию к состоянию равновесия.

Условия нормировки метода Энского–Чепмена:

$$\sum_{cij} \int \psi_{cij}^{(\lambda)} f_{cij}^{(0)} d\mathbf{u}_c = \rho_\lambda, \quad \lambda = 1..5, \quad (1.36)$$

$$\sum_{cij} \int \psi_{cij}^{(\lambda)} f_{cij}^{(r)} d\mathbf{u}_c = 0, \quad r \geq 1, \quad \lambda = 1..5, \quad (1.37)$$

$$\sum_{cij} \int \tilde{\psi}_{cij}^{(\mu)} f_{cij}^{(0)} d\mathbf{u}_c = \tilde{\rho}_\mu, \quad \mu = 1..M, \quad (1.38)$$

$$\sum_{cij} \int \tilde{\psi}_{cij}^{(\mu)} f_{cij}^{(r)} d\mathbf{u}_c = 0, \quad r \geq 1, \quad \mu = 1..M. \quad (1.39)$$

Функция распределения нормируется относительно макропараметров, соответствующих аддитивным инвариантам наиболее частых столкновений. Таким образом, функция распределения нулевого приближения целиком определяет набор макроскопических параметров газа, а приближения более высоких порядков не вносят вклада в определяющие макропараметры.

В каждом приближении метода Энского–Чепмена для отыскания функции распределения $f_{cij}^{(r)}$ решаются интегральные уравнения; в данной работе мы ограничиваемся рассмотрением 0-го и 1-го приближения. Для случая многотемпературного описания течений данная процедура нахождения функции распределения $f_{cij}^{(r)}$ описана в следующих разделах.

1.3. Скорости медленных процессов в многокомпонентной неравновесной смеси разреженных газов в многотемпературном приближении

В данном разделе строится модель скорости реакций в многокомпонентных смесях разреженных газов в многотемпературном приближении.

1.3.1. Внутренняя энергия молекул

Молекулы и атомы обладают внутренней структурой и соответствующей внутренней энергией. В работе не рассматривается электронное возбуждение, и поэтому атомы считаются бесструктурными частицами, а

молекулы предполагаются находящимися в основном электронном состоянии. Вращательная энергия молекул в простейшем приближении считается не зависящей от колебательной энергии молекул (модель жесткого ротатора) и задается следующим образом:

$$\varepsilon_j^{ci} = \varepsilon_j^c = \frac{j(j+1)h^2}{8\pi^2 I_c} = hcB^c j(j+1), \quad (1.40)$$

где I_c — момент инерции молекулы химического сорта c относительно оси вращения, c — скорость света, B_e^c — спектроскопическая постоянная. Многотемпературное приближение, используемое в работе, предполагает модель жесткого ротатора, поэтому более сложные модели, учитывающие зависимость вращательной энергии от колебательной, здесь не рассматриваются, и справедливо равенство $\varepsilon_j^{ci} = \varepsilon_j^c$.

Колебательная энергия считается независимой от вращательного уровня. Простейшие потенциалы взаимодействия, экспоненциальный потенциал и потенциал Морзе, соответствуют моделям гармонического и ангармонического осцилляторов. Модель ангармонического осциллятора дает следующее выражение для энергий колебательных уровней:

$$\frac{\varepsilon_i}{hc} = \omega_e^c \left(i + \frac{1}{2} \right) - \omega_e^c x_e^c \left(i + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots, \quad (1.41)$$

где ω_e^c , $\omega_e^c x_e^c$ — спектроскопические постоянные. Модель гармонического осциллятора является частным случаем модели ангармонического осциллятора и приписывает следующие значения энергии колебательным уровням:

$$\frac{\varepsilon_i}{hc} = \omega_e^c \left(i + \frac{1}{2} \right). \quad (1.42)$$

Так как точка отсчета энергии является произвольной, то энергию колебательных уровней можно отсчитывать не от дна потенциальной ямы, а от энергии нулевого колебательного уровня. В таком случае выражение для колебательной энергии, рассчитанной по модели ангармонического осциллятора, принимает вид

$$\frac{\varepsilon_i}{hc} = \omega_e^c (1 - \alpha_c) i - \omega_e^c \alpha_c i^2, \quad (1.43)$$

где $\alpha_c = \omega_e^c x_e^c / \omega_e^c$ — коэффициент ангармоничности. Также можно определить частоту колебаний:

$$\nu_c = c\omega_e^c. \quad (1.44)$$

Для модели гармонического осциллятора выражение для колебательной энергии в случае ее отсчета от энергии нулевого колебательного уровня имеет вид

$$\frac{\varepsilon_i}{hc} = \omega_e^c i. \quad (1.45)$$

В рамках многотемпературного приближения энергия колебательных уровней отсчитывается от энергии нулевого колебательного уровня.

Наиболее достоверные данные о спектроскопических постоянных даны в [11,12,82]. В таблице 1.1 приведены спектроскопические константы для основных электронных состояний молекул азота и кислорода.

| c | ω_e^c | $\omega_e^c x_e^c$ | B^c | D^c/hc |
|----------------|--------------|--------------------|-------|----------|
| N ₂ | 2358.57 | 14.32 | 1.998 | 78710 |
| O ₂ | 1580.19 | 11.98 | 1.445 | 41260 |

Таблица 1.1. Спектроскопические постоянные основных электронных состояний молекул азота и кислорода [82, 142]; размерность всех величин — см⁻¹.

Число колебательных уровней L_c молекулы сорта c рассчитывается исходя из условия

$$\varepsilon_{L_c}^c \leq D_c, \quad \varepsilon_{L_{c+1}}^c > D_c, \quad (1.46)$$

где $\varepsilon_{L_c}^c$ — энергия колебательного уровня L_c , D_c — энергия диссоциации молекулы химического сорта c . Значения величины D_c/hc приведены в таблице 1.1. Из аналогичного соотношения рассчитывается число вращательных уровней RL_c :

$$\varepsilon_{RL_c}^c \leq D_c, \quad \varepsilon_{RL_{c+1}}^c > D_c, \quad (1.47)$$

где $\varepsilon_{RL_c}^c$ — энергия вращательного уровня RL_c . Для молекул азота имеем 199 вращательных уровней, для молекул кислорода — 171. Если спектр колебательной энергии молекул считается гармоническим, молекулы азота имеют 33 колебательных уровня, а молекулы кислорода — 26; в случае, если спектр молекул считается ангармоническим, молекулы азота имеют 47 колебательных уровней, а молекулы кислорода — 36.

1.3.2. Физико-химические процессы и иерархия характерных времен

Рассмотрим течение многокомпонентной смеси газов со следующими физико-химическими процессами, протекающими при столкновениях частиц:

- обмены поступательной энергией:

$$A_{cij}(\mathbf{u}_c) + A_{dkl}(\mathbf{u}_d) \rightleftharpoons A_{cij}(\mathbf{u}'_c) + A_{dkl}(\mathbf{u}'_d), \quad (1.48)$$

- обмены вращательной энергией:

$$A_{cij}(\mathbf{u}_c) + A_{dkl}(\mathbf{u}_d) \rightleftharpoons A_{ci'j'}(\mathbf{u}'_c) + A_{dk'l'}(\mathbf{u}'_d), \quad (1.49)$$

- обмены колебательной энергией:

$$A_{cij}(\mathbf{u}_c) + A_{dkl}(\mathbf{u}_d) \rightleftharpoons A_{ci'j'}(\mathbf{u}'_c) + A_{dk'l'}(\mathbf{u}'_d), \quad (1.50)$$

- бимолекулярные химические обменные реакции:

$$A_{cij}(\mathbf{u}_c) + A_{dkl}(\mathbf{u}_d) \rightleftharpoons A_{c'i'j'}(\mathbf{u}'_c) + A_{d'k'l'}(\mathbf{u}'_d), \quad (1.51)$$

- реакции диссоциации–рекомбинации:

$$A_{cij}(\mathbf{u}_c) + A_{dkl}(\mathbf{u}_d) \rightleftharpoons A_{c'}(\mathbf{u}'_c) + A_{f'}(\mathbf{u}'_f) + A_{dkl}(\mathbf{u}'_d). \quad (1.52)$$

Выделим также отдельные частные случаи обменов колебательной энергией (1.50):

- VV_1 -обмены колебательной энергией между молекулами одного сорта:

$$c = d, \quad (1.53)$$

- VV_2 -обмены колебательной энергией между молекулами разных сортов:

$$c \neq d, \quad (1.54)$$

- VT-переходы колебательной энергии в поступательную:

$$k' = k, \quad l' = l. \quad (1.55)$$

Многотемпературное описание течения газа справедливо, если характерные времена приведенных процессов удовлетворяют следующему соотношению:

$$\tau_{el} < \tau_{rot} < \tau_{VV_1} \ll \tau_{VV_2} < \tau_{VT} < \tau_{react} \sim \theta, \quad (1.56)$$

где τ_{VV_1} — среднее время между столкновениями с VV_1 -обменами колебательной энергией, τ_{VV_2} — среднее время между столкновениями с VV_2 -обменами колебательной энергией, τ_{VT} — время VT релаксации, τ_{react} — время химической релаксации.

При данной иерархии времен релаксации система аддитивных инвариантов быстрых процессов, помимо обычного набора инвариантов, соответствующего законам сохранения массы, количества движения и энергии:

$$\psi_{cij}^{(1)} = m_c, \quad \psi_{cij}^{(2,3,4)} = m_c u_{cx}, m_c u_{cy}, m_c u_{cz}, \quad \psi_{cij}^{(5)} = m_c u_c^2 / 2 + \varepsilon_{ij}^c + \varepsilon_c, \quad (1.57)$$

включают в себя величины α_c , не зависящие от скорости и внутренней энергии и произвольно зависящие от химического сорта c :

$$\psi_{cij}^{(\mu)} = \alpha_c, \quad \mu = 1, \dots, L, \quad (1.58)$$

а также число колебательных квантов в каждом молекулярном сорте

$$\psi_{cij}^{(\mu)} = i, \quad \mu = L + 1, \dots, L + L_m, \quad (1.59)$$

где L_m — число молекулярных компонентов в смеси. Инварианты α_c (чаще всего их полагают равными 1) отражают тот факт, что химические реакции в быстром процессе заморожены, а инварианты (1.59) — что при VV_1 столкновениях сохраняется общее число колебательных квантов в системе, то есть m -квантовые VV_1 -обмены имеют вид

$$A_c(i) + A_c(k) = A_c(i \pm m) + A_c(k \mp m). \quad (1.60)$$

Существование инварианта (1.59) было впервые отмечено в [169] для случая однокомпонентного газа.

Если пренебречь ангармоничностью колебательного спектра, то инвариант (1.59) может быть заменен на инвариант

$$\psi_{cij}^{(\mu)} = \varepsilon_i^c, \quad \mu = L + 1, \dots, L + L_m, \quad (1.61)$$

так как для гармонического осциллятора в силу равноудаленности энергий колебательных уровней справедливо соотношение

$$\varepsilon_i^c + \varepsilon_k^c = \varepsilon_{i\pm m}^c + \varepsilon_{k\mp m}^c. \quad (1.62)$$

В этом случае VV_1 обмен является строго резонансным, и в быстрых процессах колебательные степени свободы не обмениваются энергией с другими модами.

1.3.3. Система уравнений для макропараметров

Оператор быстрых процессов в многотемпературном приближении представляет собой сумму операторов упругих столкновений, столкновений с обменами вращательной энергией и VV_1 -обменов:

$$J_{cij}^{rap} = J_{cij}^{el} + J_{cij}^{rot} + J_{cij}^{VV_1}, \quad (1.63)$$

а оператор медленных процессов содержит операторы столкновений с VV_2 -обменами колебательной энергией, VT-переходами, бимолекулярными химическими реакциями и реакциями диссоциации–рекомбинации:

$$J_{cij}^{sl} = J_{cij}^{VV_2} + J_{cij}^{VT} + J_{cij}^{2\rightleftharpoons 2} + J_{cij}^{2\rightleftharpoons 3}. \quad (1.64)$$

На основании аддитивных инвариантов быстрых процессов (1.57), (1.58), (1.59) имеем следующий набор макропараметров, являющихся функциями координат \mathbf{r} и времени t : числовая плотность частиц сорта c — n_c , макроскопическая скорость газа — \mathbf{v} , температура газа — T , среднее число колебательных квантов в расчете на единицу массы в молекулах сорта c — W_c , определяемое как

$$\rho_c W_c = \sum_{ij} i \int f_{cij} d\mathbf{u}_c. \quad (1.65)$$

Функция распределения нормируется относительно данных макропараметров, условия нормировки (1.36)–(1.39) принимают вид

$$\sum_{ij} \int f_{cij} d\mathbf{u}_c = \sum_{ij} \int f_{cij}^{(0)} d\mathbf{u}_c = n_c, \quad c = 1, \dots, L, \quad (1.66)$$

$$\sum_{cij} m_c \int \mathbf{u}_c f_{cij} d\mathbf{u}_c = \sum_{cij} m_c \int \mathbf{u}_c f_{cij}^{(0)} d\mathbf{u}_c = \rho \mathbf{v}, \quad (1.67)$$

$$\begin{aligned} \sum_{cij} \int \left(\frac{m_c c_c^2}{2} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_j^c + \varepsilon_c \right) f_{cij} d\mathbf{u}_c = \\ = \sum_{cij} \int \left(\frac{m_c c_c^2}{2} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_j^c + \varepsilon_c \right) f_{cij}^{(0)} d\mathbf{u}_c = \frac{3}{2} nkT + E_{rot} + E_{vibr} + E_f, \end{aligned} \quad (1.68)$$

$$\sum_{ij} i \int f_{cij} d\mathbf{u}_c = \sum_{ij} i \int f_{cij}^{(0)} d\mathbf{u}_c = \rho_c W_c. \quad (1.69)$$

Замкнутую систему уравнений переноса и релаксации получаем, умножая уравнение (1.30) на аддитивные инварианты ψ_{cij} , интегрируя по скорости, и суммируя по колебательным и вращательным уровням (в случае инвариантов количества движения и полной энергии также производим суммирование по химическим сортам). В результате имеем:

$$\frac{dn_c}{dt} + n_c \nabla \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot (n_c \mathbf{V}_c) = R_c^{react}, \quad c = 1, \dots, L, \quad (1.70)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \nabla \cdot \mathbf{P}, \quad (1.71)$$

$$\rho \frac{dU}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v}, \quad (1.72)$$

$$\rho_c \frac{dW_c}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{q}_{w,c} = R_c^w - W_c m_c R_c^{react} + W_c \nabla \cdot (\rho_c \mathbf{V}_c), \quad c = 1, \dots, L_m. \quad (1.73)$$

Уравнение неразрывности

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (1.74)$$

является следствием уравнений (1.70) и получается, если умножить (1.70) на m_c и просуммировать по c .

В уравнении (1.73) $\mathbf{q}_{w,c}$ — поток числа колебательных квантов молекул сорта c , определяемый как

$$\mathbf{q}_{w,c} = \sum_{ij} i \int \mathbf{c}_c f_{cij} d\mathbf{u}_c, \quad (1.75)$$

релаксационные члены R_c^{react} (описывающие изменение числа частиц сорта c за счет химических реакций), R_c^w (описывающие изменение числа колебательных квантов молекул сорта c вследствие всех медленных процессов) определяются как

$$R_c^w = \sum_{ij} i \int J_{cij}^{sl} d\mathbf{u}_c, \quad R_c^{react} = \sum_{ij} \int J_{cij}^{react} d\mathbf{u}_c. \quad (1.76)$$

Произведем разбиение оператор медленных процессов согласно (1.24):

$$J_{cij}^{sl} = \sum_{r=1}^{N_{VV_2}} \nu_{r,ci} J_{cij}^{VV_2,r} + \sum_{r=1}^{N_{VT}} \nu_{r,ci} J_{cij}^{VT,r} + \sum_{r=1}^{N_{2\rightleftharpoons 2}} \nu_{r,ci} J_{cij}^{2\rightleftharpoons 2,r} + \sum_{r=1}^{N_{2\rightleftharpoons 3}} \nu_{r,ci} J_{cij}^{2\rightleftharpoons 3,r}, \quad (1.77)$$

а также введем для удобства следующие множества различных типов медленных процессов:

$$\mathcal{V} = \{VV_2, VT\}, \quad \mathcal{R} = \{2 \rightleftharpoons 2, 2 \rightleftharpoons 3\}, \quad \mathcal{VR} = \{VV_2, VT, 2 \rightleftharpoons 2, 2 \rightleftharpoons 3\}. \quad (1.78)$$

С учетом определения скорости медленных процессов (1.26), релаксационные члены (1.76) можно переписать в следующем виде [128]:

$$R_c^{react} = N_a \sum_i \sum_{\gamma \in \mathcal{R}} \sum_{r=1}^{N_\gamma} \nu_{r,ci} \dot{\xi}_{\gamma,r}, \quad (1.79)$$

$$R_c^w = N_a \sum_i i \sum_{\gamma \in \mathcal{VR}} \sum_{r=1}^{N_\gamma} \nu_{r,ci} \dot{\xi}_{\gamma,r} = N_a \sum_{\gamma \in \mathcal{VR}} \sum_{r=1}^{N_\gamma} \Delta i \dot{\xi}_{\gamma,r}, \quad (1.80)$$

где $\Delta i = i' - i$, i' — колебательный уровень после столкновения.

Система уравнений (1.70)-(1.72) представляет собой систему уравнений гидродинамики, которая включает уравнения изменения числовых плотностей в силу химических реакций, уравнение движения, уравнение переноса энергии. Эта система дополняется уравнениями релаксации (1.73), которые включают в себя члены, связанные с диффузией колебательных квантов и диффузией частиц разных химических сортов. Также уравнения (1.73) включают в себя релаксационные члены R_c^w , R_c^{react} , которые описывают изменение числа колебательных квантов в системе за счет переходов колебательной энергии и химических реакций.

1.3.4. Нулевое приближение

В нулевом приближении метода Энскога–Чепмена функция распределения представляет собой распределение Тринора [169], обобщенное на случай произвольной смеси [85]:

$$f_{cij}^{(0)} = \left(\frac{m_c}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{n_c}{Z_c^{int}} s_{ij}^c \exp \left(-\frac{m_c c_c^2}{2kT} - \frac{\varepsilon_{ij}^c}{kT} - \lambda_{ci} \right), \quad (1.81)$$

Здесь s_{ij}^c — статистический вес состояния молекулы, находящейся на i -м колебательном и j -м вращательном уровнях, k — постоянная Больцмана, Z_c^{int} — неравновесная статистическая сумма по внутренним степеням свободы, и

$$\lambda_c = \frac{\varepsilon_1^c}{k} \left(\frac{1}{T_1^c} - \frac{1}{T} \right), \quad (1.82)$$

T_1^c — температура первого колебательного уровня молекул сорта c , вводимая по аналогии с [169] на основании отношения заселенностей первого и нулевого колебательных уровней:

$$\frac{n_{c1}}{n_{c0}} = \frac{s_1^c}{s_0^c} \exp \left(-\frac{\varepsilon_1^c}{kT_1^c} \right), \quad (1.83)$$

где s_i^c — статистический вес колебательного уровня i . Отметим, что для двухатомных молекул $s_i^c = 1$, поэтому в дальнейшем s_i^c будем опускать.

Статистическая сумма по внутренним степеням свободы определяется как

$$Z_c^{int} = Z_c^{rot} Z_c^{vibr}, \quad Z_c^{rot} = \sum_j s_j^c \exp \left(-\frac{\varepsilon_j^c}{kT} \right), \quad Z_c^{vibr} = \sum_i \exp \left(-\frac{\varepsilon_i^c}{kT} - \lambda_c i \right). \quad (1.84)$$

На основании вида функции распределения (1.81) заселенности колебательных уровней вычисляются следующим образом:

$$n_{ci}(T, T_1^c) = \frac{n_c}{Z_c^{vibr}(T, T_1^c)} \exp \left(-\frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{kT} - \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c} \right). \quad (1.85)$$

Подставим функцию распределения нулевого приближения в интегральные операторы медленных процессов. С учетом микроскопических законов сохранения получим следующее представление оператора процесса r :

$$J_{cij}^{r(0)} = \Gamma^r \sum_{lj'l'} \int f_{cij}^{(0)} f_{dkl}^{(0)} g \tilde{\sigma}_r d\mathbf{u}_d. \quad (1.86)$$

В случае VT-переходов необходимо опустить суммирование по l' , а в случае реакций диссоциации–рекомбинации — по $j'l'$. Величины Γ^r определяются в виде

$$\Gamma^r = 1 - \exp \left(\frac{A_r}{kT} \right), \quad (1.87)$$

где A_r — аналоги сродства химических реакций, обобщенные на случай колебательной неравновесности [132]. Величины A_r определяются следующим образом:

$$A_{VV_2,r} = \Delta i \varepsilon_1^c \left(1 - \frac{T}{T_1^c}\right) + \Delta k \varepsilon_1^d \left(1 - \frac{T}{T_1^d}\right), \quad (1.88)$$

$$A_{VT,r} = \Delta i \varepsilon_1^c \left(1 - \frac{T}{T_1^c}\right), \quad (1.89)$$

$$\begin{aligned} A_{2 \rightleftharpoons 2,r} = & \frac{3}{2} kT \ln \frac{m_c m_d}{m_{c'} m_{d'}} + kT \ln \frac{Z_c^{int} Z_d^{int}}{Z_{c'}^{int} Z_{d'}^{int}} - kT \ln \frac{n_c n_d}{n_{c'} n_{d'}} + \\ & + \varepsilon_{c'} + \varepsilon_{d'} - \varepsilon_c - \varepsilon_d + \varepsilon_0^{c'} + \varepsilon_0^{d'} - \varepsilon_0^c - \varepsilon_0^d + \\ & + i \varepsilon_1^c \left(\frac{T}{T_1^c} - 1\right) + k \varepsilon_1^d \left(\frac{T}{T_1^d} - 1\right) - i' \varepsilon_1^{c'} \left(\frac{T}{T_1^{c'}} - 1\right) - k' \varepsilon_1^{d'} \left(\frac{T}{T_1^{d'}} - 1\right), \end{aligned} \quad (1.90)$$

$$\begin{aligned} A_{2 \rightleftharpoons 3,r} = & \frac{3}{2} kT \ln \frac{m_c}{m_{c',a} m_{f',a}} - \frac{3}{2} \ln(2\pi kT) + 3kT \ln h + kT \ln Z_c^{int} - \\ & - kT \ln \frac{n_c}{n_{c',a} n_{f',a}} + \varepsilon_{c',a} + \varepsilon_{f',a} - \varepsilon_c - \varepsilon_0^c + i \varepsilon_1^c \left(\frac{T}{T_1^c} - 1\right), \end{aligned} \quad (1.91)$$

где c', a и f', a обозначают атомарные продукты реакций диссоциации, а $\varepsilon_0^c = \frac{1}{2} h \nu_c - \frac{1}{4} h \nu_c \alpha_c$ — энергия нулевого колебательного уровня, рассчитанная по формуле (1.41).

Подставляя функцию распределения (1.81) в выражения для теплового потока, скоростей диффузии, потока числа колебательных квантов и тензора напряжений, имеем:

$$\mathbf{q}^{(0)} = 0, \quad \mathbf{V}_c^{(0)} = 0, \quad \mathbf{q}_{w,c}^{(0)} = 0, \quad \mathbf{P}^{(0)} = -p \mathbf{U}, \quad (1.92)$$

где $p = nkT$, \mathbf{U} — единичный тензор.

Таким образом, уравнения переноса в нулевом (невязком) приближении метода Энского–Чепмена принимают вид

$$\frac{dn_c}{dt} + n_c \nabla \cdot \mathbf{v} = R_c^{react(0)}, \quad c = 1, \dots, L, \quad (1.93)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla p, \quad (1.94)$$

$$\rho \frac{dU}{dt} = -p \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad (1.95)$$

$$\rho_c \frac{dW_c}{dt} = R_c^{w(0)} - W_c m_c R_c^{react(0)}, \quad c = 1, \dots, L_m. \quad (1.96)$$

Система содержит уравнение движения Эйлера (1.94) и уравнение энергии (1.95), дополненные уравнениями многотемпературной химической кинетики (1.93) и релаксационными уравнениями (1.96) для числа колебательных квантов молекулярных сортов.

Скорость процессов в нулевом приближении линейно зависит от величины Γ^r :

$$\dot{\xi}_r^{(0)} = \Gamma^r k_r^{(0)} \prod_{c=1}^L \prod_{i=1}^{L_c} \left(\frac{n_{ci}}{N_a} \right)^{\nu_{r,ci}^{(r)}} \quad (1.97)$$

и от коэффициента скорости соответствующей реакции $k_r^{(0)}$, получаемой подстановкой функции распределения (1.81) в определение (1.27). Очевидно, что для функции распределения (1.81) выражение (1.97) отличается от закона действующих масс, так как скорость реакции зависит не только от температуры газа T , но и от температуры первого колебательного уровня T_1^c (через заселенности колебательных уровней). Когда течение достигает колебательного равновесия (т.е. $T = T_1^c$), распределение заселенностей колебательных уровней становится равновесным Больцмановским, и уравнение (1.97) сводится к закону действующих масс.

Подставляя функцию распределения нулевого приближения в выражения для удельной полной энергии U и среднего числа колебательных квантов W_c , имеем

$$\rho U = \frac{3}{2} n k T + \sum_{c=1}^{L_m} \rho_c E_{rot,c}(T) + \sum_{c=1}^{L_m} \rho_c E_{vibr,c}(T, T_1^c) + \sum_{c=1}^L \rho_c E_{f,c} = \rho U(n_c, T, T_1^c), \quad (1.98)$$

$$E_{vibr,c}(T, T_1^c) = \frac{1}{\rho_c} \sum_i \varepsilon_i^c n_{ci} = \frac{1}{m_c Z_c^{vibr}(T, T_1^c)} \sum_i \varepsilon_i^c \exp \left(-\frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{kT} - \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c} \right), \quad (1.99)$$

$$W_c(T, T_1^c) = \frac{1}{\rho_c} \sum_i i n_{ci} = \frac{1}{m_c Z_c^{vibr}(T, T_1^c)} \sum_i i \exp \left(-\frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{kT} - \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c} \right). \quad (1.100)$$

Отсюда видно, что макроскопические уравнения переноса (1.70)-(1.73) могут быть переписаны в переменных n_c , \mathbf{v} , T и T_1^c вместо n_c , \mathbf{v} , U , W_c ,

на основании следующих выражений:

$$dU = \sum_{c=1}^L \frac{\partial U}{\partial n_c} dn_c + \frac{\partial U}{\partial T} dT + \sum_{c=1}^{L_m} \frac{\partial U}{\partial T_1^c} dT_1^c, \quad (1.101)$$

$$dW_c = \frac{\partial W_c}{\partial T} dT + \frac{\partial W_c}{\partial T_1^c} dT_1^c. \quad (1.102)$$

Вычисляя производные, получаем, что

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial n_c} = \frac{3kT}{2\rho} - \frac{3nkTm_c}{2\rho^2} + \frac{\langle \varepsilon_j^c \rangle_{rot}}{\rho} - \frac{\rho_c}{\rho^2} \langle \varepsilon_j^c \rangle_{rot} + \\ + \frac{\langle \varepsilon_i^c \rangle_{vibr}}{\rho} - \frac{\rho_c}{\rho^2} \langle \varepsilon_i^c \rangle_{vibr} + \frac{\varepsilon_c}{\rho} - \frac{\rho_c}{\rho^2} \varepsilon_c, \end{aligned} \quad (1.103)$$

$$\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{1}{2} \frac{3}{\rho} nk + \sum_{c=1}^{L_m} \frac{\rho_c}{\rho} \frac{\partial E_{rot,c}}{\partial T} + \sum_{c=1}^{L_m} \frac{\rho_c}{\rho} \frac{\partial E_{vibr,c}}{\partial T}, \quad (1.104)$$

$$\frac{\partial U}{\partial T_1^c} = \frac{\rho_c}{\rho} \frac{\partial E_{vibr,c}}{\partial T_1^c}, \quad (1.105)$$

$$\frac{\partial E_{rot,c}}{\partial T} = \frac{1}{m_c k T^2} \left(\langle (\varepsilon_j^c)^2 \rangle_{rot} - \langle \varepsilon_j^c \rangle_{rot}^2 \right), \quad (1.106)$$

$$\frac{\partial E_{vibr,c}}{\partial T} = \frac{1}{m_c k T^2} \left(\langle (\varepsilon_i^c)^2 \rangle_{vibr} - \langle \varepsilon_i^c \rangle_{vibr}^2 + \varepsilon_1^c \langle i \rangle_{vibr} \langle \varepsilon_i^c \rangle_{vibr} - \varepsilon_1^c \langle i \varepsilon_i^c \rangle_{vibr} \right), \quad (1.107)$$

$$\frac{\partial E_{vibr,c}}{\partial T_1^c} = \frac{\varepsilon_1^c}{m_c k (T_1^c)^2} \left(\langle i \varepsilon_i^c \rangle_{vibr} - \langle i \rangle_{vibr} \langle \varepsilon_i^c \rangle_{vibr} \right), \quad (1.108)$$

$$\frac{\partial W_c}{\partial T} = \frac{1}{m_c k T^2} \left(\langle i \varepsilon_i^c \rangle_{vibr} - \varepsilon_1^c \langle i^2 \rangle_{vibr} - \langle i \rangle_{vibr} \langle \varepsilon_i^c \rangle_{vibr} + \varepsilon_1^c \langle i \rangle_{vibr}^2 \right), \quad (1.109)$$

$$\frac{\partial W_c}{\partial T_1^c} = \frac{\varepsilon_1^c}{m_c k (T_1^c)^2} \left(\langle i^2 \rangle_{vibr} - \langle i \rangle_{vibr}^2 \right), \quad (1.110)$$

где угловые скобки означают операции осреднения по вращательной и колебательной энергиям, которые определяются следующим образом:

$$\langle \zeta_j \rangle_{rot} = \frac{1}{Z_c^{rot}} \sum_j s_j^c \zeta_j \exp \left(-\frac{\varepsilon_j^c}{kT} \right), \quad (1.111)$$

$$\langle \zeta_i \rangle_{vibr} = \frac{1}{Z_c^{vibr}} \sum_i s_i^c \zeta_i \exp \left(-\frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{kT} - \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c} \right). \quad (1.112)$$

Таким образом, видно, что наборы макроскопических переменных $(n_c, \mathbf{v}, U, W_c)$ и $(n_c, \mathbf{v}, T, T_1^c)$ эквивалентны.

Релаксационные уравнения (1.96) отличаются от обычно применяемого в вычислительной аэродинамике уравнения релаксации колебательной энергии, т.к. в случае ангармонического колебательного спектра инвариантом является именно число колебательных квантов. Релаксационные члены $R_c^{w(0)}$, $R_c^{react(0)}$ также учитывают изменение числа колебательных квантов в системе за счет химических реакций. При этом стоит отметить, что уравнения (1.96) выведены из строгих определений кинетической теории и не делают предположений относительно вида релаксационных членов $R_c^{w(0)}$, $R_c^{react(0)}$. Таким образом, связь колебательной релаксации и химических реакций вводится естественным образом и не требует дополнительных предположений, привлекаемых в феноменологических моделях [118, 143]. С учетом представления (1.97) для скорости реакций в нулевом приближении метода Энского–Чепмена, релаксационные члены представляют собой линейные функции коэффициентов скорости реакций. Различные модели коэффициентов скорости колебательных переходов и химических реакций рассматриваются в разделе 2.2.

1.3.5. Первое приближение. Интегральные уравнения

Поправка первого порядка к функции распределения представляется в виде $f_{cij}^{(1)} = f_{cij}^{(0)} \phi_{cij}$, где функция ϕ_{cij} — решение интегрального уравнения

$$-\sum_d n_c n_d I_{cijd}(\phi) = Df_{cij}^{(0)} - J_{cij}^{sl(0)}. \quad (1.113)$$

Здесь I_{cijd} — линейризованный оператор быстрых процессов, в многотемпературном приближении определяемый [38]:

$$I_{cijd}(\varphi) = \frac{1}{n_c n_d} \sum_{kli'j'k'l'} \int f_{cij}^{(0)} f_{dkl}^{(0)} (\varphi_{cij} + \varphi_{dkl} - \varphi_{ci'j'} - \varphi_{dk'l'}) \times \\ \times g \sigma_{cd,ijkl}^{i'j'k'l'} d^2 \Omega d\mathbf{u}_d, \quad (1.114)$$

$Df_{cij}^{(0)}$ — дифференциальный оператор, вычисляемый следующим образом:

$$Df_{cij}^{(0)} = f_{cij}^{(0)} \left(\frac{d \ln f_{cij}^{(0)}}{dt} + \mathbf{c}_c \cdot \nabla f_{cij}^{(0)} - \frac{d\mathbf{v}}{dt} \nabla_{\mathbf{c}_c} \ln f_{cij}^{(0)} - \left(\nabla_{\mathbf{c}_c} \ln f_{cij}^{(0)} \right) \mathbf{c}_c : \nabla \mathbf{v} \right). \quad (1.115)$$

Вычисляя дифференциальный оператор с учетом уравнений переноса в невязком случае, получаем, что поправка первого порядка к функции распределения может быть представлена в виде функции, зависящей от градиентов макропараметров:

$$f_{cij}^{(1)} = \frac{f_{cij}^{(0)}}{n} \left(-\mathbf{A}_{cij} \cdot \nabla \ln T - \sum_{d=1}^{L_m} \mathbf{A}_{cij}^{d(1)} \cdot \nabla \ln T_1^d - \sum_{d=1}^L \mathbf{D}_{cij}^d \cdot \mathbf{d}_d - \mathbf{B}_{cij} : \nabla \mathbf{v} - F_{cij} \nabla \cdot \mathbf{v} - \sum_{\gamma \in \mathcal{VR}} \sum_r G_{cij}^{\gamma,r} \Gamma^{\gamma,r} \right). \quad (1.116)$$

Здесь \mathbf{d}_c — диффузионные термодинамические силы:

$$\mathbf{d}_c = \nabla \left(\frac{n_c}{n} \right) + \left(\frac{n_c}{n} - \frac{\rho_c}{\rho} \right) \nabla \ln p, \quad (1.117)$$

а функции \mathbf{A}_{cij} , $\mathbf{A}_{cij}^{d(1)}$, \mathbf{B}_{cij} , \mathbf{D}_{cij}^d , F_{cij} , $G_{cij}^{\gamma,r}$, $\gamma \in \mathcal{VR}$ — неизвестные функции, зависящие от собственной скорости и макропараметров. Стоит отметить, что подобное представление поправки первого порядка отличается от обычного, приведенного в [38], так как вместо одной функции G_{cij} здесь имеем четыре суммы, которые в явном виде включают величины $\Gamma^{VV_2,r}$, $\Gamma^{VT,r}$, $\Gamma^{2\rightleftharpoons 2,r}$, $\Gamma^{2\rightleftharpoons 3,r}$.

Интегральные уравнения для функций \mathbf{A} , $\mathbf{A}^{d(1)}$, \mathbf{B} , \mathbf{D}^d , F , $G^{\gamma,r}$ получаем, подставляя выражение для поправки первого порядка (1.116) в уравнение (1.113) и приравнивая коэффициенты при градиентах соответствующих макропараметров в левых и правых частях. Уравнения для функций \mathbf{A} , $\mathbf{A}^{d(1)}$, \mathbf{B} , \mathbf{D}^d и алгоритмы их решения подробно обсуждаются в [38]. Для вычисления поправок к скорости неравновесных процессов нам необходимы функции F , $G^{\gamma,r}$, для которых имеем следующие уравнения [27, 38, 128]:

$$\sum_d \frac{n_c n_d}{n^2} I_{cijd}(F) = \frac{1}{n} f_{cij}^{(0)} \left(\frac{m_c c_c^2}{3kT} - 1 + \frac{p}{T_1^c \Phi_0} \frac{\partial W_c}{\partial T} \left(\frac{\partial W_c}{\partial T_1^c} \right)^{-1} \left[\frac{i \varepsilon_1^c}{kT_1^c} \right]' - \frac{p}{T \Phi_0} \left(\frac{m_c c_c^2}{2kT} - \frac{3}{2} + \left[\frac{\varepsilon_j^c}{kT} \right]' + \left[\frac{\varepsilon_i^c - i \varepsilon_1^c}{kT} \right]' \right) \right), \quad (1.118)$$

$$\sum_d \frac{n_c n_d}{n^2} I_{cijd}(G^{\gamma,r}) = \frac{1}{n} f_{cij}^{(0)} \Phi_{cij}^{\gamma,r}, \quad r = 1, \dots, N_\gamma, \quad \gamma \in \mathcal{VR}. \quad (1.119)$$

Здесь $[\zeta_{ij}]' = \zeta_{ij} - \langle \zeta_{ij} \rangle$, $\langle \zeta_{ij} \rangle$ означает операцию осреднения по внутренней энергии:

$$\langle \zeta_{ij} \rangle = \frac{1}{Z_c^{int}} \sum_{ij} s_{ij}^c \zeta_{ij} \exp \left(-\frac{\varepsilon_{ij}^c}{kT} - \lambda_{ci} \right). \quad (1.120)$$

Функции $\Phi_{cij}^{\gamma,r}$ для различных типов медленных процессов определяются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} \Phi_{cij}^{\gamma,r} = & -N_a \frac{H_{cij}}{\Phi_0} \sum_{d=1}^{L_m} \sum_k \frac{k}{\rho_d} \frac{\partial U}{\partial T_1^d} \left(\frac{\partial W_d}{\partial T_1^d} \right)^{-1} K_{dk,r}^{VT} + \\ & + N_a \left[\frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c} \right]' \frac{1}{T_1^c} \left(\frac{\partial W_c}{\partial T_1^c} \right)^{-1} \sum_k \frac{k}{\rho_c} K_{ck,r}^{VT} - \tilde{J}_{VT,rc}, \quad \gamma \in \mathcal{V} \end{aligned} \quad (1.121)$$

$$\begin{aligned} \Phi_{cij}^{\gamma,r} = & -N_a \frac{H_{cij}}{\Phi_0} \sum_{d=1}^{L_m} \sum_k \frac{k - W_d m_d}{\rho_d} \frac{\partial U}{\partial T_1^d} \left(\frac{\partial W_d}{\partial T_1^d} \right)^{-1} K_{dk,r}^{\gamma} - \\ & - N_a \frac{H_{cij}}{\Phi_0} \sum_{d=1}^L \sum_k \frac{\partial U}{\partial n_d} K_{dk,r}^{\gamma} + N_a \left[\frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c} \right]' \frac{1}{T_1^c} \left(\frac{\partial W_c}{\partial T_1^c} \right)^{-1} \sum_k \frac{k - W_c m_c}{\rho_c} K_{ck,r}^{\gamma} + \\ & + \frac{N_a}{n_c} \sum_k K_{ck,r}^{\gamma} - \tilde{J}_{\gamma,rc}, \quad \gamma \in \mathcal{R}. \end{aligned} \quad (1.122)$$

Здесь $\tilde{J}_{\gamma,rc} = \nu_{r,ci} \sum_{lj'l'} \int f_{dk}^{(0)} g \tilde{\sigma}_r^{\gamma} d\mathbf{u}_d$ (в случае $\gamma = 2 \Leftrightarrow 3$ суммирование по j' , l' опускается), а функции Φ_0 , $K_{ci,r}^{\gamma}$, H_{cij} задаются формулами:

$$\Phi_0 = \frac{\partial U}{\partial T} - \sum_{c=1}^{L_m} \frac{\partial U}{\partial T_1^c} \frac{\partial W_c}{\partial T} \left(\frac{\partial W_c}{\partial T_1^c} \right)^{-1}, \quad (1.123)$$

$$K_{ci,r}^{\gamma} = \nu_{r,ci} k_{f,\gamma r}^{(0)} \prod_{d=1}^L \prod_{k=1}^{L_d} \left(\frac{n_{dk}}{N_a} \right)^{\nu_{r,dk}^{(r)}}, \quad \gamma \in \mathcal{VR}, \quad (1.124)$$

$$H_{cij} = \frac{1}{T} \left(-\frac{3}{2} + \frac{m_c c_c^2}{2kT} + \left[\frac{(\varepsilon_{ij}^c - i\varepsilon_1^c)}{kT} \right]' \right) - \left[\frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c} \right]' \frac{1}{T_1^c} \frac{\partial W_c}{\partial T} \left(\frac{\partial W_c}{\partial T_1^c} \right)^{-1}. \quad (1.125)$$

Из условий нормировки (1.66), (1.68), (1.69) получаем дополнительные соотношения для функций F , $G^{\gamma,r}$, обеспечивающие единственность решения [38, 128]:

$$\sum_{ij} \int f_{cij}^{(0)} F_{cij} d\mathbf{u}_c = 0, \quad c = 1, \dots, L, \quad (1.126)$$

$$\sum_{cij} \int f_{cij}^{(0)} \left(\frac{m_c c_c^2}{2} + \varepsilon_{ij}^c \right) F_{cij} d\mathbf{u}_c = 0, \quad r = 1, \dots, N_\gamma, \quad \gamma \in \mathcal{VR}, \quad (1.127)$$

$$\sum_{ij} i \int f_{cij}^{(0)} F_{cij} d\mathbf{u}_c = 0, \quad c = 1, \dots, L_m, \quad r = 1, \dots, N_\gamma, \quad \gamma \in \mathcal{VR}. \quad (1.128)$$

$$\sum_{ij} \int f_{cij}^{(0)} G_{cij}^{\gamma,r} d\mathbf{u}_c = 0, \quad c = 1, \dots, L, \quad r = 1, \dots, N_\gamma, \quad \gamma \in \mathcal{VR}, \quad (1.129)$$

$$\sum_{cij} \int f_{cij}^{(0)} \left(\frac{m_c c_c^2}{2} + \varepsilon_{ij}^c \right) G_{cij}^{\gamma,r} d\mathbf{u}_c = 0, \quad r = 1, \dots, N_\gamma, \quad \gamma \in \mathcal{VR}, \quad (1.130)$$

$$\sum_{ij} i \int f_{cij}^{(0)} G_{cij}^{\gamma,r} d\mathbf{u}_c = 0, \quad c = 1, \dots, L_m, \quad r = 1, \dots, N_\gamma, \quad \gamma \in \mathcal{VR}. \quad (1.131)$$

Полученные в данной работе интегральные уравнения (1.119) являются новыми и отличаются от приведенных в [38] тем, что позволяют отдельно рассчитывать вклад каждого медленного процесса в функцию распределения. Аналогичное представление было получено в [125] в однотемпературном случае и учитывает только медленные химические реакции.

1.3.6. Скорости неравновесных процессов в первом приближении

Подставляя функцию распределения первого приближения в определение скорости реакций (1.26) и упрощая, получаем следующую формулу, определяющую поправки первого порядка к скорости медленных процессов [27, 128, 132]:

$$\dot{\xi}_{r,\gamma} - \dot{\xi}_{r,\gamma}^{(0)} = \frac{1}{N_a} \left\{ [G^{\gamma,r}, F] \nabla \cdot \mathbf{v} + \sum_{\beta,s} [G^{\gamma,r}, G^{\beta,s}] \Gamma^{\beta,s} \right\}. \quad (1.132)$$

Здесь квадратные скобки означают интегральные скобки от сечений быстрых процессов, определяемые на основании линеаризованного оператора (1.114). В многотемпературном приближении они имеют вид [38]:

$$[A, B] = \sum_{cd} \frac{n_c n_d}{n^2} ([A, B]_{cd}' + [A, B]_{cd}''), \quad (1.133)$$

$$[A, B]'_{cd} = \frac{1}{2n_c n_d} \sum_{ijkl'j'k'l'} \int f_{cij}^{(0)} f_{dkl}^{(0)} (B_{cij} - B_{ci'j'}) \times \\ \times (A_{cij} - A_{ci'j'}) g \sigma_{cd,ijkl}^{i'j'k'l'} d^2 \Omega d\mathbf{u}_c d\mathbf{u}_d, \quad (1.134)$$

$$[A, B]''_{cd} = \frac{1}{2n_c n_d} \sum_{ijkl'j'k'l'} \int f_{cij}^{(0)} f_{dkl}^{(0)} (B_{cij} - B_{ci'j'}) \times \\ \times (A_{dkl} - A_{dk'l'}) g \sigma_{cd,ijkl}^{i'j'k'l'} d^2 \Omega d\mathbf{u}_c d\mathbf{u}_d. \quad (1.135)$$

Выражение (1.132) имеет одинаковый структурный вид с формулой для вязких поправок к скорости химических реакций в одготемпературном приближении, полученной в [125]. Отличие состоит в том, что в полученной в данной работе формуле учитывается колебательная неравновесность смеси, и выражение (1.132) справедливо для скорости как медленных переходов и обменов колебательной энергии, так и для скорости химических реакций. Видно, что скорости реакций в первом приближении метода Энскога–Чепмена зависят от дивергенции скорости, и при этом медленные процессы в вязких течениях не являются независимыми; возникают перекрестные эффекты за счет суммы по всем медленным процессам $\sum_{\beta,s} [G^{\gamma,r}, G^{\beta,s}] \Gamma^{\beta,s}$. Следует отметить, что большинство существующих моделей физико-химической релаксации не учитывает эти эффекты, влияние колебательного возбуждения на скорости физико-химических процессов обычно моделируется путем введения полуэмпирических поправок.

Вязкие поправки к скоростям реакций также связаны с поправкой первого порядка к нормальным напряжениям (диагональными компонентами тензора напряжений). Подставляя функцию распределения первого приближения в выражение для тензора напряжений (1.15) и упрощая, имеем

$$p + \pi = kT \sum_{\gamma,r} [F, G^{\gamma,r}] \Gamma^{\gamma,r} + kT [F, F] \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad (1.136)$$

где π — диагональная компонента тензора напряжений в вязком случае. Эта поправка содержит два кинетических коэффициента [38]: объемную вязкость

$$\zeta = kT [F, F] \quad (1.137)$$

и релаксационное давление

$$p_{rel} = kT \sum_{r\beta} [F, G^{\beta,r}] \Gamma^{\beta,r}. \quad (1.138)$$

Объемная вязкость возникает в течениях с быстрыми неупругими процессами [9, 38, 49], в то время как релаксационное давление вызвано наличием как быстрых, так и медленных неупругих столкновений в газе [9, 22]. Релаксационное давление впервые было обнаружено в [34]. В работах [31] релаксационное давление изучалось при помощи метода Энскога–Чепмена в газе с медленными химическими реакциями, в [133] также рассматривалось влияние электронного возбуждения на релаксационное давление и объемную вязкость.

В работах [130, 133, 136] показано, что в высокотемпературных высокоэнтальпийных течениях роль релаксационного давления мала. Так, в работе [133] в однотемпературном приближении в бинарной смеси азота N_2/N рассматривалось релаксационное давление, обусловленное медленными реакциями диссоциации-рекомбинации. Было показано, что в случае, если пренебречь электронным возбуждением, релаксационное давление не превышает 7% от величины гидростатического (определяемого как $p = nkT$) давления. Учет электронного возбуждения увеличивает вклад релаксационного давления до 15-20% при низких температурах ($T < 5000K$). Релаксационное давление за счет медленных VT-переходов в условиях сильной колебательной неравновесности не превышает 2-3% от гидростатического давления [136]. В условиях, когда гидростатическое давление меньше атмосферного, вклад релаксационного давления в нормальные напряжения существенно меньше, чем вклад объемной вязкости [133]. Таким образом, при решении задач гиперзвуковой высотной аэродинамики релаксационным давлением можно пренебречь.

Интересно отметить, что в [62] релаксационное давление было выведено на основании уравнений расширенной термодинамики и было показано, что оно может играть существенную роль в стационарной задаче о теплопереносе. Также в указанной работе обсуждается возможность экспериментального измерения релаксационного давления. Релаксационное давление может быть получено и в рамках моментных методов [155, 182].

Вводя обозначения

$$l_{v,\gamma,r} = -[F, G^{\gamma,r}], \quad l_{vv} = kT [F, F],$$

$$l_{\gamma,r,v} = -[G^{\gamma,r}, F], \quad l_{\gamma,r,\beta,s} = \frac{[G^{\gamma,r}, G^{\beta,s}]}{kT}, \quad (1.139)$$

выражения (1.136), (1.132) можно переписать в виде

$$\pi + p = -kT \sum_{\gamma,r} l_{v,\gamma,r} \Gamma^{\gamma,r} + l_{v,v} \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad (1.140)$$

$$N_a \dot{\xi}_{r,\gamma}^{(1)} = kT \sum_{\beta,s} l_{\gamma,r,\beta,s} \Gamma^{\beta,s} - l_{\gamma,r,v} \nabla \cdot \mathbf{v}. \quad (1.141)$$

Из представленных формул видно, что скалярные потоковые члены выражаются через обобщенные термодинамические силы $\Gamma^{\gamma,r}$ и дивергенцию скорости $\nabla \cdot \mathbf{v}$. Дивергенция скорости часто рассматривается как термодинамическая сила; в то время как функции $\Gamma^{\gamma,r}$ являются более общими, чем сродство химических реакций, которое вводится как скалярная сила в линейной термодинамике необратимых процессов [88]; последнее получается из $\Gamma^{\gamma,r}$ путем линеаризации в условиях слабого отклонения от термохимического равновесия, когда справедливо неравенство

$$\left| \frac{A_r}{kT} \right| \ll 1, \quad (1.142)$$

и, следовательно,

$$\Gamma^r \approx -\frac{A_r}{kT}. \quad (1.143)$$

Также стоит отметить, что полученные в данной работе выражения для A_r содержат информацию не только о химических реакциях, но и о переходах колебательной энергии.

С учетом симметрии интегральных скобок [49]

$$l_{v,\gamma,r} = l_{\gamma,r,v}, \quad l_{\gamma,r,\beta,s} = l_{\beta,s,\gamma,r} \quad (1.144)$$

можно легко показать, что поправки первого порядка к скоростям реакций и нормальным напряжениям удовлетворяют соотношениям взаимности Онзагера–Казимира [88], даже в случае сильных отклонений от термо-химического равновесия, когда π и $\dot{\xi}_{r,\gamma}$ нелинейны по отношению к сродствам химических реакций.

1.3.7. Алгоритм расчета скорости неравновесных процессов в вязком газе

Для численного расчета поправок первого порядка к скоростям медленных процессов неизвестные функции $G_{cij}^{\gamma,r}$ раскладываются в ряды по полиномам Сонина $S_{1/2}^{(q)}$ от безразмерной собственной скорости $m_c c_c^2 / 2kT$ и Вальдмана–Трубенбахера $P_{ij}^{(p)}$ от комбинаций безразмерных вращательных и колебательных энергий [38, 128], которые определяются следующим образом:

$$S_{1/2}^{(q)}(x) = \sum_{p=0}^q \frac{\Gamma(\frac{1}{2} + q + 1)}{(q-p)!p!\Gamma(\frac{1}{2} + p + 1)} (-x)^p, \quad (1.145)$$

$$P_{ij}^{(p)}\left(\frac{\zeta_{ij}^c}{kT}\right) = -\frac{\zeta_{ij}^c}{kT} P_{ij}^{(p-1)} + \sum_{q=0}^{p-1} \frac{\left\langle \frac{\zeta_{ij}^c}{kT} P_{ij}^{(p-1)} P_{ij}^{(q)} \right\rangle_{int}}{\left\langle P_{ij}^{(q)2} \right\rangle_{int}} P_{ij}^{(q)}. \quad (1.146)$$

В частности,

$$S_{1/2}^{(0)}(x) = 1, \quad S_{1/2}^{(1)}(x) = \frac{3}{2} - x, \quad (1.147)$$

$$P_{ij}^{(0)}(\zeta_{ij}) = 1, \quad P_{ij}^{(1)}(\zeta_{ij}) = \langle \zeta_{ij} \rangle - \zeta_{ij}, \quad (1.148)$$

где ζ_{ij} — произвольная функция колебательных уровней i и вращательных уровней j .

Полиномы Сонина $S_{1/2}^{(q)}$ удовлетворяют следующему условию ортогональности [49]:

$$\int x^{1/2} \exp(-x) S_{1/2}^{(p)}(x) S_{1/2}^{(q)}(x) dx = \frac{\Gamma(3/2 + p)}{p!} \delta_{pq}, \quad (1.149)$$

где δ_{pq} — дельта Кронекера. Полиномы Вальдмана–Трубенбахера также удовлетворяют соотношениям ортогональности, а именно

$$\left\langle P_{ij}^{(p)} P_{ij}^{(q)} \right\rangle = \left\langle \left(P_{ij}^{(p)} \right)^2 \right\rangle \delta_{pq} = \|P^{(p)}\|^2. \quad (1.150)$$

Функции $G_{cij}^{\gamma,r}$ раскладываются в ряды следующего вида:

$$G_{cij}^{\gamma,r} = \sum_{qp} g_{c,qp}^{\gamma,r} S_{1/2}^{(q)}\left(\frac{m_c c_c^2}{2kT}\right) P_{ij}^{(p)}(Y_{ij}^{\gamma,r}), \quad \gamma \in \mathcal{VR}, \quad (1.151)$$

где аргументы полиномов Вальдмана–Трубенбахера выбираются в соответствии с правыми частями интегральных уравнений (1.119):

$$Y_{ij}^{\gamma,r} = \frac{\varepsilon_{ij}^c - i\varepsilon_1^c}{kT} - \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c} \frac{T}{T_1^c} \left(\frac{\partial W_c}{\partial T_1^c} \right)^{-1} \left(\frac{\partial W_c}{\partial T} + \frac{M_{2,cr}^\gamma}{M_{1,r}^\gamma} \Phi_0 \right), \quad \gamma \in \mathcal{VR}. \quad (1.152)$$

Здесь введены обозначения

$$M_{1,r}^\gamma = \sum_{d=1}^{L_m} \sum_k \frac{k}{\rho_d} \frac{\partial U}{\partial T_1^d} \left(\frac{\partial W_d}{\partial T_1^d} \right)^{-1} K_{dk,r}^\gamma, \quad \gamma \in \mathcal{V}, \quad (1.153)$$

$$M_{2,cr}^\gamma = \sum_k \frac{k}{\rho_c} K_{ck,r}^\gamma, \quad \gamma \in \mathcal{V}, \quad (1.154)$$

$$M_{1,r}^\gamma = \sum_{d=1}^{L_m} \sum_k \frac{k - W_d m_d}{\rho_d} \frac{\partial U}{\partial T_1^d} \left(\frac{\partial W_d}{\partial T_1^d} \right)^{-1} K_{dk,r}^\gamma + \sum_{d=1}^L \sum_k \frac{\partial U}{\partial n_d} K_{dk,r}^\gamma, \quad \gamma \in \mathcal{R}, \quad (1.155)$$

$$M_{2,cr}^\gamma = \sum_k \frac{k - W_c m_c}{\rho_c} K_{ck,r}^\gamma, \quad \gamma \in \mathcal{R}. \quad (1.156)$$

В случае однокомпонентного газа с медленными VT-переходами, аргумент полиномов Вальдмана–Трубенбахера $Y_{ij}^{VT,r}$ совпадает с приведенным в [134].

Системы линейных уравнений для нахождения коэффициентов разложения $g_{c,qp}^{\gamma,r}$ получаем, умножая уравнения (1.119) на величину

$$Q_{cij}^{qp,\gamma,r} = S_{1/2}^{(q)} \left(\frac{m_c c_c^2}{2kT} \right) P_{ij}^{\gamma,r(p)}, \quad (1.157)$$

затем интегрируя по \mathbf{u}_c и суммируя по i и j . Это дает следующие системы уравнений:

$$\begin{aligned} \sum_d \sum_{q'p'} \beta_{qq'pp'}^{cd,\gamma,r} g_{d,q'p'}^{\gamma,r} &= \frac{n_c N_a M_{1,r}^\gamma}{n \Phi_0 T} \left(\frac{3}{2} \delta_{q1} \delta_{p0} + \delta_{q0} \delta_{p1} \|P^{\gamma,r(p)}\|^2 \right) - \\ &- \frac{1}{n} \sum_{ij} \int Q_{cij}^{qp,\gamma,r} f_{cij}^{(0)} \tilde{J}_{\gamma,rc} d\mathbf{u}_c, \quad \gamma \in \mathcal{V}, \end{aligned} \quad (1.158)$$

$$\sum_d \sum_{q'p'} \beta_{qq'pp'}^{cd,\gamma,r} g_{d,q'p'}^{\gamma,r} = \frac{n_c N_a M_{1,r}^\gamma}{n \Phi_0 T} \left(\frac{3}{2} \delta_{q1} \delta_{p0} + \delta_{q0} \delta_{p1} \|P^{\gamma,r(p)}\|^2 \right) +$$

$$+ \frac{Na}{n} \sum_k K_{ck,r}^\gamma \delta_{q0p0} - \frac{1}{n} \sum_{ij} \int Q_{cij}^{qp,\gamma,r} f_{cij}^{(0)} \tilde{J}_{\gamma,rc} d\mathbf{u}_c, \quad \gamma \in \mathcal{R}. \quad (1.159)$$

Интегральные скобки $\beta_{qq'pp'}^{cd,\gamma,r}$ вводятся по аналогии с [38]:

$$\beta_{qq'pp'}^{cd,\gamma,r} = \delta_{cd} \sum_b \frac{n_c n_b}{n^2} \left[Q_{qp,\gamma,r}, Q_{q'p',\gamma,r} \right]_{cb}' + \frac{n_c n_d}{n^2} \left[Q_{qp,\gamma,r}, Q_{q'p',\gamma,r} \right]_{cd}'' , \quad \gamma \in \mathcal{VR}. \quad (1.160)$$

При $p = q = 0$ системы уравнений (1.158), (1.159) не являются линейно независимыми и должны быть дополнены уравнениями, следующими из условий нормировки (1.129) - (1.131) и обеспечивающими единственность решения:

$$g_{c,00}^{\gamma,r} = 0, \quad r = 1, \dots, N_\gamma, \quad \gamma \in \mathcal{VR}, \quad (1.161)$$

$$\sum_c \frac{n_c}{n} \left(\frac{3}{2} g_{c,10}^{\gamma,r} + \|P^{\gamma,r(p)}\|^2 g_{c,01}^{\gamma,r} \right) = 0, \quad r = 1, \dots, N_\gamma, \quad \gamma \in \mathcal{VR}. \quad (1.162)$$

Рассматривая только члены низшего порядка в разложении (1.151): $p = q = 0$, $p = 0, q = 1$, $p = 1, q = 0$, линейные системы (1.158), (1.159) с учетом (1.161) могут быть переписаны в следующем виде:

$$\sum_d \left(\beta_{1100}^{cd,\gamma,r} g_{d,10}^{\gamma,r} + \beta_{1001}^{cd,\gamma,r} g_{d,01}^{\gamma,r} \right) = \frac{3 n_c N_a M_{1,r}^\gamma}{2 n \Phi_0 T} - \frac{1}{n} \sum_{ij} \int Q_{cij}^{10,\gamma,r} f_{cij}^{(0)} \tilde{J}_{\gamma,rc} d\mathbf{u}_c, \quad (1.163)$$

$$\sum_d \left(\beta_{0110}^{cd,\gamma,r} g_{d,10}^{\gamma,r} + \beta_{0011}^{cd,\gamma,r} g_{d,01}^{\gamma,r} \right) = \frac{n_c N_a M_{1,r}^\gamma}{n \Phi_0 T} \|P^{\gamma,r(p)}\|^2 - \frac{1}{n} \sum_{ij} \int Q_{cij}^{01,\gamma,r} f_{cij}^{(0)} \tilde{J}_{\gamma,rc} d\mathbf{u}_c. \quad (1.164)$$

Введем обобщенные операторы осреднения [38] для различных типов процессов:

$$\langle F \rangle_{cd}^{rap} = \left(\frac{kT}{2\pi m_{cd}} \right)^{1/2} \sum_{iki'k'} \sum_{jlj'l'} \frac{s_{ij}^c s_{kl}^d}{Z_c^{int} Z_d^{int}} \int F g_0^3 \times \\ \times \exp \left(-g_0^2 - \mathcal{E}_{ij}^c - \mathcal{E}_{kl}^d - \lambda_{ci} - \lambda_{dk} \right) \sigma_{cd,ijkl}^{i'j'k'l'} d^2 \Omega d g_0, \quad (1.165)$$

$$\begin{aligned} \langle F \rangle_{cd}^{\gamma,r} &= \left(\frac{kT}{2\pi m_{cd}} \right)^{1/2} \sum_{jlj'l'} \frac{s_{ij}^c s_{kl}^d}{Z_c^{int} Z_d^{int}} \int F g_0^3 \times \\ &\times \exp \left(-g_0^2 - \mathcal{E}_{ij}^c - \mathcal{E}_{kl}^d - \lambda_{ci} - \lambda_{dk} \right) \sigma_r d^2 \Omega d g_0, \quad \gamma = VV_2, VT, 2 \rightleftharpoons 2, \end{aligned} \quad (1.166)$$

$$\begin{aligned} \langle F \rangle_{cd}^{2 \rightleftharpoons 3, r} &= \left(\frac{kT}{2\pi m_{cd}} \right)^{1/2} \sum_{jl} \frac{s_{ij}^c s_{kl}^d}{Z_c^{int} Z_d^{int}} \int F g_0^3 \times \\ &\times \exp \left(-g_0^2 - \mathcal{E}_{ij}^c - \mathcal{E}_{kl}^d - \lambda_{ci} - \lambda_{dk} \right) \sigma_r d g_0. \end{aligned} \quad (1.167)$$

Здесь $m_{cd} = m_c m_d / (m_c + m_d)$ — приведенная масса, $g_0 = \sqrt{m_{cd}/2kT} g$ — безразмерная относительная скорость, $\mathcal{E}_{ij}^c = \varepsilon_{ij}^c / kT$.

Столкновительные интегралы (Ω -интегралы), необходимые для решения систем (1.163), (1.164), определяются следующим образом:

$$\Omega_{cd}^{(1,1)} = \langle g_0^2 - g_0 g_0' \cos \chi \rangle_{cd}^{rap}, \quad (1.168)$$

$$\Omega_c^{\gamma, r(l)'} = \langle g_0^{2l} \rangle_c^{\gamma, r}, \quad (1.169)$$

$$\Omega_{c,\nu}^{\gamma, r(l,m)'} = \left\langle \nu_{r,ci} g_0^{2l} \left(P_{ij}^{\gamma, r(p)} \right)^m \right\rangle_c^{\gamma, r}, \quad (1.170)$$

где g_0' — безразмерная относительная скорость частиц после столкновения, $\chi = \chi_{cd}(b, g)$ — угол рассеяния, зависящий от относительной скорости частиц g и прицельного параметра b .

Интегралы в правых частях уравнений (1.163), (1.164) могут быть переписаны через операторы осреднения:

$$\frac{1}{n} \sum_{ij} \int Q_{cij}^{10, \gamma, r} f_{cij}^{(0)} \tilde{J}_{\gamma, rc} d\mathbf{u}_c = 12 \frac{n_c n_d}{n} \frac{m_{cd}}{m_c} \left(\Omega_{c,\nu}^{\gamma, r(0,0)'} - \frac{2}{3} \Omega_{c,\nu}^{\gamma, r(1,0)'} \right), \quad (1.171)$$

$$\frac{1}{n} \sum_{ij} \int Q_{cij}^{01, \gamma, r} f_{cij}^{(0)} \tilde{J}_{\gamma, rc} d\mathbf{u}_c = 8 \frac{n_c n_d}{n} \Omega_{c,\nu}^{\gamma, r(0,1)'}. \quad (1.172)$$

Для коэффициента скорости реакции в нулевом приближении также имеем

$$k_r^{(0)} = 8 \Omega_c^{\gamma, r(0)}. \quad (1.173)$$

Вводя следующие обозначения

$$x_c = \frac{n_c}{n}, \quad \Delta \mathcal{E}_{cd} = \Delta \mathcal{E}_c + \Delta \mathcal{E}_d, \quad \Delta \mathcal{E}_c = \mathcal{E}_{i'j'}^c - \mathcal{E}_{ij}^c, \quad \Delta \mathcal{E}_d = \mathcal{E}_{k'l'}^d - \mathcal{E}_{kl}^d, \quad (1.174)$$

где штрихованные величины — величины после столкновения, после упрощения можем записать интегральные скобки $\beta_{qq'pp'}^{cd,\gamma,r}$ в следующем виде [38, 128]:

$$\beta_{1100}^{cd,\gamma,r} = -16x_c x_d \frac{m_c m_d}{(m_c + m_d)^2} \Omega_{cd}^{(1,1)} + 4x_c x_d \frac{m_c m_d}{(m_c + m_d)^2} \left\langle 2\Delta\mathcal{E}_{cd} + (\Delta\mathcal{E}_{cd})^2 \right\rangle_{cd}^{rap}, \quad c \neq d \quad (1.175)$$

$$\beta_{1100}^{cc,\gamma,r} = 2x_c^2 \left\langle (\Delta\mathcal{E}_{cc})^2 \right\rangle_{cc}^{rap} + \sum_{b \neq c} \left[16x_c x_b \frac{m_c m_b}{(m_c + m_b)^2} \Omega_{cb}^{(1,1)} + 4x_c x_b \frac{m_b^2}{(m_c + m_b)^2} \left\langle -2\Delta\mathcal{E}_{cb} + (\Delta\mathcal{E}_{cb})^2 \right\rangle_{cb}^{rap} \right], \quad (1.176)$$

$$\beta_{0110}^{cd,\gamma,r} = -4x_c x_d \frac{m_d}{m_c + m_d} \langle \Delta\mathcal{E}_d \Delta\mathcal{E}_{cd} \rangle_{cd}^{rap}, \quad c \neq d \quad (1.177)$$

$$\beta_{0110}^{cc,\gamma,r} = -4 \sum_{b \neq c} x_c x_b \frac{m_b}{m_c + m_b} \langle \Delta\mathcal{E}_c \Delta\mathcal{E}_{cb} \rangle_{cb}^{rap} - 4x_c^2 \langle \Delta\mathcal{E}_c \Delta\mathcal{E}_{cc} \rangle_{cc}^{rap}, \quad (1.178)$$

$$\beta_{0011}^{cd,\gamma,r} = 0, \quad c \neq d \quad (1.179)$$

$$\beta_{0011}^{cc,\gamma,r} = 4 \sum_{b \neq c} x_c x_b \left\langle (\Delta\mathcal{E}_c)^2 \right\rangle_{cb} + 2x_c^2 \left\langle (\Delta\mathcal{E}_{cc})^2 \right\rangle_{cc}^{rap}. \quad (1.180)$$

Видно, что величины $\beta_{qq'pp'}^{cd,\gamma,r}$ не зависят от конкретной реакции γ, r и, следовательно, могут быть обозначены $\beta_{qq'pp'}^{cd}$. Остальные скобки рассчитываются из условия симметрии [38]:

$$\beta_{qq'pp'}^{cd,\gamma,r} = \beta_{q'qp'p}^{cd,\gamma,r}. \quad (1.181)$$

Наконец, переписывая аргументы полиномов Вальдмана–Трубенбахера $Y_{ij}^{\gamma,r}$ в виде:

$$Y_{ij}^{\gamma,r} = \frac{\varepsilon_{ij}^c}{kT} - i\mathcal{F}^{\gamma,r}, \quad \mathcal{F}^{\gamma,r} = \frac{\varepsilon_1^c}{kT} + \frac{\varepsilon_1^c}{kT_1^c} \frac{T}{kT_1^c} \left(\frac{\partial W_c}{\partial T} \right)^{-1} \left(\frac{\partial W_c}{\partial T} + \frac{M_{2,cr}^\gamma}{M_{1,r}^\gamma} \Phi_0 \right), \quad (1.182)$$

интегральные скобки $[F, G^{\gamma,r}]$, $[G^{\gamma,r}, G^{\beta,s}]$, необходимые для расчета вязких поправок к скоростям медленных процессов, логично выразить через коэффициенты разложения функций $G^{\gamma,r}$ следующим образом:

$$[F, G^{\gamma,r}] = \sum_c \frac{n_c}{n} \left\{ -g_{c,10}^{\gamma,r} + \frac{p}{\rho T \Phi_0} g_{c,01}^{\gamma,r} \left[\left((\mathcal{F}^{\gamma,r})^2 - \mathcal{F}^{\gamma,r} \mathcal{F}' \right) (\langle i \rangle^2 - \langle i^2 \rangle) + (\mathcal{F}^{\gamma,r} - \mathcal{F}') \left(\left\langle \frac{i \varepsilon_i^c}{kT} \right\rangle - \left\langle \frac{\varepsilon_i^c}{kT} \right\rangle \langle i \rangle \right) \right] \right\}, \quad (1.183)$$

где $\mathcal{F}' = \frac{\varepsilon_1^c}{kT} + \frac{\partial W}{\partial T} \left(\frac{\partial W}{\partial T_1^c} \right)^{-1} \frac{\varepsilon_1^c}{kT_1^c} \frac{T}{T_1^c}$;

$$[G^{\gamma,r}, G^{\beta,s}] = \sum_c \frac{n_c}{n} \left\{ g_{c,01}^{\beta,s} \frac{N_a M_{1,r}^\gamma}{T \Phi_0} \left[\left((\mathcal{F}^{\beta,s})^2 - \mathcal{F}^{\beta,s} \mathcal{F}^{\gamma,r} \right) (\langle i \rangle^2 - \langle i^2 \rangle) + (\mathcal{F}^{\beta,s} - \mathcal{F}^{\gamma,r}) \left(\left\langle \frac{i \varepsilon_i^c}{kT} \right\rangle - \left\langle \frac{\varepsilon_i^c}{kT} \right\rangle \langle i \rangle \right) \right] - n_d \left[12 g_{c,10}^{\beta,s} \frac{m_{cd}}{m_c} \left(\Omega_{c,\nu}^{\gamma,r(0,0)'} - \frac{2}{3} \Omega_{c,\nu}^{\gamma,r(1,0)'} \right) + 8 g_{c,01}^{\beta,s} \left\langle \nu_{r,ci} P_{ij}^{\beta,s(1)} \right\rangle_c^{\gamma,r} \right] \right\}, \quad (1.184)$$

а химические сорта частиц c , d определяются реакцией (γ, r) .

Таким образом, построен алгоритм вычисления вязких поправок к скоростям реакций в многотемпературном приближении. В отличие от метода, изложенного в [38], вместо одной системы линейных уравнений для коэффициентов разложения функции G_{cij} получаем $N_{V_2} + N_{VT} + N_{2 \rightleftharpoons 2} + N_{2 \rightleftharpoons 3}$ систем для определения коэффициентов разложения функций $G_{cij}^{\gamma,r}$, что ведет к увеличению количества расчетов. Однако на практике основную сложность представляет не процедура решения линейных систем (1.158)-(1.159), а вычисление интегралов (1.171), (1.172). Это обусловлено тем, что большинство моделей сечений медленных процессов не позволяют аналитически вычислить указанные интегралы. Соответственно, для вычисления скорости медленных процессов при заданных значениях числовых плотностей, температуры и колебательных температур необходим численный расчет большого числа интегралов, а затем решение большого числа линейных систем. С другой стороны, как уже говорилось ранее, подобный подход позволяет детально изучать скорости отдельных медленных процессов и их взаимное влияние.

1.4. Скорости неравновесных процессов в многокомпонентной смеси молекул с гармоническим колебательным спектром

В данном разделе строится модель скорости неравновесных физико-химических процессов в многокомпонентных смесях разреженных газов в многотемпературном приближении для случая, когда молекулы имеют гармонический колебательный спектр. Такое предположение позволяет существенно упростить модель скорости реакций в первом приближении метода Энскога–Чепмена [129], а также построить обобщение широко используемой формулы Ландау–Теллера. В случае, когда молекулы имеют гармонический колебательный спектр, т.е. справедливо следующее выражение для колебательной энергии (которая отсчитывается от энергии нулевого уровня):

$$\frac{\varepsilon_i}{hc} = \omega_e^c i, \quad (1.185)$$

дополнительным аддитивным инвариантом является не число колебательных квантов, а колебательная энергия (1.61). Уравнение релаксации, соответствующее этому инварианту, имеет вид

$$\rho_c \frac{dE_{vibr,c}}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{q}_{vibr,c} = R_c^{vibr} - E_{vibr,c} m_c R_c^{react} + E_{vibr,c} \nabla \cdot (\rho_c \mathbf{V}_c), \quad c = 1, \dots, L_m, \quad (1.186)$$

где поток колебательной энергии $\mathbf{q}_{vibr,c}$ равен

$$\sum_{ij} \varepsilon_i^c \int \mathbf{c}_c f_{cij} d\mathbf{u}_c, \quad (1.187)$$

а релаксационный член R_c^{vibr} определяется как

$$R_c^{vibr} = \sum_{ij} \varepsilon_i^c \int J_{cij}^{sl} d\mathbf{u}_c. \quad (1.188)$$

Уравнения (1.186) могут быть получены из более общих уравнений (1.73) умножением их на величину ε_1^c (в силу равенства $\varepsilon_i^c = i\varepsilon_1^c$). Эти уравнения представляют собой уравнения релаксации колебательной энергии.

Условия нормировки функции распределения (1.69) заменяются на следующие:

$$\sum_{ij} \varepsilon_i^c \int f_{cij} d\mathbf{u}_c = \sum_{ij} \varepsilon_i^c \int f_{cij}^{(0)} d\mathbf{u}_c = \rho_c E_{vibr,c}. \quad (1.189)$$

Величина R_c^{vibr} может быть выражена через скорости реакций и обменов колебательной энергией

$$R_c^{vibr} = N_a \sum_i \varepsilon_i^c \sum_{\gamma \in \mathcal{VR}} \sum_{r=1}^{N_\gamma} \nu_{r,ci} \dot{\xi}_{\gamma,r} = N_a \sum_{\gamma \in \mathcal{VR}} \sum_{r=1}^{N_\gamma} \Delta \varepsilon_i^c \dot{\xi}_{\gamma,r}, \quad (1.190)$$

где $\Delta \varepsilon_i^c = \varepsilon_{i'}^c - \varepsilon_i^c$, i' — колебательный уровень после столкновения.

1.4.1. Нулевое приближение метода Энскога–Чепмена

Функция распределения в нулевом приближении имеет вид

$$f_{cij}^{(0)} = \left(\frac{m_c}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{n_c}{Z_c^{int}} s_{ij}^c \exp \left(-\frac{m_c c_c^2}{2kT} - \frac{\varepsilon_j^c}{kT} - \frac{\varepsilon_i^c}{kT_v^c} \right) \quad (1.191)$$

и представляет собой комбинацию распределений Максвелла–Больцмана с температурой газа T по скорости и вращательной энергии и распределения Больцмана по колебательной энергии с колебательной температурой T_v^c , отличной от температуры T . Статистическая сумма по колебательным степеням свободы имеет вид

$$Z_c^{vibr} = \sum_i \exp \left(-\frac{\varepsilon_i^c}{kT_v^c} \right), \quad (1.192)$$

а заселенности колебательных уровней даются соотношением

$$n_{ci} = \frac{n_c}{Z_c^{vibr}} \exp \left(-\frac{\varepsilon_i^c}{kT_v^c} \right). \quad (1.193)$$

Величины $A_{\gamma,r}$, определяемые в общем случае выражениями (1.88)-(1.91), для модели гармонического осциллятора принимают вид [129]

$$A_{V_{V_2},r} = \Delta \varepsilon_i^c \left(1 - \frac{T}{T_v^c} \right) + \Delta \varepsilon_k^d \left(1 - \frac{T}{T_v^d} \right), \quad (1.194)$$

$$A_{V_{T},r} = \Delta \varepsilon_i^c \left(1 - \frac{T}{T_v^c} \right), \quad (1.195)$$

$$\begin{aligned} A_{2 \rightleftharpoons 2,r} = & \frac{3}{2} kT \ln \frac{m_c m_d}{m_{c'} m_{d'}} + kT \ln \frac{Z_c^{int} Z_d^{int}}{Z_{c'}^{int} Z_{d'}^{int}} - kT \ln \frac{n_c n_d}{n_{c'} n_{d'}} + \varepsilon_{c'} + \varepsilon_{d'} - \varepsilon_c - \varepsilon_d + \\ & + \varepsilon_i^c \left(\frac{T}{T_v^c} - 1 \right) + \varepsilon_k^d \left(\frac{T}{T_v^d} - 1 \right) - \varepsilon_{i'}^{c'} \left(\frac{T}{T_{v'}^{c'}} - 1 \right) - \varepsilon_{k'}^{d'} \left(\frac{T}{T_{v'}^{d'}} - 1 \right), \quad (1.196) \end{aligned}$$

$$A_{2\rightleftharpoons 3,r} = \frac{3}{2}kT \ln \frac{m_c}{m_{c',a}m_{f',a}} - \frac{3}{2}kT \ln(2\pi kT) + 3kT \ln h + kT \ln Z_c^{int} - \\ - kT \ln \frac{n_c}{n_{c',a}n_{f',a}} + \varepsilon_{c',a} + \varepsilon_{f',a} - \varepsilon_c + \varepsilon_i^c \left(\frac{T}{T_v^c} - 1 \right). \quad (1.197)$$

При этом величина дефекта резонанса колебательной энергии $\Delta\varepsilon_i^c$ не зависит от номера колебательного уровня, так для молекул с гармоническим колебательным спектром возможны только одноквантовые переходы:

$$\Delta\varepsilon_i^c = \Delta\varepsilon^c = \pm h\nu_c. \quad (1.198)$$

1.4.2. Формула Ландау–Теллера для скорости колебательной релаксации

Для описания скорости колебательной релаксации в силу медленных VT-переходов часто используется формула Ландау–Теллера [137], которая изначально была получена для однокомпонентного молекулярного газа и имела следующий вид:

$$\frac{dE_{vibr}}{dt} = \frac{E_{vibr}^{eq}(T) - E_{vibr}}{\tau^{VT}}. \quad (1.199)$$

Здесь E_{vibr}^{eq} — равновесное значение колебательной энергии, τ^{VT} — время VT релаксации, являющееся функцией давления и температуры. Данное выражение было получено в [137] в условиях слабых отклонений от равновесия и в предположении о гармоническом колебательном спектре, а также о линейной зависимости вероятностей колебательных переходов от номера колебательного уровня.

В настоящее время при моделировании неравновесных многокомпонентных течений используется аналог выражения (1.199) для определения релаксационного члена, описывающего скорость изменения колебательной энергии в силу медленных VT-переходов [47, 159]:

$$R_c^{vibr,VT} = \rho_c \frac{E_{vibr,c}^{eq}(T) - E_{vibr,c}(T_v^c)}{\tau_c^{VT}}, \quad (1.200)$$

где $E_{vibr,c}^{eq}(T)$ — равновесная удельная колебательная энергия, а τ_c^{VT} — время VT релаксации молекул сорта c .

Несмотря на то, что формула (1.199) была получена в условиях слабого отклонения от равновесия, она часто применяется при моделировании течений с сильной колебательной неравновесностью [20, 44, 46–48, 81, 159] в силу своей простоты. В работе [161] на основании сравнения с экспериментальными данными авторы утверждают, что формула Ландау–Теллера пригодна только при температурах ниже 8000 К, при этом при температурах выше 5000 К она недооценивает скорость колебательной релаксации.

Выведем аналог этой формулы из строгого определения для скорости колебательной релаксации за счет VT-переходов $R_c^{vibr,VT}$

$$R_c^{vibr,VT} = R_c^{vibr} = \sum_{ij} \varepsilon_i^c \int J_{cij}^{VT} d\mathbf{u}_c. \quad (1.201)$$

Подставляя в данное определение функцию распределения нулевого приближения, с учетом гармонического спектра и выражения (1.97) для скорости реакций, имеем

$$\begin{aligned} R_c^{vibr,VT(0)} &= \frac{1}{N_a} \sum_{r=1}^{N_{VT}} \Delta \varepsilon_i^c \Gamma^{VT,r} k_{f,VT,r}^{(0)} n_{ci} n_{dk} = \\ &= \sum_{r=1}^{N_{VT}} \Delta \varepsilon_i^c \Gamma^{VT,r} \sum_{jlj'l'} \int f_{cij}^{(0)} f_{dkl}^{(0)} g_{\tilde{\sigma}}^{f,VT,r} d\mathbf{u}_d d\mathbf{u}_c. \end{aligned} \quad (1.202)$$

Введем время VT релаксации τ_{cd}^{VT} для столкновений молекул сорта c с частицами сорта d [38, 90]:

$$\frac{1}{\tau_{cd}^{VT}} = \frac{4kn}{m_c c_{v,c}} \left\langle (\Delta \mathcal{E}_c^{vibr})^2 \right\rangle_{cd}^{VT}, \quad (1.203)$$

где $\Delta \mathcal{E}_c^{vibr} = (\varepsilon_{i'}^c - \varepsilon_i^c) / kT$, угловые скобки означают операцию осреднения по VT-переходам, определяемую выражением (1.166), $c_{v,c}$ — удельная теплоемкость колебательных степеней молекулы сорта c , определяемая как

$$c_{v,c} = \frac{\partial E_{vibr,c}}{\partial T_v^c}. \quad (1.204)$$

Предположим малые отклонения от колебательного равновесия, т.е. малость разности обратных температур $\frac{1}{T_v^c} - \frac{1}{T}$, что эквивалентно

$$\left| \frac{A_{VT,r}}{kT} \right| \ll 1. \quad (1.205)$$

Тогда, раскладывая величину $\Gamma^{VT,r}$ в степенной ряд и сохраняя только линейные члены, имеем

$$\Gamma^{VT,r} \approx \varepsilon_i^c \left(1 - \frac{T}{T_v^c} \right). \quad (1.206)$$

Подставляя (1.206) в формулу (1.202), с учетом времени колебательной релаксации τ_{cd}^{VT} (1.203), можно получить следующее выражение для скорости колебательной релаксации $R_c^{VT(0)}$:

$$R_c^{vibr,VT(0)} = \frac{T}{T_v^c} (T - T_v^c) \rho_c c_{v,c} \sum_d \frac{n_d}{n \tau_{cd}^{VT}}. \quad (1.207)$$

Если считать теплоемкость колебательных степеней свободы постоянной величиной, выражение (1.207) принимает вид

$$R_c^{vibr,VT(0)} = \frac{T}{T_v^c} (E_{vibr}^{c,eq} - E_{vibr}^c) \rho_c \sum_d \frac{n_d}{n \tau_{cd}^{VT}}. \quad (1.208)$$

Если считать, что время VT релаксации не зависит от сорта партнера по столкновению ($\tau_{cd}^{VT} = \tau_c^{VT}$, $\forall d$), или ввести время VT релаксации молекул сорта c следующим образом:

$$\frac{1}{\tau_c^{VT}} = \sum_d \frac{n_d}{n \tau_{cd}^{VT}}, \quad (1.209)$$

выражение (1.208) сводится к следующему виду

$$R_c^{vibr,VT(0)} = \frac{T}{T_v^c} \rho_c \frac{E_{vibr}^{c,eq} - E_{vibr}^c}{\tau_c^{VT}}. \quad (1.210)$$

Видно, что формула (1.210) отличается от исходной формулы Ландау–Теллера (1.200) наличием множителя T/T_v^c . Покажем, что это различие обусловлено разными определениями времени VT-релаксации, использованных при выводе выражений (1.210) и (1.200). Рассмотрим для простоты однокомпонентную смесь и будем опускать индекс c , означающий химический сорт частиц. Формула (1.200) выведена в предположении, что молекулы имеют бесконечное число колебательных уровней [15]. Для таких молекул справедливы следующие выражения

$$c_v = \frac{k}{m} \left(\frac{h\nu}{kT_v} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{h\nu}{kT_v}\right)}{\left(\exp\left(\frac{h\nu}{kT_v}\right) - 1\right)^2}, \quad (1.211)$$

$$Z_{vibr} = \frac{\exp\left(\frac{h\nu}{kT_v}\right)}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT_v}\right) - 1}. \quad (1.212)$$

Величина $\Delta\mathcal{E}_c^{vibr}$ для модели гармонического осциллятора имеет вид

$$\Delta\mathcal{E}_c^{vibr} = \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2. \quad (1.213)$$

Будем предполагать, что сечения VT-переходов не зависят от 1) вращательных уровней сталкивающихся частиц, 2) колебательного уровня партнера по столкновению, а также что для интегральных сечений VT-переходов с колебательного уровня i на колебательный уровень $i - 1$ $\tilde{\sigma}_{VT,i,i-1}$ справедливо выражение

$$\tilde{\sigma}_{VT,i,i-1} = i\tilde{\sigma}_{el}P_{10}, \quad (1.214)$$

где $\tilde{\sigma}_{el}$ — сечение упругого столкновения, а P_{10} — вероятность перехода с колебательного уровня i на колебательный уровень $i - 1$. Определим частоту упругих столкновений Z как

$$Z = 4n \left(\frac{kT}{2\pi m_{cd}}\right)^{1/2} \int g_0^3 \exp(-g_0^2) \sigma_{el} d^2\Omega dg_0. \quad (1.215)$$

Введем второе определение времени VT релаксации, совпадающее с тем, которое используется при выводе формулы Ландау–Теллера [15]:

$$\frac{1}{\tau^{VT'}} = ZP_{10} \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right). \quad (1.216)$$

С учетом всех приведенных выражений величину τ^{VT} , определяемую выражением (1.203), можно представить в следующем виде

$$\frac{1}{\tau^{VT}} = \left(\frac{T_v}{T}\right)^2 \frac{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT_v}\right)} \frac{1}{\tau^{VT'}}. \quad (1.217)$$

Наконец, предполагая, что

$$kT \gg h\nu, \quad kT_v \gg h\nu, \quad (1.218)$$

получаем что выражение (1.217) сводится к следующему

$$\frac{1}{\tau^{VT}} = \frac{T_v}{T} \frac{1}{\tau^{VT'}}. \quad (1.219)$$

С учетом соотношения (1.219), выражение (1.210) можно свести к исходной формуле Ландау–Теллера (1.200). Таким образом, применение формулы Ландау–Теллера корректно при следующих предположениях: (1) молекулы имеют гармонический колебательный спектр и имеют бесконечное число колебательных уровней; (2) имеет место слабое отклонение от равновесия (1.205); и (3) удельные теплоемкости колебательных степеней свободы являются постоянными величинами. При использовании формулы (1.200) в расчетах сильнонеравновесных течений следует учитывать границы ее применимости, особенно при моделировании расширяющихся течений, где ангармоничность колебательного спектра играет существенную роль, и отношение T_v^c/T становится большим. Выражение (1.200) также не учитывает вязкие эффекты: перекрестное влияние реакций и зависимость скорости медленных процессов от дивергенции скорости [128, 129], и потому его применение для моделирования вязких течений является некорректным с теоретической точки зрения.

В [128, 129] показано, что формула (1.207) дает лучшее согласие с результатами расчетов релаксационных членов по определению (1.190), нежели обычная модель Ландау–Теллера (1.200). В [28, 127] также показано, что модификация модели Ландау–Теллера при применении к расчетам течений за сильными ударными волнами дает лучшее согласие с экспериментальными данными и результатами расчетов по строгим кинетическим моделям. Таким образом, формула (1.207), полученная в данной работе, может быть использована вместо формулы Ландау–Теллера в расчетных программах в силу ее простоты и более высокой точности в условиях сильной неравновесности.

Отметим, что соотношение (1.219), полученное в данной работе, показывает, что использование в модификации формулы Ландау–Теллера времен релаксации, рассчитанных по определению (1.216), является некорректным. Аналогично, использование времен релаксации, рассчитанных по определению (1.203), в исходной формуле Ландау–Теллера, также некорректно.

1.4.3. Первое приближение метода Энскога–Чепмена

Предположение о гармоническом колебательном спектре позволяет упростить правые части интегральных уравнений для функций $G_{cij}^{\gamma,r}$ (1.119):

$$\Phi_{cij}^{\gamma,r} = -N_a \frac{H_{cj}}{c_u} \sum_{d=1}^{L_m} \frac{\Delta \varepsilon^d}{\rho_d} \dot{\xi}_{\gamma,r}^{(0)} + N_a \left[\frac{\varepsilon_i^c}{kT_v^c} \right]_{vibr}' \frac{1}{T_v^c} c_{v,c}^{-1} \frac{\Delta \varepsilon^c}{\rho_c} \dot{\xi}_{\gamma,r}^{(0)} - \tilde{J}_{\gamma,rc}, \quad \gamma \in \mathcal{V} \quad (1.220)$$

$$\begin{aligned} \Phi_{cij}^{\gamma,r} = & -N_a \frac{H_{cj}}{c_u} \sum_{d=1}^{L_m} \frac{\Delta \varepsilon^d - \nu_{r,d} E_{vibr,d} m_d}{\rho_d} \dot{\xi}_{\gamma,r}^{(0)} - N_a \frac{H_{cj}}{c_u} \sum_{d=1}^L \nu_{r,d} \frac{\partial U}{\partial n_d} \dot{\xi}_{\gamma,r}^{(0)} + \\ & + N_a \left[\frac{\varepsilon_i^c}{kT_v^c} \right]_{vibr}' \frac{1}{T_v^c} c_{v,c}^{-1} \frac{\Delta \varepsilon^c - \nu_{r,c} E_{vibr,c} m_c}{\rho_c} \dot{\xi}_{\gamma,r}^{(0)} + \frac{N_a}{n_c} \nu_{r,c} \dot{\xi}_{\gamma,r}^{(0)} - \tilde{J}_{\gamma,rc}, \quad \gamma \in \mathcal{R}. \end{aligned} \quad (1.221)$$

Здесь $[\zeta_j]_{rot}' = \zeta_j - \langle \zeta_j \rangle_{rot}$, $[\zeta_i]_{vibr}' = \zeta_i - \langle \zeta_i \rangle_{vibr}$, где операция осреднения по вращательному спектру определяется выражением (1.111), а операция осреднения по колебательному спектру для модели гармонического осциллятора имеет вид:

$$\langle \zeta_i \rangle_{vibr} = \frac{1}{Z_{vibr}^c} \sum_i s_i^c \zeta_i \exp \left(-\frac{\varepsilon_i^c}{kT_v^c} \right). \quad (1.222)$$

Функция H_{cj} определяется следующим образом:

$$H_{cj} = \frac{1}{T} \left(-\frac{3}{2} + \frac{m_c c_c^2}{2kT} + \left[\frac{\varepsilon_j^c}{kT} \right]_{rot}' \right). \quad (1.223)$$

Условия нормировки (1.131) принимают вид

$$\sum_{ij} \varepsilon_i^c \int f_{cij}^{(0)} G_{cij}^{\gamma,r} d\mathbf{u}_c = 0, \quad c = 1, \dots, L_m, \quad r = 1, \dots, N_\gamma, \quad \gamma \in \mathcal{VR}. \quad (1.224)$$

Для численного расчета поправок первого порядка к скоростям реакций функции $G_{cij}^{\gamma,r}$ раскладываем в ряды по полиномам Сонина и Вальдмана–Трубенбахера:

$$G_{cij}^{\gamma,r} = \sum_{qp} g_{c,qp}^{\gamma,r} S_{1/2}^{(q)} \left(\frac{m_c c_c^2}{2kT} \right) P_{ij}^{(p)} \left(\frac{\varepsilon_j^c}{kT} + \frac{\varepsilon_i^c}{kT_v^c} \right), \quad \gamma \in \mathcal{VR}. \quad (1.225)$$

Системы линейных уравнений для коэффициентов $g_{c,qp}^{\gamma,r}$ выводятся аналогично случаю, когда молекулы имеют ангармонический колебательный спектр, и имеют вид

$$\begin{aligned} \sum_d \sum_{q'p'} \beta_{qq'pp'}^{cd,\gamma,r} g_{d,q'p'}^{\gamma,r} &= \frac{n_c}{n} \left(\frac{3}{2} \delta_{q1} \delta_{p0} M_1^{\gamma,r} + \delta_{q0} \delta_{p1} \left(M_1^{\gamma,r} \frac{m_c}{k} c_{rot,c} - M_{2,c}^{\gamma,r} \frac{m_c}{k} c_{v,c} \right) \right) - \\ &- \frac{1}{n} \sum_{ij} \int Q_{cij}^{qp,\gamma,r} f_{cij}^{(0)} \tilde{J}_{\gamma,rc} d\mathbf{u}_c, \quad \gamma \in \mathcal{V}, \end{aligned} \quad (1.226)$$

$$\begin{aligned} \sum_d \sum_{q'p'} \beta_{qq'pp'}^{cd,\gamma,r} g_{d,q'p'}^{\gamma,r} &= \frac{n_c}{n} \left(\frac{3}{2} \delta_{q1} \delta_{p0} M_1^{\gamma,r} + \delta_{q0} \delta_{p1} \left(M_1^{\gamma,r} \frac{m_c}{k} c_{rot,c} - M_{2,c}^{\gamma,r} \frac{m_c}{k} c_{v,c} \right) \right) + \\ &+ \delta_{q0p0} \frac{N_a}{n_c} \nu_{r,c} \xi_{\gamma,r}^{(0)} - \frac{1}{n} \sum_{ij} \int Q_{cij}^{qp,\gamma,r} f_{cij}^{(0)} \tilde{J}_{\gamma,rc} d\mathbf{u}_c, \quad \gamma \in \mathcal{R}, \end{aligned} \quad (1.227)$$

где $c_{rot,c}$ — удельная теплоемкость вращательных степеней свободы молекулярного сорта c , определяемая как

$$c_{rot,c} = \frac{\partial E_{rot,c}}{\partial T}, \quad (1.228)$$

а функции $M_1^{\gamma,r}$, $M_{2,c}^{\gamma,r}$ даются следующими выражениями:

$$M_1^{\gamma,r} = \frac{N_a}{T c_u} \sum_{d=1}^{L_m} \frac{\Delta \varepsilon^d}{\rho_d} \xi_{\gamma,r}^{(0)}, \quad \gamma \in \mathcal{V}, \quad (1.229)$$

$$M_1^{\gamma,r} = \frac{N_a}{T c_u} \sum_{d=1}^{L_m} \frac{\Delta \varepsilon^d - \nu_{r,d} E_{vibr,d} m_d}{\rho_d} \xi_{\gamma,r}^{(0)} + \frac{N_a}{T c_u} \sum_{d=1}^L \nu_{r,d} \frac{\partial U}{\partial n_d} \xi_{\gamma,r}^{(0)}, \quad \gamma \in \mathcal{R}, \quad (1.230)$$

$$M_{2,c}^{\gamma,r} = \frac{N_a}{T_v^c} c_{v,c}^{-1} \frac{\Delta \varepsilon^c}{\rho_c} \xi_{\gamma,r}^{(0)}, \quad \gamma \in \mathcal{V}, \quad (1.231)$$

$$M_{2,c}^{\gamma,r} = \frac{N_a}{T_v^c} c_{v,c}^{-1} \frac{\Delta \varepsilon^c - \nu_{r,d} E_{vibr,c} m_c}{\rho_c} \xi_{\gamma,r}^{(0)}, \quad \gamma \in \mathcal{R}. \quad (1.232)$$

Уравнения (1.158), (1.159) должны быть дополнены условиями нормировки (1.161) и

$$\sum_c \frac{n_c}{n} \left(\frac{3}{2} g_{c,10}^{\gamma,r} + \frac{m_c}{k} c_{rot,c} g_{c,01}^{\gamma,r} + \frac{m_c}{k} c_{v,c} g_{c,01}^{\gamma,r} \right) = 0, \quad r = 1, \dots, N_\gamma, \quad \gamma \in \mathcal{VR}. \quad (1.233)$$

Рассматривая только члены низшего порядка в разложении (1.225): $p = q = 0$, $p = 0$, $q = 1$, $p = 1$, $q = 0$, линейные системы (1.226), (1.227) с учетом (1.161) удается переписать в следующем упрощенном виде:

$$\sum_d \left(\beta_{1100}^{cd,\gamma,r} g_{d,10}^{\gamma,r} + \beta_{1001}^{cd,\gamma,r} g_{d,01}^{\gamma,r} \right) = \frac{n_c}{n} \frac{3}{2} M_1^{\gamma,r} - \frac{1}{n} \sum_{ij} \int Q_{cij}^{10,\gamma,r} f_{cij}^{(0)} \tilde{J}_{\gamma,rc} d\mathbf{u}_c, \quad (1.234)$$

$$\sum_d \left(\beta_{0110}^{cd,\gamma,r} g_{d,10}^{\gamma,r} + \beta_{0011}^{cd,\gamma,r} g_{d,01}^{\gamma,r} \right) = \frac{n_c}{n} \left(M_1^{\gamma,r} \frac{m_c}{k} c_{rot,c} - M_{2,c}^{\gamma,r} \frac{m_c}{k} c_{v,c} \right) + \frac{1}{n} \sum_{ij} \int Q_{cij}^{01,\gamma,r} f_{cij}^{(0)} \tilde{J}_{\gamma,rc} d\mathbf{u}_c. \quad (1.235)$$

Интегральные скобки $[F, G^{\gamma,r}]$, $[G^{\gamma,r}, G^{\beta,s}]$ выражаются через коэффициенты разложения функций $G_{cij}^{\gamma,r}$ следующим образом:

$$[F, G^{\gamma,r}] = \sum_c \frac{n_c}{n} \left(-g_{c,10}^{\gamma,r} - \frac{p}{\rho T c_u} g_{c,01}^{\gamma,r} \frac{m_c}{k} c_{v,c} \right), \quad (1.236)$$

$$[G^{\gamma,r}, G^{\beta,s}] = \sum_c \frac{n_c}{n} \left\{ -g_{c,01}^{\beta,s} \frac{m_c}{k} c_{v,c} \left(M_{1,r}^{\gamma,h} + M_{2,cr}^{\gamma,h} \right) - n_d \left[12g_{c,10}^{\beta,s} \frac{m_{cd}}{m_c} \left(\Omega_{c,\nu}^{\gamma,r(0,0)'} - \frac{2}{3} \Omega_{c,\nu}^{\gamma,r(1,0)'} \right) + 8g_{c,01}^{\beta,s} \left\langle \nu_{r,ci} P_{ij}^{(1)} \left(\frac{\varepsilon_j^c}{kT} + \frac{\varepsilon_i^c}{kT_v^c} \right) \right\rangle_c \right] \right\}. \quad (1.237)$$

Видно, что полученные в данной работе уравнения для случая гармонического колебательного спектра проще, чем в общем случае. Основания полиномов Вальдмана–Трубенбахера являются одинаковыми для всех реакций; часть величин, входящих в правые части линейных систем (1.226)-(1.227) также проще, чем в случае ангармонического колебательного спектра (в силу упрощения выражений для производных полной энергии по T и T_v^c).

1.5. Выводы главы 1

В данной главе в рамках многотемпературного описания построена самосогласованная модель скорости неравновесных процессов в невяз-

ком (нулевом) и вязком (первом) приближениях обобщенного метода Энского–Чепмена. Получены выражения для скорости реакций в невязких течениях через интегралы по сечениям соответствующих процессов. В вязких течениях получены выражения для скорости реакций через решения линейных систем. Показана зависимость скорости неравновесных процессов в вязких газах от дивергенции скорости потока и наличие перекрестных эффектов между различными медленными физико-химическими процессами. Получены упрощенные линейные системы для случая течений с молекулами с гармоническими колебательными спектрами.

Для течений, в которых колебательные спектры молекул моделируются гармоническими осциллятором, из строгих формул кинетической теории для скорости колебательной релаксации выведена формула Ландау–Теллера. Указаны условия, при которых формула Ландау–Теллера строго обоснована с точки зрения кинетической теории и получено обобщение формулы Ландау–Теллера на случай сильных отклонений от равновесия, а также введено определение времен VT релаксации на основе кинетической теории.

Г л а в а 2

РАСЧЕТ ИНТЕГРАЛОВ ПО СЕЧЕНИЯМ БЫСТРЫХ И МЕДЛЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

2.1. Расчет интегралов по сечениям быстрых процессов

Для расчета интегральных скобок $\beta_{qq'p'}^{cd,\gamma,r}$ необходимо вычислить следующие величины:

- $\Omega_{cd}^{(1,1)}$
- $\Omega_{cd}^{(2,2)}$ (для расчета времени вращательной релаксации)
- $\left\langle (\Delta\mathcal{E}_c)^2 \right\rangle_{cd}^{rap}$
- $\left\langle \Delta\mathcal{E}_c \tilde{\Delta}\mathcal{E}_d \right\rangle_{cd}^{rap}$.

Тильда введена для того, чтобы отличить один из партнеров при столкновении в случае, когда сталкиваются частицы одинаковых химических сортов ($c = d$).

Так как колебательные обмены при столкновениях молекул разных химических сортов являются медленным процессом, имеем, что

$$\left\langle (\Delta\mathcal{E}_c)^2 \right\rangle_{cd}^{rap} = \left\langle (\Delta\mathcal{E}_c^{rot})^2 \right\rangle_{cd}^{rap}, \quad c \neq d, \quad (2.1)$$

$$\left\langle \Delta\mathcal{E}_c \tilde{\Delta}\mathcal{E}_d \right\rangle_{cd}^{rap} = \left\langle \Delta\mathcal{E}_c^{rot} \tilde{\Delta}\mathcal{E}_d^{rot} \right\rangle_{cd}^{rap}, \quad c \neq d, \quad (2.2)$$

где $\Delta\mathcal{E}_c^{rot} = \varepsilon_{j'}^c - \varepsilon_j^c$.

В случае, если рассматривается модель гармонического осциллятора, в силу того, что быстрые обмены колебательной энергией являются резонансными, также имеем

$$\left\langle (\Delta\mathcal{E}_c)^2 \right\rangle_{cc}^{rap} = \left\langle (\Delta\mathcal{E}_c^{rot})^2 \right\rangle_{cc}^{rap}, \quad (2.3)$$

$$\left\langle \Delta\mathcal{E}_c \tilde{\Delta}\mathcal{E}_c \right\rangle_{cc}^{rap} = \left\langle \Delta\mathcal{E}_c^{rot} \tilde{\Delta}\mathcal{E}_c^{rot} \right\rangle_{cc}^{rap}. \quad (2.4)$$

2.1.1. Расчет $\Omega_{cd}^{(1,1)}$, $\Omega_{cd}^{(2,2)}$

При расчете величин $\Omega_{cd}^{(1,1)}$, $\Omega_{cd}^{(2,2)}$ будем считать, что сечения столкновения не зависят от внутренней энергии сталкивающихся частиц [38]. Данное предположение не совсем корректно, т.к. диаметры молекул (а следовательно, и сечения столкновения) увеличиваются с ростом колебательного уровня [99,112,117]. Однако данный эффект слабо влияет на значения коэффициентов переноса, получаемых при расчетах по реальным данным [126]. В частности, это обусловлено либо низкой заселенностью высоких колебательных уровней, характерной для задач гиперзвуковой аэродинамики, либо низкой температурой газа в задачах о расширяющихся течениях, где заселенность верхних колебательных уровней высока.

Таким образом, предполагая сечения упругими, имеем, что столкновительный интеграл $\Omega_{cd}^{(l,r)}$ определяется следующим выражением [49]

$$\Omega_{cd}^{(l,r)} = \left(\frac{kT}{2\pi m_{cd}} \right)^{1/2} \int_0^\infty \exp(-g_0^2) g_0^{2r+3} Q_{cd}^{(l)} dg_0, \quad (2.5)$$

где среднее сечение рассеяния $Q_{cd}^{(l)}$ равно

$$Q_{cd}^{(l)} = 2\pi \int (1 - \cos^l \chi_{cd}(b, \gamma)) b db. \quad (2.6)$$

Простейшей моделью для расчета столкновительных интегралов является модель твердых сфер, описываемая следующим потенциалом взаимодействия:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \infty, & \sigma_{cd} < r, \\ 0, & \sigma_{cd} > r, \end{cases} \quad (2.7)$$

где r — расстояние между центрами масс сталкивающихся частиц, σ_{cd} — диаметр столкновения, обычно принимаемый равным $\sigma_{cd} = 1/2(\sigma_c + \sigma_d)$, где σ_c — диаметр частицы химического сорта c .

Модель твердых сфер позволяет аналитически вычислить столкновительные интегралы любого порядка, и для $\Omega_{cd}^{(l,r)}$ имеем

$$\left(\Omega_{cd}^{(l,r)} \right)_{r.s.} = \left(\frac{kT}{\pi m_{cd}} \right)^{1/2} \frac{(r+1)!}{2} \left[1 - \frac{1 + (-1)^{-l}}{2(l+1)} \right] \pi \sigma_{cd}^2, \quad (2.8)$$

однако данное выражение является грубой оценкой и дает завышенные значения, особенно при высоких температурах. Обобщениями модели твердых сфер являются модели переменных твердых сфер (Variable Hard Sphere, VHS) [67] и переменных мягких сфер (Variable Soft Sphere, VSS) [122], обе из которых предполагают зависимость диаметра столкновения σ_{cd} от энергии относительного движения частиц, модель VSS также учитывает неизотропное рассеяние частиц после столкновения. Данные модели широко используются в методе прямого статистического моделирования (PCM), известном также как метод Direct Simulation Monte Carlo (DSMC). Они позволяют рассчитать величины $\Omega_{cd}^{(1,1)}$ и $\Omega_{cd}^{(2,2)}$. Модель VSS дает следующее выражение для величины $Q_{cd}^{(l)}$:

$$Q_{cd}^{(l)} = C_{VSS}^{(l,l)} g_0^{-2\omega_{VSS}^{(l,l)}} T^{-\omega_{VSS}^{(l,l)}}, \quad l = 1, 2, \quad (2.9)$$

где $C_{VSS}^{(l,l)}$, $\omega_{VSS}^{(l,l)}$ — параметры модели. Значения параметров для бинарных смесей азота и кислорода представлены в таблице 2.1. Такое выражение позволяет вычислить столкновительные интегралы $\Omega_{cd}^{(1,1)}$, $\Omega_{cd}^{(2,2)}$ аналитически:

$$\Omega_{cd}^{(1,1)} = C_{VSS}^{(1,1)} \frac{\Gamma(3 - \omega_{VSS}^{(1,1)})}{2} \left(\frac{kT}{2\pi m_{cd}} \right)^{1/2} T^{-\omega_{VSS}^{(1,1)}}, \quad (2.10)$$

$$\Omega_{cd}^{(2,2)} = C_{VSS}^{(2,2)} \frac{\Gamma(4 - \omega_{VSS}^{(2,2)})}{2} \left(\frac{kT}{2\pi m_{cd}} \right)^{1/2} T^{-\omega_{VSS}^{(2,2)}}. \quad (2.11)$$

| Взаимодействие | $C_{VSS}^{(1,1)}$, Å ² | $\omega_{VSS}^{(1,1)}$ | $C_{VSS}^{(2,2)}$, Å ² | $\omega_{VSS}^{(2,2)}$ |
|----------------|------------------------------------|------------------------|------------------------------------|------------------------|
| N_2, N_2 | 241.4 | 0.274 | 142.5 | 0.231 |
| N_2, N | 215.4 | 0.295 | 165.4 | 0.276 |
| N, N | 274.3 | 0.357 | 212.9 | 0.335 |
| O_2, O_2 | 160.6 | 0.224 | 103.9 | 0.198 |
| O_2, O | 103.7 | 0.211 | 78.5 | 0.199 |
| O, O | 96.2 | 0.239 | 73.3 | 0.225 |

Таблица 2.1. Постоянные модели VSS [122].

При низких температурах для взаимодействия нейтральных частиц достоверные результаты дает широко используемый потенциал

Леннарда–Джонса [13, 49], который включает в себя силы притяжения и отталкивания и имеет вид

$$\varphi(r) = 4\frac{\varepsilon}{k} \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], \quad (2.12)$$

где σ , ε — параметры взаимодействия. Данные о σ , ε можно найти, например, в [114]. При высоких температурах потенциал Леннарда–Джонса некорректно описывает закон взаимодействия, и можно применять для расчетов потенциал Борна–Майера, имеющий вид [86]

$$\varphi(r) = \varphi_0 \exp(-\beta r). \quad (2.13)$$

Данные о параметрах φ_0 , β могут быть найдены в [86, 156].

В данной работе для расчетов используется один из наиболее точных потенциалов, пригодный в широком диапазоне температур, представленный в [78]:

$$\varphi(r) = \varepsilon_0 \left[\frac{m}{n(x) - m} \left(\frac{1}{x}\right)^{n(x)} - \frac{n(x)}{n(x) - m} \left(\frac{1}{x}\right)^m \right], \quad (2.14)$$

где $x = r/r_e$, $n(x) = \beta + 4x^2$, и для столкновения нейтрально заряженных частиц имеем $m = 6$.

На основе расчетов, проведенных по данному потенциалу, в [78] представлена также и аппроксимационная формула для приведенных столкновительных интегралов, имеющая следующий вид:

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{cd}^{(l,r)*} &= [\alpha_1(\beta) + \alpha_2(\beta)x] \times \\ &\times \frac{\exp[(x - \alpha_3(\beta))/\alpha_4(\beta)]}{\exp[(x - \alpha_3(\beta))/\alpha_4(\beta)] + \exp[(\alpha_3(\beta) - x)/\alpha_4(\beta)]} + \\ &+ \alpha_5 \frac{\exp[(x - \alpha_6(\beta))/\alpha_7(\beta)]}{\exp[(x - \alpha_6(\beta))/\alpha_7(\beta)] + \exp[(\alpha_6(\beta) - x)/\alpha_7(\beta)]}, \end{aligned} \quad (2.15)$$

где $x = \ln T_* = \ln \frac{kT}{\varepsilon_0}$, $\alpha_i(\beta) = \sum_{j=0}^2 c_j \beta^j$.

Здесь $\Omega^{(l,r)*}$ — приведенный столкновительный интеграл, определяемый как

$$\Omega_{cd}^{(l,r)*} = \frac{\Omega_{cd}^{(l,r)}}{\left(\Omega_{cd}^{(l,r)}\right)_{r.s.}}. \quad (2.16)$$

| Взаимодействие | β | ε_0 , мэВ | r_e , Å |
|----------------|---------|-----------------------|-----------|
| N_2, N_2 | 8.07 | 11.443 | 8.829 |
| N_2, N | 6.94 | 8.424 | 3.715 |
| N, N | 6.61 | 6.432 | 3.583 |
| O_2, O_2 | 8.14 | 11.972 | 3.780 |
| O_2, O | 7.26 | 7.978 | 3.621 |
| O, O | 6.90 | 5.763 | 3.423 |

Таблица 2.2. Параметры потенциала (2.14).

| $\Omega_{cd}^{(1,1)*}$ | c_0 | c_1 | c_2 |
|------------------------|---------------|---------------|---------------|
| α_1 | 7.884756e-01 | -2.438494e-02 | |
| α_2 | -2.952759e-01 | -1.744149e-03 | |
| α_3 | 5.020892e-01 | 4.316985e-02 | |
| α_4 | -9.042460e-01 | -4.017103e-02 | |
| α_5 | -3.373058 | 2.458538e-01 | -4.850047e-03 |
| α_6 | 4.161981 | 2.202737e-01 | -1.718010e-02 |
| α_7 | 2.462523 | 3.231308e-01 | -2.281072e-02 |
| $\Omega_{cd}^{(2,2)*}$ | c_0 | c_1 | c_2 |
| α_1 | 7.898524e-01 | -2.114115e-02 | |
| α_2 | -2.998325e-01 | -1.243977e-03 | |
| α_3 | 7.077103e-01 | 3.583907e-02 | |
| α_4 | -8.946857e-01 | -2.473947e-02 | |
| α_5 | -2.958969 | 2.303358e-01 | -5.226562e-03 |
| α_6 | 4.348412 | 1.920321e-01 | -1.496557e-02 |
| α_7 | 2.205440 | 2.567027e-01 | -1.861359e-02 |

Таблица 2.3. Параметры в формуле (2.15) для взаимодействия нейтральных частиц при $l = r = 1$ и $l = r = 2$ [78].

Значения параметров β , ε_0 , c_0 , c_1 , c_2 , необходимые для расчета приведенных $\Omega_{cd}^{(1,1)*}$, $\Omega_{cd}^{(2,2)*}$ интегралов в бинарных смесях кислорода и азота приведены в таблицах 2.2, 2.3.

2.1.2. Время вращательной релаксации

Будем считать, что быстрые обмены вращательной и колебательной энергией являются независимыми. Введем время вращательной релаксации молекулы сорта c при столкновении с частицей сорта d следующим образом [38, 90, 145]:

$$\frac{1}{\tau_{cc}^{rot}} = \frac{2kn}{m_c c_{rot,c}} \left\langle (\Delta \mathcal{E}_{cc}^{rot})^2 \right\rangle_{cc}, \quad \frac{1}{\tau_{cd}^{rot}} = \frac{4kn}{m_c c_{rot,c}} \left\langle \Delta \mathcal{E}_c^{rot} \Delta \mathcal{E}_{cd}^{rot} \right\rangle_{cd}. \quad (2.17)$$

Введем также число столкновений, необходимое для установления вращательного равновесия в молекулах сорта c при их столкновениях с частицами сорта d :

$$\zeta_{cd}^{rot} = \frac{4 p \tau_{cd}^{rot}}{\pi \eta_{cd}}, \quad (2.18)$$

где η_{cd} определяется как

$$\eta_{cd} = \frac{5}{8} \frac{kT}{\Omega_{cd}^{(2,2)}}. \quad (2.19)$$

Будем считать, что необходимое для установления равновесия по вращательным степеням свободы число столкновений ζ_{cd}^{rot} не зависит от химического сорта партнера, т.е. $\zeta_{cd}^{rot} = \zeta_c^{rot}$, и будем для его расчета использовать формулу Паркера [152]:

$$\zeta_c^{rot}(T) = \frac{\zeta_c^\infty}{F_c(T)}, \quad (2.20)$$

где функция $F_c(T)$ определяется следующим выражением:

$$F_c(T) = 1 + \frac{\pi^{3/2}}{2} \left(\frac{kT}{\varepsilon_c} \right)^{-1/2} + \left(\frac{\pi^2}{4} + 2 \right) \left(\frac{kT}{\varepsilon_c} \right)^{-1} + \pi^{3/2} \left(\frac{kT}{\varepsilon_c} \right)^{-3/2}, \quad (2.21)$$

здесь ε_c — глубина потенциальной ямы, в качестве которой можно использовать соответствующие значения параметров потенциала Леннарда-Джонса. Для молекул кислорода и азота имеем $\varepsilon_{N_2}/k = 97.5$, $\varepsilon_{O_2}/k = 107.4$; $\zeta_{N_2}^\infty = 15.9$ и $\zeta_{O_2}^\infty = 20.7$ [17].

2.1.3. Расчет интегралов по сечениям VV_1 обменов

Если учитывать ангармоничность колебательного спектра молекул, необходим расчет интегралов вида (1.165) по сечениям быстрых VV_1 обменов ($c = d$). Будем считать, что сечения не зависят от вращательных

уровней молекул ($\sigma_{cd,ijkl}^{i'j'k'l'} = \sigma_{cd,ik}^{i'k'}$), и интегральные сечения, определяемые выражением (1.28), представимы в следующем виде:

$$\tilde{\sigma}_{cd,ik}^{i'k'} = P_{cd,ik}^{i'k'} \tilde{\sigma}_{cd,el}, \quad (2.22)$$

где $P_{cd,ik}^{i'k'}$ — вероятность VV_1 -обмена при столкновении молекулы сорта c , находившейся на i -м колебательном уровне, с молекулой сорта d , находившейся на k -м колебательном уровне, в результате которого молекула сорта c перешла на колебательный уровень i' , а молекула сорта d — на колебательный уровень k' ; $\tilde{\sigma}_{cd,el}$ — интегральное сечение упругого столкновения. Для модели твердых сфер $\tilde{\sigma}_{cd,el} = \pi\sigma_{cd}^2$. Модель VSS также дает выражение для $\tilde{\sigma}_{cd,el}$:

$$\tilde{\sigma}_{cd,el}(g) = C_{VSS}^{tot} \left(\frac{m_{cd}g^2}{2k} \right)^{-\omega_{VSS}^{tot}}, \quad (2.23)$$

значения параметров C_{VSS}^{tot} , ω_{VSS}^{tot} приведены в таблице 2.4. Вероятность

| Взаимодействие | $C_{VSS}^{tot}, \text{Å}^2$ | ω_{VSS}^{tot} |
|----------------|-----------------------------|----------------------|
| N_2, N_2 | 216.1 | 0.235 |
| N_2, N | 240.3 | 0.275 |
| N, N | 306.8 | 0.328 |
| O_2, O_2 | 155.6 | 0.201 |
| O_2, O | 114.7 | 0.199 |
| O, O | 106.9 | 0.225 |

Таблица 2.4. Постоянные модели VSS для упругого сечения [122]

$P_{cd,ik}^{i'k'}$ может быть рассчитана на основе модели нагруженного гармонического осциллятора (Forced Harmonic Oscillator, ФНО) [55–57]. Эта модель позволяет учесть ангармоничность колебательного спектра и дает хорошее согласие с результатами квазиклассических траекторных расчетов. Модель дает следующее выражение для VV обменов колебательной энергией (также пригодное для расчета вероятностей медленных VV_2 -обменов):

$$P_{cd,ik}^{i'k'}(g) = \frac{n_s^{(1)} n_s^{(2)}}{(s!)^2} (\rho_\xi)^s \exp \left(- \frac{2 \left(n_s^{(1)} \right)^{1/s} \left(n_s^{(2)} \right)^{1/s}}{s+1} \rho_\xi \right), \quad (2.24)$$

где ρ_ξ определяется следующим образом:

$$\rho_\xi = S_{VV} \frac{\Omega^2}{\omega_1 \omega_2 \sinh^2 \left(\frac{2\Omega}{\alpha \bar{v}} \right)}, \quad (2.25)$$

где

$$S_{VV} = 0.04, \quad n_s^{(1)} = \frac{\max(i, i')!}{\min(i, i')!}, \quad n_s^{(2)} = \frac{\max(k, k')!}{\min(k, k')!}, \quad (2.26)$$

$$\Omega = |\omega_1 - \omega_2|, \quad (2.27)$$

$$\omega_1 = \frac{|\varepsilon_i^c - \varepsilon_{i'}^c|}{|i - i'|}, \quad \omega_2 = \frac{|\varepsilon_k^d - \varepsilon_{k'}^d|}{|k - k'|}, \quad (2.28)$$

$$\bar{g} = \frac{1}{2} \left(g + \sqrt{2 \frac{\varepsilon_i^c - \varepsilon_{i'}^c + \varepsilon_k^d - \varepsilon_{k'}^d}{m_{cd}} + g^2} \right). \quad (2.29)$$

Если величина под корнем в формуле (2.29) меньше 0, то такое столкновение невозможно в силу закона сохранения энергии, и его вероятность считается равной 0. Параметр α потенциала взаимодействия для молекул азота и кислорода берется равным 4 \AA^{-1} .

Также, в качестве сечений быстрых VV_1 обменов могут быть использованы сечения, полученные путем применения обратного преобразования Лапласа к результатам квазиклассических траекторных расчетов [5, 63].

Более простой моделью является модель, основанная на теории Шварца, Славского и Герцфельда (SSH) [52], изначально полученная для молекул с гармоническим колебательным спектром. Позже модель была обобщена на случай молекул с ангармоническим колебательным спектром [51, 76]. В большинстве работ даны выражения лишь для коэффициентов скорости VV_1 обменов, выражения для самих вероятностей приведены только в [52] для случая молекул с гармоническим колебательным спектром.

Недостатком теории SSH является ее невысокая точность при описании колебательных переходов на верхних колебательных уровнях, а также при моделировании переходов колебательной энергии при столкновениях с большой относительной скоростью [58]. В данной работе для расчетов была использована модель FHO в силу ее точности.

2.2. Расчет интегралов по сечениям медленных процессов

Для решения линейных систем (1.163)-(1.164) (или, в случае молекул с гармоническим колебательным спектром, систем (1.234)-(1.235)) необходимо вычислить коэффициенты скорости реакций, а также интегралы более высокого порядка, определяемые формулами (1.171), (1.172), по сечениям VV_2 -обменов колебательной энергией, VT-переходов колебательной энергии в поступательную, бимолекулярных химических реакций и реакций диссоциации–рекомбинации. В то время как существует большое количество моделей для коэффициентов скорости перечисленных процессов, для их сечений (в особенности, для сечений обменных химических реакций) в литературе данных намного меньше. Для вероятностей VV_2 процессов может быть использована описанная ранее модель нагруженного гармонического осциллятора.

Далее в работе изучаются однокомпонентные газы и бинарные смеси атомов и молекул, в которых отсутствуют VV_2 -обмены колебательной энергией и бимолекулярные обменные реакции. Для нахождения сечений бимолекулярных реакций может быть использован подход, основанный на обратном преобразовании Лапласа и впервые предложенный в работе [42]. Этот метод может быть применен к коэффициентам скорости обменных реакций, полученных из траекторных расчетов, или к коэффициентам скорости на основании моделей, учитывающих колебательное возбуждение сталкивающихся частиц, таких как модель Варнатца [177].

2.2.1. Модели обменов колебательной энергией

В данной работе для расчета сечений VT-переходов использовалась модель нагруженного гармонического осциллятора [56], дающая следующее выражение для вероятности перехода $P_{cd,i}^{i'}$ (вероятности того, что молекула сорта c при столкновении с частицей сорта d перейдет с i -го колебательного на i' -й колебательный уровень):

$$P_{cd,i}^{i'}(g) = \frac{n_s}{(s!)^2} \varepsilon^s \exp\left(-2n_s^{(1/s)} \frac{\varepsilon}{s+1}\right), \quad (2.30)$$

где

$$\varepsilon = S_{VT} \frac{2\pi^2 \omega m_{cd}^2}{\mu h \sinh^2 \left(\frac{\pi \omega}{\beta \bar{v}} \right) \beta^2}, \quad (2.31)$$

$$\bar{g} = \frac{1}{2} \left(g + \sqrt{2 \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{i'}}{m_{cd}} + g^2} \right), \quad (2.32)$$

$$s = |i - i'|, \quad n_s = \frac{\max(i, i')!}{\min(i, i')!}, \quad S_{VT} = \frac{1}{\pi s}, \quad \omega = \frac{|\varepsilon_i - \varepsilon_{i'}|}{\hbar}. \quad (2.33)$$

Для расчета сечений упругих столкновений использовалась модель VSS.

В случае смеси с молекулами разных сортов для моделирования медленных VV_2 обменов колебательной энергией также может быть использована модель SSH.

Также для расчета сечений VV_2 и VT процессов может быть использован упомянутый ранее подход, основанный на применении обратного преобразования Лапласа к данным квазиклассических траекторных расчетов.

2.2.2. Модели диссоциации

Простейшие модели сечений диссоциации предполагают, что его можно представить в виде

$$\tilde{\sigma}_{cd,i}^{diss} = P_{cd,i}^{diss} \tilde{\sigma}_{cd,el}, \quad (2.34)$$

где $P_{cd,i}^{diss}$ — вероятность диссоциации молекулы химического сорта c , находящейся на i -м колебательном уровне, при столкновении с частицей химического сорта d . Простейшая модель для $P_{cd,i}^{diss}$ имеет следующий вид:

$$P_{cd,i}^{diss}(g) = \begin{cases} 0, & \frac{m_{cd} g^2}{2} < D_c, \\ 1, & \frac{m_{cd} g^2}{2} \geq D_c, \end{cases} \quad (2.35)$$

и означает, что диссоциация не происходит, если энергия относительного движения частиц меньше энергии диссоциации D_c молекулы сорта c . В случае, если в качестве модели сечений упругих столкновений $\sigma_{cd,el}$ берется модель твердых сфер, данная модель диссоциации так же известна как модель твердых сфер. Существенным ее недостатком является то, что она не учитывает зависимость вероятности диссоциации от уровня

колебательной энергии. Наиболее простой способ учесть колебательное состояние диссоциирующей частицы — обобщить (2.35) в виде:

$$P_{cd,i}^{diss}(g) = \begin{cases} 0, & \frac{m_{cd}g^2}{2} + \varepsilon_i^c < D_c, \\ 1, & \frac{m_{cd}g^2}{2} + \varepsilon_i^c \geq D_c. \end{cases} \quad (2.36)$$

Также можно учитывать только вклад поступательной энергии вдоль линии центра масс:

$$P_{cd,i}^{diss}(g) = \begin{cases} 0, & \frac{m_{cd}g^2}{2} + \varepsilon_i^c < D_c, \\ 1 - \frac{D_c}{\frac{m_{cd}g^2}{2}}, & \frac{m_{cd}g^2}{2} + \varepsilon_i^c \geq D_c. \end{cases} \quad (2.37)$$

Если вязкими поправками к скоростям реакций пренебречь, то необходимо только вычисление интегралов вида (1.173), определяющих коэффициенты скорости реакций. На практике обычно используют полуэмпирические выражения для величин k_r . К наиболее используемым моделям относятся модели Аррениуса, Парка, Тринора–Маррона и Мачерета–Фридмана.

Дадим краткое описание этих моделей, так как далее результаты расчетов скорости реакций с учетом и без учета вязких эффектов будем сравнивать именно с ними.

| Реакция | A , м ³ /с | n |
|----------------------------------|-------------------------|---------|
| $N_2 + N_2 \rightarrow 2N + N_2$ | 4.1×10^{-12} | -0.62 |
| $N_2 + N \rightarrow 3N$ | 1×10^{-11} | 0 -0.68 |
| $O_2 + O_2 \rightarrow 2O + O_2$ | 5.33×10^{-11} | -1.0 |
| $O_2 + O \rightarrow 3O$ | 1.5×10^{-10} | -1.05 |

Таблица 2.5. Постоянные модели Аррениуса [157].

Простейшей моделью для коэффициента скорости диссоциации является модель Аррениуса, которая дает следующий вид k_c^{diss} :

$$k_c^{diss} = AT^n \exp\left(-\frac{D_c}{kT}\right), \quad (2.38)$$

где A , n — параметры модели. Модель Аррениуса не учитывает влияние колебательного возбуждения на коэффициент скорости диссоциации,

поэтому область ее применения ограничена течениями со слабой термической неравновесностью [143]. Для реакций диссоциации в бинарных смесях азота и кислорода параметры A и n приведены в таблице 2.5.

Модель Парка для многотемпературных течений является обобщением модели Аррениуса и учитывает колебательную неравновесность путем введения фиктивной температуры T_x вместо T [151]:

$$T_x = \sqrt{T_v T}. \quad (2.39)$$

Температура T_x может быть введена более общей формулой

$$T_x = T^q T_v^{1-q}. \quad (2.40)$$

Так, в [87] для реакций диссоциации азота предлагается брать $q = 0.7$ при $T > T_v$ и $q = 0.5$ при $T < T_v$.

Модели Тринора–Маррона [143] и Мачерета–Фридмана [141] дают выражения для коэффициента скорости диссоциации путем введения неравновесного фактора:

$$k_c^{diss} = Z(T, T_1^c) k_c^{diss,eq}, \quad (2.41)$$

где $k_c^{diss,eq}$ — равновесный коэффициент скорости диссоциации, рассчитываемый по модели Аррениуса (2.38).

Модель Тринора–Маррона дает следующее выражение для фактора Z :

$$Z = \frac{Z_{vibr,eq}^c(T)}{Z_{vibr,eq}^c(-U) Z_{vibr}^c(T, T_1^c)} \sum_i s_i^c \exp\left(\frac{i\varepsilon_1^c}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^c}\right) + \frac{\varepsilon_i^c}{kU}\right), \quad (2.42)$$

Здесь U — параметр модели, имеющий размерность температуры и характеризующий убывание скорости диссоциации с уменьшением колебательного уровня. Равновесная колебательная статистическая сумма $Z_{vibr,eq}^c$ определяется как

$$Z_{vibr,eq}^c(T) = \sum_i s_i^c \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c}{kT}\right). \quad (2.43)$$

При $U = \infty$ вероятности диссоциации со всех колебательных уровней равны. Другими часто используемыми значениями U являются $U =$

$D/6k$, $U = 3T$. Параметр U также может быть рассчитан по другим моделям, имеющим различные пределы применимости. В [127] была предложена методика расчета параметра U на основании результатов квазиклассических траекторных расчетов, дающая результаты высокой точности для большого диапазона температур и колебательных уровней.

Модель Мачерета–Фридмана дает следующее выражение для фактора Z для диссоциации молекулы с гармоническим спектром:

$$Z = \frac{1 - \exp(-\theta_v^c/T_v^c)}{1 - \exp(-\theta_v^c/T)} (1 - L) \exp\left(-\frac{D_c}{k} \left(\frac{1}{T_v^c} - \frac{1}{T}\right)\right) + L \exp\left(-\frac{D_c}{k} \left(\frac{1}{T_a^c} - \frac{1}{T}\right)\right), \quad (2.44)$$

где

$$T_a^c = \alpha T_v^c + (1 - \alpha)T, \quad (2.45)$$

$$\alpha = \left(\frac{m_A}{m_A + m_B}\right)^2, \quad (2.46)$$

m_A — масса диссоциирующей молекулы, m_B — масса партнера по столкновению, $\theta_v^c = hc\omega_e^c/k$, величина L для столкновения молекул с молекулами определяется как

$$L = \frac{2(1 - \alpha)}{\pi^2 \alpha^{3/4}} \left(\frac{kT}{D_c}\right)^{3/2-n} \left(1 + k \frac{5(1 - \alpha)T}{2D_c}\right), \quad (2.47)$$

а для столкновения молекул с атомами как

$$L = \frac{9\sqrt{\pi(1 - \alpha)}}{64} \left(\frac{kT}{D_c}\right)^{1/2-n} \left(1 + k \frac{7(1 - \alpha)(1 + \sqrt{\alpha})T}{2D_c}\right). \quad (2.48)$$

Здесь n — параметр модели Аррениуса (2.38). Преимуществом модели Мачерета является то, что она не содержит дополнительных полуэмпирических параметров, и использует только спектроскопические данные о молекулах и параметр n закона Аррениуса.

Также существуют выражения для коэффициентов скорости диссоциации на основании аппроксимаций квантовомеханических и квазиклассических траекторных расчетов. Их преимуществом является высокая точность; некоторые из моделей также дают выражения для сечений диссоциации [123]. С помощью обратного преобразования Лапласа также можно получить сечения диссоциации на основании квазиклассических

траекторных расчетов [5, 29, 63, 133]. Недостатком траекторных расчетов является сложность в моделировании столкновения двух молекул, и большинство моделей дают данные только для столкновений молекул с атомами.

В данной работе для расчета сечений диссоциации использовалась формула (2.37) для вероятности диссоциации совместно с моделью VSS для расчета упругих сечений. Такая упрощенная модель применялась в силу необходимости рассчитывать не только коэффициенты скорости диссоциации, но и интегралы более высоких порядков по сечениям диссоциации.

2.3. Расчет времен VT релаксации

Для применения формулы Ландау–Теллера (1.200) или ее обобщения (1.207) необходима модель времен VT релаксации. В общем случае они определяются согласно формуле (1.203) и зависят не только от температуры течения T , но и от температуры первого колебательного уровня T_1^c (или, в случае молекул с гармоническим колебательным спектром, колебательной температуры T_v^c). Для их вычисления необходима модель для сечений VT-переходов. В данной работе была использована модель FHO совместно с моделью VSS (для расчета упругих сечений).

В вычислительной газодинамике часто используется эмпирическая формула Милликена–Уайта [144], имеющая следующий вид:

$$\lg(p\tau_{cd}^{VT}) = 5 \cdot 10^{-4} \mu_{cd}^{1/2} \vartheta_c^{4/3} \left(T^{-1/3} - 0.015 \mu_{cd}^{1/4} \right) - 8.0, \quad (2.49)$$

где $1/\mu_{cd} = 1/\mu_c + 1/\mu_d$ — приведенная молярная масса (в г/моль), $\vartheta_c = h\nu_c/k$ — характеристическая колебательная температура, p — давление в атмосферах. Зависимость

$$\lg \tau_{cd}^{VT} \sim T^{-1/3}, \quad (2.50)$$

встречающаяся в формуле Милликена–Уайта и основанная на экспериментальных данных, может также быть получена теоретическим путем из релаксационного уравнения Ландау–Теллера [15, 21].

Недостатком формулы Милликена–Уайта является ее непригодность при высоких температурах: время VT релаксации оказывается

меньше характерного времени упругих столкновений. Несоответствие формулы Милликена–Уайта экспериментальным данными при высоких температурах отмечалось, например, в [61]. Для избежания указанного эффекта часто вводится поправка Парка [149], ограничивающая время VT релаксации снизу. С ее учетом время VT релаксации представляется в следующем виде:

$$\tau_{cd}^{VT} = \tau_{cd}^{VT,MW} + \tau_{cd}^{Park}, \quad (2.51)$$

где $\tau_{cd}^{VT,MW}$ — время VT релаксации, рассчитанное по формуле Милликена–Уайта (2.49), а величина τ_{cd}^{Park} определяется как

$$\tau_{cd}^{Park} = \left(\frac{4kT}{\pi m_{cd}} \right)^{-1/2} \frac{1}{n \bar{\sigma}}, \quad (2.52)$$

где $\bar{\sigma}$ — среднее сечение рассеяния, одинаковое для всех частиц и обычно принимаемое равным 1 \AA^2 .

Формула Милликена–Уайта может быть обобщена на случай молекул с ангармоническим колебательным спектром [14]:

$$\tau_{cd}^{VT,anh} = \tau_{cd}^{VT,MW} \left(\frac{1 - \exp(-\varepsilon_1^c/kT_v^c + \delta)}{1 - \exp(-\varepsilon_1^c/kT_v^c)} \right)^2, \quad (2.53)$$

величина δ при температурах $T > 2000 \text{ K}$ определяется следующим образом [25]:

$$\delta = \frac{40.32}{3} \frac{1}{\beta} \sqrt{\frac{m_{cd} \varepsilon_1^c}{T}} \frac{\omega_e^c x_e^c}{k \omega_e^c - 2\omega_e^c x_e^c}. \quad (2.54)$$

Здесь β — параметр потенциала взаимодействия в потенциале Борна–Майера (2.13), выраженный в \AA^{-1} , а приведенная масса m_{cd} выражена в а.е.м.

В [28, 127] было показано, что при расчетах течений за сильными ударными волнами использование в модифицированной формуле Ландау–Теллера времен релаксации, рассчитанных по формуле (1.203), приводит к хорошему согласию как с экспериментальными данными, так и результатами расчетов на основании строгих выражений для релаксионных членов в невязком случае (1.190), в то время как использование модели Милликена–Уайта приводит к слишком быстрой колебательной релаксации (в силу недооценки времен VT релаксации при высоких температурах). Другим недостатком формулы Милликена–Уайта является

то, что она получена на основании экспериментальных данных в газах при относительно низких температурах, где доля атомов пренебрежимо мала, и как следствие, ее использование для расчета времен νT релаксации при столкновениях молекул с атомами является некорректным.

Современные подходы к моделированию времен релаксации в основном построены на квазиклассических траекторных расчетах коэффициентов скорости колебательных переходов [59,116,146,148,158]. На основании рассчитанных коэффициентов либо решается система уравнений, описывающая заселенности колебательных уровней [116], либо полученные коэффициенты используются в методе ПСМ для моделирования неупругих столкновений. В работе [158] отмечается, что такой подход может приводить к нефизичным результатам, и корректное моделирование неупругих столкновений в методе ПСМ требует информации о сечениях.

В работах [171,172] данные о потенциале взаимодействия частиц используются напрямую в методе ПСМ, без предварительного расчета сечений и коэффициентов скорости колебательных переходов. При моделировании столкновения двух частиц решается система дифференциальных уравнений молекулярной динамики [167]. Такой подход, хотя и является затратным с вычислительной точки зрения, позволяет корректно моделировать неупругие процессы в методе ПСМ [158].

На основании описанных подходов решаются модельные задачи о колебательной релаксации, после чего может быть построена аппроксимационная функция от макроскопических параметров для времени колебательной релаксации [59,146]. Большинство указанных работ дают близкие к формуле Милликена–Уайта значения времен νT релаксации при низких температурах и существенно более высокие результаты при высоких температурах. Стоит отметить результаты расчетов времен νT релаксации при столкновениях молекул кислорода с атомами кислорода, представленные в работе [59]. Коэффициенты скорости вращательных и колебательных переходов рассчитывались на основании высокоточного потенциала взаимодействия трех тел. Полученные на основании решения системы уравнений для заселенностей вращательных колебательных уровней времена νT релаксации имеют качественно иное поведение, нежели $\tau_{\nu T}$, вычисленные по формуле Милликена–Уайта: с уменьшением температуры они уменьшаются. В работах [77,115], посвященных экспери-

ментальному измерению времен VT релаксации в смесях молекулярного и атомарного кислорода, также отмечалось несоответствие результатов экспериментов формуле Милликена–Уайта. При высоких температурах результаты, представленные в [59] дают сравнительно близкие значения к временам релаксации, полученным в [106] на основании приближения экспериментальных данных выражением Ландау–Теллера для времен релаксации.

Недостатками указанных подходов к моделированию времени колебательной релаксации являются: 1) высокая вычислительная сложность; 2) требуется наличие достоверной потенциальной поверхности взаимодействия сталкивающихся частиц; 3) полученные результаты необходимо аппроксимировать. Также моделирование взаимодействия двух молекул на основании потенциальных поверхностей является сложной задачей, и многие работы рассматривают лишь столкновения молекул с атомами. Таким образом, предложенная в данной работе модель расчета времен VT релаксации на основании выражения (1.203) более удобна для применения в практических расчетах и пригодна в широком диапазоне температур в силу хорошей точности модели нагруженного гармонического осциллятора.

На рис. 2.1 показано сравнение времен VT релаксации для столкновений молекул кислорода, рассчитанных на основе формулы Милликена–Уайта (без и с поправкой Парка) и выражения (1.203), а также представлены результаты экспериментальных измерений [106]. Видно, что расчет времени VT релаксации по определению кинетической теории (1.203) при низких температурах дает хорошее согласие как с экспериментальными данными, так и с формулой Милликена–Уайта, при этом ангармоничность колебательного спектра играет роль только при высоких температурах и дает большие значения времени колебательной релаксации по сравнению с моделью гармонического осциллятора. При высоких температурах формула Милликена–Уайта дает заниженные значения времен релаксации, даже с учетом поправки Парка, при этом выражение (1.203) дает качественное согласие с результатами экспериментов, приведенных в [106]. Рост времен VT релаксации при высоких температурах также подтверждается и результатами траекторных расчетов [60].

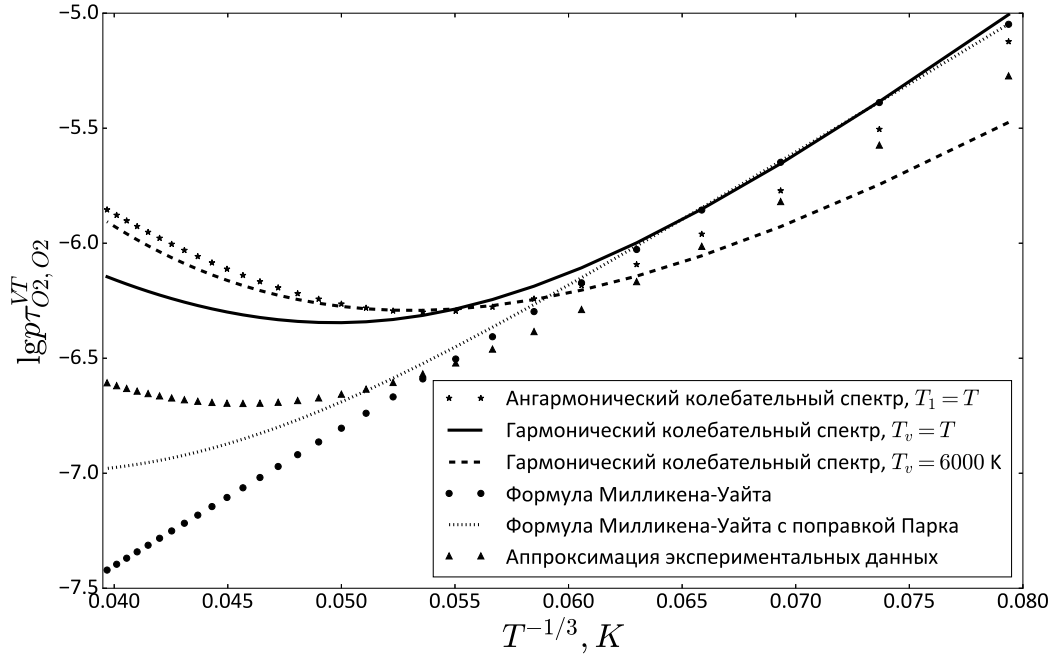


Рис. 2.1. Времена VT релаксации для столкновений молекул O_2 как функции температуры газа T

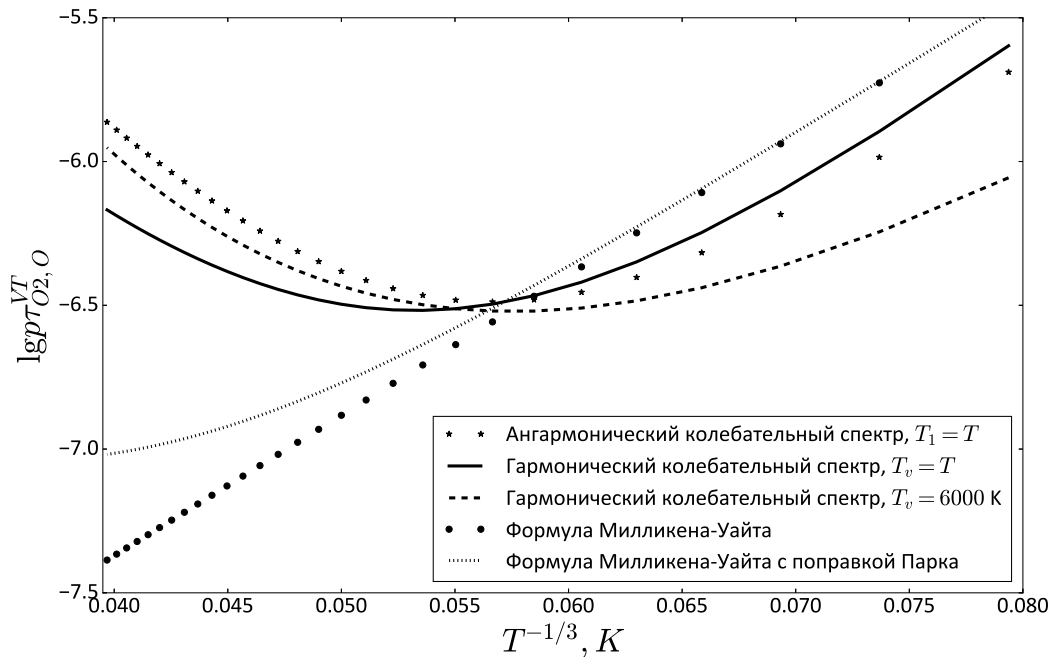


Рис. 2.2. Времена VT релаксации для столкновений молекул O_2 с атомами O как функции температуры газа T

Из рис. 2.2-2.4 также видно, что выражение (1.203) дает хорошее согласие с формулой Милликена-Уайта при низких температурах, а при

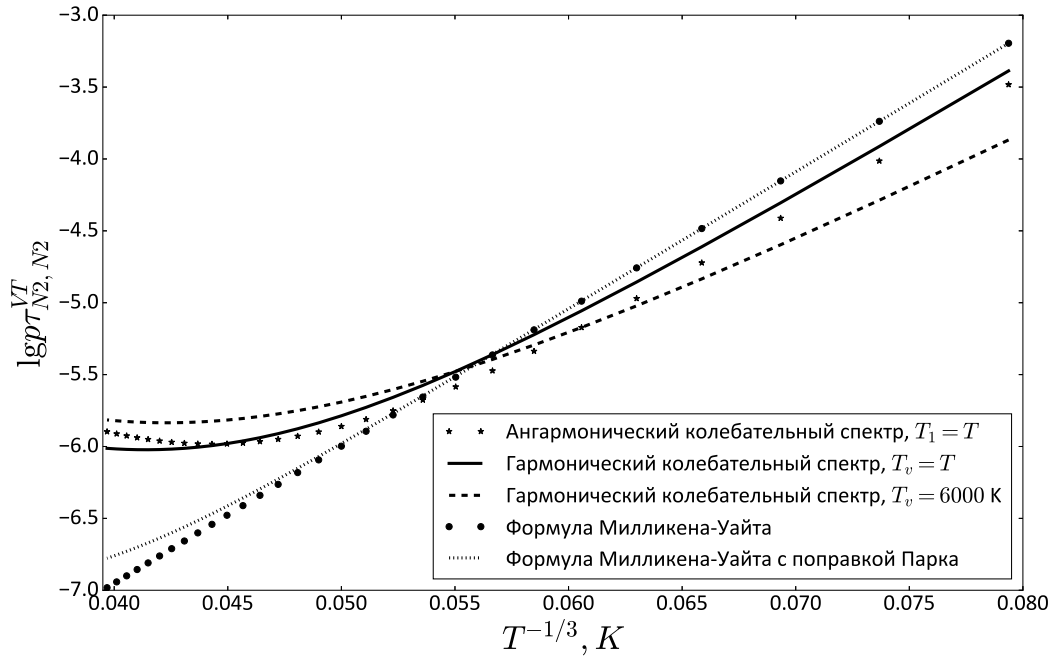


Рис. 2.3. Времена VT релаксации для столкновений молекул N_2 как функции температуры газа T

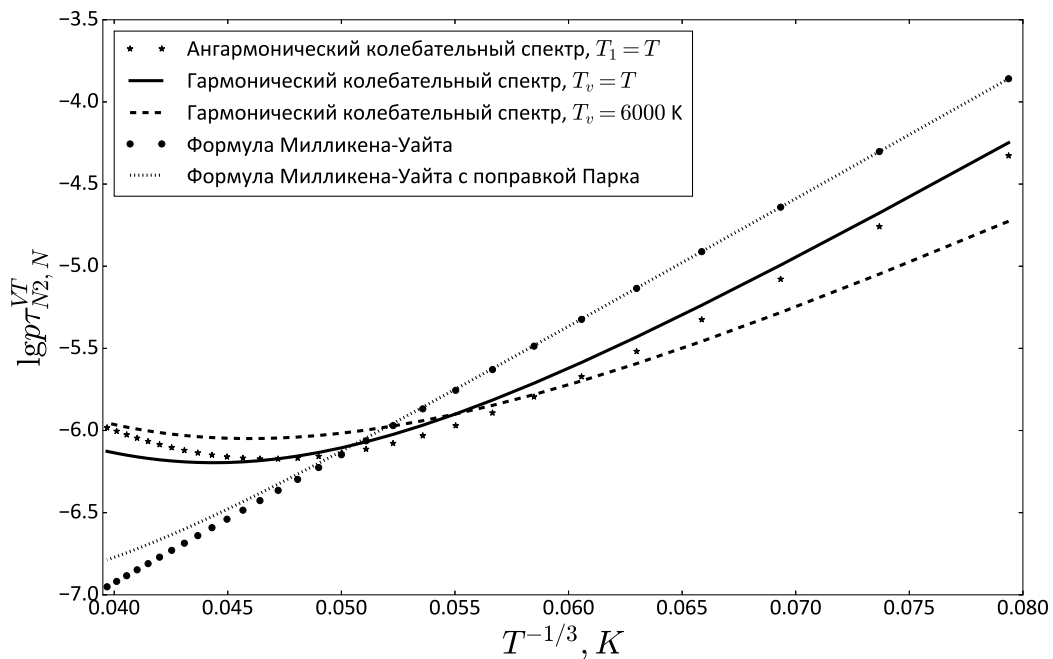


Рис. 2.4. Времена VT релаксации для столкновений молекул N_2 с атомами N как функции температуры газа T

высоких температурах формула Милликена–Уайта дает заниженные значения времен релаксации. Во всех случаях ангармоничность колебатель-

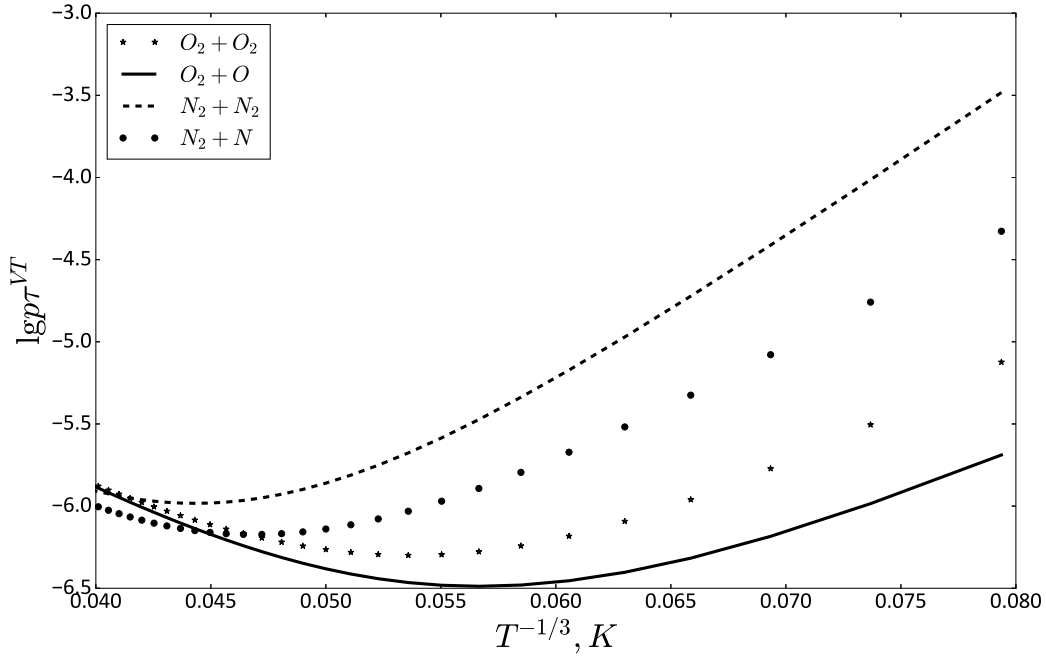


Рис. 2.5. Времена VT релаксации, рассчитанные по формуле (1.203) для столкновений различных частиц как функции температуры газа T .

ного спектра влияет на результаты расчетов только при высоких температурах. Также стоит отметить и влияние разности колебательной и поступательной температур, которое не учитывается моделями Милликена–Уайта и Парка.

Наконец, на рис. 2.5 приведено сравнение времен VT релаксации, рассчитанных по определению (1.203), для столкновений различных частиц. Видно, что при низких температурах времена колебательной релаксации в азоте существенно выше, чем в кислороде. При этом видно, что при низких температурах время колебательной релаксации при столкновениях молекул кислорода с атомами кислорода, меньше, чем при столкновениях молекул кислорода с молекулами кислорода. Подобный эффект качественно совпадает с экспериментальными результатами, представленными в [77, 115]. При низких температурах время VT релаксации для столкновений молекул азота с атомами азота также меньше, чем для столкновений молекул азота с молекулами азота. При высоких температурах времена релаксации для различных столкновений имеют один порядок, и время релаксации для столкновений $O_2 + O$ становится больше, чем для столкновений $O_2 + O_2$, что находится в качественном

согласии с результатами траекторных расчетов [60].

2.4. Выводы главы 2

В данной главе произведен анализ различных моделей расчета $\Omega_{cd}^{(l,r)}$ -интегралов, а также различных моделей сечений неупругих процессов и коэффициентов скорости неупругих процессов. Проведен расчет времен VT релаксации на основании данного в работе определения, проведено сравнение с аппроксимациями экспериментальных данных, а также с наиболее широко используемыми моделями (такими, как модель Милликена–Уайта и поправка Парка). Показано немонотонное поведение времен VT релаксации при высоких температурах, что находится в качественном согласии с результатами экспериментов и данными квазиклассических траекторных расчетов. При этом анализ показывает, что широко используемая на практике формула Милликена–Уайта недооценивает времена VT релаксации при высоких температурах, даже с учетом поправки Парка.

Г л а в а 3

СКОРОСТЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СИЛЬНОНЕРАВНОВЕСНЫХ ТЕЧЕНИЯХ

В данной главе на основе метода, развитого выше, исследуется скорость физико-химических процессов в различных неравновесных течениях газов в невязком и вязком приближениях.

3.1. Скорость колебательной релаксации в вязких газах с учетом ангармоничности молекулярных колебаний

В данном разделе рассматривается скорость колебательной релаксации в чистом молекулярном газе (азоте) при различных условиях. Рассматривались только одноквантовые переходы колебательной энергии в силу существенно меньшей вероятности многоквантовых переходов. Для расчета сечений VV- и VT-процессов, а также коэффициентов скорости VT-переходов использовалась модель нагруженного гармонического осциллятора (ГНО). Давление $p = nkT$ в расчетах бралось равным 1 атм. В чистом молекулярном газе с одноквантовыми переходами для расчета вязких поправок для каждого фиксированного набора параметров T, T_1, n необходимо решение L линейных систем размера 2×2 , где L — число колебательных уровней молекул газа. При этом в правые части линейных систем входят интегралы по сечениям неупругих процессов, которые невозможно вычислить аналитически; таким образом, расчет вязких поправок к скорости реакций представляет собой сложную с вычислительной точки зрения задачу. Для решения линейных систем использовался метод LU-разложения, для вычисления интегралов по сечениям неупругих процессов — квадратура Гаусса–Кронрода по 21 точкам.

На рис. 3.1 изображены относительные поправки первого порядка к

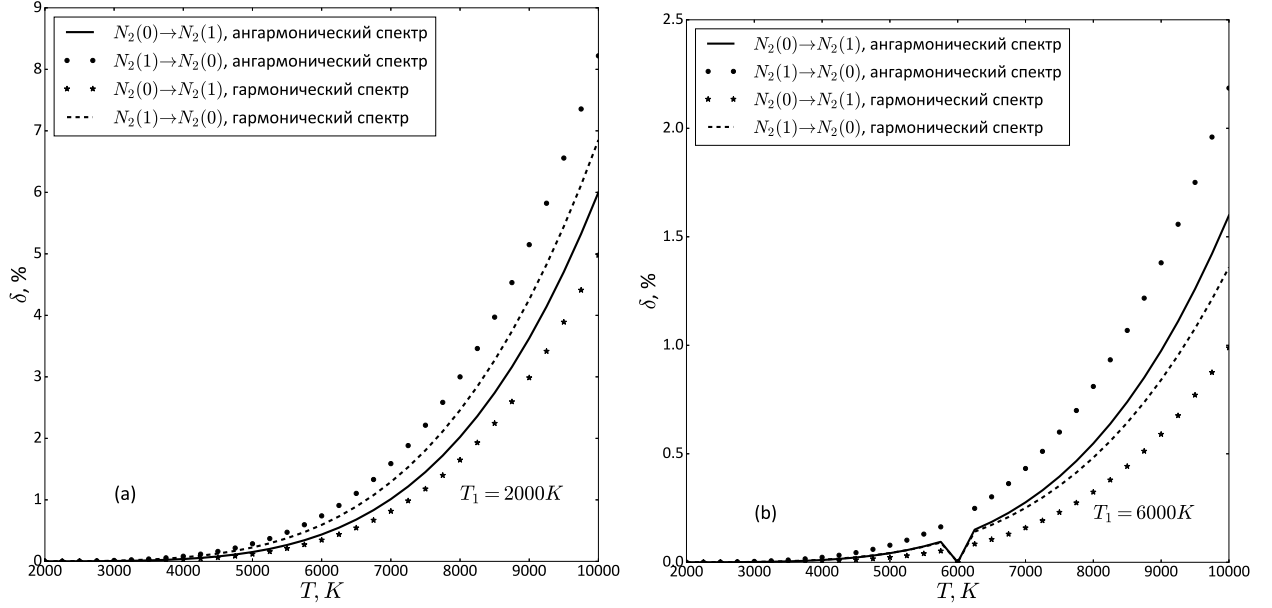


Рис. 3.1. Отношение поправки первого порядка к скорости колебательного перехода к соответствующей скорости колебательного перехода в нулевом (невязком) приближении как функция температуры газа T при $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$, $T_1 = 2000K$ (a) и $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$, $T_1 = 6000K$ (b)

скорости различных колебательных переходов, определяемые как

$$\delta = (\dot{\xi}_r - \dot{\xi}_r^{(0)}) / \dot{\xi}_r^{(0)} \times 100\%. \quad (3.1)$$

Поправка дается как функция температуры газа T при различных значениях температуры первого колебательного уровня T_1 . Дивергенция скорости $\nabla \cdot \mathbf{v}$ принималась равной 0. Точка $T = T_1$ отсутствует на графиках, так как в силу определения величины Γ^{VT} , скорость VT-перехода в нулевом приближении $\dot{\xi}_r^{(0)}$ равна 0 при $T = T_1$, и, следовательно, величина δ не может быть корректно определена в условиях колебательного равновесия. Видно, что поправки первого порядка к скорости реакций сильно зависят как от температуры газа T , так и от величины отклонения от колебательного равновесия, определяемой как $1 - T/T_1$. При низких значениях температуры T поправки первого порядка крайне малы, даже в условиях сильной колебательной неравновесности. При этом учет ангармоничности колебаний приводит к большим относительным значениям вязких поправок при сильном отклонении от колебательного равновесия $T = T_1$.

На рис. 3.2 изображена относительная поправка первого порядка к скорости колебательного перехода $N_2(1) + N_2 \rightarrow N_2(0) + N_2$ как функция

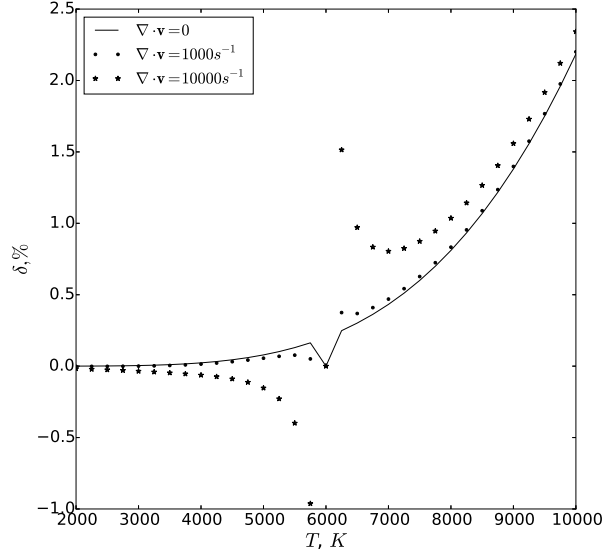


Рис. 3.2. Отношение поправки первого порядка к скорости колебательного перехода к соответствующей скорости колебательного перехода $N_2(1) + N_2 \rightarrow N_2(0) + N_2$ как функция температуры газа T при $T_1 = 6000\text{K}$ для различных фиксированных значений дивергенции скорости

температуры T при различных фиксированных значениях дивергенции скорости, температура первого колебательного уровня T_1 бралась равной 6000K . Видно, что наличие дивергенции скорости может иметь значительное влияние на поправки первого порядка, но только вблизи точки колебательного равновесия ($T \approx T_1$). Как и на предыдущем графике, точка $T = T_1$ отсутствует; резкое увеличение δ вблизи этой точки объясняется тем фактом что вблизи нее $\dot{\xi}_r^{(0)} \rightarrow 0$, в то время как величина $\dot{\xi}_r^{(1)}$ остается конечной.

На рис. 3.3 и 3.4 изображено отношение релаксационных членов $R_{N_2}^w$ к скорости колебательной релаксации, рассчитанной по формуле Ландау–Теллера (1.200), как функция температуры газа T и температуры первого колебательного уровня T_1 , соответственно. Релаксационные члены рассчитывались с помощью модификации формулы Ландау–Теллера (1.207), а также по формулам (1.80) и (1.190). Релаксационные члены, определяемые формулами (1.200) и (1.207), поделены на величину $\varepsilon_1^{N_2}$, чтобы обеспечить им ту же размерность, что у релаксационных членов $R_{N_2}^w$, определяемых выражением (1.80); точка колебательного равновесия $T = T_1$ на графиках отсутствует, так как в ней все колебательные релаксационные

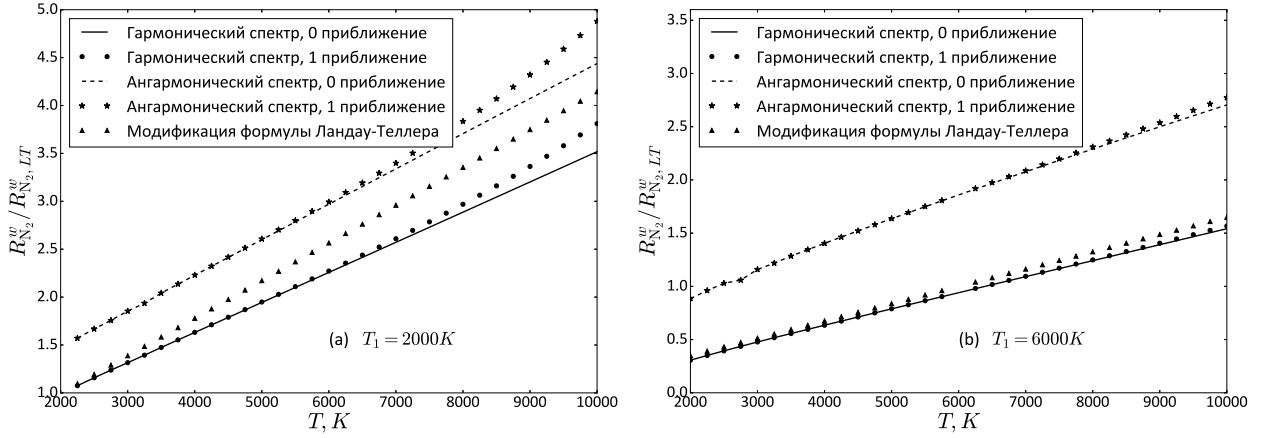


Рис. 3.3. Отношение релаксационных членов, рассчитанных по различным моделям, к релаксационным членам, рассчитанным по модели Ландау–Теллера (1.200) как функция температуры газа T при $T_1 = 2000K$ (а) и $T_1 = 6000K$ (б)

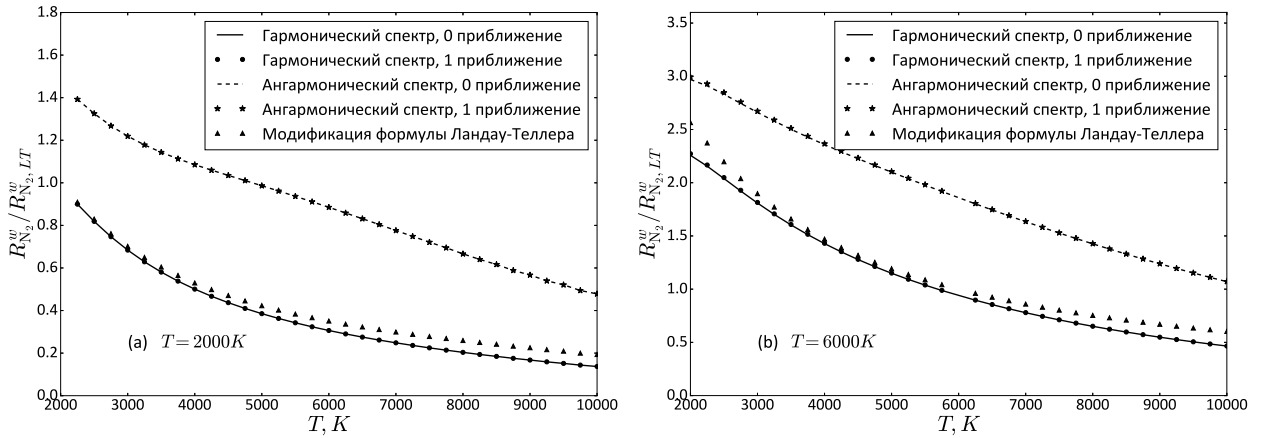


Рис. 3.4. Отношение релаксационных членов, рассчитанных по различным моделям, к релаксационным членам, рассчитанным по модели Ландау–Теллера (1.200) как функция температуры первого колебательного уровня T_1 при $T = 2000K$ (а) и $T = 6000K$ (б)

члены равны 0, и их отношение не определено.

Видно, что формула Ландау–Теллера (1.200) существенно недооценивает скорость колебательной релаксации при $T > T_1$ (характерные условия для течений за сильными ударными волнами) и переоценивает ее при $T < T_1$ (характерные условия для расширяющихся течений). При этом модификация (1.207) формулы Ландау–Теллера дает лучшее согласие с результатами расчетов релаксационных членов по строгим формулам кинетической теории для молекул с гармоническим колебательным спектром, что может быть объяснено наличием дополнительного множителя T/T_v . При этом учет ангармоничности колебательного спектра приводит к более высоким значениям скорости колебательной релаксации по

сравнению с моделью гармонического осциллятора.

Следует отметить, что вклад поправок первого порядка в скорость колебательной релаксации мал в широком диапазоне условий, и играет значительную роль только при высоких температурах и сильной колебательной неравновесности (см. рис. 3.3а).

Таким образом, поправки первого порядка к скорости колебательной релаксации могут быть существенными при условиях, характерных для течений за сильными ударными волнами, что актуально для задач о входе в планетарные атмосферы. Более подробно этот случай рассмотрен в дальнейших разделах главы. При этом показано, что в случае пренебрежения ангармоничностью колебаний, модификация формулы Ландау–Теллера, полученная в данной работе, дает хорошее согласие с результатами строгих расчетов, и может использоваться в реальных расчетах в силу более высокой точности, чем исходная формула Ландау–Теллера, особенно в условиях сильного отклонения от колебательного равновесия.

3.2. Скорость физико-химической релаксации в двухкомпонентных реагирующих смесях атомов и молекул с гармоническим колебательным спектром

В данном разделе изучается скорость физико-химической релаксации в бинарных смесях азота и кислорода: N_2/N и O_2/O ; считалось, что молекулы имеют гармонический колебательный спектр. Исследуется взаимное влияние VT релаксации и диссоциации в идеальном и вязком газе. Для расчета сечений VT-процессов, а также коэффициентов скорости VT-переходов использовалась модель нагруженного гармонического осциллятора (FHO); для расчета сечений диссоциации и коэффициентов скорости диссоциации использовалась модель твердых сфер, учитывающая колебательную энергию диссоциирующих молекул и вклад поступательной энергии вдоль линии центра масс (2.37).

В бинарной смеси с одноквантовыми VT-переходами для каждого фиксированного набора параметров необходимо решение $2L$ линейных систем размера 3×3 , где L — число колебательных уровней молекул

газа. Алгоритмы вычисления правых частей систем и их решения использовались те же, что и в чистом газе.

3.2.1. Влияние перекрестных эффектов на скорость физико-химических процессов

Рассмотрим скорость физико-химической релаксации в бинарных смесях азота и кислорода при различных соотношениях поступательной и колебательной температур и составах смеси. При рассматриваемых в данном разделе условиях было обнаружено, что дивергенция скорости слабо влияет на скорость релаксации (см. результаты, представленные в разделе 3.1), и как следствие, в расчетах она не учитывалась. Давление во всех расчетах в данном разделе бралось равным 1 атм.

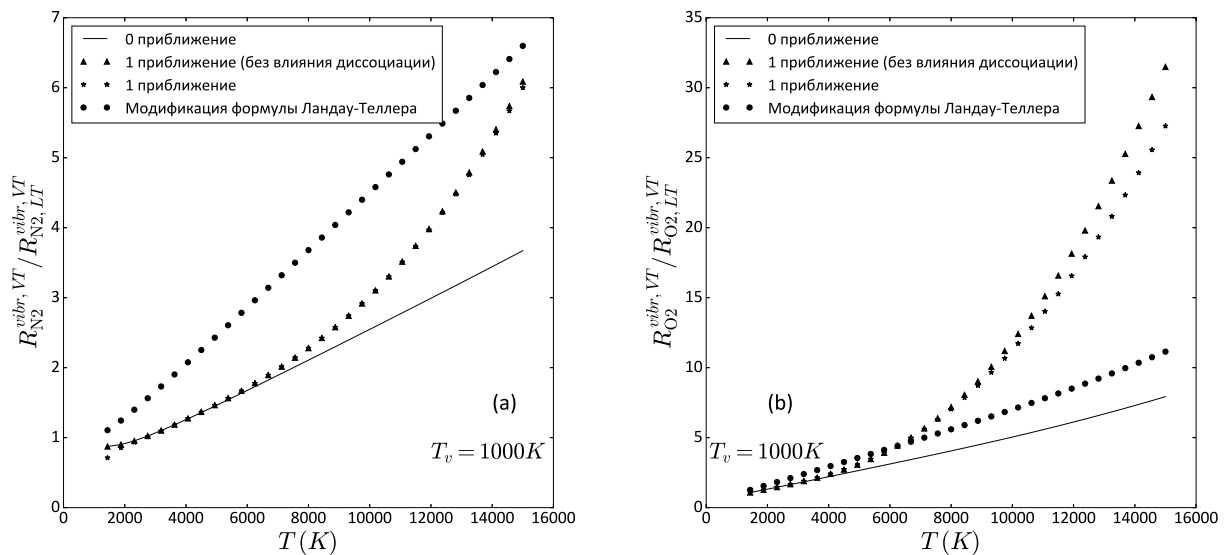


Рис. 3.5. Отношение релаксационных членов за счет VT-переходов, рассчитанных по различным моделям, к релаксационным членам, рассчитанным по модели Ландау–Теллера (1.200) как функция температуры в смеси N_2 / N (a) и O_2 / O (b). $T_v = 1000$ К, $x_N = x_O = 0.5$.

На рис. 3.5–3.8 изображено отношение релаксационных членов $R_c^{vibr,VT}$ за счет медленных VT-переходов для различных фиксированных значений колебательной температуры T_v и различных составов смеси. Видно, что в условиях сильной неравновесности (см. рис. 3.5) модификация формулы Ландау–Теллера не дает точных значений для скорости производства колебательной энергии. Поправки первого порядка значи-

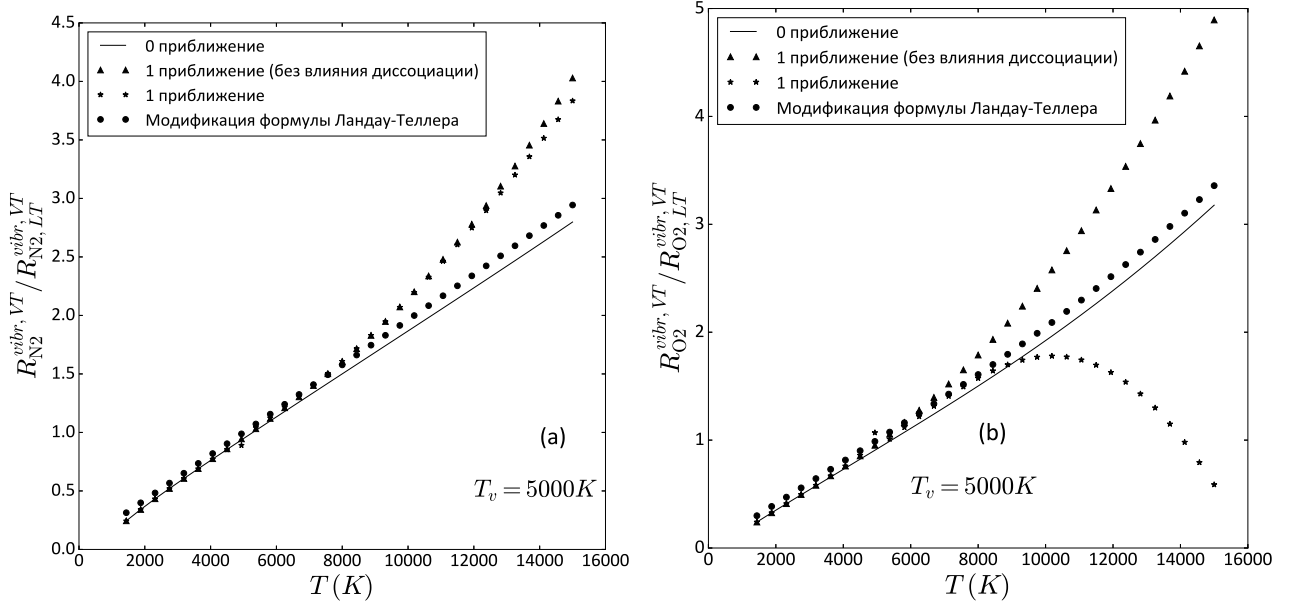


Рис. 3.6. Отношение релаксационных членов за счет VT-переходов, рассчитанных по различным моделям, к релаксационным членам, рассчитанным по модели Ландау–Теллера (1.200) как функция температуры в смеси N_2 / N (а) и O_2 / O (б). $T_v = 5000$ К, $x_N = x_O = 0.5$.

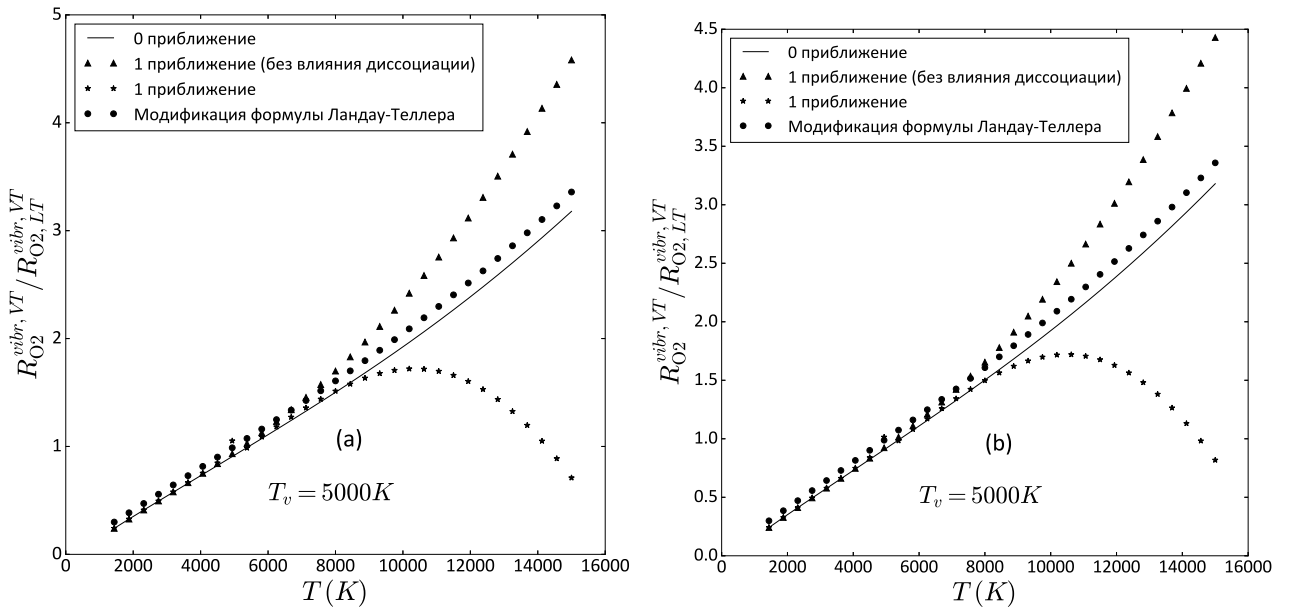


Рис. 3.7. Отношение релаксационных членов за счет VT-переходов, рассчитанных по различным моделям, к релаксационным членам, рассчитанным по модели Ландау–Теллера (1.200) как функция температуры в смеси O_2, O при фиксированных значениях относительной плотности атомов кислорода: $x_O = 0.25$ (а) и $x_O = 0.1$ (б). $T_v = 5000$ К.

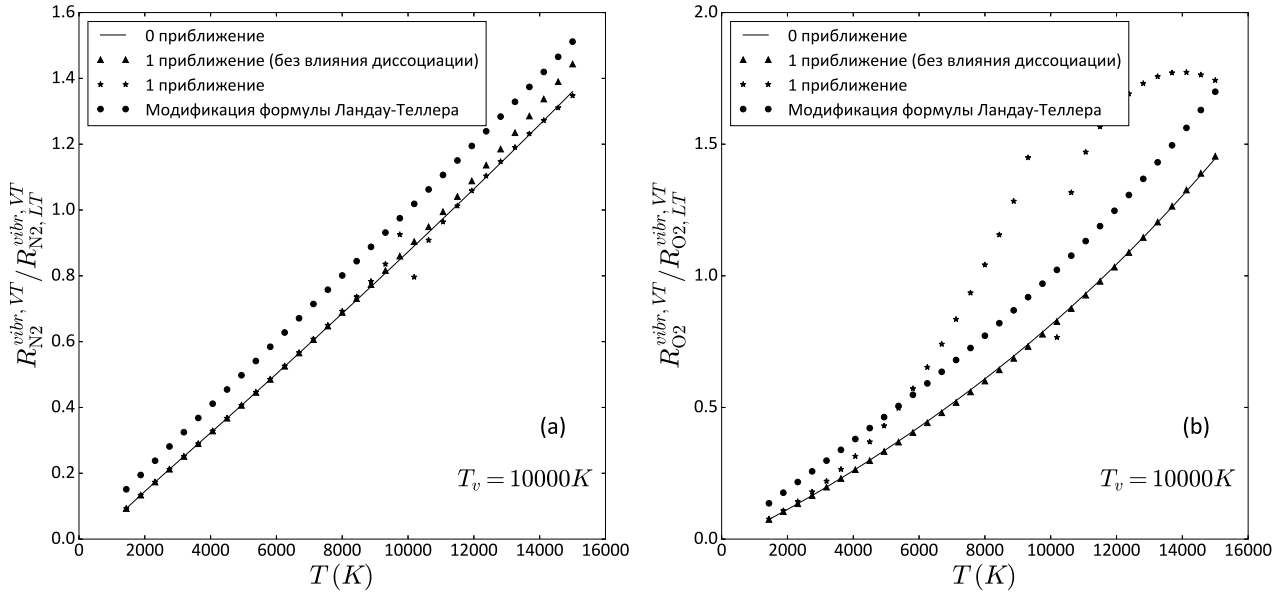


Рис. 3.8. Отношение релаксационных членов за счет VT-переходов, рассчитанных по различным моделям, к релаксационным членам, рассчитанным по модели Ландау–Теллера (1.200) как функция температуры в смеси N_2 / N (a) и O_2 / O (b). $T_v = 10000$ К, $x_N = x_O = 0.5$.

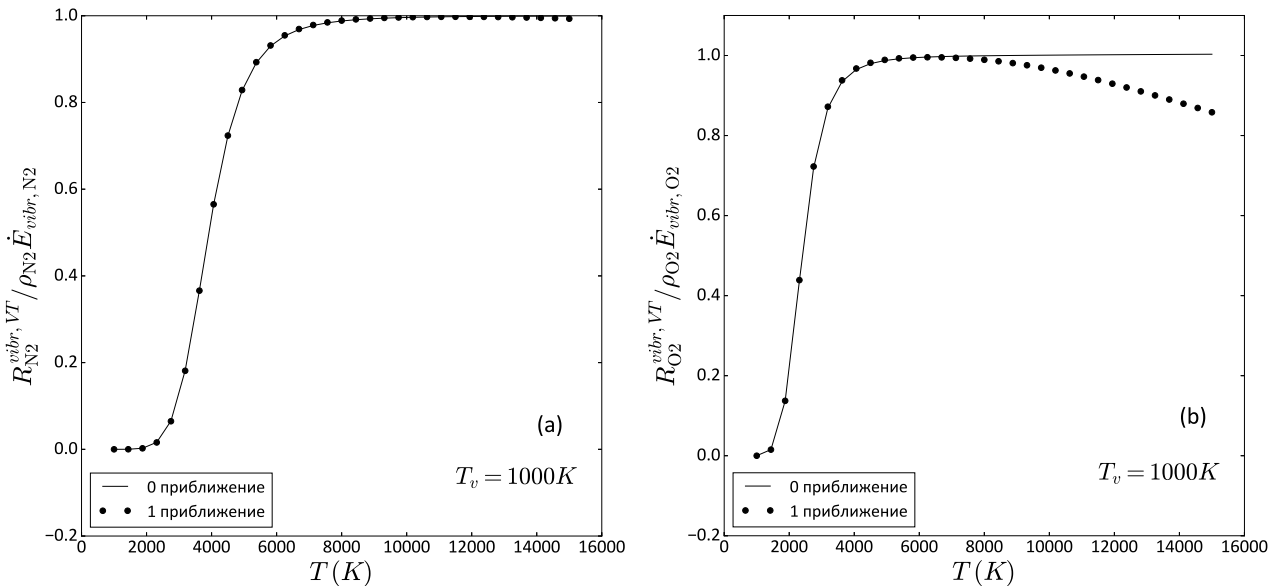


Рис. 3.9. Отношение релаксационных членов за счет VT-переходов в нулевом и первом приближениях метода Энского–Чепмена к полной скорости колебательной релаксации (которая учитывает процессы диссоциации и рекомбинации молекул и сопутствующее им изменение колебательной удельной колебательной энергии) как функция температуры в смеси N_2 / N (a) и O_2 / O (b). $T_v = 1000$ К, $x_N = x_O = 0.5$.

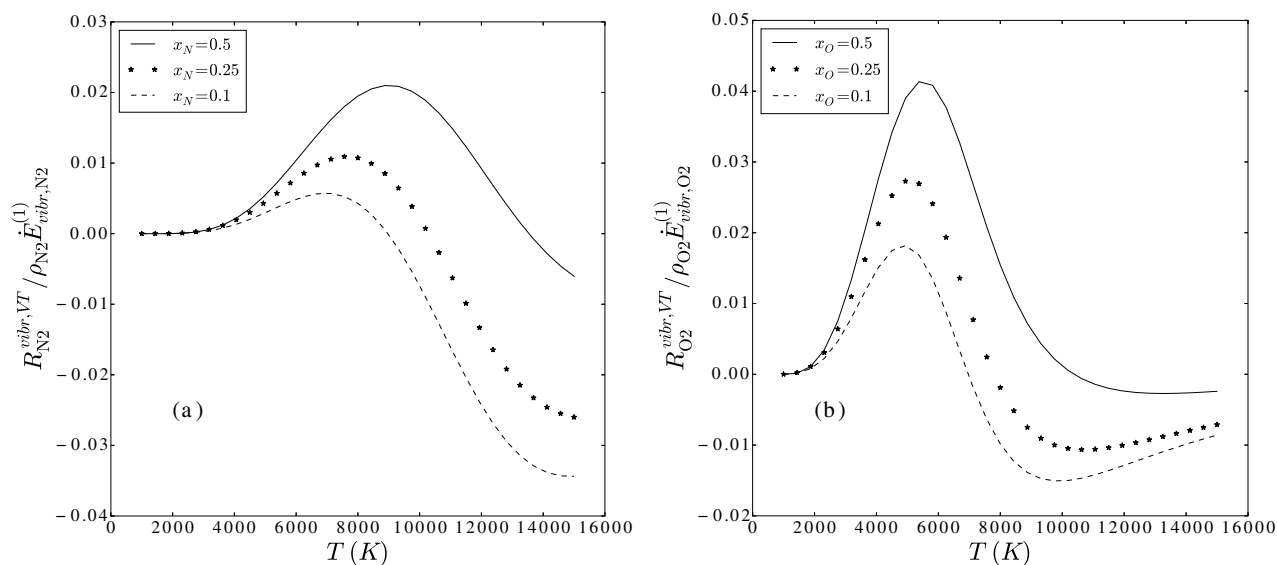


Рис. 3.10. Отношение релаксационных членов за счет VT-переходов в первом приближении метода Энскога–Чепмена к полной скорости колебательной релаксации (которая учитывает процессы диссоциации и рекомбинации молекул и сопутствующее им изменение колебательной удельной колебательной энергии) как функция температуры в смеси N_2/N (а) и O_2/O (б) в условиях колебательного равновесия ($T_v = T$) при различных значениях относительной плотности атомов.

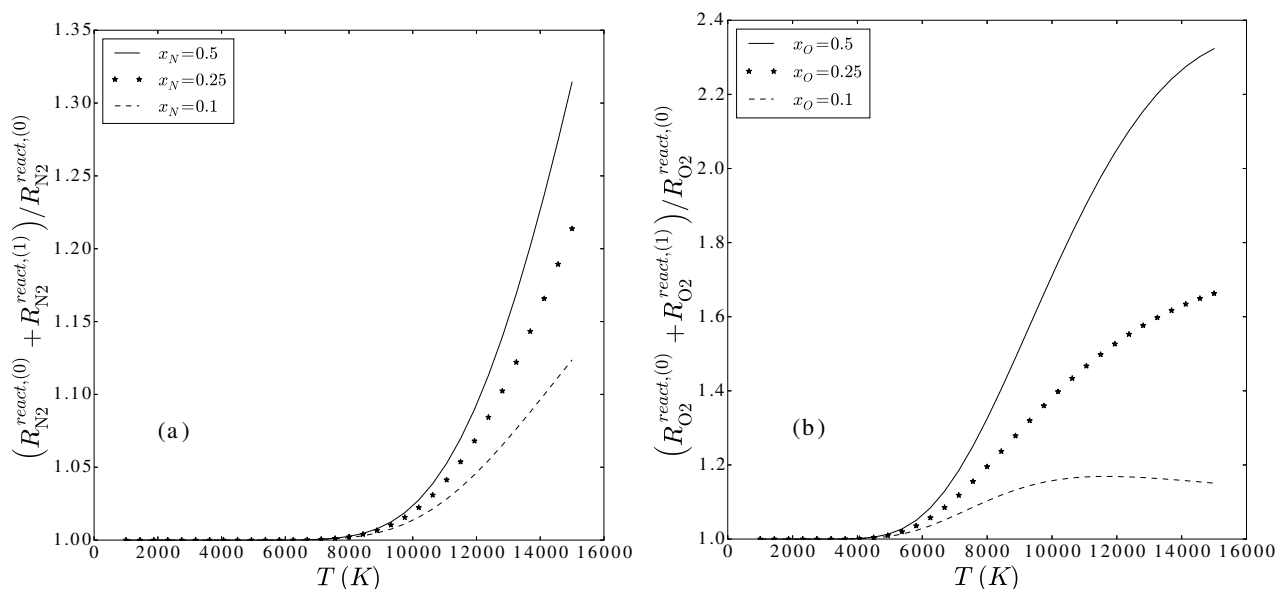


Рис. 3.11. Отношение химических релаксационных членов в первом приближении метода Энскога–Чепмена к соответствующим релаксационным членам в нулевом приближении метода Энскога–Чепмена как функция температуры в смеси N_2/N (а) и O_2/O (б) в условиях колебательного равновесия ($T_v = T$) при различных значениях относительной плотности атомов.

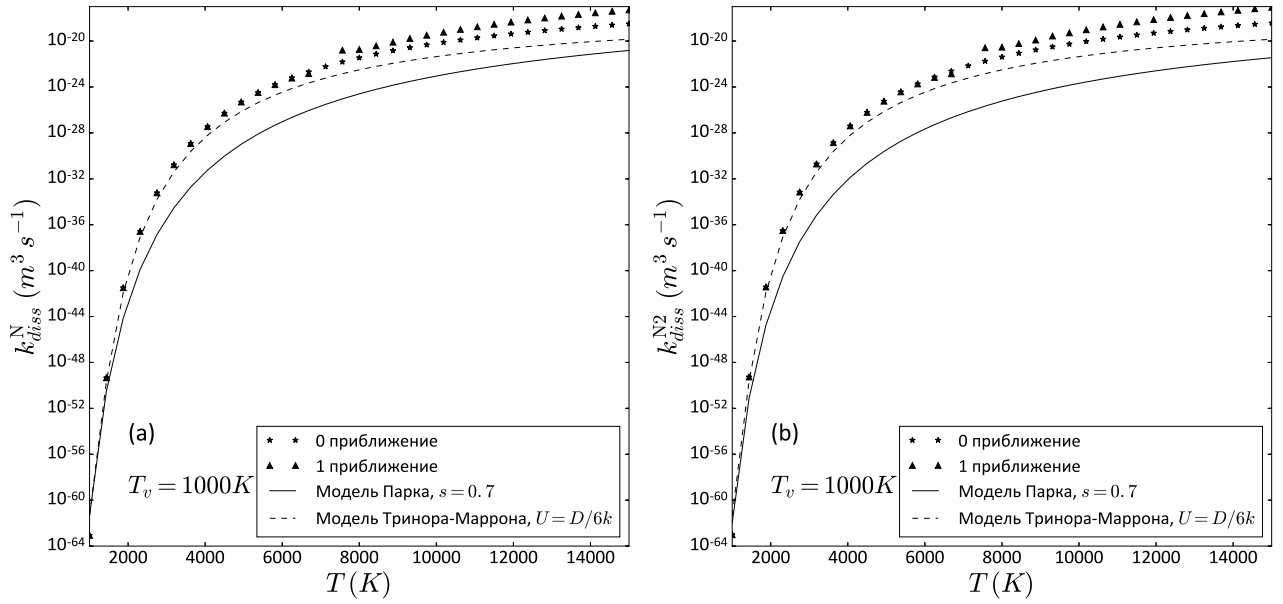


Рис. 3.12. Многотемпературные коэффициенты диссоциации азота, рассчитанные в нулевом и первом приближениях метода Энскога–Чепмена, а также по моделям Тринора–Маррона и Парка, как функции температуры T . Партнером по столкновению является атом N (а) или молекула N_2 (б). $T_v = 1000$ К, $x_N = 0.5$.

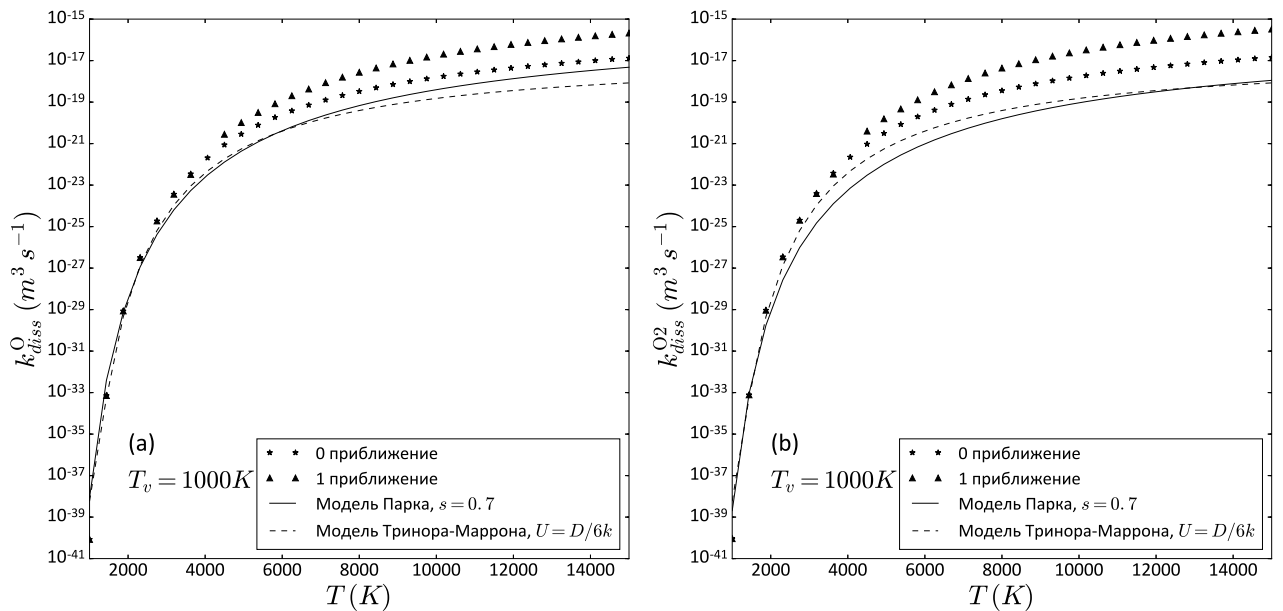


Рис. 3.13. Многотемпературные коэффициенты диссоциации кислорода, рассчитанные в нулевом и первом приближениях метода Энскога–Чепмена, а также по моделям Тринора–Маррона и Парка, как функции температуры T . Партнером по столкновению является атом O (а) или молекула O_2 (б). $T_v = 1000$ К, $x_O = 0.5$.

тельны при высоких температурах и низких колебательных температурах (до 50% в азоте и 300% в кислороде); с ростом колебательной температуры роль вязких поправок уменьшается. При этом учет влияния диссоциации на скорость колебательной релаксации за счет перекрестных эффектов в азоте слабо отражается на результатах расчетов. В кислороде же с увеличением колебательной температуры перекрестные эффекты начинают заметно влиять на скорость колебательной релаксации. Этот эффект обусловлен низкой энергией диссоциации кислорода и увеличением заселенностей верхних колебательных уровней, диссоциация с которых более вероятна, с ростом колебательной температуры.

На рис. 3.9 показано отношение релаксационных членов $R_c^{vibr,VT}$, описывающих колебательную релаксацию за счет VT-переходов, в нулевом и первом приближениях, к полной скорости изменения колебательной энергии, определяемой как

$$\rho_c \dot{E}_{vibr,c} = R_c^{vibr} - E_{vibr,c} m_c R_c^{react} \quad (3.2)$$

и учитывающей изменение колебательной энергии за счет химических реакций. Видно, что вблизи точки колебательного равновесия $T = T_v$ основной вклад в изменение колебательной энергии вносят химические реакции, при увеличении температуры же в азоте вклад реакций диссоциации-рекомбинации становится пренебрежимо мал. В кислороде, как уже было показано ранее, поправки первого порядка к скорости реакций могут оказывать значительное влияние на скорость колебательной релаксации за счет перекрестных эффектов. За счет этого происходит уменьшение относительного вклада VT-переходов в скорость колебательной релаксации в течениях кислорода, отраженное на рис. 3.9.

Исследуем теперь скорость VT релаксации, обусловленную перекрестным влиянием реакций диссоциации-рекомбинации. На рис. 3.10 изображено отношение релаксационных членов $R_c^{vibr,VT}$ к полной скорости изменения колебательной энергии $\rho_c \dot{E}_{vibr,c}$ в условиях колебательного равновесия ($T = T_v$) для различных составов смеси. В силу химической неравновесности за счет перекрестных эффектов скорость VT-переходов в первом приближении метода Энскога-Чепмена не равна 0, однако их суммарный вклад в производство колебательной энергии не превышает 5%.

Таким образом, исходя из результатов, представленных на рис. 3.9, 3.10, вблизи точки колебательного равновесия влиянием химических реакций на скорости VT-переходов за счет перекрестных эффектов можно пренебречь.

Рассмотрим теперь влияние вязких поправок на скорость химической релаксации за счет диссоциации. На рис. 3.11 изображено отношение химических релаксационных членов в первом приближении к скорости химической релаксации в нулевом приближении $\left(R_c^{react,(0)} + R_c^{react,(1)}\right) / R_c^{react,(0)}$ в условиях колебательного равновесия. Видно, что в азоте даже при высоких температурах поправка первого порядка к скорости диссоциации не превышает 10%, в то время как в кислороде, где, как показано ранее, влияние диссоциации на поправки первого порядка более значительно, вязкая поправка к скорости химической релаксации превышает 200%. Однако с уменьшением доли атомов в смеси данные поправки становятся менее значительными (так, для кислорода поправка первого порядка не превосходит 20% при относительной концентрации атомов $x_O = 0.1$). Этот эффект связан с большей вероятностью диссоциации при столкновении с атомом по сравнению с вероятностью диссоциации при столкновении с молекулой.

Наконец, на рис. 3.12–3.13 дано сравнение многотемпературных коэффициентов диссоциации, полученных в данной работе в нулевом и первом приближениях, с результатами расчетов по моделям Тринора–Маррона [143] и Парка [151]. Модель Мачерета–Фридмана [141] не приведена на графиках, в силу того, что она дает значения для коэффициентов, очень близкие к полученным в работе. Многотемпературные коэффициенты диссоциации для модели гармонического осциллятора вводятся на основании осреднения поуровневых коэффициентов по распределению Больцмана:

$$k_{diss}(T, T_v^c) = \sum_i \frac{1}{Z_c^{vibr}} k_{diss,i} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c}{kT_v^c}\right). \quad (3.3)$$

Здесь $k_{diss,i}$ — коэффициент скорости диссоциации с колебательного уровня i . Видно, что при температурах ниже 10000 К, скорости диссоциации в нулевом и первом приближениях близки к результатам расчетов по модели Тринора–Маррона. Роль вязких поправок становится более значительна при высоких температурах и больших значениях отношения

T/T_v , что соответствует условиям за фронтом сильной ударной волны. Таким образом, учет вязких поправок при расчете течений за сильными ударными волнами может приводить к бóльшей скорости диссоциации сразу за фронтом ударной волны.

3.2.2. Оценка скорости физико-химической релаксации за ударными волнами

В данном разделе производится исследование скорости физико-химической релаксации за ударными волнами в бинарных смесях азота и кислорода. Расчет течения производился в одномерном невязком приближении. На основе полученных макропараметров (температуры, числовых плотностей атомов и молекул, а также дивергенции скорости) за фронтом ударных волн был произведен расчет поправок первого порядка к скорости физико-химической релаксации. Подобный подход, предполагающий расчет макропараметров в невязком приближении и последующий расчет коэффициентов переноса, возникающих в первом приближении метода Энскога–Чепмена, использовался в работах [26, 124] для расчета скоростей диффузии и теплового потока при различных условиях и учете различных физико-химических процессов, протекающих в газе. Были рассмотрены два набора параметров перед фронтом ударной волны:

1. температура $T=295\text{К}$, давление $p=2$ Торр и число Маха $M=9.3$
2. температура $T=295\text{К}$, давление $p=0.8$ Торр и число Маха $M=13.4$

В обоих случаях числовые плотности атомов сразу за ударной волной считались равными 0, а колебательная температура сразу за ударной волной бралась равной поступательной температуре в набегающем потоке.

Система уравнений (1.93)–(1.96) была записана в одномерной постановке для установившегося течения. Система решалась методом Гира в работе [127]. В результате были получены численные значения числовых плотностей молекул и атомов, температуры, колебательной температуры и скорости потока как функции расстояния за фронтом ударной волны. Эти значения использовались как входные данные для алгоритма расчета скорости физико-химических процессов. На рис. 3.14 показаны значения поступательных и колебательных температур как функции расстояния от

фронта ударной волны в течениях азота и кислорода, соответственно. На рис. 3.15 представлены значения относительных числовых плотностей молекул в зависимости от расстояния от фронта ударной волны (для азота при числе Маха $M = 9.3$ значения не приведены, так как относительная плотность молекул фактически равна 1).

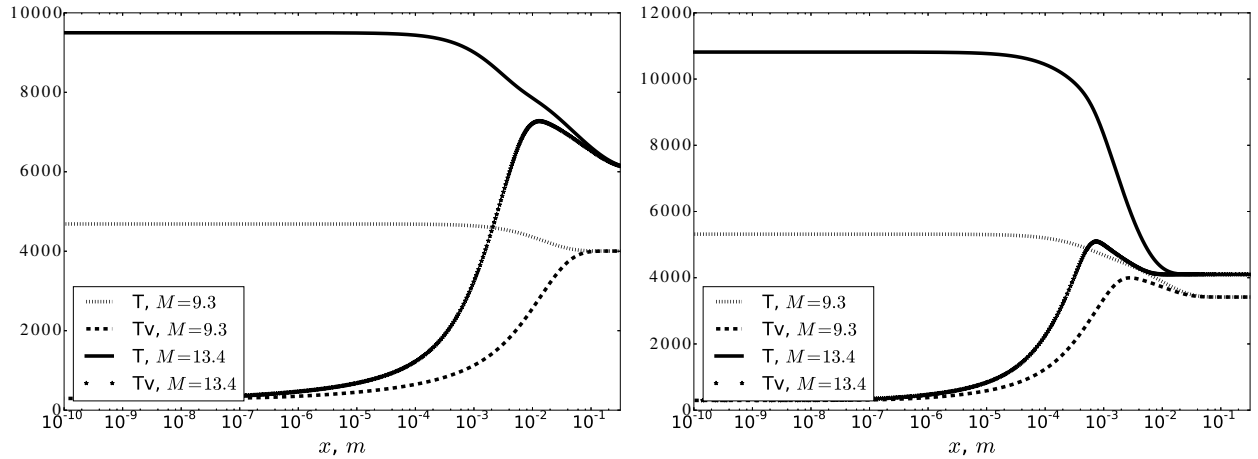


Рис. 3.14. Поступательная и колебательная температуры как функции расстояния от фронта ударной волны при числах Маха $M = 9.3$ и $M = 13.4$ в смеси N_2/N (а) и O_2/O (б)

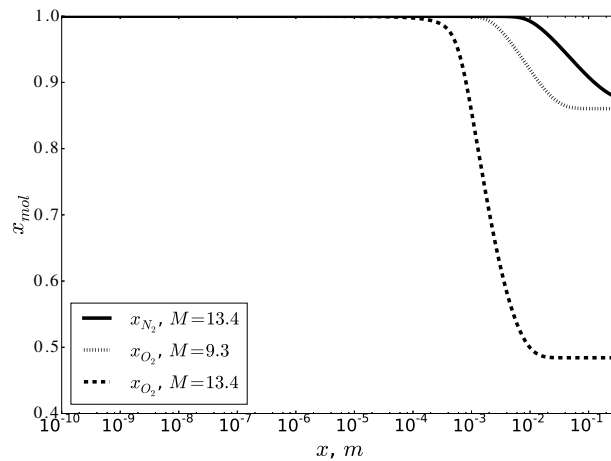


Рис. 3.15. Относительная числовая плотность молекул в зависимости расстояния от фронта ударной волны при числах Маха $M = 9.3$ и $M = 13.4$ в смесях N_2/N и O_2/O

На рис. 3.16, 3.17 изображено отношение релаксационных членов $R_c^{vibr,VT}$, обусловленных VT-переходами, рассчитанных по различным моделям к релаксационным членам $R_c^{vibr,VT}$, рассчитанным в первом (вязком) приближении метода Энского–Чепмена как функция расстояния от фронта ударной волны в потоке N_2/N и O_2/O , соответственно, для чисел Маха набегающего потока $M = 9.3$ and $M = 13.4$. Видно, что сразу

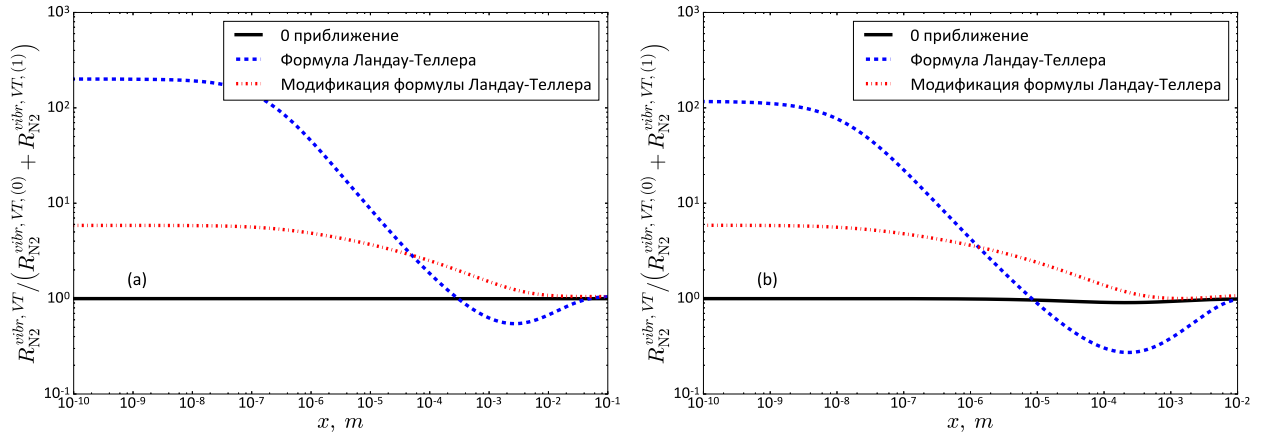


Рис. 3.16. Отношение релаксационных членов за счет VT-переходов, рассчитанных по различным моделям, к релаксационному члену за счет VT-переходов, рассчитанному по кинетико-теоретическому определению в первом приближении метода Энского–Чепмена в смеси N_2/N , $M = 9.3$ (a) и $M = 13.4$ (b)

за фронтом ударной волны формула Ландау–Теллера существенно переоценивает скорость колебательной релаксации, в то время как ее модифицированный вариант (1.207) дает результаты, намного более близкие к расчетам по строгой модели (1.190), в особенности в азоте (рис. 3.16). Это обусловлено тем, что при очень низких значениях колебательной температуры T_v удельная теплоемкость колебательных степеней существенно меньше 1; при выводе формулы Ландау–Теллера колебательная теплоемкость же считается постоянной. Подобный эффект переоценки скорости колебательной релаксации был также отмечен в работах [28, 127]. С ростом T_v формула Ландау–Теллера (1.200) начинает недооценивать скорость колебательной релаксации, этот эффект отмечен ранее и в работе [129]. При этом поправки первого порядка к скорости VT релаксации играют существенную роль только в кислороде при высоких числах Маха. Анализируя изменение поступательной и колебательной температур за фронтом ударной волны, представленное на рис. 3.14, видно, что наиболее сильное расхождение между моделью Ландау–Теллера (и ее модификацией) и результатами расчетов по строгой модели скорости колебательной релаксации, основанной на кинетической теории, имеет место в той области течения, в которой колебательная релаксация фактически отсутствует. Таким образом, реальное отличие между расчетами течений по упрощенным моделям менее значительно, чем можно предположить, исходя из рис. 3.16, 3.17 [28, 53, 127].

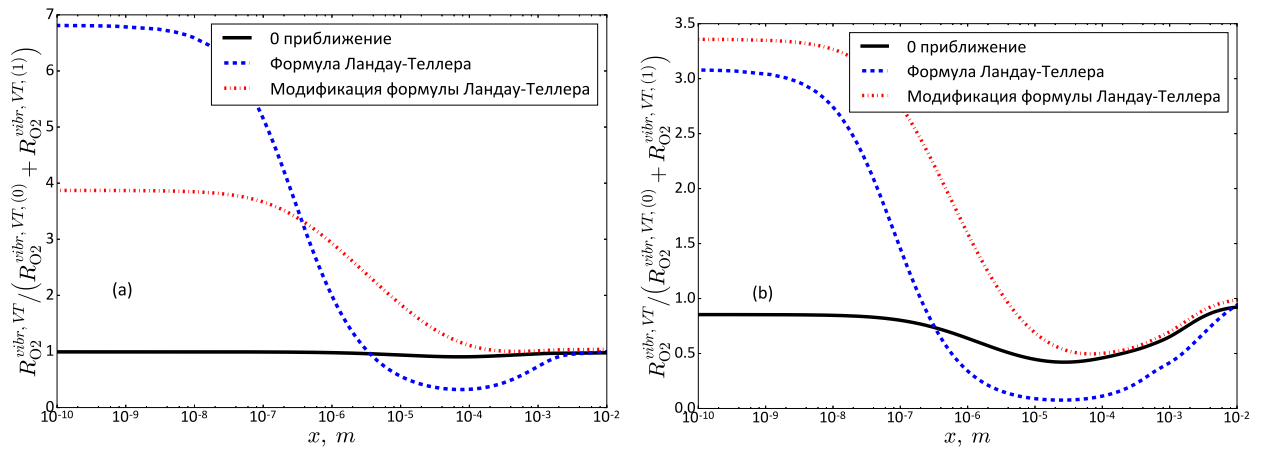


Рис. 3.17. Отношение релаксационных членов за счет VT-переходов, рассчитанных по различным моделям, к релаксационному члену за счет VT-переходов, рассчитанному по кинетико-теоретическому определению в первом приближении метода Энского–Чепмена в смеси O_2/O , $M = 9.3$ (a) и $M = 13.4$ (b)

На рис. 3.18 показано отношение членов, описывающих химическую релаксацию в нулевом приближении, к химическим релаксационным членам в первом приближении. На рис. 3.18b показан относительный вклад поправок первого порядка к скорости химической релаксации в первом приближении $R_c^{react, (1)} / (R_c^{react, (0)} + R_c^{react, (1)})$, рассчитанный без и с учетом перекрестных эффектов, обусловленных VT-переходами. Видно, что поправки первого порядка к скорости диссоциации являются существенными, и их вклад растет с увеличением числа Маха. В кислороде их роль более существенна, чем в азоте; при этом учет перекрестных эффектов за счет VT-переходов колебательной энергии в поступательную значительно увеличивает вязкие поправки. На основании анализа химического состава смеси за фронтом ударной волны, представленного на рис. 3.15, можно заключить, что относительный вклад поправок первого порядка значителен только в той области течения, где диссоциация фактически отсутствует (в силу низкой заселенности верхних колебательных уровней, диссоциация с которых намного более вероятна, чем с нижних; низкая заселенность вызвана низкими значениями колебательной температуры T_v непосредственно за фронтом ударной волны). Таким образом, влияние поправок первого порядка на скорость диссоциации непосредственно за фронтом ударной волны мало. В той же области течения, в которой диссоциация уже начинается, относительный вклад вязких поправок к скорости химической релаксации резко падает.

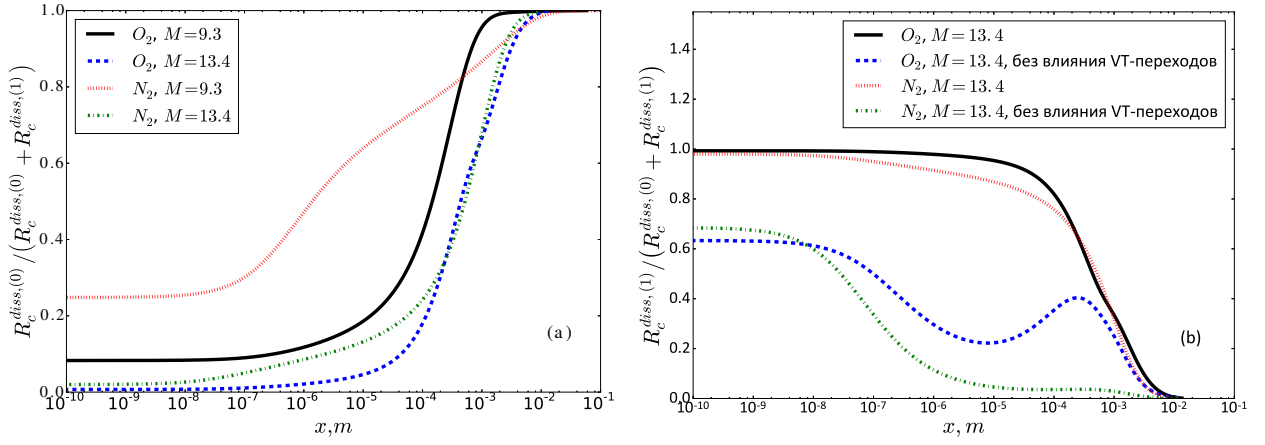


Рис. 3.18. Отношение членов, описывающих химическую релаксацию, в нулевом приближении, к химическим релаксационным членам в первом приближении (а), отношение поправок первого порядка к скорости химической релаксации без и с учетом перекрестных эффектов, обусловленных VT релаксацией (б)

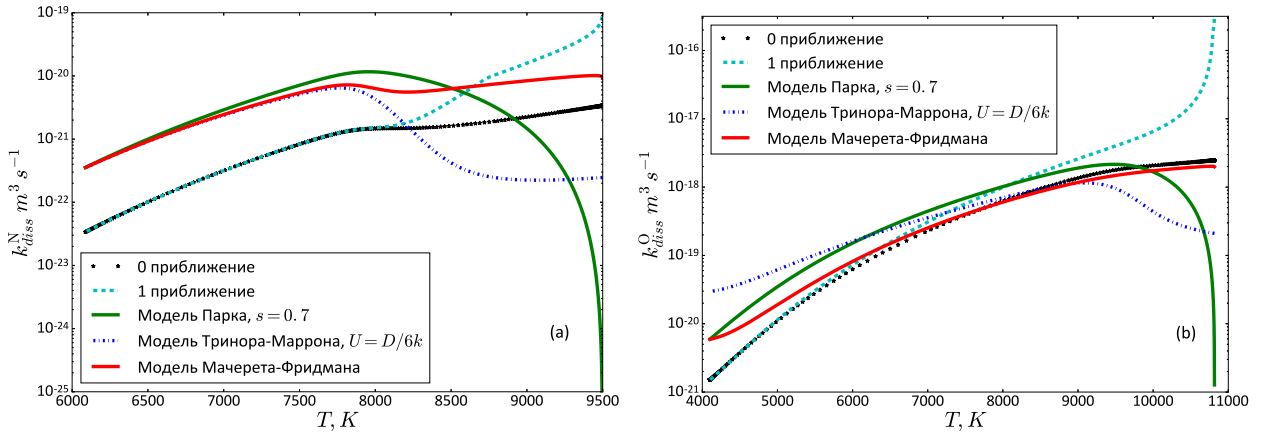


Рис. 3.19. Коэффициенты скорости диссоциации, рассчитанные по различным моделям, учитывающим влияние колебательного возбуждения на скорость диссоциации как функции температуры за ударной волной при числе Маха M равным 13.4 для реакции $N_2 + N \rightarrow 3N$ (а) и реакции $O_2 + O \rightarrow 3O$ (б)

Наконец, рассмотрим коэффициенты скорости диссоциации, рассчитанные методами кинетической теории в нулевом и первом приближениях с использованием модели твердых сфер для вычисления поуровневых сечений диссоциации (2.37). Сравним их с коэффициентами, полученными по наиболее широко используемым в расчетах моделям скорости диссоциации, учитывающим влияние колебательной неравновесности на диссоциацию, а именно, моделями Парка, Тринора–Маррона и Мачерета–Фридмана. Из рис. 3.19 видно, что сразу за ударной волной модель Парка существенно недооценивает константы скорости диссоциации по сравне-

нию со всеми остальными моделями. Модель Тринора–Маррона с параметром $U = D/6k$ также дает меньшие по сравнению с остальными моделями значения в этой области, что может быть обусловлено выбором параметра U (поуровневая модель для параметра U , дающая высокую точность в широком диапазоне температур, представлена в [127]). Модель Мачерета–Фридмана дает наиболее близкие к результатам расчетов по методам кинетической теории значения во всей области течения за ударной волной в кислороде и в зоне непосредственно за ударной волной в азоте. Расхождение в полученных значениях может быть обусловлено меньшей точностью использованной в работе модели; тем не менее, видно, что ни одна из существующих моделей не дает корректного описания скорости диссоциации в условиях сильной колебательной неравновесности в вязких течениях, так как не учитывает перекрестные эффекты, в частности, за счет VT-переходов. В кислороде влияние поправок первого порядка в зоне вблизи фронта ударной волны крайне велико, но быстро падает с падением температуры.

3.2.3. Оценка скорости физико-химической релаксации в соплах

В данном разделе исследуются скорости физико-химической релаксации в течениях в соплах в бинарных смесях азота и кислорода. Как и для течений за ударными волнами, расчет макропараметров производился на основе решения одномерной стационарной невязкой задачи. Было рассмотрено два случая: течение азота N_2/N с температурой в критическом сечении T , равной 7000К, и давлением в критическом сечении p , равным 100 атм., и течение кислорода O_2/O с температурой в критическом сечении T , равной 4000К, и давлением в критическом сечении p , равным 1 атм. В обоих случаях угол раствора конического сопла принимался равным 15 градусам, а радиус критического сечения R принимался равным 0.0001 м. Результаты этих расчетов приведены в [1]. На рис. 3.20 показаны значения поступательных и колебательных температур как функции расстояния от критического сечения сопла в течениях азота и кислорода.

На рис. 3.21 представлено отношение релаксационных членов $R_c^{vibr,VT}$, обусловленных VT-переходами, рассчитанных по различным мо-

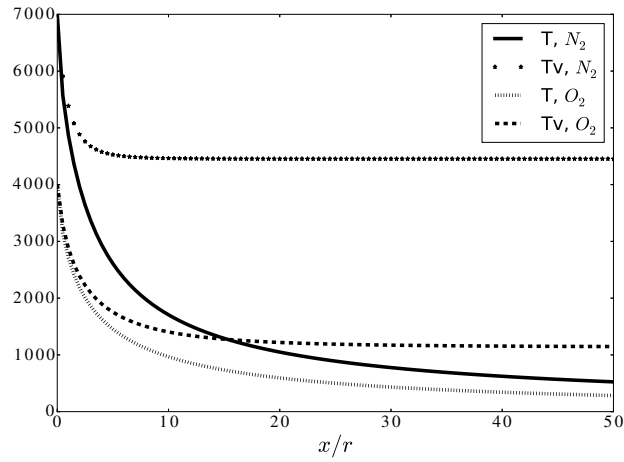


Рис. 3.20. Поступательная и колебательная температуры как функции расстояния от критического сечения сопла в смеси N_2/N и O_2/O

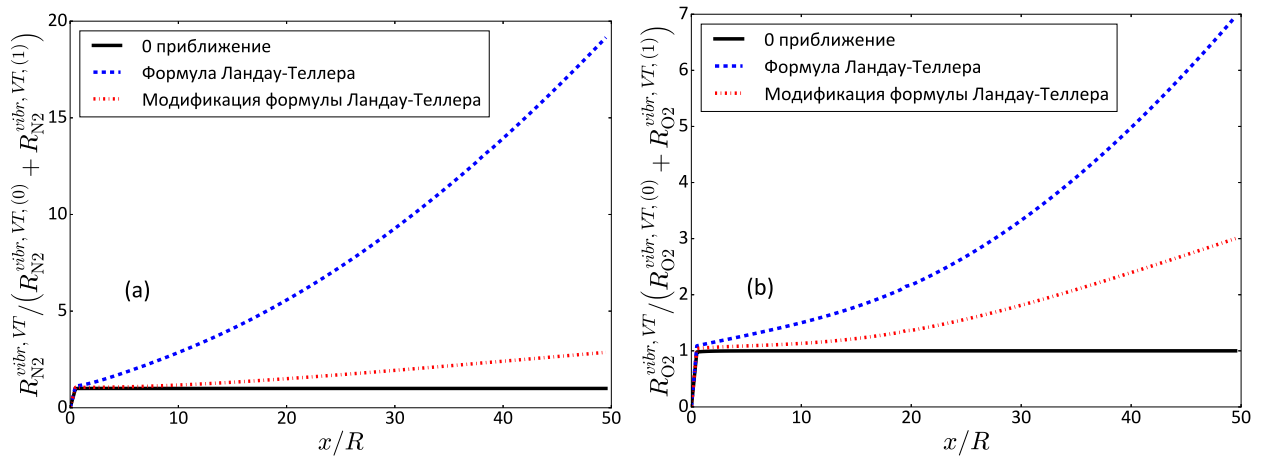


Рис. 3.21. Отношение релаксационных членов за счет VT-переходов, рассчитанных по различным моделям, к релаксационному члену за счет VT-переходов, рассчитанному по определению кинетической теории в первом приближении метода Энского–Чепмена в смеси N_2/N (a) и O_2/O (b), как функция расстояния от критического сечения

делям, к релаксационным членам $R_c^{vibr,VT}$, рассчитанным в первом (вязком) приближении метода Энского–Чепмена как функция расстояния от критического сечения, отнесенного к радиусу критического сечения. Видно, что модифицированная формула Ландау–Теллера дает хорошее согласие с результатами расчетов релаксационных членов по определениям кинетической теории, в то время как формула Ландау–Теллера (1.200) существенно переоценивает скорость колебательной релаксации. Как показано в разделах 3.1, 3.2, в условиях $T < T_v$ формула Ландау–Теллера недооценивает скорость колебательной релаксации. При этом из рис. 3.21 видно, что вклад поправок первого порядка в скорость VT релаксации

пренебрежимо мал.

Из результатов, изложенных в разделе 3.2, видно, что в условиях $T < T_v$ и низкой температуры T роль поправок первого порядка к скорости VT релаксации и химических реакций крайне мала. Отсутствие существенного влияния вязких поправок на скорости физико-химических процессов было обнаружено и при проведении расчетов в течениях в соплах, и как следствие, графики, касающиеся поправок первого порядка к скорости химических реакций, здесь не представлены.

3.3. Выводы главы 3

В данной главе на основе разработанной теории скорости физико-химических процессов в многотемпературных течениях разреженных газов произведен численный расчет скорости неравновесных процессов в различных смесях при различных условиях.

Проведено сравнение скорости VT релаксации, рассчитанных по различным моделям, в чистом молекулярном азоте. Показано значительное влияние ангармоничности колебательного спектра на скорость колебательной релаксации и существенный вклад вязких поправок в релаксационные члены в условиях сильной колебательной неравновесности ($T \gg T_1$) при высоких температурах. Получено, что член, связанный с дивергенцией скорости дает незначительный вклад в скорость колебательной релаксации и его влияние заметно только вблизи точки колебательного равновесия ($T = T_1$). На основании результатов расчетов можно сделать вывод, что модификация формулы Ландау–Теллера (1.207), предложенная в работе, дает намного лучшее согласие с результатами расчетов по строгим формулам кинетической теории для молекул с гармоническим колебательным спектром, нежели исходная формула Ландау–Теллера, которая дает завышенные значения скорости колебательной релаксации в условиях $T < T_1$ и заниженные — в случае $T > T_1$.

Рассмотрена скорость физико-химических процессов в бинарных смесях кислорода и азота, в которых молекулы имеют гармонический спектр. Получено, что в азоте поправки первого порядка к релаксационным членам за счет VT-переходов значительны только в условиях высокой поступательной температуры и низкой колебательной температу-

ры; в кислороде же с ростом колебательной температуры T_v существенную роль начинают играть перекрестные эффекты между реакциями диссоциации–рекомбинации и VT-переходами. При низких значениях колебательной температуры в кислороде перекрестные эффекты дают пренебрежимо малый вклад в вязкие поправки к релаксационным членам, однако сами вязкие поправки остаются существенными. Получено, что и в кислороде, и в азоте при $T < T_v$ поправки первого порядка к скорости колебательной релаксации малы.

Показано, что влиянием перекрестных эффектов между химическими реакциями и VT релаксацией на скорость VT релаксации в условиях колебательного равновесия и химической неравновесности можно пренебречь. Отмечено, что поправки первого порядка к скорости химической релаксации более значительны в кислороде, нежели в азоте, при этом в обоих случаях они резко уменьшаются с уменьшением относительной числовой плотности атомов в смеси. Влияние вязких поправок на коэффициенты скорости диссоциации также более существенно в кислороде, чем в азоте.

Рассчитаны и изучены вязкие поправки к скорости физико-химической релаксации в бинарных течениях за сильными ударными волнами и в соплах. В течениях за ударными волнами показано существенное расхождение значений скорости колебательной релаксации, рассчитанных по формуле Ландау–Теллера, с расчетами по определениям кинетической теории, в особенности в течениях азота. Модифицированная формула Ландау–Теллера, выведенная в данной работе, дает лучшее согласие с расчетами по определениям кинетической теории. Показано заметное влияние поправок первого порядка к скорости VT релаксации в течении кислорода при больших числах Маха.

Учет вязких поправок к скорости диссоциации дает существенное большее значение скорости химической релаксации непосредственно за фронтом ударной волны, при этом значительный вклад в эти поправки дают перекрестные эффекты между VT-переходами и реакциями диссоциации–рекомбинации. При этом анализ результатов показывает, что вязкие поправки к скорости диссоциации играют существенную роль только в той области течения, где диссоциация фактически отсутствует,

и, как следствие, их абсолютное влияние на скорость химической релаксации мало.

Проведено сравнение коэффициентов диссоциации, рассчитанных по предложенной в данной работе модели, с расчетами по моделям Парка, Мачерета–Фридмана, Тринора–Маррона. Получено хорошее согласие разработанной модели в нулевом приближении с наиболее точной моделью Мачерета–Фридмана для течений кислорода и удовлетворительно согласие со всеми моделями в течениях азота. Показано, что модель Парка существенно недооценивает скорость диссоциации непосредственно за фронтом ударной волны. Поправки первого порядка к скорости диссоциации значительны сразу за фронтом ударной волны, при этом их вклад резко убывает с падением температуры.

В расширяющихся течениях в соплах роль вязких поправок к скорости физико-химических процессов пренебрежимо мала. Показано, что модификация формулы Ландау–Теллера дает более точное описание скорости колебательной релаксации, нежели обычная формула Ландау–Теллера.

Таким образом, предложенная в работе модификация формулы Ландау–Теллера, использующая времена νT релаксации, рассчитанные по введенному определению, может быть использована в существующих вычислительных программах в силу ее простоты и более высокой точности по сравнению со стандартной формулой Ландау–Теллера. При расчете скорости физико-химических процессов по строгим формулам кинетической теории учет вязких поправок, в особенности к скорости νT релаксации, важен в течениях кислорода при высоких числах Маха.

Г л а в а 4

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ В МЕТОДЕ ПРЯМОГО
СТАТИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
(ПСМ)**

В данной главе рассматривается моделирование физико-химических процессов в методе прямого статистического моделирования (ПСМ), также известном как метод Direct Simulation Monte Carlo (DSMC). Метод ПСМ был разработан Г. Бердом в 1960х годах [67, 70] и долгое время не использовался на практике в силу его высокой вычислительной сложности. С развитием компьютерной техники метод стал более популярен, и сейчас широко используется при моделировании большого количества различных реальных течений, таких как высокотемпературный вход в атмосферу, течения в микроканалах [67, 107, 109]. В силу широкой области применения метода ПСМ вопрос о корректном моделировании физико-химических процессов является особенно актуальным, так как метод ПСМ может использоваться в более широком диапазоне условий, чем континуальные методы.

4.1. Метод ПСМ

Основная идея метода ПСМ заключается в моделировании движения большого числа модельных частиц, каждая из которых соответствует нескольким реальным молекулам или атомам. При этом процесс движения разбивается на две части:

1. Бесстолкновительная — частицы в течение времени Δt движутся по прямым траекториям с постоянной скоростью.
2. Столкновительная — частицы не движутся, случайным образом выбираются пары частиц, которые сталкиваются. На основе заданного потенциала взаимодействия рассчитываются их скорости после

столкновения, после чего снова рассматривается бесстолкновительная часть движения с новыми скоростями.

Макропараметры течения (температура, скорость, плотность) рассчитываются на основе суммирования микроскопических признаков частиц (энергия, скорость, количество частиц) в расчетных ячейках.

Существует множество различных способов реализации столкновительной части метода, такие как как Time-Counter [71], No Time-Counter [67, 71], Null Collision [121]. В данной работе особенности реализации алгоритма ПСМ не рассматриваются, и основное внимание уделяется вопросу применения в методе ПСМ реалистичных моделей сечений неупругих процессов. Подробную информацию о способах реализации алгоритма ПСМ можно найти в [67].

Стоит отметить эффективность метода ПСМ в плане возможности параллельной реализации [8, 109], в том числе на графических процессорах [19]. Это позволяет с высокой точностью производить расчеты с большим числом модельных частиц в областях со сложной геометрией.

4.2. Моделирование переходов внутренней энергии в методе ПСМ

Расчет высокотемпературных сильнонеравновесных течений требует корректного моделирования неупругих столкновений, во время которых происходят переходы внутренней энергии. Для моделирования переходов внутренней энергии при столкновении двух частиц возможно использование двух основных методов [67]:

1. Рассчитываются вероятности всех возможных неупругих процессов, которые могут произойти при данном столкновении, сумму этих вероятностей обозначим P_{inel} . С вероятностью $1 - P_{inel}$ происходит упругое столкновение, с вероятностью P_{inel} — неупругое (конкретный неупругий процесс выбирается в соответствии с его вероятностью). На практике метод реализуется путем генерации равномерно распределенного случайного числа R ($0 \leq R \leq 1$). В случае, если $R > P_{inel}$, происходит упругое столкновение, в противном случае —

неупругое. Подобным образом моделируется и то, какое конкретно неупругое столкновение произойдет.

2. Считается, что все процессы являются неупругими, энергия после столкновения перераспределяется между различными степенями свободы (поступательной, вращательной, колебательной) в соответствии с вероятностями процессов.

Существенным недостатком второго подхода является то, что он не дает согласия с релаксационными уравнениями Джинса и Ландау–Теллера [67, 93], а также то, что для данного подхода не выполняется принцип детального баланса [67], поэтому далее в работе рассматривается первый подход. При этом в случае, если внутренняя энергия частицы изменилась после столкновения, то в данном столкновительном этапе частица в неупругих столкновениях уже не может участвовать [102].

4.2.1. Модель Ларсена–Боргнакке

Одной из наиболее распространенных моделей, используемых в методе ПСМ для моделирования переходов вращательной энергии в поступательную (RT-переходы) и колебательной энергии в поступательную (VT-переходы), является модель Ларсена–Боргнакке [73]. Модель также была обобщена на VV-обмены колебательной энергией [6]. Вероятность RT-перехода P_{RT} и вероятность VT-перехода P_{VT} тогда определяются как

$$P_{RT} = \frac{1}{Z_R}, \quad P_{VT} = \frac{1}{Z_V}. \quad (4.1)$$

Числа Z_R , Z_V связаны с количеством столкновений, необходимым для установления равновесия соответствующей внутренней степени свободы [74, 140, 181]:

$$Z_R = \phi_{rot} \zeta^{rot}, \quad Z_V = \phi_{vibr} \zeta^{vibr}. \quad (4.2)$$

Здесь ϕ_{rot} , ϕ_{vibr} — корректирующие множители, введение которых позволяет добиться совпадения результатов, получаемых методом ПСМ, с решениями релаксационных уравнений Джинса и Ландау–Теллера, вид множителей зависит от конкретного потенциала упругих столкновений и используемой процедуры моделирования неупругих взаимодействий.

Величины ζ^{rot} , ζ^{vibr} являются числами столкновений, необходимых для установления вращательного и колебательного равновесия, соответственно. Они могут быть константами (в таком случае обычно принимают $\zeta^{rot} = 5$), но для корректного описания высокотемпературных течений необходимы температуро-зависимые модели. На практике для вычисления величины ζ^{rot} обычно используют формулу Паркера (2.20) (анализ других моделей вращательной релаксации в методе ПСМ приведен в [179]), а величину ζ^{vibr} определяют как отношение времени VT релаксации τ_{VT} к характерному времени τ_{el} между упругими столкновениями.

$$\zeta^{vibr} = \frac{\tau_{VT}}{\tau_{el}}. \quad (4.3)$$

В случае, если происходит переход внутренней энергии в поступательную, внутренняя энергия после столкновения выбирается случайным образом в соответствии с равновесным распределением. После определения внутренней энергии молекулы после столкновения, на основании закона сохранения энергии рассчитывается величина относительной скорости после столкновения, а ее направление берется в соответствии с используемым потенциалом взаимодействия частиц. В качестве потенциала взаимодействия в методе ПСМ обычно берется достаточно простая модель переменных твердых сфер (VHS) [67] или модель переменных мягких сфер (VSS) [122], хотя применение более реалистичных потенциалов взаимодействия является не более сложным с вычислительной точки зрения [160].

К преимуществам модели Ларсена–Боргнакке стоит отнести ее простоту и численную эффективность, а также возможность обобщения на многоатомные молекулы и электронные степени свободы. При этом она дает физически достоверные результаты в широком диапазоне параметров течения. Однако существенным недостатком является то, что внутренняя энергия частиц после столкновения не зависит от внутренней энергии частиц до столкновения, и, как следствие, модель не учитывает реальные эффекты неупругих переходов. Также модель требует вычисления температуры (для расчета величин ζ^{rot} , ζ^{vibr}) внутри расчетной ячейки и не является строго микроскопической. Для вычисления поправки ϕ_{vibr} также требуется вычисление колебательной температуры внутри ячейки и решение нелинейного уравнения [94].

4.2.2. Поуровневые модели

Поуровневые модели обычно применяются для расчета вероятностей VT-переходов в силу их большего влияния на параметры течения (и, как следствие, более высоким требованиям к точности применяемых моделей), RT-переходы же моделируются на основании модели Ларсена–Боргнакке [107].

Рассмотрим общий принцип реализации поуровневых моделей на простейшем случае: VT-переходе при столкновении молекулы M , находящейся на колебательном уровне i (с колебательной энергией ε_i), с атомом A . Пусть относительная скорость до столкновения равна \mathbf{g} , а приведенная масса сталкивающихся частиц — m_r . Возможные значения пост-столкновительного колебательного уровня i' молекулы M должны удовлетворять закону сохранения энергии, т.е. должно выполняться соотношение

$$\varepsilon_{i'} \leq \frac{m_r g^2}{2} + \varepsilon_i. \quad (4.4)$$

Вероятность P_{VT} того, что произойдет VT-переход, определяется как

$$P_{VT} = \sum_i P_{i \rightarrow i'}, \quad (4.5)$$

где $P_{i \rightarrow i'}$ — вероятность перехода с колебательного уровня i на колебательный уровень i' , суммирование производится по всем возможным пост-столкновительным уровням, определяемым соотношением (4.4). Вероятность P_{RT} RT-перехода рассчитывается по модели Ларсена–Боргнакке, описанной в предыдущем подразделе. Тогда, соответственно, для вероятности P_{inel} (вероятность неупругого столкновения) имеем

$$P_{inel} = P_{RT} + P_{VT}. \quad (4.6)$$

Алгоритм выбора типа столкновения (упругое, неупругое с RT-переходом, неупругое с VT-переходом) реализуется следующим образом [93]. Интервал $[0, 1]$ разбивается на подинтервалы

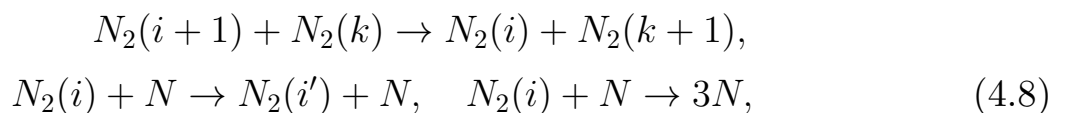
$$[0, P_{RT}), [P_{RT}, P_{RT} + P_{VT}), [P_{RT} + P_{VT}, 1], \quad (4.7)$$

генерируется равномерно распределенное случайное число R ($0 \leq R \leq 1$). Если R попадает в первый интервал, происходит RT-переход, ес-

ли во второй — VT-переход, если в третий — столкновение является упругим. Если происходит VT-переход, то колебательный уровень i' выбирается аналогичным образом (путем выбрасывания случайного числа R и разбиения промежутка $[0, 1]$) среди всех возможных пост-столкновительных состояний в соответствии с их нормированными вероятностями $P_{i \rightarrow i'} / P_{VT}$. Столкновение двух молекул, при котором возможны 5 неупругих процессов (RT-переход вращательной энергии одной из молекул, VT-переход колебательной энергии одной из молекул, VV-обмен колебательной энергией) моделируется аналогичным образом.

Таким образом, использование поуровневых моделей требует вычисления вероятностей всех возможных переходов, даже если переход является упругим, что является затратным с вычислительной точки зрения. В силу этого, моделирование всех возможных переходов вращательной и колебательной энергии в газе является фактически невозможным [147]. В данной работе изучается только поуровневое моделирование переходов колебательной энергии, при этом исследуется и возможность пренебрежения многоквантовыми переходами в целях увеличения скорости расчетов.

В качестве поуровневых моделей могут быть использованы модели SSH [52], FHO [55–57], рассмотренные ранее в Главе 1. В качестве поуровневых моделей также могут быть использованы результаты квазиклассических траекторных расчетов [123]. В данной работе производится сравнение следующих моделей колебательной релаксации: модели Ларсена–Боргнакке, модели FHO, а также модели, полученной на основании применения обратного преобразования Лапласа к результатам квазиклассических траекторных расчетов [5, 63] (далее данная модель будет обозначаться как модель ИТ). В указанных двух работах производилась аналитическая аппроксимация коэффициентов скорости неупругих процессов, полученных из траекторных расчетов [54]. Рассматриваемые процессы включают VV-обмены колебательной энергией, VT-переходы колебательной энергии в поступательную и реакции диссоциации колебательно возбужденных молекул:



$$\begin{aligned} O_2(i+1) + O_2(k) &\rightarrow O_2(i) + O_2(k+1), \\ O_2(i) + O &\rightarrow O_2(i') + O, \quad O_2(i) + O \rightarrow 3O. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Здесь i, k — колебательные уровни молекул до столкновения, i' — колебательный уровень молекулы после столкновения. К полученной аппроксимации было применено обратное преобразование Лапласа и получены аналитические выражения для сечений указанных процессов.

Для сечений VV-обменов колебательной энергии в азоте имеем следующее выражение [63]:

$$\begin{aligned} \sigma_{i+1,i}^{k,k+1}(kt)_{N_2} &= 2.5 \cdot 10^{-20} (i+1)(k+1) \sqrt{\frac{\pi m_{N_2}}{16k}} \left(\frac{1}{300}\right)^{3/2} \times \\ &\times \begin{cases} 0, & t < a_1|i-k| \\ \frac{3}{2} e^{a_2|i-k|} \frac{(t - a_1|i-k|)^2}{2t}, & a_1|i-k| \leq t < 2a_1|i-k|, \\ \frac{3}{2} e^{a_2|i-k|} \frac{(t - a_1|i-k|)^2}{2t} - \frac{1}{2} e^{2a_2|i-k|} \frac{(t - 2a_1|i-k|)^2}{2t}, & t \geq 2a_1|i-k| \end{cases} \end{aligned} \quad (4.10)$$

где $a_1 = 117.0378$, $a_2 = -0.042101$. Здесь величина t — энергия относительного движения частиц, выраженная в градусах Кельвина:

$$t = \frac{m_r g^2}{2k}, \quad (4.11)$$

где m_r — приведенная масса сталкивающихся частиц.

Для процессов VV-обмена колебательной энергией при столкновениях молекул кислорода сечения имеют вид

$$\begin{aligned} \sigma_{i+1,i}^{k,k+1}(kt)_{O_2} &= 2.8 \cdot 10^{-24} (i+1)(k+1) \sqrt{\frac{\pi m_{O_2}}{16k}} e^{b_1(i-k)} \times \\ &\times \begin{cases} 0, & t < b_2|i-k| \\ \frac{(t + b_2(i-k))^2}{2t}, & t \geq b_2|i-k| \end{cases}, \end{aligned} \quad (4.12)$$

где $b_1 = 0.015794$, $b_2 = 40.94475$.

Для VT-переходов при столкновениях молекулы N_2 с атомом N сечение представляется в следующем виде:

$$\sigma_i^{i-1}(kt)_{N_2,N} = c_1^{VT,N_2} \cdot 10^{-16} \sqrt{\frac{\pi m_{N_2N}}{8k}} \cdot 1.3 \times$$

$$\times \begin{cases} 0, & t < c_2^{VT,N_2} \\ \frac{(t - c_2^{VT,N_2})^{0.7666}}{0.98t}, & t \geq c_2^{VT,N_2} \end{cases} . \quad (4.13)$$

Коэффициенты c_1^{VT,N_2} , c_2^{VT,N_2} являются функциями исходного колебательного уровня i :

$$c_1^{VT,N_2}(i) = \sum_{n=0}^6 \alpha_n^{VT,N_2} i^n, \quad c_2^{VT,N_2}(i) = \sum_{n=0}^5 \beta_n^{VT,N_2} i^n. \quad (4.14)$$

Величины α_n^{VT,N_2} и β_n^{VT,N_2} были получены с помощью метода наименьших квадратов и приведены в Таблице 4.1.

Для VT-переходов при столкновениях молекулы O_2 с атомом O сечение определяется формулой

$$\sigma_i^{i'}(kt)_{O_2,O} = c_1^{VT,O_2} \cdot 10^{-20} \sqrt{\frac{\pi m_{O_2O}}{8k}} \cdot \frac{\varepsilon_1^{O_2} - \varepsilon_0^{O_2}}{0.124} \times \\ \times \begin{cases} 0, & t < c_2^{VT,O_2} \\ \frac{(t - c_2^{VT,O_2})^{11/18}}{0.8948t}, & t \geq c_2^{VT,O_2} \end{cases} . \quad (4.15)$$

Коэффициенты c_1^{VT,O_2} являются функциями колебательных уровней до и после столкновения:

$$c_1^{VT,O_2}(i, i') = \sum_{n=0}^5 \alpha_n^{VT,O_2} |i - i'|^n. \quad (4.16)$$

Константы α_n^{VT,O_2} были получены с помощью метода наименьших квадратов и приведены в Таблице 4.2.

Наконец, коэффициент c_2^{VT,O_2} определяется следующим выражением:

$$c_2^{VT,O_2}(i, i') = 2000 \cdot |i - i'| \cdot k, \quad (4.17)$$

где $k = 1$ если $i < i'$, и $k = 0.01$ если $i > i'$.

Для получения вероятности перехода сечения делятся на упругое сечение σ_{el} .

Для моделей ГНО и модели, основанной на обратном преобразовании Лапласа, вероятности обратных процессов находятся из соотношения

Таблица 4.1. Коэффициенты α_n^{VT,N_2} , β_n^{VT,N_2} в формуле (4.14)

| | 6 | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 | 0 |
|-------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| α^{VT,N_2} | $-1,33 \cdot 10^{-11}$ | $2,72 \cdot 10^{-9}$ | $-2,03 \cdot 10^{-7}$ | $6,08 \cdot 10^{-6}$ | $-1,46 \cdot 10^{-5}$ | $-0,0024$ | $0,08$ |
| β^{VT,N_2} | 0 | $-5,95 \cdot 10^{-5}$ | 0,014 | 1,26 | 57,2 | $1,38 \cdot 10^3$ | $1,65 \cdot 10^4$ |

Таблица 4.2. Коэффициенты α_n^{VT,O_2} в формуле (4.16)

| | α_5^{VT,O_2} | α_4^{VT,O_2} | α_3^{VT,O_2} | α_2^{VT,O_2} | α_1^{VT,O_2} | α_0^{VT,O_2} |
|-----------------|-----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $(i-i') < 0$ | 0 | 0 | -0.04269 | 1.03 | -8.36 | 29.21 |
| $(i-i') > 0$ | 0 | $-8.6 \cdot 10^{-6}$ | $6.6 \cdot 10^{-4}$ | -0.01267 | -0.14783 | 8.12 |
| $(i-i') \leq 9$ | 0 | 0 | 0 | 0.6625 | -7.97 | 30.22 |
| $(i-i') > 9$ | $-1.11 \cdot 10^{-6}$ | $1.5 \cdot 10^{-4}$ | -0.00815 | 0.20655 | 2.62 | 17.66 |

детального баланса [38]:

$$P_{rev}(g') = \frac{g^2}{g'^2} P_f(g) \frac{\sigma_{el}(g)}{\sigma_{el}(g')}, \quad (4.18)$$

где P_{rev} — вероятность обратного процесса, P_f — вероятность прямого процесса, g' — величина относительной скорости частиц после прямого столкновения, определяемая из закона сохранения энергии.

Стоит отметить, что модель VT-переходов в азоте, представленная в работах [5, 63], дает выражение только для одноквантовых переходов колебательной энергии. В сильнонеравновесных условиях, в особенности в кислороде, многоквантовые переходы могут существенно влиять на макропараметры течения [35, 95, 113].

4.3. Модели химических реакций

Рассмотрим также моделирование химических реакций в методе ПСМ. Для моделирования переходов внутренней энергии при столкновении двух частиц возможно использование двух основных методов [67, 96]:

1. Рассчитывается суммарная вероятность возможных химических реакции P_{chem} , и на основании этого производится выбор типа столкновения — с химической реакцией (вероятность столкновения такого типа равна P_{chem}), или без (вероятность столкновения такого типа равна $1 - P_{chem}$). В случае, если при столкновении не происходят химические реакции, моделируется вероятность неупругого столкновения в соответствии с методом, изложенным в разделе 4.2.
2. Вычисляются вероятности всех типов неупругих процессов, включая химические реакции, и тип неупругого процесса выбирается в соответствии с его вероятностью.

Хотя второй описанный подход является более корректным, его существенным недостатком является необходимость вычисления вероятностей всех типов неупругих процессов (даже если они не происходят), что приводит к значительной вычислительной сложности алгоритма, особенно если для моделирования переходов внутренней энергии используются

поуровневые модели. При этом первый подход дает корректные с физической точки зрения результаты и поэтому обычно применяется на практике [67]. Наиболее часто используемыми моделями для расчета вероятностей химических реакций являются модели ТСЕ (Total Collision Energy) [67] и QК (Quantum Kinetic) [68], подробный обзор других моделей химических реакций приведен в [108, 180].

4.3.1. Модель ТСЕ

Модель ТСЕ (Total Collision Energy) [67] основана на следующих предположениях: 1) распределение поступательной и внутренней энергии является равновесным; 2) макроскопическая константа скорости реакции описывается законом Аррениуса (2.38). Вероятность химической реакции как функции полной энергии сталкивающихся частиц (включающей в себя поступательную энергию относительного движения частиц и внутреннюю энергию молекулы, которая диссоциирует или участвует в обменной реакции) в таком случае определяется следующим выражением [67]:

$$P(E_{coll}) = C_1 \frac{(E_{coll} - E_a)^{C_2+1+\zeta_c/2}}{E_{coll}^{\zeta_c/2-1}}, \quad (4.19)$$

где $E_{coll} = m_r g^2 + \varepsilon_{int}$ — энергия относительного движения сталкивающихся частиц, ε_{int} — внутренняя энергия молекулы, которая диссоциирует или участвует в обменной реакции (обычно учитывается только колебательная энергия молекулы), E_a — энергия активации реакции, ζ_c — сумма поступательных и внутренних степеней свободы сталкивающихся частиц. Для корректного воспроизведения закона Аррениуса, для расчета внутренних степеней свободы должна использоваться макроскопическая температура [96]. Константы C_1 , C_2 связаны с постоянными в законе Аррениуса [67].

Модель ТСЕ широко применяется на практике, так как постоянные закона Аррениуса известны для большого количества химических реакций. Тем не менее, существенным недостатком данной модели является то, что она не учитывает зависимость вероятностей химических реакций от колебательного уровня молекул. Зависимость вероятности диссоциации от колебательной энергии диссоциирующей молекулы может быть

учтена путем умножения вероятности на величину [101]

$$\left(\frac{\varepsilon_i}{E_{coll}}\right)^\phi, \quad (4.20)$$

где ε_i — колебательная энергия диссоциирующей молекулы, множитель ϕ определяется из сравнения с экспериментальными данными. В работе [104] предложена модификация данной модели (известной как модели VFD, *Vibrationally Favored Dissociation*), позволяющей избежать нефизических результатов (значения вероятности диссоциации больше 1), и не требующая экспериментального определения величины ϕ .

4.3.2. Модель QK

Модель QK (*Quantum Kinetic*) для диссоциации предполагает, что диссоциация всегда происходит, если полная энергия сталкивающихся частиц превышает энергию диссоциации молекулы [68, 69, 72], т.е. выполняется условие

$$E_{coll} > E_d, \quad (4.21)$$

E_d — энергия диссоциации. Моделирование обменных реакций в рамках модели QK проводится следующим образом:

1. С помощью модели Ларсена–Боргнакке производится пробное распределение полной столкновительной энергии между поступательными и колебательными степенями свободы.
2. Считается, что обменная реакция произошла, если постстолкновительная колебательная энергия $\varepsilon_{i'}$ удовлетворяет соотношению

$$\varepsilon_{i'} > E_a + \varepsilon_{i_c}, \quad (4.22)$$

где E_a — энергия активации реакции, ε_{i_c} — колебательная энергия уровня i_c , i_c — малое неотрицательное число, позволяющее добиться лучшего согласия констант скорости обменных реакций с экспериментальными данными.

Модель QK позволяет легко получить аналитические выражения для коэффициентов скорости химических реакций. На основании этих

выражений и закона действующих масс можно получить выражения для вероятностей обратных химических реакций, однако подобная процедура требует вычисления температуры внутри ячейки. Более строгий подход, не требующий вычисления макроскопических величин, основан на применении принципа детального баланса [67, 69].

Основным преимуществом модели QK является отсутствие в ней каких-либо эмпирических коэффициентов, модель также не делает предположений о равновесном распределении. Таким образом, она может быть использована в условиях сильного отклонения от равновесия или в ситуациях, где отсутствуют экспериментальные данные, необходимые для определения параметров других моделей. Тем не менее, модель является феноменологической, и может давать нефизичные результаты; отсутствие настраиваемых параметров в данном случае становится недостатком [68]. В работах [117, 178] отмечается несоответствие результатов расчетов по модели QK в неравновесных условиях результатам расчетов по поуровневой модели, основанной на результатах траекторных расчетов; при этом расчеты по модели TSE находятся в хорошем согласии с расчетами по поуровневой модели.

4.3.3. Поуровневые модели

Наиболее точные данные о сечениях и коэффициентах скорости химических реакций, учитывающие колебательное возбуждение молекул, известны из квазиклассических траекторных расчетов. В силу сложности моделирования взаимодействия двух молекул, данные о реакциях диссоциации в основном доступны только для столкновений молекул и атомов. В работах [92, 110, 111, 117, 172] приведены аппроксимации сечений для реакций диссоциации азота, в работах [59, 91, 92, 123] — для реакций диссоциации кислорода. В работе [173] предлагается выбор параметров существующей феноменологической модели диссоциации на основе сравнения с результатами квазиклассических траекторных расчетов. В работе [63] предложены поуровневые сечения диссоциации для столкновений молекул азота с атомами азота и молекул кислорода с атомами кислорода, полученные применением обратного преобразования Лапласа к данным траекторных расчетов, приведенных в [54, 65, 66].

4.4. Результаты моделирования

В данном разделе рассматриваются результаты моделирования течения азота N_2/N и кислорода O_2/O с использованием различных моделей VT-переходов — модели Ларсена–Боргнакке, модели FHO, и модели ИТ. В данной работе изучаются только макроскопические параметры течений, на которые VV-обмены не оказывают влияния. Тем не менее, учет VV-обменов колебательной энергией может существенно влиять на заселенности колебательных уровней в сильнонеравновесных течениях [6, 95]. В качестве потенциала упругих столкновений использовалась модель VHS, колебательный спектр молекул моделировался ангармоническим осциллятором. Химические реакции не учитывались.

4.4.1. Пространственно однородная релаксация

Для валидации поуровневой модели рассматривается задача о пространственно однородной релаксации смесей N_2/N и O_2/O . Так как модель ИТ не дает выражений для VT-переходов колебательной энергии в поступательную при столкновении двух молекул, для расчета вероятностей этих процессов использовалась модель FHO.

При использовании модели FHO учитывались все возможные обмены вплоть до пятиквантовых включительно. При использовании модели ИТ в азоте учитывались только одноквантовые обмены, а в кислороде — все обмены вплоть до пятиквантовых включительно. Ограничение числа возможных переходов при использовании модели FHO обусловлено тем, что учет большего числа обменов 1) фактически не влияет на результаты расчета макропараметров; 2) приводит к заметному росту времени, необходимого для расчетов; 3) может приводить к суммарным значениям вероятности неупругих процессов больше 1, что, в свою очередь, приводит к нефизичным результатам.

Для указания максимального изменения колебательного уровня при использовании модели FHO будем использовать обозначение “FHO NQ ”, где N — максимальное изменение колебательного уровня. Так, например, “FHO 5Q” означает модель нагруженного гармонического осциллятора, учитывающую все переходы до пятиквантовых включительно. Так

как модель ИЛТ не дает выражений для вероятностей VT-переходов при столкновениях молекул с молекулами, и для их расчета мы используем модель FHO, будем обозначать максимальное изменение колебательного уровня при совместном использовании данных моделей следующим образом: “FHO $N_1 Q$ + ИЛТ $N_2 Q$ ”, где N_1 — максимальное изменение колебательного уровня при столкновениях молекул с молекулами, N_2 — максимальное изменение колебательного уровня при столкновениях молекул с атомами. Так как в азоте модель ИЛТ дает выражения только для одноквантовых VT-переходов, величину “ $N_2 Q$ ” в обозначении будем опускать.

Рассматривались следующие начальные данные: Температура $T = 15000$ К, колебательная температура $T_v = 300$ К, молярная доля атомов бралась равной 0.5. Числовая плотность частиц бралась равной 10^{20} $1/\text{м}^3$. Вращательная энергия в начальный момент времени считалась распределенной равномерно в соответствии с поступательной температурой T .

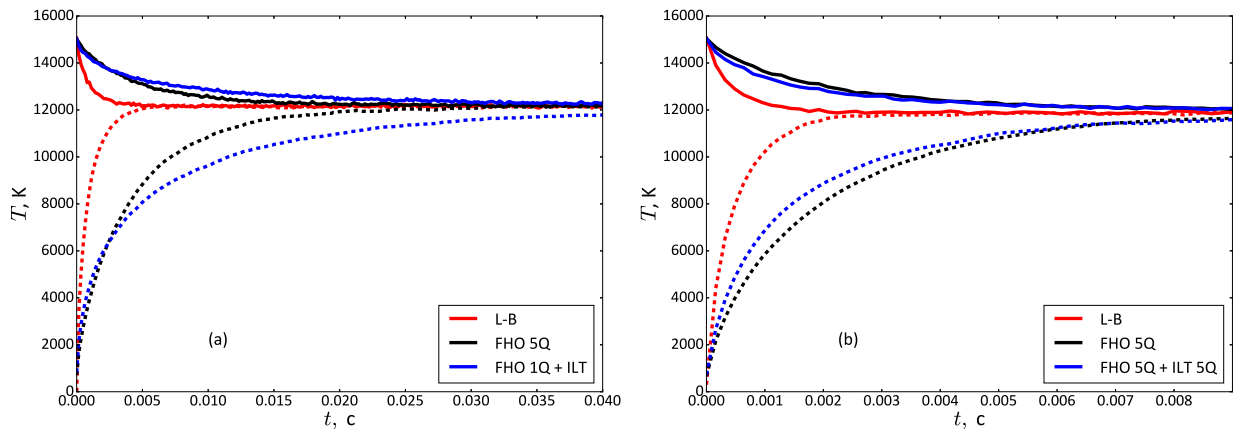


Рис. 4.1. Поступательная (сплошные линии) и колебательная (штрихованные линии) температуры как функции времени в смесях N_2/N (a) и O_2/O (b), рассчитанные с использованием различных поуровневых моделей VT-переходов: Ларсена–Боргнакке (L-B), FHO и ИЛТ

На рис. 4.1 представлены результаты расчетов поступательной и колебательной температур по различным моделям колебательных переходов. Видно, что и в азоте, и в кислороде поуровневые модели дают меньшую скорость колебательной релаксации, чем модель Ларсена–Боргнакке. В азоте, расчет по модели ИЛТ (с использованием модели FHO для VT-переходов при столкновениях молекул) дает более медленную ко-

лебательную релаксацию, чем расчет по модели FHO, однако это отчасти обусловлено отсутствием выражений для многоквантовых VT-переходов в модели ИЛТ. В кислороде же расчет по модели ИЛТ дает близкие к модели FHO результаты.

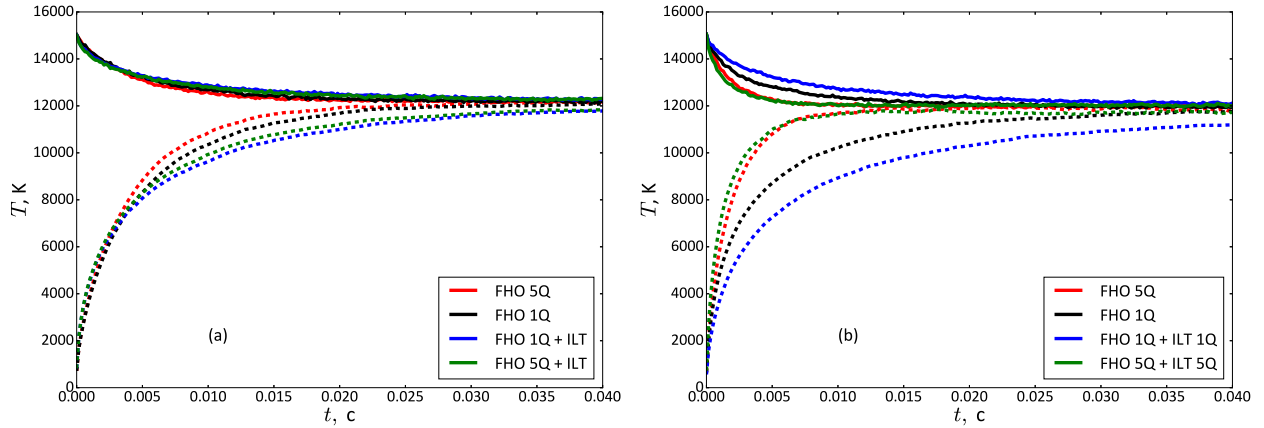


Рис. 4.2. Поступательная (сплошные линии) и колебательная (штрихованные линии) температуры как функции времени в смесях N_2/N (a) и O_2/O (b), рассчитанные с использованием различных поуровневых моделей VT-переходов с учетом различного числа возможных многоквантовых переходов колебательной энергии

Рассмотрим теперь влияние многоквантовых переходов на скорость колебательной релаксации. На рис. 4.2 представлены значения поступательной и колебательной температур, рассчитанные по различным поуровневым моделям VT-переходов с учетом различного числа возможных переходов колебательной энергии. Видно, что в азоте (рис. 4.2(a)) влияние многоквантовых переходов на скорость релаксации при использовании модели FHO мало. При этом расчеты по модели ИЛТ с учетом только одноквантовых переходов для столкновений молекул с молекулами и расчеты по модели ИЛТ с учетом всех переходов вплоть до пятиквантовых для столкновений молекул с молекулами дают очень близкие результаты. Исходя из представленных результатов, можно заключить, что в азоте многоквантовые переходы более вероятны при столкновениях молекул с атомами, чем с молекулами. Однако даже учет многоквантовых VT-переходов при столкновениях молекул с атомами (модель FHO 5Q) слабо влияет на результаты расчетов.

В кислороде же (рис. 4.2(b)) роль многоквантовых обменов более значительна. Пренебрежение ими приводит к существенно меньшей скорости колебательной релаксации, при этом учет только одноквантовых

обменов приводит к более медленной скорости релаксации при расчетах по модели ИЛТ, чем по модели ФНО. В случае, если учитываются многоквантовые обмены, скорость релаксации по модели ИЛТ в кислороде больше, чем по модели ФНО (см. рис. 4.1), что обусловлено большей вероятностью многоквантовых переходов в модели ИЛТ.

Рассмотрим теперь колебательную релаксацию в условиях, когда начальная колебательная температура превышает поступательную. Начальные данные брались следующими: температура $T = 3000$ К, колебательная температура $T_v = 10000$ К, молярная доля атомов бралась равной 0.5. Числовая плотность частиц бралась равной 10^{22} $1/\text{м}^3$. Вращательная энергия в начальный момент времени считалась распределенной равномерно в соответствии с поступательной температурой T . Более высокая числовая плотность частиц (по сравнению с предыдущим случаем) взята для уменьшения времени расчетов (так как при низких поступательных температурах колебательная релаксация идет медленно, при этом время колебательной релаксации обратно пропорционально числовой плотности частиц – см. Главу 2).

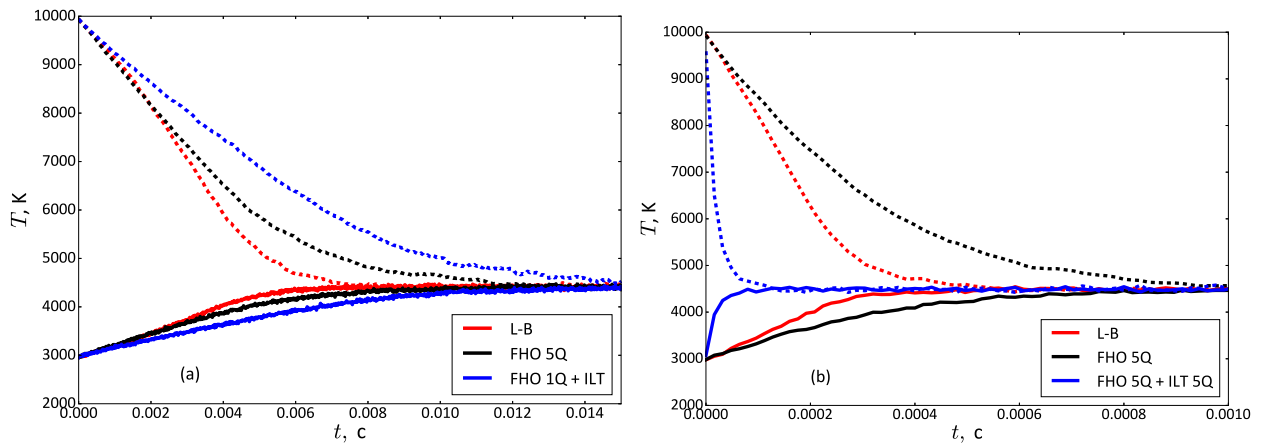


Рис. 4.3. Поступательная (сплошные линии) и колебательная (штрихованные линии) температуры как функции времени в смесях N_2/N (a) и O_2/O (b), рассчитанные с использованием различных поуровневых моделей VT-переходов с учетом различного числа возможных многоквантовых переходов колебательной энергии

Из рис. 4.3(a) видно, что в смеси азота при рассматриваемых условиях модель Ларсена–Боргнакке и поуровневые модели дают близкие между собой результаты. В кислороде же все три модели (Ларсена–Боргнакке, ФНО и ИЛТ) дают существенное расхождение результатов. Модель ИЛТ дает большую скорость колебательной релаксации, чем модель

Ларсена–Боргнакке, в то время как использование модели FHO приводит к более медленной релаксации по сравнению с моделью Ларсена–Боргнакке. Сильное различие между моделями FHO и ИЛТ обусловлено тем, что при низких значениях температуры T коэффициенты скорости VT-переходов, представленные в базе данных Phys4Entry [54], на основании которых получены сечения модели ИЛТ, существенно превосходят коэффициенты скорости VT-переходов, рассчитанные по модели FHO. При этом видно, что в кислороде существенную роль в процессе колебательной релаксации играют столкновения с атомами. Как отмечалось в Главе 2, результаты некоторых траекторных расчетов указывают на то, что поведение времени колебательной релаксации для столкновений молекул кислорода с атомами кислорода качественно отличается от поведения, описываемого формулой Милликена–Уайта; и при низких температурах $\tau_{O_2,O}^{VT}$ существенно ниже времени рассчитанного по формуле Милликена–Уайта [59].

Наконец, сравним времена VT релаксации для столкновений молекул с атомами, полученные методом ПСМ, с расчетами по предложенному определению (1.203), а также формуле Милликена–Уайта. Для вычисления времен релаксации в методе DSMC используется процедура, известная как “e-folding”, предложенная в работе [150] (другие способы определения времени релаксации также можно найти в указанной работе). Сначала решается задача о пространственной однородной колебательной релаксации при постоянной поступательной температуре T . На основании рассчитанных значений колебательной энергии вводится время VT релаксации τ_{VT} , которое находится из условия [60]

$$E_{vibr}(\tau_{VT}) = \frac{1}{e} E_{vibr}(0) + \left(1 - \frac{1}{e}\right) E_{vibr}^{eq}, \quad (4.23)$$

где $E_{vibr}(\tau_{VT})$ — колебательная энергия молекул в момент времени τ_{VT} , $E_{vibr}(0)$ — колебательная энергия молекул в начальный момент времени, E_{vibr}^{eq} — равновесное значение колебательной энергии. При моделировании, чтобы получить значения именно времени VT релаксации за счет столкновений молекул с атомами, считалось, что при столкновениях молекул с молекулами VT-переходы не происходят (вероятность таких переходов искусственно задавалась равной 0).

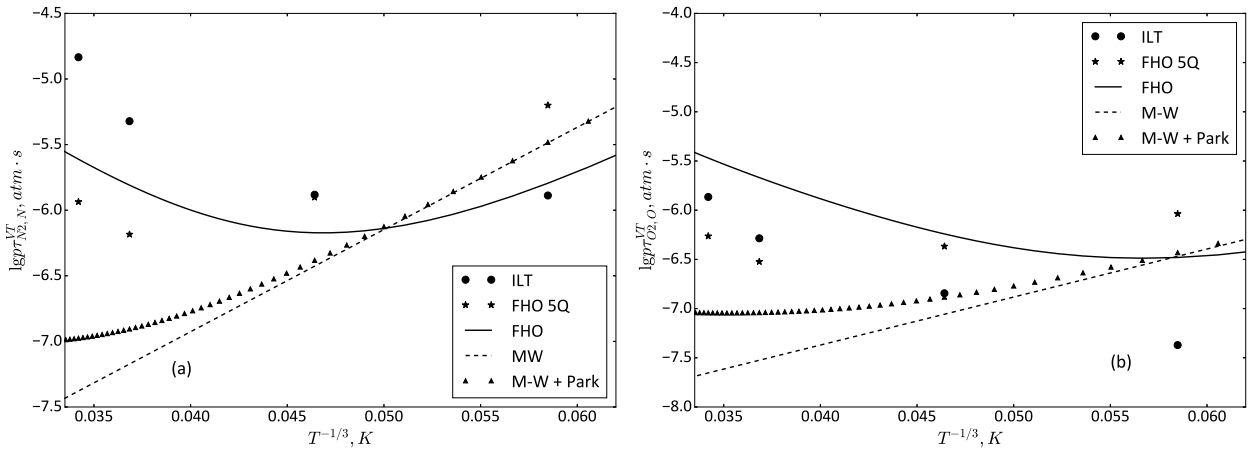


Рис. 4.4. Времена VT релаксации для столкновений молекул с атомами в смесях N_2/N (a) и O_2/O (b), рассчитанные на основании метода ПСМ (точки) с использованием моделей FHO и ИЛТ, а также предложенного определения (1.203) с использованием модели FHO (кривая FHO), и формуле Милликена–Уайта без и с поправкой Парка (кривые M-W и M-W + Park)

Из рис. 4.4 видно, что времена VT релаксации, рассчитанные методом ПСМ с использованием моделей FHO и ИЛТ для вероятностей VT-переходов, также имеют немонотонный характер и возрастают при высоких температурах, что находится в качественном согласии с результатами расчетов времен VT релаксации по предложенному в работе определению (см. Главу 2). При этом в кислороде при низких температурах модель ИЛТ дает существенно меньшие значения времен релаксации, чем остальные модели, что находится в согласии с данными [59].

4.4.2. Обтекание цилиндра

Рассмотрим теперь влияние моделей колебательной релаксации на двумерное обтекание цилиндра радиуса 0.8 м. Для валидации модели FHO рассмотрим сначала обтекание цилиндра чистым молекулярным азотом, с данными набегающего потока, взятыми в соответствии с работой [95]. Числовая плотность потока выбиралась, чтобы обеспечить значения чисел Кнудсена, соответствующие числам Кнудсена, рассматриваемым в указанной работе (т.к. в ней рассматривался цилиндр радиуса 0.1 м): $1.5 \cdot 10^{20} \text{ 1/м}^3$ (соответствует числу Кнудсена 0.01) и $1.5 \cdot 10^{21} \text{ 1/м}^3$ (соответствует числу Кнудсена 0.001). Скорость потока считалась равной 5100 м/с, температура равной 190 К. Температура некаталитической

стенки цилиндра считалась равной 500 К.

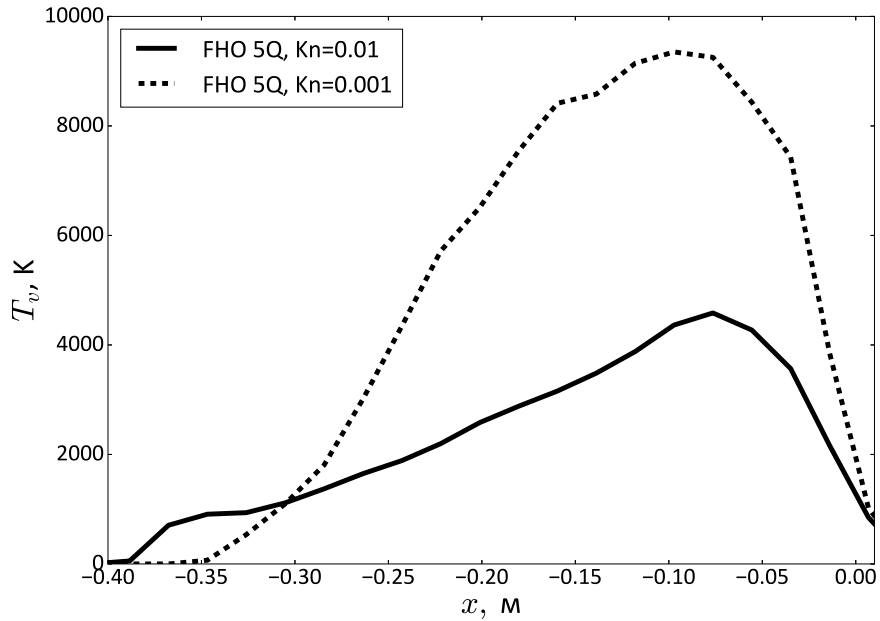


Рис. 4.5. Колебательная температура вдоль линии торможения как функция расстояния от точки торможения в потоке чистого N_2 , рассчитанная с использованием модели FHO, для чисел Кнудсена 0.01 и 0.001

На рис. 4.5 приведены значения колебательной температуры вдоль линии торможения в зависимости от расстояния до точки торможения, рассчитанные с использованием модели FHO, учитывающей все VT-переходы до пятиквантовых включительно. Проводя сравнение с результатами расчетов, представленными в [95], имеем хорошее совпадение положения пика колебательной температуры и удовлетворительное совпадение формы профиля колебательной температуры и ее максимального значения. Для случая с числом Кнудсена $Kn=0.001$ согласие рассчитанных максимальных значений колебательной температуры с результатами работы [95] лучше, чем для случая с числом Кнудсена $Kn=0.01$ — в первом случае различие составляет около 5%, во втором же — около 25%. Различие может быть обусловлено численной погрешностью, а также тем, что в работе [95] использовалась трехмерная модель FHO, учитывающая взаимную ориентацию молекул при столкновении. Также в работе [95] не указано максимальное число учитываемых многоквантовых переходов, из-за чего полное сравнение провести невозможно.

Рассмотрим теперь обтекание цилиндра бинарными смесями N_2/N и O_2/O . Параметры набегающего потока брались следующими: скорость

потока считалась равной 7500 м/с, температура равной 188 К, плотность равной $3.43 \cdot 10^{-6}$ кг/м³. Молярная доля атомов в набегающем потоке бралась равной 50%. Радиус цилиндра был равен 0.8 м, температура некаталитической стенки считалась равной 500 К.

Рассматривались следующие модели колебательной релаксации:

1. В течении азота рассматривались модели Ларсена–Боргнакке, модели FHO 1Q и FHO 5Q, а также модель FHO 5Q + ILT
2. В течении кислорода рассматривались модели Ларсена–Боргнакке, модель FHO 5Q, и модели FHO 5Q + ILT 5Q и FHO 1Q + ILT 1Q.

Таким образом, в кислороде изучается влияние многоквантовых переходов на течение при использовании модели ILT. В азоте же, в силу отсутствия выражения для многоквантовых переходов в модели ILT, изучается влияние многоквантовых переходов при использовании модели FHO.

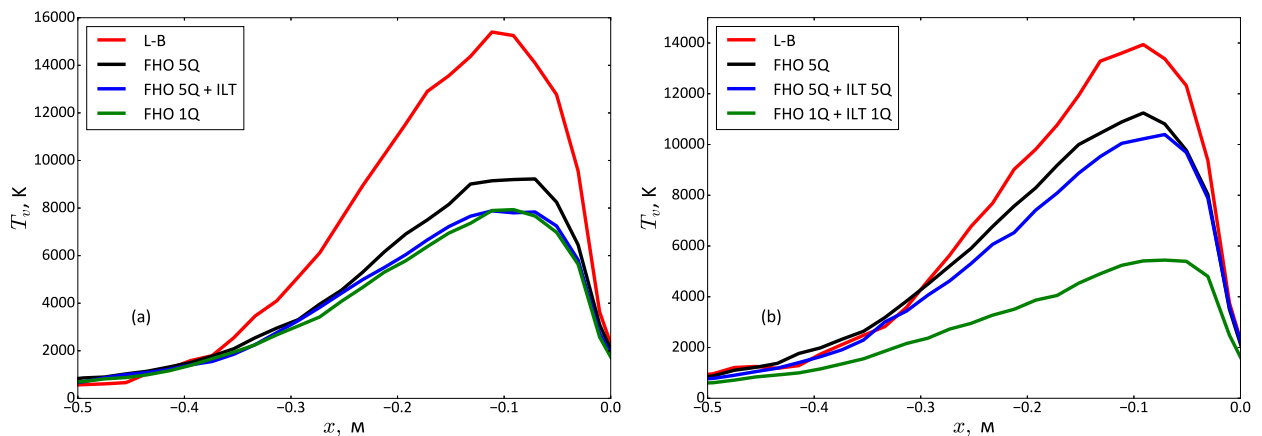


Рис. 4.6. Колебательная температура вдоль линии торможения как функция расстояния от точки торможения в потоке N_2/N (a) и O_2/O (b), рассчитанная с использованием различных моделей VT-переходов: Ларсена–Боргнакке (L-B), FHO и ILT

На рис. 4.6 представлены значения колебательной температуры вдоль линии торможения в зависимости от расстояния от точки торможения, рассчитанные с использованием различных моделей переходов колебательной энергии. Видно, что модель Ларсена–Боргнакке дает более высокие значения колебательной температуры, чем поуровневые модели. В азоте (рис. 4.6(a)) все поуровневые модели дают схожие результаты, при этом значения колебательной температуры существенно ниже,

чем при расчетах с использованием модели Ларсена–Боргнакке, разница составляет до 8000 К. Учет многоквантовых переходов приводит к незначительному увеличению колебательной температуры, при этом учет многоквантовых переходов только для столкновений молекул с молекулами практически не влияет на результаты расчетов – модели FHO 1Q и модели FHO 5Q + ИЛТ дают крайне близкие результаты. Отсутствие значительной разницы между расчетами по моделям FHO и ИЛТ обусловлено тем, что в азоте модель ИЛТ основана на результатах траекторных расчетов, приведенных в [65, 66], с которыми модель FHO находится в хорошем согласии [56]. Расхождение между результатами расчетов с использованием поуровневых моделей и расчетов с использованием модели Ларсена–Боргнакке вызвано тем, что формула Милликена–Уайта, используемая в модели Ларсена–Боргнакке, при высоких значениях температуры недооценивает времена колебательной релаксации. Также, как обсуждалось ранее, модель Ларсена–Боргнакке дает согласие с формулой Ландау–Теллера для колебательной релаксации. В Главе 3 было показано, что в рамках континуального подхода формула Ландау–Теллера в сильнонераспределенных течениях за ударными волнами существенно завышает скорость колебательной релаксации.

В кислороде (рис. 4.6(b)) разница между расчетами по модели Ларсена–Боргнакке и поуровневыми моделям не так сильна, как в азоте, и составляет около 4000 К для поуровневых моделей, учитывающих многоквантовые переходы (FHO 5Q, FHO 5Q + ИЛТ 5Q). При этом видно, что многоквантовые переходы существенно влияют на значения колебательной температуры. Учет многоквантовых переходов приводит к увеличению пика колебательной температуры (по сравнению с моделью с одноквантовыми переходами FHO 1Q) почти в 2 раза. При этом модели FHO и ИЛТ, учитывающие многоквантовые переходы, дают близкие результаты.

4.5. Выводы главы 4

В данной главе рассмотрено моделирование физико-химических процессов в методе прямого статистического моделирования (ПСМ). Реализована модель сечений VT-переходов, основанная на применении об-

ратного преобразования Лапласа к результатам квазиклассических траекторных расчетов (модель ИЛТ), а также реализована модель ФНО. Проведено тестирование данных поуровневых моделей VT-переходов путем решения задачи о пространственно однородной релаксации неравновесного газа. Показано сильное влияние многоквантовых обменов на скорость колебательной релаксации в кислороде и незначительное влияние многоквантовых обменов на скорость колебательной релаксации в азоте.

На основании реализованных моделей рассчитаны времена VT релаксации при столкновениях молекул с атомами в смесях N_2/N и O_2/O . Показано немонотонное поведение времен релаксации при высоких температурах, получено качественное согласие расчетов времен VT релаксации методом ПСМ с расчетами по предложенному в рамках метода Энского–Чепмена в Главе 2 определению времени VT релаксации.

Поуровневые модели применены к расчету двумерного сверхзвукового обтекания цилиндра. Изучено влияние выбора модели колебательной релаксации и учета многоквантовых переходов на колебательную температуру вдоль линии торможения.

Получено, что в азоте поуровневые модели колебательной релаксации дают существенно меньшие значения колебательной температуры за ударной волной, чем модель Ларсена–Боргнакке, при этом модели ФНО и ИЛТ дают практически идентичные результаты. Учет многоквантовых переходов при столкновениях молекул слабо влияет на значения колебательной температуры.

В кислороде поуровневые модели дают более близкие к модели Ларсена–Боргнакке значения колебательной температуры вдоль линии торможения. При этом учет многоквантовых переходов приводит к существенно большим значениям колебательной температуры по сравнению с результатами расчетов по поуровневым моделям, учитывающим только одноквантовые переходы; таким образом, для более точного описания сильнонеравновесных течений кислорода необходим учет многоквантовых колебательных переходов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации на основе метода Энского–Чепмена для смеси газов с быстрыми и медленными процессами построена модель скорости физико-химических процессов в вязких газах. Разработан алгоритм расчета вязких поправок к скорости физико-химических процессов. На основании выражений кинетической теории для скорости колебательной релаксации получено обобщение формулы Ландау–Теллера на случай произвольного отклонения от колебательного равновесия. Предложен алгоритм расчета времен колебательной релаксации.

Произведено сравнение рассчитанных по разработанному алгоритму времен колебательной релаксации в широком диапазоне температур с результатами экспериментальных измерений, эмпирических формул (формула Милликена–Уайта с поправкой Парка). На основании сравнения с экспериментальными данными и анализа представленных в литературе результатов квазиклассических траекторных расчетов получено, что предложенный алгоритм дает правильное описание времен колебательной релаксации в широком диапазоне температур, и может быть использован для улучшения точности расчетов сильнонеравновесных течений.

Произведен численный расчет скорости неравновесных процессов в различных смесях при различных условиях. В чистом молекулярном азоте показано значительное влияние ангармоничности колебательного спектра на скорость колебательной релаксации и существенный вклад вязких поправок в релаксационные члены в условиях сильной колебательной неравновесности ($T \gg T_1$) при высоких температурах. Получено, что член, связанный с дивергенцией скорости, дает незначительный вклад в скорость колебательной релаксации и его влияние заметно только вблизи точки колебательного равновесия ($T = T_1$). Предложенная в работе модификация формулы Ландау–Теллера дает намного лучшее согласие с результатами расчетов по строгим формулам кинетической теории для молекул с гармоническим колебательным спектром, нежели исходная формула Ландау–Теллера.

Рассмотрена скорость физико-химических процессов в бинарных смесях кислорода и азота, в которых молекулы имеют гармонический

спектр. Получено, что в азоте поправки первого порядка к релаксационным членам за счет VT-переходов значительны только в условиях высокой поступательной температуры и низкой колебательной температуры; в кислороде же с ростом колебательной температуры T_v существенную роль начинают играть перекрестные эффекты между реакциями диссоциации–рекомбинации и VT-переходами. И в кислороде, и в азоте при $T < T_v$ поправки первого порядка к скорости колебательной релаксации малы. Влияние вязких поправок на коэффициенты скорости диссоциации также более существенно в кислороде, чем в азоте.

Рассчитаны и изучены вязкие поправки к скорости физико-химической релаксации в бинарных течениях за сильными ударными волнами и в соплах. Показано заметное влияние поправок первого порядка к скорости VT релаксации в течении кислорода при больших числах Маха. Учет вязких поправок к скорости диссоциации дает существенное большее значение скорости химической релаксации непосредственно за фронтом ударной волны, при этом значительный вклад в эти поправки дают перекрестные эффекты между VT-переходами и реакциями диссоциации–рекомбинации. Следует отметить, что вязкие поправки к скорости диссоциации играют наиболее существенную роль вблизи фронта, т.е. в той области течения, где диссоциация не успевает начаться из-за низкого возбуждения колебательных степеней свободы. Как следствие, абсолютное влияние вязких поправок на скорость химической релаксации мало. Проведено сравнение коэффициентов диссоциации, рассчитанных по предложенной в данной работе модели, с расчетами по моделям Парка, Мачерета–Фридмана, Тринора–Маррона. Получено хорошее согласие разработанной модели в нулевом приближении с наиболее точной моделью Мачерета–Фридмана для течений кислорода и удовлетворительное согласие со всеми моделями в течениях азота. Показано, что модель Парка существенно недооценивает скорость диссоциации непосредственно за фронтом ударной волны. Поправки первого порядка к скорости диссоциации значительны сразу за фронтом ударной волны, при этом их вклад резко убывает с падением температуры. В расширяющихся течениях в соплах роль вязких поправок к скорости физико-химических процессов пренебрежимо мала.

Предложенная в работе модификация формулы Ландау–Теллера, дает лучшее согласие с расчетами скорости колебательной релаксации в течениях за ударными волнами и в соплах по сравнению с обычной формулой Ландау–Теллера, и может быть использована в существующих расчетных программах для повышения точности результатов.

В методе прямого статистического моделирования (ПСМ) реализованы поуровневые модели VT переходов, в том числе основанные на квазиклассических траекторных расчетах. Проведено тестирование данных поуровневых моделей VT переходов путем решения задачи о пространственно однородной релаксации неравновесного газа. Показано сильное влияние многоквантовых обменов на скорость колебательной релаксации в кислороде и незначительное влияние многоквантовых обменов на скорость колебательной релаксации в азоте. Произведен расчет времен VT релаксации в методе ПСМ; результаты расчетов сравнивались с результатами расчета времен колебательной релаксации по предложенному в работе алгоритму. Получено качественное согласие поведения времен релаксации, рассчитанных на основании двух указанных подходов.

Поуровневые модели применены к расчету двумерного сверхзвукового обтекания цилиндра. Изучено влияние выбора модели колебательной релаксации и учета многоквантовых переходов на колебательную температуру вдоль линии торможения. Получено, что в азоте поуровневые модели колебательной релаксации дают существенно меньшие значения колебательной температуры за ударной волной, чем обычно используемая в методе ПСМ модель Ларсена–Боргнакке, при этом учет многоквантовых переходов при столкновениях молекул слабо влияет на значения колебательной температуры. В кислороде поуровневые модели дают более близкие к модели Ларсена–Боргнакке значения колебательной температуры вдоль линии торможения, учет многоквантовых переходов приводит к существенно большим значениям колебательной температуры по сравнению с результатами расчетов по поуровневым моделям, учитывающим только одноквантовые переходы.

В дальнейшей работе планируется применить построенные алгоритмы вычисления вязких поправок к расчету двумерных течений, а также реализовать в рамках метода ПСМ поуровневые модели диссоциации и

применить их к расчетам обтекания реальных космических аппаратов, провести сравнение с экспериментальными данными.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, грант 15-08-03371, грант 15-01-02373, СПбГУ, НИР 6.37.163.2014, НИР 6.37.206.2016 и РНФ, грант 15-19-30016.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т.Ю. Александрова, Е.В. Кустова, Е.А. Нагнибеда, А. Шикауи. Колебательная и химическая кинетика в сверхзвуковых расширяющихся потоках газа. *Вестник С.Петербург. ун-та, Математика, Механика, Астрономия*, 2(9):51–59, 2002.
2. Б.В. Алексеев. *Математическая кинетика реагирующих газов*. Наука, Москва, 1982.
3. В.В. Аристов. Решение уравнения Больцмана при малых числах Кнудсена. *Журнал вычислительной математики и математической физики*, 44(6):1127–1140, 2004.
4. В.В. Аристов, Ф.Г. Черемисин. Консервативный метод расщепления для решения уравнения Больцмана. *Журнал вычислительной математики и математической физики*, 20(1):191–207, 1980.
5. Б.С. Байков, Баялина Д.К., Е.В. Кустова. Использование обратного преобразования Лапласа для определения поуровневых сечений диссоциации и обменов колебательной энергией. *Вестник С.Петербург. ун-та, Математика, Механика, Астрономия*, 3(61)(4):86–95, 2016.
6. Е.А. Бондарь, С.Ф. Гимельшейн, А.Н. Молчанова, М.С. Иванов. Учет VV-обмена в прямом статистическом моделировании разреженных газовых потоков. *Вычислительные методы и программирование*, 15:549–559, 2014.
7. С.В. Валландер, Е.А. Нагнибеда, М.А. Рыдалевская. *Некоторые вопросы кинетической теории химически реагирующей смеси газов*. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1977.
8. П.В. Ващенко, А.В. Кашковский, М.С. Иванов. Алгоритмы оптимизации вычислений методом ПСМ на параллельных вычислительных кластерах. *Вычислительные методы и программирование*, 10:290–299, 2009.

9. В.С. Галкин, С.В. Русаков. К теории объемной вязкости и релаксационного давления. *Прикладная математика и механика*, 69(6):1051–1064, 2005.
10. Г.Я. Герасимов, Е.Г. Колесниченко. Явления переноса в неравновесном диссоциирующем газе. *Известия АН СССР. Механика жидкости и газа*, (5):159–166, 1983.
11. Г. Герцберг. *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул*. Изд-во иностранной литературы, Москва, 1949.
12. Г. Герцберг. *Спектры и строение двухатомных молекул*. Изд-во иностранной литературы, Москва, 1949.
13. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд. *Молекулярная теория газов и жидкостей*. Изд-во иностр. литературы, Москва, 1961.
14. Б.Ф. Гордиец, А.И. Осипов, Е.В. Ступоченко, Л.А. Шелепин. Колебательная релаксация в газах и молекулярные лазеры. *Успехи физических наук*, 108(12):655–699, 1972.
15. Б.Ф. Гордиец, А.И. Осипов, Л.А. Шелепин. *Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры*. Наука, Москва, 1980.
16. Ю.Н. Григорьев, И.В. Ершов. *Устойчивость течений релаксирующих молекулярных газов*. Изд-во СО РАН, Новосибирск, 2012.
17. В.М. Жданов, М.Я. Алиевский. *Процессы переноса и релаксации в молекулярных газах*. Наука, Москва, 1989.
18. В.М. Жданов, П.П. Скачков. Уравнения переноса в химически реагирующих неоднородных газах. Учет внутренних степеней свободы. *Известия АН СССР, Механика жидкости и газа*, 4:125–132, 1974.
19. А.В. Кашковский, А.А. Шершнев, М.С. Иванов. Адаптация метода прямого статистического моделирования для вычислений на ГПУ. *Вычислительные методы и программирование*, 13:53–64, 2012.
20. В.Л. Киреев, А.Ю. Юмашев. Численное моделирование вязкого неравновесного течения воздуха за сильной ударной волной. *Журнал вычислительной математики и математической физики*, 40(10):1563–1570, 2000.

21. Дж. Кларк, М. Макчесни. *Динамика реального газа*. Мир, Москва, 1967.
22. М.Н. Коган. *Динамика разреженного газа*. Наука, Москва, 1967.
23. Е.В. Кольцова, А.И. Осипов, А.В. Уваров. Акустические возмущения в неравновесном неоднородном газе. *Акустический журнал*, 40(6):969–973, 1994.
24. Н.М. Кузнецов. *Кинетика мономолекулярных реакций*. Наука, Москва, 1982.
25. О.В. Кунова. Неравновесная физико-химическая кинетика в воздухе за ударными волнами. *Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук*. Санкт-Петербург, 2014.
26. О.В. Кунова, М.А. Мехоношина. Влияние неравновесной кинетики на теплоперенос и диффузию за фронтом ударной волны. *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*, 15(1), 2014.
27. Е.В. Кустова, Г.П. Облапенко. Нормальные напряжения и скорости медленных процессов в многотемпературных потоках газов с химической и колебательной неравновесностью. *Вестник С.Петербург. ун-та, Математика, Механика, Астрономия*, 2:111–120, 2013.
28. Е.В. Кустова, Г.П. Облапенко, И.З. Шарафутдинов. Модели колебательной релаксации в неравновесных многотемпературных течениях. *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*, 16(2):URL: <http://chemphys.edu.ru/issues/2015-16-2/articles/536/>, 2015.
29. Е.В. Кустова, Д.В. Макаркин. Определение сечений реакции диссоциации по поуровневым коэффициентам скорости реакции. *Вестник С.Петербург. ун-та, Математика, Механика, Астрономия*, 1(4):100–105, 2012.
30. Е.В. Кустова, Е.А. Нагнибеда. Определение скоростей диссоциации, рекомбинации и переходов колебательной энергии в приближении поуровневой кинетики. *Аэродинамика / Под ред. Р.Н. Мирошина*. Изд-во НИИХ СПб ун-та, С.Петербург, 2000. С. 57–81.
31. Е.В. Кустова, М.А. Мехоношина. Релаксационное давление в смеси N_2 -N с учетом неравновесной реакции диссоциации. *Вестник С.Петербург. ун-та, Математика, Механика, Астрономия*, 1:86–95, 2012.

32. Г. Людвиг, М. Хейль. Теория пограничного слоя с диссоциацией и ионизацией. *Проблемы механики*, 4:39. Москва, 1963.
33. Н.К. Макашев. О влиянии движения газа на кинетику реакций колебательно возбужденных молекул. *Известия АН СССР. Механика жидкости и газа*, (6):100–105, 1984.
34. Л.И. Мандельштам, М.А. Леонтович. К теории поглощения звука в жидкостях. *ЖЭТФ*, 7(3):438–449, 1937.
35. Л.Д. Мишин, Е.В. Кустова. О влиянии многоквантовых обменов на газодинамические параметры в релаксационной зоне за ударной волной. *Вестник С.Петербург. ун-та, Математика, Механика, Астрономия*, 3 (61)(2):300–308, 2016.
36. Р.В. Мукин, А.И. Осипов, А.В. Уваров. Взаимодействие малых гидродинамических возмущений с неравновесной областью в потоке газа. *Прикладная математика и техническая физика*, 46(6):58–64, 2005.
37. Е.А. Нагнибеда. О модификации метода Энского-Чепмена для смеси реагирующих газов с учетом быстрых и медленных процессов. *Вестник Ленингр. ун-та, Математика, Механика, Астрономия*, 7:109–114, 1973.
38. Е.А. Нагнибеда, Е.В. Кустова. *Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов*. Изд-во С.-Петерб. Ун-та, СПб, 2003.
39. Е.А. Нагнибеда, М.А. Рыдалевская. Вывод уравнений для макропараметров в случае смеси диссоциирующих газов. *Аэродинамика разреженных газов*, IX, 1977. С. 29–42.
40. А.И. Осипов, А.В. Уваров. Кинетические и газодинамические процессы в неравновесной молекулярной физике. *Успехи физических наук*, 162(11):1–42, 1992.
41. А.И. Осипов, А.В. Уваров. Неравновесный газ: проблемы устойчивости. *Успехи физ. наук*, 166(6):639–650, 1996.
42. М.А. Рыдалевская. Об определении сечений столкновений по известным скоростям химических реакций. *Вестник Ленингр. ун-та, Математика, Механика, Астрономия*, 4(1):119–123, 1967.

43. М.А. Рыдалевская. Формальное кинетическое описание смеси газов с диссоциацией и рекомбинацией. *Аэродинамика разреженных газов*, IX, 1977. С. 5–20.
44. В.И. Сахаров. Численное моделирование течений в индукционном плазмотроне и теплообмена в недорасширенных струях воздуха для условий экспериментов на установке ВГУ-4 (ИПМех РАН). *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*, 5, 2007.
45. Е.В. Ступоченко, С.А. Лосев, А.И. Осипов. *Релаксационные процессы в ударных волнах*. Наука, Москва, 1965.
46. С.Т. Суржиков. Двумерный численный анализ ионизации потока в летном эксперименте RAM-C-II. *Химическая физика*, 34(2):24–42, 2015.
47. С.Т. Суржиков. Радиационная газовая динамика сверхорбитального космического аппарата Fire-II. *Журнал технической физики*, 86(3):31–40, 2016.
48. Н.Г. Сызранова, Ю.Д. Шевелев, Е.В. Кустова, Е.А. Нагнибеда. Численное моделирование гиперзвуковых потоков около космических аппаратов при спуске в атмосферу Марса. *Мат. моделирование*, 22(9):23–50, 2010.
49. Дж. Ферцигер, Г. Капер. *Математическая теория процессов переноса в газах*. Мир, Москва, 1976.
50. С. Чепмен, Т. Каулинг. *Математическая теория неоднородных газов*. Изд-во иностранной литературы, Москва, 1960.
51. Г.Г. Черный, С.А. Лосев. *Физико-химические процессы в газовой динамике*. Изд-во Московского университета, Москва, 1995.
52. Р.Н. Шварц, З.И. Славский, К.Ф. Герцфельд. Расчет времени колебательной релаксации в газах. *Газодинамика и теплообмен при наличии химических реакций*, 399–420. Наука, Москва, 1962.
53. Г.В. Шоев, Е.А. Бондарь, Г.П. Облапенко, Е.В. Кустова. Разработка и апробация методики численного моделирования термически неравновесных диссоциирующих течений в ANSYS FLUENT. *Теплофизика и аэромеханика*, 23(2):159–171, 2016.
54. Planetary entry integrated models.
<http://phys4entrydb.ba.imip.cnr.it/Phys4EntryDB/>.

55. I.V. Adamovich. Three-dimensional analytic model of vibrational energy transfer in molecule-molecule collisions. *AIAA Journal*, 39(10):1916–1925, 2001.
56. I.V. Adamovich, S.O. Macheret, J.W. Rich, and C.E. Treanor. Vibrational energy transfer rates using a forced harmonic oscillator model. *J. Thermophys. Heat Transfer*, 12(1):57–65, 1998.
57. I.V. Adamovich and J.W. Rich. Three-dimensional nonperturbative analytic model of vibrational energy transfer in atom-molecule collisions. *J. Chem. Phys.*, 109(18):7711–7724, 1998.
58. A. Aliat, P. Vedula, and E. Josyula. Simple model for vibration-translation exchange at high temperatures: Effects of multiquantum transitions on the relaxation of a N_2 gas flow behind a shock. *Phys. Rev. E*, 83(2):026308, 2011.
59. D.A. Andrienko, K. Neitzel, and I.D. Boyd. Vibrational relaxation and dissociation in O_2 -O mixtures. In *Proc. 46th AIAA Thermophysics Conference, June 2016*, 2016. AIAA Paper 2016-4021.
60. Daniil A Andrienko and Iain D Boyd. High fidelity modeling of thermal relaxation and dissociation of oxygen. *Phys. Fluids*, 27(11):116101, 2015.
61. J.P. Appleton. Shock-tube study of the vibrational relaxation of nitrogen using vacuum-ultraviolet light absorption. *J. Chem. Phys.*, 47(9):3231–3240, 1967.
62. T. Arima, E. Barbera, F. Brini, and M. Sugiyama. The role of the dynamic pressure in stationary heat conduction of a rarefied polyatomic gas. *Physics Letters A*, 378(36):2695–2700, 2014.
63. B. S. Baikov, D. K. Bayalina, E. V. Kustova, and G. P. Oblapenko. Inverse Laplace transform as a tool for calculation of state-specific cross sections of inelastic collisions. *AIP Conference Proceedings*, 1786(1), 2016.
64. N. Belouaggadia and R. Brun. Chemical reaction rates in nonequilibrium flows. *J. Thermophys. Heat Transfer*, 12(4):482–488, 1998.
65. G.D. Billing and E.R. Fisher. VV and VT rate coefficients in N_2 by a quantum-classical model. *Chem. Phys.*, 43:395–401, 1979.

66. G.D. Billing and R.E. Kolesnick. Vibrational relaxation of oxygen. State to state rate constants. *Chem. Phys. Lett.*, 200(4):382–386, 1992.
67. G. A. Bird. *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*. Clarendon, Oxford, England, UK, 1994.
68. G. A. Bird. The Q-K model for gas-phase chemical reaction rates. *Phys. Fluids*, 23:106101, 2011.
69. G. A. Bird and T. Abe. A comparison of collision energy-based and temperature-based procedures in DSMC. In *Rarefied Gas Dynamics*, volume 1084 of *AIP Conference Proceedings*, 2008.
70. G.A. Bird. Approach to translational equilibrium in a rigid sphere gas. *Phys. Fluids*, 6(10):1518–1519, 1963.
71. G.A. Bird. Perception of numerical methods in rarefied gasdynamics. *Progress in Astronautics and Aeronautics*, 117:211–226, 1989.
72. G.A. Bird, D.A. Levin, I.J. Wysong, and A.L. Garcia. Chemical reactions in DSMC. In D. Levin et al., editor, *Rarefied Gas Dynamics*, volume 1333 of *AIP Conference Proceedings*, Melville, NY, 2011. American Institute of Physics.
73. C. Borgnakke and P.S. Larsen. Statistical collision model for Monte Carlo simulation of polyatomic gas mixture. *Journal of Computational Physics*, 18(4):405–420, 1975.
74. I.D. Boyd. Rotational–translational energy transfer in rarefied nonequilibrium flows. *Phys. Fluids*, 2(3):447–452, 1990.
75. I.D. Boyd and E. Josyula. State resolved vibrational relaxation modeling for strongly nonequilibrium flows. *Phys. Fluids*, 23(5):057101, 2011.
76. K.N.C. Bray. Vibrational relaxation of anharmonic oscillator molecules: relaxation under isothermal conditions. *J. Phys. B. (Proc. Phys. Soc.)*, 1(2):705, 1968.
77. J. E. Breen, R. B. Quay, and G. P. Glass. Vibrational relaxation of O₂ in the presence of atomic oxygen. *J. Chem. Phys.*, 59(1):556–557, 1973.
78. D. Bruno, M. Capitelli, C. Catalfamo, R. Celiberto, G. Colonna, P. Diomede, D. Giordano, C. Gorse, A. Laricchiuta, S. Longo, D. Pagano, and F. Pirani. Transport properties of high-temperature mars-atmosphere components. ESA STR 256, ESA, Noordwijk: ESA Publications Division, 2008.

79. D. Bruno, M. Capitelli, F. Esposito, S. Longo, and P. Minelli. Direct simulation of non-equilibrium kinetics under shock conditions in nitrogen. *Chem. Phys. Lett.*, 360(1):31–37, 2002.
80. D. Bruno, M. Capitelli, and S. Longo. DSMC modelling of vibrational and chemical kinetics for a reacting gas mixture. *Chem. Phys. Lett.*, 289(1):141–149, 1998.
81. G. V. Candler and R. W. MacCormack. Computation of weakly ionized hypersonic flows in thermochemical nonequilibrium. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 5(3):266–273, 1991.
82. M. Capitelli, G. Colonna, D. Giordano, L. Marraffa, A. Casavola, P. Minelli, D. Pagano, L.D. Pietanza, and F. Taccogna. Tables of internal partition functions and thermodynamic properties of high-temperature Mars-atmosphere species from 50K to 50000K. Esa str-246, ESA Publications Division, ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, October 2005.
83. S. Chapman. On the kinetic theory of gas; Part II, A composite monoatomic gas, diffusion, viscosity and thermal conduction. *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 217:118–192, 1917.
84. S. Chapman and T.G. Cowling. *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*. Cambridge University Press, Cambridge, 3d edition, 1970.
85. A. Chikhaoui, J.P. Dudon, E.V. Kustova, and E.A. Nagnibeda. Transport properties in reacting mixture of polyatomic gases. *Physica A*, 247(1-4):526–552, 1997.
86. S.J. Cubley and E.A. Mason. Atom-molecule and molecule-molecule potentials for transport collision integrals for high-temperature air species. *Phys. Fluids*, 18(9):1109–1111, 1975.
87. M. Da Silva, V. Guerra, and J. Loureiro. Two-temperature models for nitrogen dissociation. *Chem. Phys.*, 342(1):275–287, 2007.
88. S. de Groot and P. Mazur. *Non-equilibrium Thermodynamics*. Dover Publications, New York, 1984.
89. D. Enskog. Kinetische Theorie der Vorgänge in mässig verdünnten Gasen. *Diss.*, Uppsala, 1917.

90. A. Ern and V. Giovangigli. *Multicomponent Transport Algorithms*. Lect. Notes Phys., Series monographs, M24. Springer-Verlag, 1994.
91. F. Esposito and M. Capitelli. Quasiclassical trajectory calculations of vibrationally specific dissociation cross-sections and rate constants for the reaction $O+O_2(v)=3O$. *Chem. Phys. Lett.*, 364:180–187, 2002.
92. F. Esposito and M. Capitelli. Detailed cross section calculations of atom-molecule energy transfer processes and dissociation for hydrogen, nitrogen and oxygen. In *ATOMIC AND MOLECULAR DATA AND THEIR APPLICATIONS: Joint Meeting of 14th Internat. Toki Conf. on Plasma Physics and Controlled Nuclear Fusion (ITC14); and 4th Internat. Conf. on Atomic and Molecular Data and Their Applications (ICAMDATA2004)*, volume 771, 246–254. AIP Publishing, 2005.
93. N. E. Gimelshein, S. F. Gimelshein, D. A. Levin, M. S. Ivanov, and I. J. Wysong. Reconsideration of DSMC models for internal energy transfer and chemical reactions. In *Rarefied Gas Dynamics*, AIP Conference Proceedings, 349–357, 2003.
94. N.E. Gimelshein, S. F. Gimelshein, and D. A. Levin. Vibrational relaxation rates in the Direct Simulation Monte Carlo method. *Phys. Fluids*, 14:4452–4455, 2002.
95. S. F. Gimelshein, I. D. Boyd, Q. Sun, and M. S. Ivanov. DSMC modeling of vibration-translation energy transfer in hypersonic rarefied flows. volume 99-3451 of *AIAA Paper*, 33rd Thermophysics Conference, Norfolk, 1999.
96. S. F. Gimelshein, N. E. Gimelshein, D. A. Levin, M. S. Ivanov, and I. J. Wysong. On the use of chemical reaction rates with discrete internal energies in the Direct Simulation Monte Carlo method. *Phys. Fluids*, 16(7):2442–2451, 2004.
97. V. Giovangigli. *Multicomponent Flow Modeling*. Birkhauser, Boston, 1999.
98. P.A. Gnoffo, R.N. Gupta, and J.L. Shinn. Conservation equations and physical models for hypersonic air flows in thermal and chemical nonequilibrium. 1991.
99. Yu.E. Gorbachev, F.J. Gordillo-Vazquez, and J. Kunc. Diameters of rotationally and vibrationally excited diatomic molecules. *Physica A*, 247:108–120, 1997.

100. H. Grad. Asymptotic theory of the boltzmann equation. *Phys. Fluids*, 6(2):147–181, 1963.
101. B. L. Haas and I. D. Boyd. Models for Direct Monte Carlo simulation of coupled vibration–dissociation. *Phys. Fluids A*, 5:478–485, 1993.
102. B.L. Haas, D.B. Hash, G.A. Bird, F.E. Lumpkin III, and H.A. Hassan. Rates of thermal relaxation in Direct Simulation Monte Carlo methods. *Phys. Fluids*, 6(6):2191–2201, 1994.
103. P. Hammerling, J.D. Teare, and B. Kivel. Theory of radiation from luminous shock waves in nitrogen. *Phys. Fluids*, 2(4):422–426, 1959.
104. D.B. Hash and H.A. Hassan. Direct simulation with vibration-dissociation coupling. *J. Thermophys. Heat Transfer*, 7(4):680–686, 1993.
105. S.P. Heims. Moment equations for vibrational relaxation coupled with dissociation. *J. Chem. Phys.*, 38(3):603–606, 1963.
106. L. B. Ibraguimova, A. L. Sergievskaya, V. Yu. Levashov, O. P. Shatalov, Yu. V. Tunik, and I. E. Zabelinskii. Investigation of oxygen dissociation and vibrational relaxation at temperatures 4000-10800 K. *J. Chem. Phys.*, 139:034317, 2013.
107. M. S. Ivanov and S. F. Gimelshein. Current status and prospects of the DSMC modeling of near-continuum flows of non-reacting and reacting gases. In *Rarefied Gas Dynamics*, AIP Conference Proceedings, 339–348, 2003.
108. M.S. Ivanov and S.F. Gimelshein. Computational hypersonic rarefied flows. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 30(1):469–505, 1998.
109. M.S. Ivanov, A.V. Kashkovsky, P.V. Vashchenkov, Ye.A. Bondar, D.A. Levin, I.J. Wysong, and A.L. Garcia. Parallel object-oriented software system for DSMC modeling of high-altitude aerothermodynamic problems. In D. Levin, editor, *Rarefied Gas Dynamics*, volume 1333 of *AIP Conference Proceedings*, 211, Melville, NY, 2011. American Institute of Physics.
110. R. Jaffe, D. Schwenke, and G. Chaban. Theoretical analysis of N₂ collisional dissociation and rotation-vibration energy transfer. *AIAA paper*, 1569, 2009.

111. R. Jaffe, D. Schwenke, and G. Chaban. Vibration-rotation excitation and dissociation in N_2 - N_2 collisions from accurate theoretical calculations. In *Proc. 10th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference, June 2010*, 2010. AIAA Paper 2010-4517.
112. S.H. Kang and J. Kunc. Molecular diameters in high-temperature gases. *J. Phys. Chem.*, 95:6971–6973, 1991.
113. S.H. Kang and J.A. Kunc. Energy dependence of vibration-translation transitions in collisions of neutral particles. In *18th, Aerospace Ground Testing Conference, 18th, Colorado Springs, CO*, volume 94-2403, 1994.
114. R.J. Kee, J. Warnatz, and J.A. Miller. A Fortran computer code package for the evaluation of gas-phase viscosities, conductivities, and diffusion coefficients. SAND83-8209, Sandia National Laboratories Report, 1983.
115. J. H. Kiefer and R. W. Lutz. The effect of oxygen atoms on the vibrational relaxation of oxygen. In *Symposium (International) on Combustion*, volume 11, 67–76. Elsevier, 1967.
116. J.G. Kim and I.D. Boyd. State-resolved master equation analysis of thermochemical nonequilibrium of nitrogen. *Chem. Phys.*, 415:237–246, 2013.
117. J.G. Kim and I.D. Boyd. Monte Carlo simulation of nitrogen dissociation based on state-resolved cross sections. *Phys. Fluids*, 26:012006, 2014.
118. O. Knab, H.H. Frühauf, and E.W. Messerschmid. Theory and validation of the physically consistent coupled vibration-chemistry-vibration model. *J. Thermophys. Heat Transfer*, 9(2):219–226, 1995.
119. E. G. Kolesnichenko and Yu. E. Gorbachev. Gas-dynamic equations for spatially inhomogeneous gas mixtures with internal degrees of freedom. I. General theory. *Applied Mathematical Modelling*, 34(12):3778–3790, 2010.
120. E. G. Kolesnichenko and Yu. E. Gorbachev. Gas-dynamic equations for spatially inhomogeneous gas mixtures with internal degrees of freedom. II. General representation for one-temperature reaction rates. *Applied Mathematical Modelling*, 37(7):5304–5314, 2013.
121. K. Koura. Null-collision technique in the Direct Simulation Monte Carlo method. *Phys. Fluids*, 29(11):3509–3511, 1986.

122. K. Koura and H. Matsumoto. Variable soft sphere molecular model for air species. *Phys. Fluids A*, 4(5):1083–1085, 1992.
123. M. Kulakhmetov, Mi. Gallis, and A. Alexeenko. Ab initio-informed maximum entropy modeling of rovibrational relaxation and state-specific dissociation with application to the O_2+O system. *J. Chem. Phys.*, 144(17):174302, 2016.
124. O. Kunova, E. Kustova, M. Mekhonoshina, and E. Nagnibeda. Non-equilibrium kinetics, diffusion and heat transfer in shock heated flows of N_2/N and O_2/O mixtures. *Chem. Phys.*, 463:70–81, 2015.
125. E. Kustova and D. Giordano. Cross-coupling effects in chemically non-equilibrium viscous compressible flows. *Chem. Phys.*, 379(1-3):83–91, 2011.
126. E. Kustova and G. M. Kremer. Chemical reaction rates and non-equilibrium pressure of reacting gas mixtures in the state-to-state approach. *Chem. Phys.*, 445:82–94, 2014.
127. E. Kustova, E. Nagnibeda, G. Oblapenko, A. Savelev, and I. Sharafutdinov. Advanced models for vibrational-chemical coupling in multi-temperature flows. *Chem. Phys.*, 464:1–13, 2016.
128. E. Kustova and G. Oblapenko. Reaction and internal energy relaxation rates in viscous thermochemically non-equilibrium gas flows. *Phys. Fluids*, 27:016102, 2015.
129. E. Kustova and G. Oblapenko. Mutual effect of vibrational relaxation and chemical reactions in viscous multitemperature flows. *Phys. Rev. E*, 93:033127, 2016.
130. E.V. Kustova. On the role of bulk viscosity and relaxation pressure in non-equilibrium flows. In T. Abe, editor, *Rarefied Gas Dynamics: 26th International Symposium*, volume 1084 of *AIP Conference Proceedings*, 807–812, Melville, NY, 2009. American Institute of Physics.
131. E.V. Kustova. Thermal relaxation rate in viscous multi-temperature gas flows. In D. Levin et al., editor, *Rarefied Gas Dynamics*, volume 1333 of *AIP Conference Proceedings*, 1221–1226, Melville, NY, 2011. American Institute of Physics.
132. E.V. Kustova. Scalar forces/fluxes and reciprocity relations in flows with strong thermal and chemical non-equilibrium. In M. Mareschal

- and A. Santos, editors, *Rarefied Gas Dynamics*, volume 1501 of *AIP Conference Proceedings*, 1078–1085, Melville, NY, 2012. American Institute of Physics.
133. E.V. Kustova, D.V. Makarkin, and M.A. Mekhonoshina. Normal mean stress in non-equilibrium viscous N_2/N flows with dissociation and electronic excitation. In M. Mareschal and A. Santos, editors, *Rarefied Gas Dynamics*, volume 1501 of *AIP Conference Proceedings*, 1086–1093, Melville, NY, 2012. American Institute of Physics.
 134. E.V. Kustova and E.A. Nagnibeda. The influence of non-Boltzmann vibrational distribution on thermal conductivity and viscosity. In M. Capitelli, editor, *Molecular Physics and Hypersonic Flows*, 383–392. Kluwer Acad. Publishers, Netherlands, 1996.
 135. E.V. Kustova, E.A. Nagnibeda, and A. Chauvin. State-to-state nonequilibrium reaction rates. *Chem. Phys.*, 248(2-3):221–232, 1999.
 136. E.V. Kustova and G.P. Oblapenko. Rates of VT transitions and dissociation and normal mean stress in a non-equilibrium viscous multitemperature N_2/N flow. In J. Fan, editor, *Rarefied Gas Dynamics*, volume 1628 of *AIP Conference Proceedings*, 602–609, Melville, NY, 2014. American Institute of Physics.
 137. L. Landau and E. Teller. Theory of sound dispersion. *Phys. Z. Sowjetunion*, 10:34–43, 1936.
 138. Z. Li, I. Sohn, D.A. Levin, M. Mareschal, and A. S Santos. State specific vibrational relaxation and dissociation models for nitrogen in shock wave regions. Volume 1501 of *AIP Conference Proceedings*, 653, 43rd Thermophysics Conference, New Orleans, 2012.
 139. Zh. Li, N. Parsons, and D. A. Levin. A study of internal energy relaxation in shocks using molecular dynamics based models. *J. Chem. Phys.*, 143(14):144501, 2015.
 140. F. E. Lumpkin III, B. L. Haas, and I. D. Boyd. Resolution of differences between collision number definitions in particle and continuum simulations. *Phys. Fluids*, 3(9):2282–2284, 1991.
 141. S. O. Macheret, A. A. Fridman, I. V. Adamovich, J. W. Rich, and C. E. Treanor. Mechanisms of nonequilibrium dissociation of diatomic molecules. *AIAA Paper*, 94-1984, 1994. 6th AIAA/ASME Joint

- Thermophysics and Heat Transfer Conference, Colorado Springs, June 1994.
142. W.G. Mallard, F. Westley, J.T. Herron, and R.F. Hampson. *NIST Chemical Kinetics Database – Ver. 6.0*. NIST Standard Reference Data, Gaithersburg, MD, 1994.
 143. P.V. Marrone and C.E. Treanor. Chemical relaxation with preferential dissociation from excited vibrational levels. *Phys. Fluids*, 6(9):1215–1221, 1963.
 144. R.C. Millikan and D.R. White. Systematics of vibrational relaxation. *J. Chem. Phys.*, 39:3209–3213, 1963.
 145. L. Monchick, A.N.G. Pereira, and E.A. Mason. Heat conductivity of polyatomic and polar gases and gas mixtures. *J. Chem. Phys.*, 42:3241, 1965.
 146. M. Panesi, R. L. Jaffe, D. W. Schwenke, and T. E. Magin. Rovibrational internal energy transfer and dissociation of $N_2(^1\Sigma_g^+) - N(^4S_u)$ system in hypersonic flows. *J. Chem. Phys.*, 138:044312, 2013.
 147. M. Panesi, T. E. Magin, A. Bourdon, A. Bultel, and O. Chazot. Electronic excitation of atoms and molecules for the FIRE II flight experiment. *J. Thermophys. Heat Transfer*, 25(3):361–374, 2011.
 148. M. Panesi, A. Munafò, T. E. Magin, and R. L. Jaffe. Nonequilibrium shock-heated nitrogen flows using a rovibrational state-to-state method. *Phys. Rev. E*, 90:013009, 2014.
 149. C. Park. *Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics*. J.Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1990.
 150. C. Park. Rotational relaxation of n_2 behind a strong shock wave. *J. Thermophys. Heat Transfer*, 18(4):527–533, 2004.
 151. C. Park, J.T. Howe, R.L. Howe, R.L. Jaffe, and G.V. Candler. Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions, II: Mars entries. *J. Thermophys. Heat Transfer*, 8(1):9–23, 1994.
 152. J.G. Parker. Rotational and vibrational relaxation in diatomic gases. *Phys. Fluids*, 2:449, 1959.
 153. R.D. Present. Chapman-Enskog method in chemical kinetics. *J. Chem. Phys.*, 48:4875–4877, 1960.

154. I. Prigogine and E. Xhrouet. On the perturbation of Maxwell distribution function by chemical reaction in gases. *Physica*, 15:913–932, 1949.
155. B. Rahimi and H. Struchtrup. Capturing non-equilibrium phenomena in rarefied polyatomic gases: A high-order macroscopic model. *Phys. Fluids*, 26(5):052001, 2014.
156. V.V. Riabov. Approximate calculation of transport coefficients of Earth and Mars atmospheric dissociating gases. *J. Thermophys. Heat Transfer*, 10(2):209–216, 1996.
157. T. J. Scanlon, C. White, M. K. Borg, R. C. Palharini, E. Farbar, I. D. Boyd, J. M. Reese, and R. E. Brown. Open-source Direct Simulation Monte Carlo chemistry modeling for hypersonic flows. *AIAA Journal*, 53(6):1670–1680, 2015.
158. T. E. Schwartzentruber and I. D. Boyd. Progress and future prospects for particle-based simulation of hypersonic flow. *Progress in Aerospace Sciences*, 72:66–79, 2015.
159. J. Shang and S.T. Surzhikov. Nonequilibrium radiative hypersonic flow simulation. *Progress in Aerospace Sciences*, 53:46–65, 2012.
160. F. Sharipov and J. L. Strapasson. Direct Simulation Monte Carlo method for an arbitrary intermolecular potential. *Phys. Fluids*, 24(1):011703, 2012.
161. S.P. Sharma, W.M. Huo, and C. Park. Rate parameters for coupled vibration-dissociation in a generalized SSH approximation. *J. Thermophys. Heat Transfer*, 6(1):9–21, 1992.
162. B. Shizgal and M. Karplus. Nonequilibrium contributions to the rate of reaction. I. Perturbation of the velocity distribution function. *J. Chem. Phys.*, 52:4262–4278, 1970.
163. B. Shizgal and M. Karplus. Nonequilibrium contributions to the rate of reaction. II. Isolated multicomponent system. *J. Chem. Phys.*, 54:4345–4362, 1971.
164. Henning Struchtrup. *Macroscopic transport equations for rarefied gas flows*. Springer, 2005.

165. Henning Struchtrup and Manuel Torrilhon. Regularization of grad's 13 moment equations: derivation and linear analysis. *Phys. Fluids*, 15(9):2668–2680, 2003.
166. F. Thivet. Modeling of hypersonic flows in thermal and chemical nonequilibrium. *Ph. D. thesis, Ecole Centrale Paris, Châtenay-Malabry, France*, 1992.
167. D. J. Tildesley and M. P. Allen. *Computer simulation of liquids*. 1987.
168. C. E. Treanor and P. V. Marrone. Effect of dissociation on the rate of vibrational relaxation. *Phys. Fluids*, 5(9):1022–1026, 1962.
169. C.E. Treanor, I.W. Rich, and R.G. Rehm. Vibrational relaxation of anharmonic oscillators with exchange dominated collisions. *J. Chem. Phys.*, 48:1798, 1968.
170. K.A. Trumble, I. Cozmuta, S. Sepka, P. Jenniskens, and M. Winter. Postflight aerothermal analysis of the stardust sample return capsule. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 47(5):765–774, 2010.
171. P. Valentini, P. Norman, C. Zhang, and T. E. Schwartzentruber. Rovibrational coupling in molecular nitrogen at high temperature: An atomic-level study. *Phys. Fluids*, 26(5):056103, 2014.
172. P. Valentini, T. E. Schwartzentruber, J. D. Bender, I. Nompelis, and G. V. Candler. Direct molecular simulation of nitrogen dissociation based on an ab initio potential energy surface. *Phys. Fluids*, 27(8):086102, 2015.
173. D.C. Wadsworth and I.J. Wysong. Vibrational favoring effect in DSMC dissociation models. *Phys. Fluids*, 9(12):3873–3884, 1997.
174. L. Waldmann. Die Boltzmann Gleichung für Gase mit rotierenden Molekülen. *Z. Naturforsch*, 12a:660, 1957.
175. L. Waldmann and E. Trübenbacher. Formale kinetische theorie von gasgemischen aus anregbaren molekülen. *Z. Naturforsch*, 17a:364, 1962.
176. C.S. Wang Chang and G.E. Uhlenbeck. Transport phenomena in polyatomic gases. CM-681, University of Michigan Research Report, 1951.
177. J.B. Warnatz, U. Riedel, and R. Schmidt. Different levels of air dissociation chemistry and its coupling with flow models. In *Advances in Hypersonics: Modeling Hypersonic Flows*. Birkhäuser, Boston, 1992.

178. I. Wysong, S. Gimelshein, N. Gimelshein, W. McKeon, and F. Esposito. Reaction cross sections for two Direct Simulation Monte Carlo models: Accuracy and sensitivity analysis. *Phys. Fluids*, 24(4):042002, 2012.
179. I. J. Wysong and D. C. Wadsworth. Assessment of Direct Simulation Monte Carlo phenomenological rotational relaxation models. *Phys. Fluids*, 10(11):2983–2994, 1998.
180. I.J. Wysong, R.A. Dressler, Y.H. Chiu, and I.D. Boyd. Direct Simulation Monte Carlo dissociation model evaluation: comparison to measured cross sections. *J. Thermophys. Heat Transfer*, 16(1):83–93, 2002.
181. C. Zhang, P. Valentini, and T. E. Schwartzentruber. Nonequilibrium-direction-dependent rotational energy model for use in continuum and stochastic molecular simulation. *AIAA journal*, 52(3):604–617, 2014.
182. V. M. Zhdanov and A. A. Stepanenko. Kinetic theory of transport processes in partially ionized reactive plasma, II: Electron transport properties. *Physica A*, 461:310–324, 2016.
183. T. Zhu. Modeling of energy transfer in hypersonic shocks using high fidelity models. *Ph. D. thesis, Pennsylvania State University, USA*, 2015.

ПРИЛОЖЕНИЕ

- 1*. *Кустова Е.В., Облапенко Г.П.* Нормальные напряжения и скорости медленных процессов в многотемпературных потоках газов с химической и колебательной неравновесностью // ВЕСТНИК САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. СЕРИЯ 1: МАТЕМАТИКА, МЕХАНИКА, АСТРОНОМИЯ, 2013. № 2. С. 111-120
- 2*. *Kustova E.V., Oblapenko G.P.* Rates of VT Transitions and Dissociation and Normal Mean Stress in a Non-equilibrium Viscous Multitemperature N₂/N Flow // AIP Conference Proceedings, 2014. V. 1628. P. 602-609
- 3*. *Kustova E.V., Oblapenko G.P.* Reaction and internal energy relaxation rates in viscous thermochemically non-equilibrium gas flows // PHYSICS OF FLUIDS, 2015. Vol. 27. P. 1.4906317
- 4*. *Kustova E.V., Nagnibeda E.A., Oblapenko G.P., Savelev A.S., Sharafutdinov I.Z.* Advanced models for vibrational–chemical coupling in multi-temperature flows // Chemical Physics, 2016. Vol. 464. P. 1-13
- 5*. *Kustova E.V., Oblapenko G.P.* Mutual effect of vibrational relaxation and chemical reactions in viscous multitemperature flows // Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics, 2016. Vol. 93. № 033127.
- 6*. *Шоев Г.В., Бондарь Е.А., Облапенко Г. П., Кустова Е.В.* Разработка и апробация методики численного моделирования термически неравновесных диссоциирующих течений в ANSYS Fluent // ТЕПЛОФИЗИКА И АЭРОМЕХАНИКА, 2016. Т. 23, № 2. С. 159-171

- 7*. *Baikov B.S., Bayalina D.K., Kustova E.V., Oblapenko G.P* Inverse Laplace Transform as a Tool for Calculation of State-specific Cross Sections of Inelastic Collisions // AIP Conference Proceedings, 2016.
- 8*. *Kustova E.V., Oblapenko G.P* Vibration-dissociation Coupling in Multi-Temperature Viscous Gas Flows // AIP Conference Proceedings, 2016.
- 9*. *Кустова Е.В., Облапенко Г.П.* Скорости колебательной релаксации в многотемпературных течениях газов // ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА В ГАЗОВОЙ ДИНАМИКЕ, 2014. Т. 15. С. 1-4
- 10*. *Кустова Е.В., Облапенко Г.П., Шарафутдинов И.З.* Модели колебательной релаксации в неравновесных многотемпературных течениях // ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА В ГАЗОВОЙ ДИНАМИКЕ, 2015. Т. 16.
- 11*. *Кустова Е.В., Облапенко Г.П.* Расчет нормальных напряжений и скоростей реакций в смеси N_2 , N с колебательной и химической неравновесностью // Всероссийская конференция с участием иностранных ученых “Современные проблемы динамики разреженных газов”, сборник докладов. Новосибирск. 2013. С. 131-133
- 12*. *Kustova E.V., Oblapenko G.P.* Rates of VT transitions and dissociation and normal mean stress in a non-equilibrium viscous multi-temperature N_2/N flow // Abstract book of 29th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics. Xi'an, China. 2014. P. 148
- 13*. *Кустова Е.В., Облапенко Г.П.* Скорость колебательной релаксации в многотемпературных течениях разреженных газов // Международная научная конференция по механике Седьмые Поляховские чтения. Тезисы докладов. г. Санкт-Петербург, 2015.
- 14*. *Кустова Е.В., Облапенко Г.П.* Скорости физико-химической релаксации в многотемпературных течениях кислорода и азота // XXIV семинар по струйным, отрывным и нестационарным течениям: сборник трудов - г. Новосибирск, 2015.

В работе [1*] Кустовой Е.В. принадлежит общая постановка задачи и обобщение метода Энскога–Чепмена, автору принадлежит теоретическое исследование скорости физико-химических процессов и нормальных напряжений.

В работах [2*, 3*, 12*] Кустовой Е.В. принадлежит общая постановка задачи и разработка методов кинетической теории, автору принадлежит вывод формулы Ландау–Теллера и ее обобщения из кинетической теории, а также разработка алгоритмов расчета релаксационного давления и скорости колебательной релаксации и анализ результатов.

В работе [4*] Кустовой Е.В. и Нагнибеда Е.А. принадлежит идея исследования, постановка задачи и обобщение метода Энскога–Чепмена. Савельевым А.С. произведено обобщение формулы Тринора–Марроне на широкий диапазон температур и колебательных энергий, автору принадлежит обобщение формулы Ландау–Теллера и разработка метода расчета времен VT релаксации. Шарафутдиновым И.З. разработан алгоритм расчета течения за фронтом ударной волны и проведен анализ применимости упрощенных моделей физико-химической релаксации в сильнонеравновесных течениях.

В работах [5*, 8*] Кустовой Е.В. принадлежит общая постановка задачи и разработка методов кинетической теории, автору принадлежит расчет времен колебательной релаксации и разработка алгоритмов расчета скорости физико-химической релаксации и анализ результатов.

В работе [6*] Бондарю Е.А. принадлежит общая идея исследования и постановка задачи. Кустовой Е.В. принадлежит разработка методов кинетической теории и алгоритмов расчета коэффициентов переноса. Автору принадлежит разработка и исследование применимости упрощенных моделей колебательной релаксации. Шоевым Г.В. разработанные модели физико-химических процессов реализованы в ANSYS Fluent, проведен анализ результатов расчета различных течений.

В работе [7*] Кустовой Е.В. принадлежит идея исследования и общая постановка задачи. Байкову Б.С. принадлежит разработка метода расчета сечений переходов колебательной энергии. Баялиной Д.К. принадлежит разработка метода расчета сечений диссоциации. Автором проведены расчеты сечений переходов колебательной энергии по существующим моделям.

В работах [9*, 13*, 14*] Кустовой Е.В. принадлежит общая постановка задачи и разработка методов кинетической теории, автору принадлежит разработка алгоритмов расчета скорости физико-химической релаксации и анализ результатов.

В работе [10*] Кустовой Е.В. принадлежит идея исследования. Автором выполнен расчет времен колебательной релаксации по различным моделям, также автору принадлежит разработка упрощенных моделей колебательной релаксации. Шарафутдиновым И.З. произведен расчет параметров течения за ударной волной с использованием разработанных моделей и проведен анализ результатов.

В работе [11*] Кустовой Е.В. принадлежит общая постановка задачи и разработка методов кинетической теории, автору принадлежит разработка алгоритмов расчета релаксационного давления и скорости физико-химической релаксации и анализ результатов.