Modeling of Ionization Using Direct Simulation Monte Carlo Method

A.L. Kusov

Central scientific research institute of machine building, Koroliov, Moscow region, 141074, Russia

kusov_al@mail.ru

Abstract

Direct simulation Monte Carlo method (DSMC) was improved in the low temperature rarefied plasma flow modeling for the first orbital velocity Earth atmosphere entry problem. For the charged and neutral particles collisions variable hard spheres (VHS) model parameters were derived from the Ω -integrals calculation and experimental elastic cross sections data. It was suggested to take energy transfer collisions cross section for the ion-electron collisions. For the sake of method validation OREX and RAM-C flight experiments were modeled. Calculation and experimental electron concentration data were compared. Acceptable agreement was achieved.

Keywords: direct simulation Monte Carlo method, rarefied gases, nonequilibrium flow, plasma, ionization, OREX, RAM-C.

For the second orbital velocity Earth atmospheric entry modeling it is necessary to take into account following processes: non-equilibrium state of internal molecules degrees of freedom, chemical gas phase reactions, heterogeneous reactions on the surface, gas radiation. For the direct simulation Monte Carlo (DSMC) method modeling the most difficult is bounded processes of ion-ization and atoms electronic levels excitation. Charged-charged and charged-neutral particles collisions elastic cross sections and multi-step ionization and recombination reaction rate constants were presented for the DSMC method. Models validation was done using OREX and RAM-C flight data.



Fig. 1. Electron density for the OREX capsule: flight data, Navier–Stokes equation calculation and present work DSMC simulation (from the left). RAM-C capsule Langmuir probe point electron density: flight data and present work DSMC calculation (from the right)

УДК 533.7

Расчёт ионизации методом прямого статистического моделирования Монте-Карло

А.Л. Кусов

Центральный научно-исследовательский институт машиностроения, Россия, Королёв, 141074, ул. Пионерская, д.4 kusov al@mail.ru

Аннотация

Метод прямого статистического моделирования Монте-Карло адаптирован для решения задачи о входе летательного аппарата в атмосферу Земли с первой космической скоростью в части моделирования течения низкотемпературной разреженной плазмы. Исходя из расчётов Ω-интегралов и сечений упругого рассеяния из литературных источников, подобраны параметры модели твёрдых сфер переменного диаметра для столкновений заряженных частиц с нейтральными. Предложено в качестве сечения столкновения ионов и электронов брать сечение передачи энергии. Для валидации методики рассмотрено обтекание аппаратов OREX и RAM-C. Проведено сравнение расчёта электронной концентрации с экспериментальными данными, получено приемлемое совпадение.

Ключевые слова: метод прямого статистического моделирования Монте-Карло, разреженные газы, неравновесные течения, плазма, ионизация, OREX, RAM-C.

1. Введение

При численном моделировании обтекания возвращаемого аппарата при входе в атмосферу Земли со второй космической скоростью необходимо учитывать следующие процессы: неравновесность внутренних степеней свободы молекул, химические реакции в газовой фазе, гетерогенные реакции на поверхности, излучение газа, в том числе, высвечивание. Для численного моделирования методом прямого статистического моделирования Монте-Карло (ПСМ) в указанном случае особую сложность представляют связанные между собой процессы ионизации и возбуждения электронных уровней атомов и молекул. В работе предложены модели сечения упругих столкновений заряженных частиц и константы скорости многоступенчатой ионизации и рекомбинации для метода ПСМ. Валидация предложенных моделей проводится путём сравнения электронной концентрации в расчётах с экспериментальными данными для: распространения нестационарной ударной волны в аргоне, лётных экспериментов OREX и RAM-C. Проведено сравнение распределения электронной концентрации методом ПСМ с лётным экспериментом OREX.

2. Метод прямого статистического моделирования Монте-Карло

Метод прямого статистического моделирования Монте-Карло основан на построении процесса, который имитирует движение молекул газа, столкновение их между собой и взаимодействие молекул с границами рассматриваемой области. Детали метода описаны в работах [1, 2, 3].

Используются следующие модели: модель твёрдых сфер переменного диаметра, метод мажорантной частоты, модель полной энергии, модель Ларсена – Боргнакке, модель Бойда для скорости релаксации энергии внутренних степеней свободы.

2.1. Моделирование упругого столкновения нейтральных частиц

Существует большое количество различных упрощённых моделей взаимодействия молекул при столкновениях в газовой фазе [4, 5]. Самой простой является модель, в которой сталкивающиеся молекулы рассматриваются как твёрдые шарики, диаметр которых зависит от их относительной скорости (VHS-model, G.A. Bird, 1978) [1], именно она, как правило, используется в методе ПСМ с небольшими модификациями. Данная модель позволяет учесть зависимость вязкости газа от температуры. Для большинства газов зависимость вязкости вяз-кости от температуры хорошо описывается степенной функцией

$$\mu \sim T^{\omega} \tag{1}$$

К подобной зависимости приводит модель, согласно которой диаметр сталкивающихся частиц при столкновении частиц сортов *i* и *j* зависит от относительной скорости следующим образом [1]:

$$d_{ij} = d_{ij}^{ref} \sqrt{\left(\frac{2kT_{ref}}{m_{ij}g^2}\right)^{\omega_{ij}-1/2} \frac{1}{\Gamma\left(5/2 - \omega_{ij}\right)}},$$
(2)

где d_{ij}^{ref} , ω_{ij} – постоянные для сортов *i* и *j*, но требующие определения величины;

 $m_{ij} = \frac{m_i m_j}{m_i + m_j}$ – приведённая масса сталкивающихся частиц; $\Gamma(n) = \int_0^\infty x^{n-1} e^{-x} dx$ – гамма-

функция.

Зависимость сечения от энергии определяется как

$$\sigma_{ij} = \pi d_{ij}^2 = \pi \left(d_{ij}^{ref} \right)^2 \left(\frac{E}{kT_{ref}} \right)^{l/2 - \omega_{ij}} \frac{1}{\Gamma\left(5/2 - \omega_{ij}\right)}$$
(3)

1/0

Рассеяние в модели VHS предполагается изотропным, т.е. дифференциальное сечение σ и угол рассеяния χ равны

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{d^2}{4}, \quad \chi = 2\arccos\left(\frac{b}{d}\right),\tag{4}$$

где b – прицельное расстояние; $d\Omega = \sin(\chi) d\chi d\varphi$ – элемент телесного угла.

Вязкость в модели твёрдых шаров переменного диаметра определяется как [1]

$$\mu_{ij} = \frac{15}{8} \sqrt{2\pi m_{ij} K T_{ref}} \frac{1}{\pi \left(d_{ij}^{ref} \right)^2} \frac{1}{\left(3.5 - \omega_{ij} \right)} \frac{1}{\left(2.5 - \omega_{ij} \right)} \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^{\omega_{ij}}$$
(5)

Параметры VHS модели для некоторых чистых газов приведены в [3]. В работах [6, 7] вычислены Ω-интегралы для сталкивающихся молекул воздуха, а также компонент атмосфер Венеры и Марса. Вязкость определяется через Ω-интеграл как [4]

$$\mu = \frac{5kT}{8\Omega^{(2,2)}}\tag{6}$$

\ *m*

Следует иметь в виду, что в работах [6, 7] использовалось несколько иное определение Ω -интеграла с выражением для вязкости

$$\mu = \frac{5kT}{8\Omega^{(2,2)}} \sqrt{\frac{m_{ij}}{4\pi kT}}$$
(7)

С помощью вычисленных вязкостей были подобраны параметры VHS модели для сталкивающихся пар частиц. Параметры VHS модели для воздуха приведены в табл. 1.

Таблица 1

Пара	O+O	$O_2 + O$	$O_2 + O_2$	$N_2 + N_2$	$N_2 + N$	N + N	$N_2 + O_2$	$N_2 + O$	$N + O_2$
ω	0.77	0.74	0.65	0.65	0.71	0.75	0.72	0.71	0.73
$d_{\it ref}$, Å	3.45	3.6	3.7	3.85	3.7	3.4	3.7	3.3	3.5
Пара	NO-NO	NO-N	NO-O	NO-O ₂	NO-N ₂	Ar + Ar	Ar+O	$Ar + O_2$	
ω	0.71	0.75	0.73	0.7	0.72	0.66	0.73	0.71	
$d_{\it ref}$, Å	4	3.7	3.5	3.9	4.05	3.75	3.8	3.9	

Параметры VHS модели для молекул и атомов воздуха

2.2. Столкновение заряженной и нейтральной частиц

При столкновении заряженной частицы с нейтральной, в последней происходит разделение зарядов с поляризацией частицы. При столкновении электрона с нейтральной частицей существенны квантовые эффекты. Сечение столкновения иона с нейтральной частицей можно достаточно точно описать формулой, похожей на зависимость (3) для двух нейтральных частиц с $\omega = 1$

$$\sigma_{ij} = 2\pi \sqrt{\frac{\alpha_p e^2}{E}} = \pi d_e^2 \sqrt{\frac{\alpha_p}{a_0^3} \frac{kT_{ref}}{E}}, \qquad (8)$$

где α_p – поляризация молекул и атомов (табл. 2); $a_0 = 0.529$ Å – радиус Бора; $d_e = 4.35$ Å. Однако бо́льшей точности можно достичь, если использовать аппроксимацию экспериментальных данных или квантовомеханических расчётов сечения, что и было сделано в представленных ниже таблицах сечений (табл. 3).

Таблица 2

Частица	Ar	N	N_2	O ₂	0	NO	С	CO_2	CO	CN	H_2	Н
$\alpha_p, Å^3$	1.64	1.1	1.74	1.58	0.8	1.7	1.76	2.91	1.95	2	0.82	0.67

Поляризация молекул и атомов

Ι	абл	เนนส	3
			-

Параметры VHS модели для столкновений заряженных частиц воздуха с нейтральными

Пара	$NO^+ + NO$	$NO^+ + N$	$NO^+ + O$	$N_2^{+} + N_2$	$N_2^{+} + O_2$	$N_2^+ + NO$	$N_2^{+} + N$	$N_2^{+} + O$
ω	0.99	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8
$d_{\it ref}$, Å	7.2	5.9	5.5	6.8	6.8	6.8	6.2	5.2
Пара	$O_2^{+} + O_2$	$O_2^+ + NO$	$O_2^{+} + N$	$O_2^+ + O$	$N^+ + NO$	$N^+ + N_2$	$N^+ + O_2$	$N^+ + N$
ω	1.05	1.05	1	1	1	1	1	0.85
$d_{\it ref}, { m \AA}$	7.2	7.3	6.2	5.8	7	7	7	5.3
Пара	$O^+ + NO$	$O^+ + N_2$	$O^{+} + O_{2}$	$O^+ + N$	$O^+ + O$	e ⁻ +Ar	$e^- + N_2$	$e^- + O_2$
ω	1	1	1	0.89	0.9	-0.6	0.35	0.38
$d_{\it ref}, { m \AA}$	6.9	6.9	6.9	5.6	5.4	0.13	1.3	1.12
Пара	$e^- + N$	e ⁻ +O	$e^- + NO$	$N^+ + O$	$O_2^{+} + N_2$	$NO^+ + O_2$		
ω	0.75	0.27	0.84	0.94	1.05	1		



Для электронов, как следует из рис. 1 и 2, формула для поляризационного сечения приближённо выполняется только при больших энергиях.

Рис. 1. Зависимость сечения рассеяния от энергии сталкивающихся частиц: "расчёт" – расчёт по формуле (8), "эксперимент" – экспериментальные данные [8], "аппроксимация" – данные из табл. 3



Рис. 2. Зависимость сечения рассеяния от энергии сталкивающихся частиц: "расчёт" – расчёт по формуле (8), "эксперимент" – экспериментальные данные из работы [9], "аппроксимация" – данные из табл. 3

2.3. Столкновение заряженных частиц

В газе могут находиться электроны и ионы, соответственно, можно выделить три типа столкновений частиц: 1 – нейтральная + нейтральная частицы; 2 – заряженная + заряженная; 3 – нейтральная + заряженная. Первый тип был рассмотрен ранее. Рассмотрим столкновения двух заряженных частиц. Плазма характеризуется коллективным взаимодействием частиц. Для кулоновского взаимодействия получается формула Резерфорда для сечения взаимодействия частиц [10]

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \left(\frac{e^2}{2\mu g^2}\right)^2 \frac{Z_1 Z_2}{\sin^4 \left(\chi/2\right)},\tag{9}$$

где μ – приведённая масса; Z_1, Z_2 – заряды сталкивающихся частиц; χ – угол рассеяния. Далее будут рассматриваться столкновения электронов и однократных ионов между собой и друг с другом в этом случае $|Z_1| = |Z_2| = 1$. Транспортное сечение определяется как

$$\sigma = \int_{4\pi} (1 - \cos \chi) \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \pi \left(\frac{2e^2}{\mu g^2}\right)^2 \int_0^{\pi} \frac{\sin \chi d\chi}{4\sin^2(\chi/2)}$$
(10)

Этот интеграл расходится для малых углов рассеяния χ , что соответствует большим прицельным расстояниям. Фактически, при больших прицельных расстояниях благодаря действию других заряженных частиц, сила взаимодействия равна не кулоновской e^2/r^2 , а дебаевской силой взаимодействия $(e^2/r^2)e^{-r/r_D}$, где r_D – радиус Дебая, который получается с помощью метода самосогласованного поля. Основной вклад в интеграл вносят большие прицельные расстояния (малые угла рассеяния), поэтому можно положить $\sin \chi \approx \chi$ и ограничить верхний предел интегрирования до χ_{max} . Нижний предел интегрирования получается с из условия $d_{max} \sim r_D$, где d_{max} – максимальное прицельное расстояние. Тогда транспортное сечение равно

$$\sigma \approx \pi \left(\frac{2e^2}{\mu g^2}\right)^2 \int_{\chi_{\min}}^{\chi_{\max}} \frac{d\chi}{\chi} \approx \pi \left(\frac{2e^2}{\mu g^2}\right)^2 \int_{d_0}^{d_{\max}} \frac{db}{b} = \pi \left(\frac{2e^2}{\mu g^2}\right)^2 \ln\Lambda, \quad \Lambda = \frac{d_{\max}}{d_0}, \tag{11}$$

где $\ln \Lambda$ – кулоновский логарифм. В качестве d_0 можно взять величину

$$\frac{\mu g^2}{2} \sim \frac{e^2}{d_0} \Longrightarrow d_0 = \frac{2e^2}{\mu g^2} \tag{12}$$

Радиус Дебая зависит от средней энергии газа (температуры T) и электронной концентрации n_e (плазма предполагается квазиравновесной и $n_i = n_e$) и равен [11]

$$r_D = \sqrt{\frac{kT}{4\pi e^2 n_e}} \tag{13}$$

Не желательно в методе ПСМ вычислять температуру газа для определения сечения рассеяния, поэтому в формуле для радиуса Дебая заменим температуру на энергию относительного движения частиц

$$\frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}\mu g^2$$
(14)

Окончательно для сечения рассеяния взаимодействия однократно заряженных ионов и электронов получается выражение

$$\sigma = -\pi d_0^2 \ln\left(d_0 \sqrt{6\pi n_e d_0}\right) = \pi d_0^2 \ln\Lambda,$$

$$\ln\Lambda = -\ln\left(d_0 \sqrt{6\pi n_e d_0}\right)$$
(15)

Электронную концентрацию в данной ячейке расчётной области можно легко определить, зная объём элементарной ячейки расчётной области и число электронов в ней.

При малых энергиях налетающих частиц возможна ситуация, что $\ln \Lambda < 0$. Это означает, что радиус Дебая оказывается меньше характерного радиуса кулоновского взаимодействия d_0 . В этом случае предлагается использовать соотношение

$$\sigma = 0 \tag{16}$$

Кулоновский логарифм меняется в узких пределах от нескольких до десяти единиц. Поэтому сечение зависит от энергии ($E = 0.5 \mu g^2$) как

$$\sigma = \pi \left(\frac{e^2}{kT_{ref}}\right)^2 \left(\frac{E}{kT_{ref}}\right)^{-2} \ln\Lambda$$
(17)

Данное обстоятельство позволяет распространить идеологию моделирования химических реакций в рамках модели полной энергии на столкновения заряженных частиц (см. ниже). Если проводить аналог с VHS моделью, то в соответствии с (3) степень получается $\omega = 2.5$. В ТСЕ модели появляется множитель $\Gamma(2.5-\omega)$ и, если напрямую воспользоваться формулой (18), то гамма-функция будет стремиться к бесконечности. Поэтому необходимо уменьшить степень. Для этого заметим, что зависимость кулоновского логарифма от энергии имеет вид

$$\ln \Lambda(E) = A + B \ln E, \quad A > 0, \quad B > 0 \tag{18}$$

Это позволяет приближённо аппроксимировать кулоновский логарифм степенной функцией

$$\ln \Lambda(E) = CE^{\alpha} \tag{19}$$

Диапазон энергий, с которыми приходится иметь дело, говоря об ионизации и рекомбинации в физике низкотемпературной плазмы, от 0.1 до 10 эВ (от 10^3 до 10^5 K), а концентрация электронов, с которой приходится иметь дело ~ 10^{13} см⁻³. Сравнение кулоновского сечения с VHS моделью (рис. 3) показывает, что кулоновское сечение можно описать зависимостью

$$\sigma_{ij} = \pi d_{ij}^2 = \pi \left(d_{ij}^{ref} \right)^2 \left(\frac{E}{kT_{ref}} \right)^{1/2 - \omega_{ij}} \frac{1}{\Gamma\left(5/2 - \omega_{ij}\right)},\tag{20}$$

где $\omega = 2.3$, $\Gamma(0.2) = 4.59$, а d_{ij}^{ref} выражается как

$$d_{ij}^{ref} = d_0 \left(E_{ref}^i \right) \sqrt{\ln \Lambda \left(E_{ref}^i \right)} \left[\Gamma \left(2.5 - \omega \right) \left(\frac{E_{ref}^i}{k T_{ref}} \right)^{\omega - 1/2} \right], \tag{21}$$

где E_{ref}^{i} – некоторая энергия, для которой кулоновское сечение и сечение VHS модели одинаковы, положим $E_{ref}^{i} = 0.5$ эВ. Таким образом удаётся снизить степень зависимости сечения рассеяния от относительной кинетической энергии сталкивающихся частиц.



Рис. 3. Сравнение кулоновского сечения с VHS моделью

Угол рассеяния χ определяется как

$$\operatorname{tg}\frac{\chi}{2} = \frac{d_0}{2b}, \quad b = \gamma d, \quad d = d_0 \sqrt{\ln \Lambda},$$
 (22)

где γ – случайное число, равномерно распределённое в интервале [0, 1].

В табл. 4 приведены значения кулоновского логарифма для однократно ионизованного иона, видно, что в среднем значение $\ln \Lambda$ для низкотемпературной плазмы порядка 5 и слабо меняется при изменении температуры плазмы T и электронной концентрации n_e .

Таблица 4

↓T, K	n_e , cm ⁻³ \rightarrow	10 ⁹	10 ¹²	10 ¹⁵	10^{18}	10 ²¹
	10 ³	8.73	5.28	1.82	< 0	< 0
	10^{4}	12.19	8.73	5.28	1.82	< 0
	10 ⁵	15.64	12.19	8.73	5.28	1.82
	10^{6}	19.09	15.64	12.19	8.73	5.28

Значения кулоновского логарифма при Z=1

При вычислении диаметра $d_0 = \frac{2e^2}{\mu g^2}$ удобно воспользоваться постоянной тонкой

структуры

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} = 7.2973 \times 10^{-3}$$

и второй радиационной постоянной

$$c_2 = \frac{hc}{k} = 1.438769 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Подставляя параметры, получаем выражение $\frac{e^2}{k} = \frac{\alpha c_2}{2\pi}$.

Как следует из зависимости дифференциального сечения от угла рассеяния (9) большее число столкновений заряженных частиц происходит при малых углах рассеяния и, как следует из (22), при больших прицельных расстояниях. При этом направление скорости меняется незначительно. Кроме того, при упругих столкновениях электронов с ионами из-за огромной разницы в массах, модуль скорости как ионов, так и электронов почти не меняется. Поэтому в физике плазмы вводят дополнительные времена релаксации продольного и поперечного импульсов, а также энергии [11]. Ясно, что для обмена энергиями между электронами и ионами требуется большое число столкновений, т.е. длина свободного пробега передачи энергии увеличивается по сравнению с длиной свободного пробега упругих столкновений.

В работе [12] получено выражение для релаксации температуры электронов вида

$$\frac{\mathrm{d}T_e}{\mathrm{d}t} = -\frac{T_e - T_i}{\tau_{ei}^{\varepsilon}}, \quad \tau_{ei}^{\varepsilon} = \frac{m_i}{8n_i e^4 \ln\Lambda} \sqrt{\frac{k^3 T_e^3}{2\pi m_e}}$$
(23)

Введём сечение $\sigma_{ei}^{\varepsilon}$ передачи энергии между электронами и ионами из соотношения

$$\tau_{ei}^{\varepsilon} = \frac{1}{n_e \sigma_{ei}^{\varepsilon} u_e}, \quad u_e = \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m_e}}, \quad (24)$$

где u_e – средняя тепловая скорость электронов. Тогда для сечения $\sigma_{ei}^{\varepsilon}$ получается выражение

$$\sigma_{ei}^{\varepsilon} = \frac{4n_i \pi m_e e^4 \ln \Lambda}{n_e k^2 T_e^2 m_i},$$
(25)

Переходя к переменной $d_0 = \frac{2e^2}{\mu g^2} \sim \frac{e^2}{3kT_e}$, получаем

$$\sigma_{ei}^{\varepsilon} = \pi d_0^2 \frac{n_i}{n_e} \frac{m_e}{m_i} 36 \ln \Lambda = \frac{n_i}{n_e} \frac{m_e}{m_i} 36 \sigma_{ei} , \qquad (26)$$

где σ_{ei} – сечение упругого столкновения электронов с ионами. Учитывая, что для молекул и атомов воздуха $m_e/m_i \sim 3 \times 10^{-5}$, сечение столкновения уменьшается на три порядка, что позволяет включить столкновения электронов с ионами в общую схему процедуры столкновения частиц. Сечение столкновений ионов с ионами того же порядка, что и сечения столкновения нейтральных частиц, поэтому столкновение ионов также может быть включено в общую схему моделирования столкновений. Что касается столкновений электронов с электронов с электронов, поэтому, не стоит проводить процедуру столкновений электронов с электронами полностью.

Процедура моделирования молекулярных столкновений в присутствии электронов и ионов модифицируется следующим образом. Сначала проводится процедура столкновения для всех сортов частиц, электроны с электронами и электроны с ионами здесь также сталкиваются (партнёры по столкновению выбираются случайным образом). Сечение столкновения электронов с ионами берётся исходя из сечения обмена энергиями (26). Процедура обрывается в момент, когда достигнуто полное число столкновений всех частиц, кроме электронов с электронами. Далее проводится процедура, в которой "сталкивается" (меняются скорости частиц как при упругом столкновении) каждый электрон с каждым электроном и каждым ионом безотносительно сечений столкновений. Последняя процедура повторяется два раза. Это возможно даст необходимый обмен энергии между электронами и ионами (автору пока не удалось найти доказательство, что такая процедура привёт к равновесному распределению энергии между электронами и ионами).

В плазме из-за возникающих электро-магнитных полей заряженные частицы электроны и ионы могут в общем случае двигаться ускоренно. Тем не менее, разделение зарядов приводит к огромным электрическим полям [13], поэтому хорошим приближением является т.н. амбиполярная диффузия, когда электрон и ион движутся совместно и плазма считается квазинейтральной. В отсутствии внешних электромагнитных полей из-за огромной разницы в массах электрон фактически не влияет на движение иона. Поэтому можно перемещать ион, а значения координат связанного с ним электрона приравнивать к координатам иона. На каждом шаге по времени необходимо в каждой ячейке перемешивать ионы и связанные с ними электроны, переопределяя связь частиц для того, чтобы электроны по возможности не были привязаны к одному и тому же иону.

2.4. Скорость ступенчатой ионизации

Проведём оценку скорости ступенчатой ионизации атомов при его столкновении с электроном [14, 15]

$$A + e^- \to A^+ + e^- + e^- \tag{27}$$

Для рекомбинации с нижнего электронного уровня в атоме требуется огромная энергия относительного движения частиц, больше энергии ионизации. Более выгодным является процесс последовательного возбуждения атома с последовательным переходом связанного электрона на более высокий уровень с каждым ударом. Напрямую провести расчёт скорости ступенчатой ионизации проблематично, но можно оценить её исходя из скорости обратного процесса рекомбинации атомов. Скорость рекомбинации равна

$$N_a^2 K_r \sim \sigma g b^3, \tag{28}$$

где радиус взаимодействия $b \sim \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}}$ ($V = \frac{4}{3}\pi b^3 -$ объём, в котором должна оказаться треть

частица для осуществления реакции с тремя частицами). Для кулоновского взаимодействия частиц сечение рассеяние равно

$$\sigma = -\pi d_0^2 \ln \left(d_0 \sqrt{6\pi n_e d_0} \right) = \pi d_0^2 \ln \Lambda, \quad d_0 = \frac{2e^2}{3kT}$$
(29)

Тогда константа скорости рекомбинации равна

$$K_r \sim \pi d_0^2 g \ln \Lambda \frac{4\pi}{3} d_0^3 \left(\ln \Lambda \right)^{3/2} = \frac{4\pi}{3} \sqrt{\frac{8k\pi}{m_e}} \left(\frac{2e^2}{3k} \right)^5 T^{-4.5} \left(\ln \Lambda \right)^{2.5},$$
(30)

где *m_e* – масса электрона.

Константы прямой и обратной реакции связаны через константу равновесия, которая, в свою очередь определяется формулой Caxa [11]

$$\frac{K_i}{K_r} = K_e = \frac{n_{A^+} n_e}{n_A} = \frac{g_{A^+}}{g_A} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{I}{kT}\right),$$
(31)

- 1-

где I – энергия ионизации; g_{A^+} и g_A – статистические веса основного состояния иона и атома (приведены в табл. 5).

Таким образом, константа ступенчатой ионизации выражается как

$$K_{i} = \frac{4\pi}{3} \sqrt{\frac{8k\pi}{m_{e}}} \left(\frac{2e^{2}}{3k}\right)^{5} \left(\ln\Lambda\right)^{2.5} \frac{g_{A^{+}}}{g_{A}} \left(\frac{2\pi m_{e}k}{h^{2}}\right)^{3/2} T^{-3} \exp\left(-\frac{I}{kT}\right)$$
(32)

Как видно из формул (30) и (32) предъэкспоненциальный множитель имеет зависимость от температуры в большой степени T^n .

Таблица 5

Статистические веса в основном состоянии некоторых атомов и ионов [16]

Атом/ион	Ar	Ar^+	Ν	\mathbf{N}^+	0	\mathbf{O}^+	He	He^+
g_0	1	4	4	1	5	4	1	2

Подстановка данных в (30) и (32) даёт

$$N_{a}^{2}K_{r} \sim 5.1 \times 10^{39} T^{-4.5} \left(\ln \Lambda \right)^{2.5} \quad \frac{\mathrm{CM}^{\mathrm{o}}}{\mathrm{MOJE}^{2} \cdot \mathrm{c}},$$
$$N_{a}K_{i} = 2 \times 10^{31} \left(\ln \Lambda \right)^{2.5} \frac{g_{A^{+}}}{g_{A}} T^{-3} \exp\left(-\frac{I}{kT}\right) \quad \frac{\mathrm{CM}^{3}}{\mathrm{MOJE} \cdot \mathrm{c}}$$
(33)

Проведём теперь оценку скорости ступенчатой ионизации атомов при столкновении с атомом [14, 15]

$$A + A \to A^+ + e^- + A \tag{34}$$

Константа скорости рекомбинации в этом случае равна

$$K_r \sim \pi d_0^2 g \ln \Lambda \frac{4\pi}{3} d_{ij}^3,$$

$$d_{ij} = d_{ij}^{ref} \left(\frac{E}{kT_{ref}}\right)^{\frac{(1-2\omega)}{4}} \left[\Gamma\left(\frac{5}{2} - \omega_{ij}\right)\right]^{\frac{1}{2}}$$
(35)

Подставляя соответствующие данные, получаем выражение для скорости рекомбинации реакции (35)

$$K_{r} \sim \left(\frac{2e^{2}}{3k}\right)^{2} \sqrt{\frac{8k}{\pi m_{e}}} \ln \Lambda \frac{4\pi^{2}}{3} \left(d_{ij}^{ref}\right)^{3} \left(\frac{3}{2T_{ref}}\right)^{\frac{3(1-2\omega)}{4}} \left[\Gamma\left(\frac{5}{2} - \omega_{ij}\right)\right]^{\frac{3}{2}} T^{-\frac{3(2\omega+1)}{4}}$$
(36)

Скорость ионизации получается из (31) и (36)

$$K_{i} \sim \left(\frac{2e^{2}}{3k}\right)^{2} \sqrt{\frac{8k}{\pi m_{e}}} \ln \Lambda \frac{4\pi^{2}}{3} \left(d_{ij}^{ref}\right)^{3} \left(\frac{3}{2T_{ref}}\right)^{\frac{3(1-2\omega)}{4}} \left[\Gamma\left(\frac{5}{2}-\omega_{ij}\right)\right]^{\frac{3}{2}} \frac{g_{A^{+}}}{g_{A}} \left(\frac{2\pi m_{e}k}{h^{2}}\right)^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3(1-2\omega)}{4}} \exp\left(-\frac{I}{kT}\right)$$
(37)

$$N_{a}K_{i} = 4 \times 10^{17} \ln \Lambda \left(\frac{d_{ij}^{ref}}{d_{1}}\right)^{3} \left(\frac{3}{2T_{ref}}\right)^{\frac{3(1-2\omega)}{4}} \left[\Gamma\left(\frac{5}{2}-\omega_{ij}\right)\right]^{\frac{3}{2}} \frac{g_{A^{+}}}{g_{A}} T^{\frac{3(1-2\omega)}{4}} \exp\left(-\frac{I}{kT}\right) \frac{cM^{3}}{MOJIE \cdot c},$$

$$N_{a}^{2}K_{r} = 10^{26} \ln \Lambda \left(\frac{d_{ij}^{ref}}{d_{1}}\right)^{3} \left(\frac{3}{2T_{ref}}\right)^{\frac{3(1-2\omega)}{4}} \left[\Gamma\left(\frac{5}{2}-\omega_{ij}\right)\right]^{\frac{3}{2}} T^{-\frac{3(2\omega+1)}{4}} \frac{cM^{6}}{MOJIE^{2} \cdot c},$$
(38)

где $d_1 = 3$ Å.

2.5. Скорости химических реакций

Константу скорости принято выражать в виде

$$K_d = AT^n e^{-E_d/KT} \tag{39}$$

В данной работе константа скорости выражается в виде

$$K_d = AT^n e^{-T_a/T} \left[1 - \exp\left(-\frac{\theta_V}{T_V}\right) \right], \tag{40},$$

где θ_V – колебательный квант молекулы.

В табл. 6–8 приведены рекомендуемые константы скоростей реакций с нейтральными частицами для атмосферы Земли. Константы скоростей реакций были выбраны и апробированы Власовым В.И. при численном моделировании с помощью решения уравнений Навье – Стокса совместно с уравнениями химической кинетики течения газа вокруг различных ГЛА при входе в атмосферу Земли. Для определения теплового эффекта реакции в табл. 9 приведены и энтальпии образования компонентов, а также молярные веса.

Таблица б

Реакция	Α	n	$ heta_{\scriptscriptstyle V}$, K	T_a , K	Размерность
$O_2 + M_1 \rightarrow O + O + M_1$	2.1×10^{16}	0.	2240	59400	см ³ /моль/с
$O+O+M_1 {\rightarrow} O_2+M_1$	3.0×10^{16}	-0.5	0	0	см ⁶ /моль ² /с
$N_2 + M_2 \rightarrow N + N + M_2$	2.0×10^{16}	0	3354	113200	см ³ /моль/с
$N+N+M_2 {\rightarrow} N_2+M_2$	3.0×10^{16}	-0.5	0	0	см ⁶ /моль ² /с
$NO + M_3 \rightarrow N + O + M_3$	1.6×10^{16}	0.	2700	75400	см ³ /моль/с
$\mathrm{N} + \mathrm{O} + \mathrm{M}_3 \mathop{\longrightarrow} \mathrm{NO} + \mathrm{M}_3$	9.3×10^{16}	-0.5	0	0	см ⁶ /моль ² /с
$O + N_2 \rightarrow N + NO$	$1.8 imes 10^{14}$	0	0	38160	см ³ /моль/с
$N + NO \rightarrow O + N_2$	4.1×10^{13}	0	0	300	см ³ /моль/с
$O + NO \rightarrow N + O_2$	2.5×10^{9}	1	0	19600	см ³ /моль/с
$N + O_2 \rightarrow O + NO$	1.1×10^{10}	1	0	3600	см ³ /моль/с

Константы скоростей реакций с нейтральными частицами для воздуха

Таблица 7

Химические активности констант скоростей реакций с нейтральными частицами для воздуха

N_M	0	O_2	Ν	N_2	NO	Ar	\mathbf{O}^+	\mathbf{N}^+
1	2.5	1	2	1	1	0.1	2	2
2	2	1	4	1	1	0.3	4	4
3	20	1	20	1	20	1	20	20

Таблица 8

Константы скоростей реакций с заряженными частицами для воздуха

Реакция	Α	п	$ heta_{\scriptscriptstyle V}$, K	T_a , K	Размерность
$Ar + e^- \rightarrow Ar^+ + e^- + e^-$	8×10^{31}	-3	0	183100	см ³ /моль/с
$Ar^+ + e^- + e^- \rightarrow Ar + e^-$	5.1×10^{39}	-4.5	0	0	см ⁶ /моль ² /с
$Ar + Ar \rightarrow Ar^+ + e^- + Ar$	$7.9 imes 10^{10}$	1.65	0	183100	см ³ /моль/с
$Ar^+ + e^- + Ar \rightarrow Ar + Ar$	4.9×10^{18}	0.15	0	0	см ⁶ /моль ² /с
$Ar + Ar^+ \rightarrow Ar^+ + e^- + Ar^+$	8×10^{31}	-3	0	183100	см ³ /моль/с
$Ar^+ + e^- + Ar^+ \rightarrow Ar + Ar^+$	5.1×10^{39}	-4.5	0	0	см ⁶ /моль ² /с
$O + N \rightarrow NO^+ + e^-$	3.2×10^{10}	0.5	0	32100	см ³ /моль/с
$NO^+ + e^- \rightarrow O + N$	2.6×10^{18}	-0.5	3400	0	см ³ /моль/с
$N + N \rightarrow N_2^+ + e^-$	1.2×10^{10}	0.8	0	67500	см ³ /моль/с
$N_2^+ + e^- \rightarrow N + N$	3.7×10^{18}	-0.5	3175	0	см ³ /моль/с
$O + O \rightarrow O_2^+ + e^-$	4.2×10^{9}	0.7	0	80600	см ³ /моль/с
$O_2^+ + e^- \rightarrow O + O$	1.9×10^{18}	-0.5	2740	0	см ³ /моль/с
$N + e^{-} \rightarrow N^{+} + e^{-} + e^{-}$	1.6×10^{32}	-3	0	168670	см ³ /моль/с
$N^+ + e^- + e^- \rightarrow N^+ e^-$	8.2×10^{39}	-4.5	0	0	см ⁶ /моль ² /с
$O + e^- \rightarrow O^+ + e^- + e^-$	3.2×10^{31}	-3	0	158030	см ³ /моль/с
$O^+ + e^- + e^- \rightarrow O^+ e^-$	8.2×10^{39}	-4.5	0	0	см ⁶ /моль ² /с
$O_2^+ + O \rightarrow O^+ + O_2$	3.4×10^{10}	0.8	0	18030	см ³ /моль/с
$O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O$	7.8×10^{11}	0.5	0	0	см ³ /моль/с
$N^+ + N_2 \rightarrow N_2^+ + N$	3.7×10^{10}	0.9	0	12030	см ³ /моль/с

Реакция	A	n	$ heta_{\scriptscriptstyle V}$, K	T_a , K	Размерность
$N_2{}^+ + N \longrightarrow N^+ + N_2$	7.8×10^{11}	0.5	0	0	см ³ /моль/с
$NO^+ + O \rightarrow N^+ + O_2$	10 ¹²	0.5	0	77170	см ³ /моль/с
$N^{\scriptscriptstyle +} + O_2 {\longrightarrow} NO^{\scriptscriptstyle +} + O$	2.6×10^{13}	0	0	0	см ³ /моль/с
${O_2}^+ + N \longrightarrow N^+ + O_2$	8.7×10^{13}	0.15	0	28670	см ³ /моль/с
$N^{\scriptscriptstyle +} + O_2 {\longrightarrow} O_2^{\scriptscriptstyle +} + N$	$5 imes 10^{14}$	-0.16	0	0	см ³ /моль/с
$O_2^{+} + N_2 \rightarrow N_2^{+} + O_2$	9.9×10^{12}	0	0	40700	см ³ /моль/с
$N_2^{+} + O_2 {\longrightarrow} O_2^{+} + N_2$	1.1×10^{15}	-0.7	0	0	см ³ /моль/с
$NO^{+} + N \rightarrow O^{+} + N_{2}$	1.8×10^{13}	-1	0	12730	см ³ /моль/с
$O^{^{+}} + N_2 {\longrightarrow} NO^{^{+}} + N$	3×10^{13}	-1	0	0	см ³ /моль/с
$NO^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + NO$	2.6×10^{13}	0.4	0	32500	см ³ /моль/с
$O_2^+ + NO \rightarrow NO^+ + O_2$	6×10^{11}	0.65	0	0	см ³ /моль/с
$NO^+ + O \rightarrow O_2^+ + N$	7.2×10^{12}	0.3	0	48500	см ³ /моль/с
${O_2}^+ + N \longrightarrow NO^+ + O$	7.2×10^{13}	0.	0	0	см ³ /моль/с
$O^{+} + N_{2} \rightarrow N_{2}^{+} + O$	6×10^{11}	0.4	0	22670	см ³ /моль/с
$N_2{}^+ + O \longrightarrow O^+ + N_2$	3×10^{12}	0.	0	0	см ³ /моль/с
$N + NO^+ \rightarrow N_2^{+} + O$	7.2×10^{13}	0	0	35400	см ³ /моль/с
$N_2{}^+ + O \longrightarrow N + NO^+$	4×10^{14}	-0.35	0	0	см ³ /моль/с
$NO + O^+ \rightarrow N^+ + O_2$	1.4×10^{5}	1.9	0	26640	см ³ /моль/с
$N^{+} + O_{2} {\longrightarrow} NO + O^{+}$	10 ⁷	1.4	0	0	см ³ /моль/с
$O_2 + N_2 \rightarrow NO + NO^+ + e^-$	1.38×10^{20}	-1.84	0	141000	см ³ /моль/с
$NO + NO^+ + e^- \rightarrow O_2 + N_2$	10 ²⁴	-2.5	0	0	см ⁶ /моль ² /с
$NO + N_2 \rightarrow NO^+ + e^- + N_2$	2.2×10^{15}	-0.35	0	108000	см ³ /моль/с
$NO^+ + e^- + N_2 \rightarrow NO + N_2$	2.2×10^{26}	-2.5	0	0	см ⁶ /моль ² /с
$NO + O_2 \rightarrow NO^+ + e^- + O_2$	8.8×10^{15}	-0.35	0	108000	см ³ /моль/с
$NO^+ + e^- + O_2 \rightarrow NO + O_2$	8.2×10^{26}	-2.5	0	0	см ⁶ /моль ² /с
$\mathrm{N} + \mathrm{NO}^{\scriptscriptstyle +} \longrightarrow \mathrm{NO} + \mathrm{N}^{\scriptscriptstyle +}$	10 ¹⁹	-0.93	0	61000	см ³ /моль/с
$NO + N^{\scriptscriptstyle +} {\longrightarrow} N + NO^{\scriptscriptstyle +}$	4.8×10^{14}	0	0	0	см ³ /моль/с

Продолжение таблицы 8

Таблица 9

Молярные веса и энтальпии образования компонентов

Компонент	Ar	Ar^+	Ν	\mathbf{N}^+	N_2	N_2^+	Не	O ₂	O_2^+
$M_{\scriptscriptstyle W}$, г/моль	40	40	14	14	28	28	4	32	32
d <i>H</i> , эВ	0	15.768	4.877	19.424	0	15.589	0	0	12.081
Компонент	0	NO^+	O^+	e ⁻					
M_{W} , г/моль	16	30	16	5.5×10^{-4}					
d <i>H</i> , эВ	2.559	10.21	16.184	0					

Для описания химической кинетики наиболее часто используется и хорошо себя зарекомендовала модель полной энергии столкновения (англ. TCE – Total Collision Energy) [1].

Для процесса диссоциации E_d соответствует энергии диссоциации, для рекомбинации $E_d = 0$. Для максвелловской функции распределения константа скорости реакции выражается в виде

$$K_{d} = \int_{0}^{\infty} dE_{C} \int_{0}^{\sqrt{2E_{C}/m_{ij}}} \left(\frac{2\pi kT}{m_{ij}}\right)^{-3/2} \exp\left(-\frac{m_{ij}g^{2}}{2kT}\right) f_{int} \left(E_{C} - E_{tr}\right) g\sigma(g) P 4\pi g^{2} dg, \qquad (41)$$

где *Р* – вероятность реакции.

Подставляя сюда $f_{\text{int}} \propto \varepsilon_i^{(\varsigma/2)-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)$ и $\sigma(g)$ из (3), получаем

$$K_{d} = (kT)^{-\frac{3}{2}\frac{\xi}{2}} \sqrt{\frac{8\pi}{m_{ij}}} \pi \left(d_{ij}^{ref}\right)^{2} \left(kT_{ref}\right)^{\omega_{ij}-1/2} \frac{1}{\Gamma(\xi/2)\Gamma(5/2-\omega_{ij})} \times \\ \times \int_{0}^{\infty} dE_{C} \int_{0}^{E_{C}} \left(E_{C}-E_{ir}\right)^{\frac{\xi}{2}-1} E_{tr}^{\frac{3}{2}-\omega_{ij}} e^{-\frac{E_{C}}{kT}} P dE_{tr} = \\ = \left(kT\right)^{-\frac{3}{2}-\frac{\xi}{2}} \sqrt{\frac{8\pi}{m_{ij}}} \pi \left(d_{ij}^{ref}\right)^{2} \left(kT_{ref}\right)^{\omega_{ij}-1/2} \frac{1}{\Gamma(\xi/2+5/2-\omega_{ij})} \int_{0}^{\infty} dE_{C} E_{C}^{\frac{\xi}{2}+\frac{5}{2}-\omega_{ij}-1} e^{-\frac{E_{C}}{kT}} P dE_{C}$$
(42)

Здесь учтено, что

$$B(z,w) = B(w,z) = \int_{0}^{1} t^{z-1} (1-t)^{w-1} dt = \frac{\Gamma(z)\Gamma(w)}{\Gamma(z+w)},$$
(43)

где B(z, w) – бета-функция.

Реакция произойдёт, если полная энергия $E_C > E_d$, т.е. $P \sim \theta(E_C - E_d)$, где $\theta(x) - \phi$ ункция Хэвисайда

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, \, x \ge 0\\ 0, \, x < 0 \end{cases}$$

Кроме того, при небольших превышениях над порогом реакции можно приближённо записать, что $P \sim (E_C - E_d)^{\alpha}$ [17]. Г. Бёрд предложил добавить к вероятности множитель $E_C^{-\beta}$ для того, чтобы можно было получить выражение для K_d в явном виде. Таким образом, вероятность реакции можно записать в виде

$$P = P_0 \left(E_C - E_d \right)^{\alpha} E_C^{-\beta} \theta \left(E_C - E_d \right)$$
(44)

=

Интеграл в выражении для К_d перейдёт в

$$\begin{split} I &= \int_{0}^{\infty} E_{C}^{\frac{\xi}{2} + \frac{5}{2} - \omega_{ij} - 1} e^{-\frac{E_{C}}{kT}} P dE_{C} = P_{0} \int_{E_{d}}^{\infty} E_{C}^{\frac{\xi}{2} + \frac{5}{2} - \omega_{ij} - 1} e^{-\frac{E_{C}}{kT}} \left(E_{C} - E_{d} \right)^{\alpha} E_{C}^{-\beta} dE_{C} \\ &= P_{0} \int_{0}^{\infty} \left(E + E_{d} \right)^{\frac{\xi}{2} + \frac{5}{2} - \omega_{ij} - 1 - \beta} e^{-\frac{E + E_{d}}{kT}} E^{\alpha} dE, \end{split}$$

где сделана замена переменных $E = E_C - E_d$. Если положить $\beta = \frac{\xi}{2} + \frac{3}{2} - \omega_{ij}$, то интеграл можно взять в явном виде

$$I = P_0 e^{-\frac{E_d}{kT}} \left(kT\right)^{\alpha+1} \int_0^\infty e^{-\frac{E}{kT}} \left(\frac{E}{kT}\right)^{\alpha} d\frac{E}{kT} = P_0 e^{-\frac{E_d}{kT}} \left(kT\right)^{\alpha+1} \Gamma\left(\alpha+1\right)$$

Окончательно константа скорости реакции выражается в виде

$$K_{d} = P_{0} \left(kT \right)^{\alpha - \frac{1}{2} - \frac{\xi}{2}} \sqrt{\frac{8\pi}{m_{ij}}} \pi \left(d_{ij}^{ref} \right)^{2} \left(kT_{ref} \right)^{\omega_{ij} - 1/2} \frac{\Gamma(\alpha + 1)}{\Gamma(\xi/2 + 5/2 - \omega_{ij})} e^{-\frac{E_{d}}{kT}}$$
(45)

Эта же константа в химической кинетике выражается в виде $K_d = AT^n e^{-D/T}$. Приравнивая оба выражения, получаем

$$\alpha = n + \frac{\xi}{2} + \frac{1}{2}, \quad P_0 = A \frac{\Gamma(\xi/2 + 5/2 - \omega_{ij})}{\Gamma(\alpha + 1)\pi(d_{ij}^{ref})^2} k^{1/2 - n - \omega_{ij}} \sqrt{\frac{m_{ij}}{8\pi}} T_{ref}^{1/2 - \omega_{ij}}$$
(46)

Таким образом, вероятность диссоциации равна

$$P = \frac{A\Gamma\left(\frac{\xi}{2} + \frac{5}{2} - \omega_{ij}\right)}{\Gamma\left(n + \frac{\xi}{2} + \frac{3}{2}\right)\pi\left(d_{ij}^{ref}\right)^{2}k^{n}}\sqrt{\frac{m_{ij}}{8\pi}}\left(kT_{ref}\right)^{1/2-\omega_{ij}}\left(1 - \frac{E_{d}}{E_{C}}\right)^{n+\xi/2+1/2}E_{C}^{\omega_{ij}+n-1}\theta\left(E_{C} - E_{d}\right)$$
(47)

Из полученной формулы (47) следует, что TCE модель имеет ограничение, с её помощью можно моделировать константу скорости реакции с температурной зависимостью, для которой выполняется условие

$$n + \frac{\xi}{2} + \frac{3}{2} > 0$$

Данное соотношение не выполняется, например, для константы скорости ступенчатой ионизации атомов, для которой n = -3. На ω также накладывается ограничение (см. выше о сечении столкновения заряженных частиц)

$$\frac{\xi}{2} + \frac{5}{2} - \omega_{ij} > 0$$

Это соотношение не выполняется для столкновений атомного иона с собой и с электроном. Поэтому для столкновений ионов и электронов между собой и друг с другом используются параметры $\omega = 2.3$, $\Gamma(2.5-\omega) = 4.590622$ (см. выше).

Если столкновение привело к диссоциации в соответствии с вероятностью P, производится столкновение молекулы с частицей по обычным правилам с перераспределением энергии в соответствии с алгоритмом Ларсена и Боргнакке. При этом из полной энергии столкновения вычитается энергия диссоциации. После столкновения проводится процедура разделения молекулы на два атома. Скорость атома складывается из двух компонент: скорости центра масс молекулы и дополнительной скорости Δc . Вектор скорости одного из атомов направлен равновероятно во всех направлениях, модуль скорости второго атома равен модулю скорости первого. Модуль скорости определяется из условия равенства кинетической энергии относительного движения атомов сумме вращательной E_{rot} и колебательной E_{vib} энергий оставшихся у молекулы после столкновения с частицей

$$\Delta c = \sqrt{\frac{E_{rot} + E_{vib}}{m}}, \qquad (48)$$

где *т* – масса атома.

При использовании константы скорости в виде (40) вероятность бинарной реакции выражается в виде

$$P = \frac{A'\Gamma\left(\frac{\xi}{2} + \frac{5}{2} - \omega_{ij}\right)}{\Gamma\left(n + \frac{\xi}{2} + \frac{3}{2}\right)\pi\left(d_{ij}^{ref}\right)^2 k^n} \sqrt{\frac{m_{ij}}{8\pi}} \left(kT_{ref}\right)^{1/2 - \omega_{ij}} \left(1 - \frac{E_d}{E_C}\right)^{n + \xi/2 + 1/2} E_C^{\omega_{ij} + n - 1} \theta\left(E_C - E_d\right),$$

$$A' = A \left[1 - \exp\left(-\frac{\theta_V}{T_P}\right)\right]$$

$$(49)$$

Температура T_P выражается из полной энергии столкновения E_C и возбуждённых степеней свободы сталкивающихся частиц ξ_i как

$$\frac{kT_P}{2}\sum_i \xi_i = E_C \tag{50}$$

Для колебательной моды энергии молекулы число возбуждённых степеней свободы ξ формально определяется как

$$\sum_{j=0}^{N_d} E_j \exp\left(-\frac{E_j}{kT_P}\right) = \frac{\xi}{2} kT_P, \qquad (51)$$

где E_i – энергия колебательного уровня j; N_d – число колебательных уровней молекулы.

Если показатель n в константе $K_d = AT^n e^{-E_d/KT}$ $n < -\xi/2 - 3/2$, то n разбивается на два слагаемых $n = n_1 + n_2$, причём

$$n_1 = 0.2 - \frac{\xi}{2} - \frac{3}{2}, \quad n_2 = n - n_1$$
 (52)

Далее в вероятность реакции вместо *n* подставляется n_1 , затем, как описано выше, определяется "эффективная" температура сталкивающихся частиц T_p и вероятность реакции умножается на величину $T_p^{n_2}$.

3. Результаты

3.1. Расчёт электронной концентрации для лётного эксперимента OREX

Для валидации методики было проведено численное моделирование обтекания аппарата OREX с целью определения электронной концентрации. Геометрия аппарата приведена на рис. 4. В районе точки (X_{st}, Y_{st}) измерялась электронная концентрация. Параметры траектории, по которым приведён расчёт, взяты из работы [18] и приведены в табл. 10.

На рис. 5 показаны электронные концентрации на аппарате OREX. Сравниваются экспериментальные данные (взяты из работы [19]), расчёт методом ПСМ и решение уравнений Навье – Стокса, взятое из работы [19]. На стенке ставились условия отражения ионов и электронов без их рекомбинации. Коэффициенты аккомодации для поступательной, вращательной и колебательной энергии полагались равными единице. Видно, что как решение уравнений Навье – Стокса, так и численное моделирование методом ПСМ занижают в несколько раз электронную концентрацию. Это может быть связано с заниженной скоростью ионизации, так и с дополнительной ионизацией в ударной волне на датчике, в то время, как численное моделирование проводилось для осесимметричного тела.



Рис. 4. Геометрия аппарата OREX



Рис. 5. Распределение электронной концентрации на аппарате OREX: экспериментальные данные; DSMC – расчёт методом ПСМ; N-S – решение уравнений Навье – Стокса

Таблииа	10

Н	V_∞	n_{∞}	$ ho_\infty$	T_∞	X _{O2}	$X_{ m N2}$	Xo	P_{∞}	T_W
200	7400	9.00×10 ¹⁵	3.28×10^{-10}	1025.8	0.0315	0.4548	0.5138	1.27×10^{-4}	331.8
170	7400	2.27×10 ¹⁶	8.77×10^{-10}	891.5	0.0435	0.5482	0.4083	2.79×10 ⁻⁴	331.8
150	7412	5.31×10 ¹⁶	2.14×10 ⁻⁹	733.4	0.0546	0.6156	0.3298	5.37×10 ⁻⁴	331.8
135	7422	1.31×10 ¹⁷	5.48×10 ⁻⁹	546.2	0.0659	0.6716	0.2625	9.91×10 ⁻⁴	331.8
125	7431	3.06×10 ¹⁷	1.31×10 ⁻⁸	433.4	0.0768	0.7117	0.2115	1.83×10^{-3}	331.8
120	7439	5.21×10 ¹⁷	2.26×10 ⁻⁸	367.8	0.0845	0.7327	0.1828	2.65×10 ⁻³	331.8
115	7440	9.86×10 ¹⁷	4.35×10 ⁻⁸	304.4	0.0978	0.7539	0.1484	4.14×10 ⁻³	331.8
110	7445	2.12×10 ¹⁸	9.60×10 ⁻⁸	247.4	0.1232	0.7704	0.1064	7.25×10 ⁻³	331.8
105	7451	5.05×10 ¹⁸	2.33×10 ⁻⁷	211	0.1528	0.7815	0.0657	1.47×10^{-2}	331.8
101.1	7454.6	1.03×10 ¹⁹	4.83×10 ⁻⁷	196.9	0.1726	0.7839	0.0435	2.81×10^{-2}	401.5
96.8	7456.3	1.98×10 ¹⁹	9.36×10 ⁻⁷	190.3	0.1884	0.7863	0.0253	5.20×10 ⁻²	485.2
92.8	7454.1	4.08×10 ¹⁹	1.95×10 ⁻⁶	188.3	0.2025	0.7881	0.0094	0.106	586.1
88.4	7444.3	8.99×10 ¹⁹	4.30×10 ⁻⁶	186.9	0.2125	0.7875	0	0.232	686.9
84	7415.9	2.28×10 ²⁰	1.09×10^{-5}	188.9	0.2375	0.7625	0	0.594	785.1
79.9	7360.2	3.84×10 ²⁰	1.84×10^{-5}	198.6	0.2375	0.7625	0	1.05	878.4

Параметры траектории аппарата OREX

Расчётные сетки, использовавшиеся для расчётов на высотах $H \ge 101$ км и 85 км, показаны на рис. 6. Расчётная сетка содержала 21760 ячеек, в расчётах использовалось 260000 молекул, использовалась схема с весами [1]. Распределение температуры и линии тока для аппарата OREX на высотах H = 101 км и 85 км.



Рис. 6. Распределение температуры, линии и расчётная сетка для расчётов аппарата OREX на высоте *a*) *H* = 101 км, *б*) *H* = 85 км

3.2. Сравнение расчётных и экспериментальных данных для лётного эксперимента серии RAM-C

Серия экспериментов RAM-C была проведена в конце 1960 годов для изучения эффекта прекращения связи с КА при прохождении плотных слоёв атмосферы [20, 21]. Было проведено три эксперимента. Среди прочего определялась электронная концентрация. Аппарат состоял из сферического носка радиуса $R_N = 0.1524$ м или 6 дюймов (RAM-C II) и $R_N = 0.1595$ м или 6.28 дюймов (RAM-C III) и конуса с углом полураствора 9°. Общая длина составляла 1.295 м. Расчёт методом ПСМ был выполнен в работе [22]. Геометрия аппарата RAM-C III показана на рис. 7, параметры траектории приведены в табл. 11.

Таблица 11

<i>Н</i> , км	V_{∞} , м/с	$ ho_{\infty}$, кг/м 3	T_∞ , K	$X(O_2)$	$X(N_2)$	P_{∞}, Π a
65.2	7650	1.58×10^{-4}	233.0	0.2375	0.7625	10.54
71.0	7650	7.15×10 ⁻⁵	217.0	0.2375	0.7625	4.45
76.2	7650	3.32×10^{-5}	206.0	0.2375	0.7625	1.96
80.8	7650	1.62×10^{-5}	198.0	0.2375	0.7625	0.92
83.8	7650	9.71×10 ⁻⁶	194.0	0.2375	0.7625	0.54

Параметры траектории аппарата RAM-C II



Рис. 7. Геометрические параметры аппаратов серии RAM-C III

Результаты численного моделирования внешнего обтекания аппарата RAM-C II на высотах 80.8, 76.2 и 83.8 км показаны на рис. 8, 9 и 10 соответственно. На поверхности летательного аппарата (ЛА) ставилось условие рекомбинации электронов и ионов с вероятностью $\alpha_r = 1$, рекомбинация атомов на поверхности отсутствует (некаталитическая стенка), вероятности аккомодации поступательной, вращательной и колебательной энергий $\alpha_W = 1$. Слева на рисунках показано измеренное значение электронной концентрации гребёнкой, состоящей из зондов Ленгмюра, расположенной в точке аппарата $x/R_N = 8$, где x – координата вдоль оси симметрии. Справа на рисунках приведено сравнение максимальных концентраций, расчётных и экспериментальных.



Рис. 8. Распределение электронной концентрации на высоте 84.6 км



Рис. 9. Распределение электронной концентрации на высоте 76.2 км



Рис. 10. Распределение электронной концентрации на высоте 83.8 км

На рис. 11 показаны расчётная сетка (для аппарата RAM-C II) и распределение поступательной температуры при обтекании на высоте 80.8 км. После сферического затупления на конусе температура растёт, что несколько замедляет рекомбинацию заряженных частиц.



Рис. 11. Распределение поступательной температуры при обтекании RAM-C II на высоте 80.8 км

На рис. 12. Приведена зависимость температуры от высоты при обтекании RAM-C. В эксперименте с помощью зонда Ленгмюра измеряли максимальную электронную температуру, в расчёте приведена максимальная поступательная температура, усреднённая по всем сортам частиц.



Рис. 12. Зависимость максимальной температуры от высоты при обтекании RAM-C: эксперимент – электронная температура; расчёт – средняя поступательная температура

3.2. Численное моделирование ионизации аргона в одномерной нестационарной ударной волне

Было проведено численное моделирование ионизации в ударной волне чистого аргона. Моделирование ударной волны проводилось путём отражения от торца, т.е. газ с некоторой скоростью натекал на торец, от которого отражалась ударная волна, бегущая по газу. Это полный аналог ударной волны перед движущимся поршнем, если перейти в систему отсчёта, связанную с ним. Поверхность поршня (торец) отражает частицы зеркально, что сохраняет температуру газа. Скорость поршня подбиралась такой, чтобы в неподвижной системе координат скорость ударной волны соответствовала экспериментально измеренной.

На рис. 13 приведены экспериментальные данные [23, 24] и расчёты. Давление в невозмущённом потоке 2.06 торр, температура 295 К, скорость ударной волны была равна 5529 м/с, газ – аргон. В экспериментах заметна задержка в ионизации перед ударной волной, в расчётах задержка отсутствует. В области за ударной волной, где интенсивно развивается электронная лавина, скорость ионизации в расчётах занижена по сравнению с экспериментальными данными. Тем не менее, положительным моментом является то, что в столь плотном газе (давление за ударной волной ~ 1 атм) удаётся провести хоть какие-нибудь расчёты ионизации.



Рис. 13. Распределение плотности и электронной концентрации в одномерной нестационарной ударной волне в аргоне

В дальнейшем необходимо будет более детально проработать вопрос о скорости ионизации, возможно, необходимо использовать модель с многоступенчатой ионизацией с возбуждением электронных уровней атома аргона, как это сделано в работе [24]. Уменьшение электронной концентрации скорее всего связано с потерей энергии газа в процессе высвечивания при дезактивации электронных уровней, что также должно быть учтено в расчётах.

4. Заключение

Проведенные расчеты показывают, что:

- 1. Классические модели метода ПСМ (VHS, TCE, алгоритм Ларсена и Боргнакке, метод Бойда моделирования вероятности VT и RT обменов) совместно с предложенными сечениями столкновения заряженных частиц и констант скоростей ионизации позволяют достичь хорошего совпадения с экспериментальными данными об электронной концентрации для условий входа в атмосферу Земли с первой космической скоростью.
- 2. Подобраны параметры VHS модели для столкновений электронов и ионов с атомами и молекулами в воздухе.
- Предложено использовать сечение передачи энергии вместо обычного сечения упругого столкновения электронов и ионов, что позволило значительно ускорить работу программы численного моделирования.
- 4. Показано, что хорошо зарекомендовавшие себя при решении уравнений Навье Стокса константы скоростей реакций для воздушной смеси позволяют достичь хорошего совпадения с экспериментальными данным по электронной концентрации при реше-

нии задачи о входе в атмосферу Земли с первой космической скоростью методом ПСМ.

Литература

- 1. Bird G.A. Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows. Oxford. Clarendon Press. 1994. 458 p.
- 2. Koura K. Null-collision Technique in the Direct Simulation Monte-Carlo Technique, The Physics of Fluids, Vol. 29, 1986, pp. 3509–3511.
- 3. Кусов А.Л. Численное моделирование обтекания цилиндра со сферическим носком методом прямого статистического моделирования Монте-Карло // Математическое моделирование, 2015, Т. 27, № 12, С. 33–47.
- 4. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р., Молекулярная теория газов и жидкостей, Изд-во иностранной литературы, 1961, 930 с.
- Физико-химические процессы в газовой динамике. Компьютеризированный справочник в 3-х томах. Том I: Динамика физико-химических процессов в газе и плазме // Под. ред. Чёрного Г.Г. и Лосева С.А. М.: Изд. Моск. ун-та, 1995, 350 с.
- 6. Wright M.J., Bose D., Palmer G.E., Levin E. Recommended Collision Integrals for Transport Property Computations, Part 1: Air Species // AIAA Journal, vol. 43, No. 12, 2005, pp. 2558–2564.
- 7. Wright M.J., Hwang H.H, Schwenke D.W. Recommended Collision Integrals for Transport Property Computations Part 2: Mars and Venus Entries // AIAA Journal, vol. 45, No. 1, 2007, pp. 281–288.
- 8. Физические величины: Справочник / Под. Ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова М.: Энергоатомиздат, 1991, 1232 с.
- Farbar E.D., Boyd I.D. Simulation of FIRE II reentry flow using the direct simulation Monte Carlo method // 40th Thermophysics Conference, 23 - 26 June 2008, Seattle, Washington, AIAA 2008-4103, 20 p.
- 10. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Механика. М.: Наука, 1988, 216с.
- 11. Спитцер Л. Физика полностью ионизованного газа. М.: "Мир", 1965, 212 с.
- 12. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979, 527 с.
- 13. Роуз Д., Кларк М. Физика плазмы и управляемые термоядерные реакции. М.: "Госатомиздат", 1963, 487 с.
- 14. Смирнов Б.М. Введение в физику плазмы. М.: Наука, 1982, 224 с.
- 15. Смирнов Б.М. Физико слабоионизованного газа в задачах с решениями. М.: Наука, 1988, 423с.
- 16. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник. Т.1, книга 1 / Под ред. Глушко В.П., М.: Наука, 1978, 497 с.
- 17. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. 3-е изд. перераб. и доп. Долгопрудный: Издательский дом "Интеллект", 2009, 736 с.
- Moss J.N., Gupta R.N., Price J.M. DSMC simulation of OREX entry conditions. NASA-TM-111621. 1996, pp. 1–6.
- Горшков А.Б. Гиперзвуковое двумерное обтекание тел вязким химически неравновесным воздухом. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. МФТИ, Долгопрудный, 2002, 218 с.
- 20. Vlasov V.I., Gorshkov A.B., Kovalev R.V., Plastinin Yu.A. Theoretical studies of air ionization and no vibrational excitation in low-density hypersonic flow around re-entry bodies, 1997. AIAA Pap. No. 97-2582.
- 21. Dunn M.G., Kang S.W. Theoretical and experimental studies of re-entry plasmas // Cornell aeronautical laboratory, Langley Research Center. NASA CR-2232, 1973, 111 p.
- 22. Boyd I.D. Modeling of plasma formation in rarefied hypersonic entry flows, 45th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit 8 11 January 2007, Reno, Nevada. AIAA Pap. No. AIAA 2007-206.

- 23. Cambier J.-L. A high-order transport scheme for collisional-radiative and nonequilibrium plasma. The Ohio State University, 2009, PhD dissertation, 193p.
- 24. Cambier J.-L., Kapper M.G. Ionizing Shocks in Argon. Part 1: collisional-radiative model and steady-state structure (preprint), 2010, pp. 1–15.

Статья поступила в редакцию 18 января 2017 г.