

Vibrational Relaxation Models for Non-Equilibrium Multi-Temperature Flows

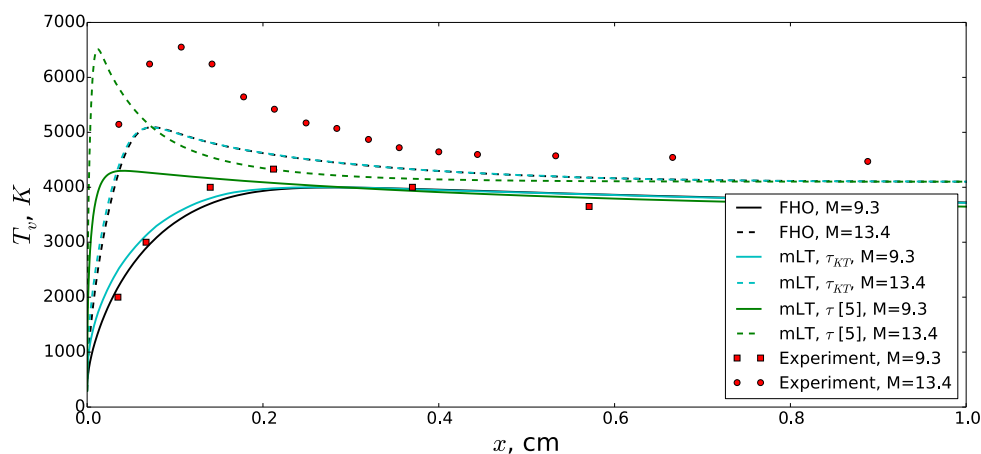
E.V. Kustova, G.P. Oblapenko, I.Z. Sharafutdinov

Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, 199034, Russia
kunstmord@kunstmord.com

Abstract

Various models of vibrational relaxations and their influence on flows behind shock waves in binary mixtures of nitrogen and oxygen are discussed. Modifications of the Landau–Teller model and expressions for VT relaxation times obtained from kinetic theory are studied, comparisons are made between experimental data on temperatures in flows behind shock waves and temperatures obtained using various vibrational relaxation models.

Keywords: multi-temperature flows, vibrational relaxation, shock waves.



Vibrational temperatures behind a shock-wave in oxygen for Mach = 9.3 and 13.4, calculated using different models of vibrational relaxation, along with experimental data (Ibragimova et al., 2013), as functions of distance from the shock front

УДК 533.6.011.8

Модели колебательной релаксации в неравновесных многотемпературных течениях

Е.В. Кустова, Г.П. Облапенко, И.З. Шарафутдинов

*Санкт-Петербургский Государственный Университет,
Россия, Санкт-Петербург, 199034, Университетская наб., д.7-9,
kunstmord@kunstmord.com*

Аннотация

В работе рассматриваются различные модели скорости колебательной релаксации в смесях разреженных газов и их влияние на течения за ударными волнами в бинарных смесях азота и кислорода. Предложены обобщения модели Ландау – Теллера и выражений для времен релаксации, следующие из кинетической теории, проводится сравнение значений для параметров за ударными волнами, полученных с использованием различных моделей, с экспериментальными данными.

Ключевые слова: многотемпературные течения, колебательная релаксация, ударные волны.

1. Введение

В работе изучается скорость колебательной релаксации в течениях бинарных смесей разреженных газов в условиях сильной колебательной неравновесности. Времена релаксации в таких течениях удовлетворяют соотношению [1]

$$\tau_{tr} < \tau_{rot} < \tau_{VV} \ll \tau_{VT} < \tau_{react} \sim \theta, \quad (1)$$

где τ_{tr} и τ_{rot} – времена релаксации поступательных и вращательных степеней свободы; τ_{VV} – характерное время VV-обменов колебательными квантами; τ_{VT} – характерное время VT-переходов колебательной энергии в поступательную; τ_{react} – характерное время реакций диссоциации-рекомбинации; θ – характерное время изменения макропараметров.

При таком отношении времен процессов справедливо многотемпературное приближение, которое описывается квазистационарными распределениями молекул по колебательным уровням. При этом уравнения переноса в бинарной смеси дополняются уравнением изменения удельного числа колебательных квантов, которое в случае рассмотрения молекул с гармоническим колебательным спектром может быть переписано как уравнение, описывающее процесс колебательной релаксации.

2. Система уравнений для макропараметров

В бинарной многотемпературной смеси газов в нулевом (невязком) приближении метода Энского – Чепмена система уравнений, описывающих стационарное течение за ударной волной, имеет следующий вид [1]:

$$\frac{d(n_m v)}{dx} = R^{react}, \quad (2)$$

$$\frac{d(n_a v)}{dx} = -2R^{react}, \quad (3)$$

$$\frac{d(\rho_m W v)}{dx} = R^W, \quad (4)$$

$$\rho_0 v_0 = \rho v, \quad (5)$$

$$\rho_0 v_0^2 + p_0 = \rho v^2 + p, \quad (6)$$

$$h_0 + \frac{v_0^2}{2} = h + \frac{v^2}{2}, \quad (7)$$

где n_m, n_a – числовые плотности молекул и атомов, соответственно, v – скорость потока, W – удельное число колебательных квантов, ρ_m – массовая плотность молекул, x – расстояние от фронта ударной волны, R^{react} – релаксационный член, описывающий изменение числа частиц за счет реакций диссоциации-рекомбинации, R^W – член, описывающий колебательную релаксацию, h – удельная энтальпия, ρ – плотность смеси, p – давление, ρ_0, v_0, p_0, h_0 – значения плотности, скорости, давления и энтальпии в набегающем потоке. Здесь и далее в работе индекс « m » означает молекулярный сорт, а индекс « a » – атомарный сорт.

В случае, если колебательный спектр молекул считается гармоническим, уравнение (4) может быть переписано в следующем виде:

$$\frac{d(\rho_m E_{\text{vibr}} v)}{dx} = R^{\text{vibr}}, \quad (8)$$

где E_{vibr} – удельная колебательная энергия; R^{vibr} – скорость колебательной релаксации

$$R^{\text{vibr}} = R^{\text{vibr,VT}} + R^{\text{vibr,react}}, \quad (9)$$

которая представляется как сумма двух членов, описывающих колебательную релаксацию вследствие VT-переходов колебательной энергии и реакций диссоциации-рекомбинации.

3. Скорость колебательной релаксации

При моделировании течений с гармоническим колебательным спектром для описания скорости колебательной релаксации за счет VT-переходов зачастую используется формула Ландау–Теллера [2]

$$R^{\text{vibr,VT}} = \rho_m \frac{E_{\text{vibr}}^{\text{eq}}(T) - E_{\text{vibr}}(T_v)}{\tau^{\text{VT}}}, \quad (10)$$

где $E_{\text{vibr}}^{\text{eq}}$ – равновесное значение колебательной энергии, T_v – колебательная температура, τ^{VT} – время VT-релаксации. Следует отметить, что в оригинальной работе [2] были рассмотрены условия слабого отклонения от равновесия, и колебательная температура не вводилась. Формула Ландау–Теллера, записанная в виде (11), не имеет достаточного теоретического обоснования, однако часто используется в вычислительной газодинамике. В работе [3] на основе методов кинетической теории был получен строгие формулы для скорости колебательной релаксации, и с использованием ряда предположений выведен аналог выражения (11), дающий хорошее согласие с результатами расчетов по точным формулам кинетической теории в условиях сильного отклонения от колебательного равновесия [3]:

$$R^{\text{vibr,VT}} = \frac{T}{T_v} (T - T_v) \rho_m c_{\text{vibr}} \sum_{d=a,m} \frac{n_d}{n \tau_d^{\text{VT}}}, \quad (11)$$

где c_{vibr} – удельная теплоемкость колебательных степеней свободы; n – числовая плотность смеси; τ_d^{VT} – время VT-релаксации при столкновениях молекул с частицами сорта d .

Время VT-релаксации в кинетической теории определяется формулой

$$\tau_d^{\text{VT}} = \frac{4kn}{m_m c_{\text{vibr}}} \langle (\Delta \mathcal{E}^{\text{vibr}})^2 \rangle_{md}^{\text{VT}}, \quad (12)$$

где k – постоянная Больцмана; m_m – масса молекул; $\Delta \mathcal{E}^{\text{vibr}} = \frac{\varepsilon_{i'} - \varepsilon_i}{kT}$, ε_i и $\varepsilon_{i'}$ – значения колебательной энергии молекулы до и после столкновения, соответственно, а оператор осреднения для произвольной функции F_{ij} для столкновений молекул с молекулами и молекул с атомами определяется следующим образом:

$$\langle F \rangle_{mm}^{VT} = \left(\frac{kT}{2\pi m_{mm}} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{ini'jlj'l'} \frac{s_j s_l}{Z_{int}^2} \int F_{ij} g_0^3 \times \exp \left(-g_0^2 - \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} - \frac{\varepsilon_{nl}}{kT} - \frac{(i+n)\varepsilon_1}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \right) \sigma_{mm,ijnl}^{i'j'n'l'} d^2 \Omega d g_0, \quad (13)$$

$$\langle F \rangle_{ma}^{VT} = \left(\frac{kT}{2\pi m_{ma}} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{ii'jj'} \frac{s_j}{Z_{int}} \int F_{ij} g_0^3 \times \exp \left(-g_0^2 - \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} - \frac{i\varepsilon_1}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \right) \sigma_{ma,ij}^{i'j'} d^2 \Omega d g_0, \quad (14)$$

где $m_{cd} = \frac{m_c m_d}{m_c + m_d}$ – приведенная масса сталкивающихся частиц; s_j – статистический вес состояния молекулы с вращательной энергией ε_j ; Z_{int} – статистическая сумма; $g_0 = \sqrt{\frac{m_{cd}}{2kT}} g$ – безразмерная относительная скорость; g – относительная скорость; i и n – колебательные уровни сталкивающихся частиц; ε_1 – энергия первого колебательного уровня молекул; T_1 – температура первого колебательного уровня (в случае рассмотрения молекул с гармоническим колебательным спектром это колебательная температура T_v); $\sigma_{mm,ijnl}^{i'j'n'l'}$ – сечение VT-перехода, при котором молекула, находившаяся на вращательном уровне j и колебательном уровне i переходит на вращательный уровень j' и колебательный уровень i' , а ее партнер по столкновению – молекула, находившаяся на вращательном уровне l и колебательном уровне n и перешедшая после столкновения на вращательный уровень l' , $\sigma_{ma,ij}^{i'j'}$ – сечение VT-перехода, при котором молекула, находившаяся на вращательном уровне j и колебательном уровне i переходит на вращательный уровень j' и колебательный уровень i' при столкновении с атомом; $d^2 \Omega$ – дифференциал телесного угла, в который попадает вектор относительной скорости частиц после столкновения.

Анализ определений (12)–(14) показывает, что время релаксации, рассчитанное с их помощью, включает в себя зависимость не только от температуры газа T , но и от колебательной температуры T_v . Расчет интегралов, входящих в формулы (13) и (14), представляет собой достаточно затратную с вычислительной точки зрения задачу. Однако времена релаксации могут быть вычислены заранее, а при моделировании конкретных течений можно использовать аппроксимации полученных данных.

На практике для расчетов времени релаксации часто используется формула Милликена–Уайта [4]. Данная формула получена в результате обработки экспериментальных данных и не включает в себя зависимость от колебательной температуры T_v . В недавней работе [5, 6] приведены соотношения для времен VT-релаксации в кислороде, полученные из эксперимента, а также аппроксимации, основанные на теоретических расчетах.

На рис. 1 и 2 приведены времена релаксации в кислороде, рассчитанные по формуле (12) (сечения процессов VT-переходов рассчитывались по модели нагруженного ангармонического осциллятора, ФНО [7]), по модели Милликена–Уайта (а также модели Милликена–Уайта с поправкой Парка [8]), а также по теоретическим и экспериментальным формулам, данным в работе [5].

На рис. 1 также представлено время релаксации, полученное в результате решения уравнения колебательной релаксации с использованием коэффициентов VT-переходов, рассчитанных методами молекулярной динамики с использованием высокоточного потенциала взаимодействия [9].

Из рис. 1 и 2 видно, что в кислороде формула Милликена–Уайта дает хорошее согласие с экспериментальными данными и расчетами по модели ФНО при низких температурах, однако при росте температуры газа она не описывает немонотонное поведение времен релаксации и дает существенно заниженные результаты. Теоретическое выражение для времен ре-

лаксации при столкновениях молекул кислорода с атомами кислорода, приведенное в [5] и представленное на рис. 1, также дает заниженные значения во всем диапазоне температур, что отмечалось и в работе [5]. С ростом температуры ангармоничность колебательного спектра также приводит к увеличению времени релаксации. Стоит отметить, что аппроксимации траекторных расчетов, приведенные в [9], дают существенно другую картину поведения времени релаксации с ростом температуры (см. рис. 1), однако характер изменения времен релаксации при высоких температурах, получаемый по данным аппроксимациям, находится в согласии с экспериментальными данными и расчетами по модели ФНО.

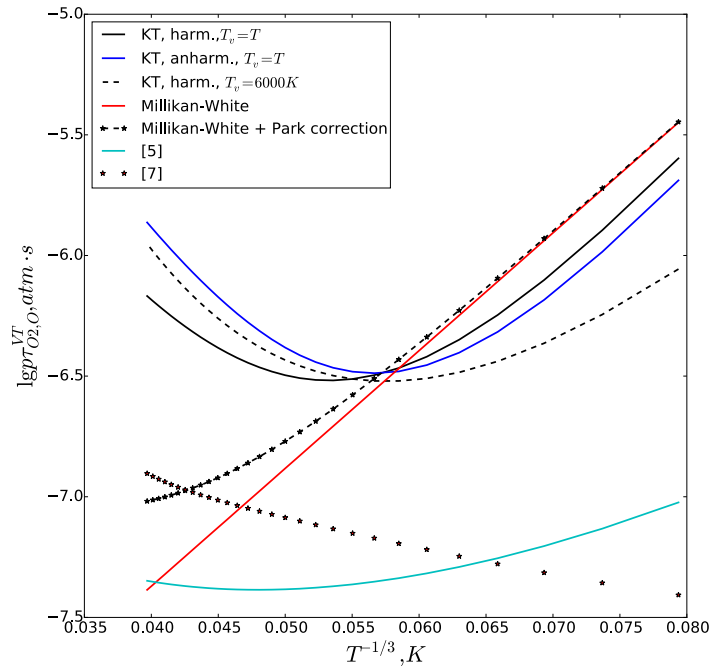


Рис. 1. Времена VT-релаксации для столкновений молекул кислорода с атомами кислорода как функция температуры

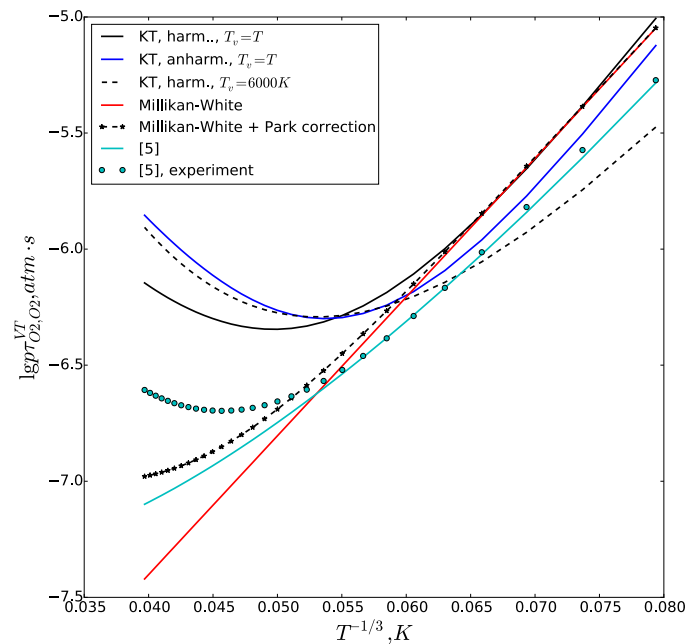


Рис. 2. Времена VT-релаксации для столкновений молекул кислорода с атомами кислорода как функция температуры

Сравнение времен релаксации в азоте, рассчитанных по формуле (12) с использованием модели ФНО и рассчитанных по формуле Милликена – Уайта (как без учета, так и с учетом поправки Парка) приведено на рис. 3.

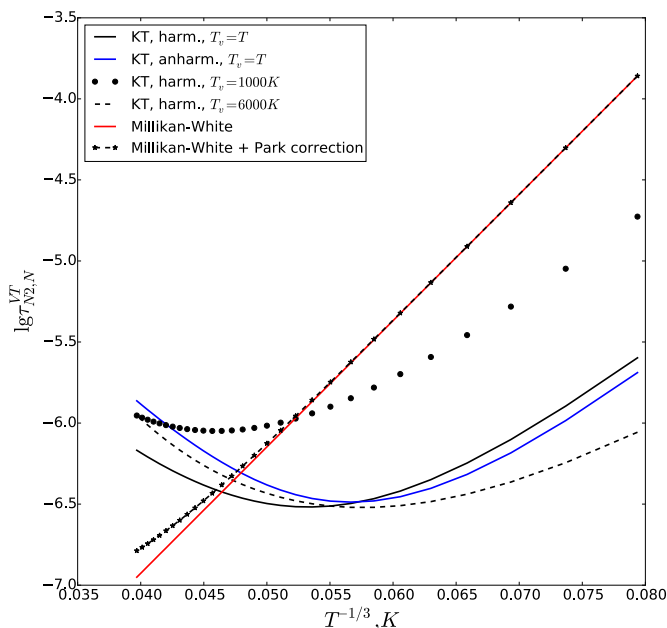


Рис. 3. Времена VT-релаксации для столкновений молекул азота с атомами азота как функция температуры

Видно что формула Милликена – Уайта дает заниженные значения времен релаксации при высоких температурах и не описывает их немонотонное поведение, однако при низких температурах согласие с моделью ФНО хуже, чем в кислороде. Как и в кислороде, учет ангармоничности приводит к большим значениям времен релаксации при высоких температурах.

4. Расчет течений за ударной волной

Для проверки различных моделей колебательной релаксации был проведен расчет течений за ударной волной в бинарных смесях азота и кислорода. Учитывались одноквантовые VT-переходы $O_2(i) + M \leftrightarrow O_2(i') + M$, $N_2(i) + M \leftrightarrow N_2(i') + M$ и реакции диссоциации-рекомбинации $O_2 + M \leftrightarrow O + O + M$ и $N_2 + M \leftrightarrow N + N + M$; здесь M – партнер по столкновению. Релаксационные члены, описывающие изменение числа частиц за счет химических реакций, определяются через коэффициенты скоростей реакций и имеют следующий вид [1]:

$$R^{\text{react}} = \sum_M n_M (n_a^2 k_{\text{rec},a}^M - n_m k_{m,\text{diss}}^M), \quad (15)$$

где $k_{\text{rec},a}^M$, $k_{m,\text{diss}}^M$ – многотемпературные коэффициенты скорости рекомбинации и диссоциации. Для расчета $k_{m,\text{diss}}^M$ использовалась модель Тринора – Маррона [10], которая дает следующее выражение для коэффициентов скорости диссоциации

$$k_{m,\text{diss}} = Z_m(T, T_1^m, U) k_{m,\text{diss}}^{\text{eq}}, \quad (16)$$

где $Z_m(T, T_1, U)$ – фактор неравновесности для коэффициентов скорости диссоциации, зависящий от температуры T , температуры первого колебательного уровня T_1 и параметра модели Тринора – Маррона U ; $k_{m,\text{diss}}^{\text{eq}}$ – равновесный коэффициент, вычисленный по формуле Аррениуса. Параметры в формуле Аррениуса взяты из недавней работы [11]; параметр U выбирался равным $\frac{D}{6k}$, где D – энергия диссоциации молекулы.

Для вычисления скорости колебательной релаксации вследствие VT-переходов по модели ФНО использовалось следующее выражение:

$$R^{\text{vibr,VT}} = \sum_M n_M \sum_{ii'} i' (n'_{mi} k_{m,i'i}^M - n_{mi} k_{m,ii'}^M), \quad (17)$$

где $k_{m,i'i}^M$ – коэффициенты скорости VT перехода при столкновении молекулы с частицей сорта M , в результате которого молекула переходит с колебательного уровня i на колебательный уровень i' , n_{mi} – заселенность i -го колебательного уровня.

Скорость изменения колебательной энергии за счет реакций диссоциации-рекомбинации определяется следующим образом:

$$R^{\text{vibr,react}} = \sum_M n_M \sum_i i (n_a^2 k_{\text{rec},mi}^M - n_{mi} k_{mi,\text{diss}}^M), \quad (18)$$

где $k_{mi,\text{diss}}^M$ и $k_{\text{rec},mi}^M$ – поуровневые коэффициенты скорости диссоциации и рекомбинации, которые рассчитывались по модели Тринора – Маррона.

Условия в набегающем потоке в случае кислорода были взяты такими же, как в работе [5], что позволило провести сравнение с экспериментальными данными по значениям температуры и колебательной температуры за фронтом ударной волны. Рассматривается равновесный набегающий поток с температурой $T^{(0)} = 295$ К, $\frac{n_m^{(0)}}{n^{(0)}} = 1$ и двумя наборами значений давления $p^{(0)} = 2$ и 0.8 Torr и чисел Маха $M = 9.3$ и 13.4 . Предполагалось, что внутри фронта ударной волны устанавливается равновесие по поступательным и вращательным степеням свободы, вследствие VV обменов устанавливаются квазистационарные распределения молекул по колебательной энергии, при этом химический состав смеси остается неизменным. С учетом этих условий для нахождения параметров непосредственно за ударным фронтом решалась система уравнений сохранения массы, импульса, энергии и общего числа колебательных квантов молекул.

Результаты расчетов в кислороде представлены на рис. 4. В качестве моделей колебательной релаксации использовались модель нагруженного гармонического осциллятора (ФНО) и модификация модели Ландау – Теллера (11) с временами релаксации, посчитанными по формуле (12) (τ_{KT}) и по теоретическим соотношениям, приведенным в [5] (τ [5]). Видно, что расчеты по модификации модели Ландау – Теллера (11) с временами релаксации, посчитанными по формуле (12) (τ_{KT}), дают результат, близкий к расчетам по модели ФНО.

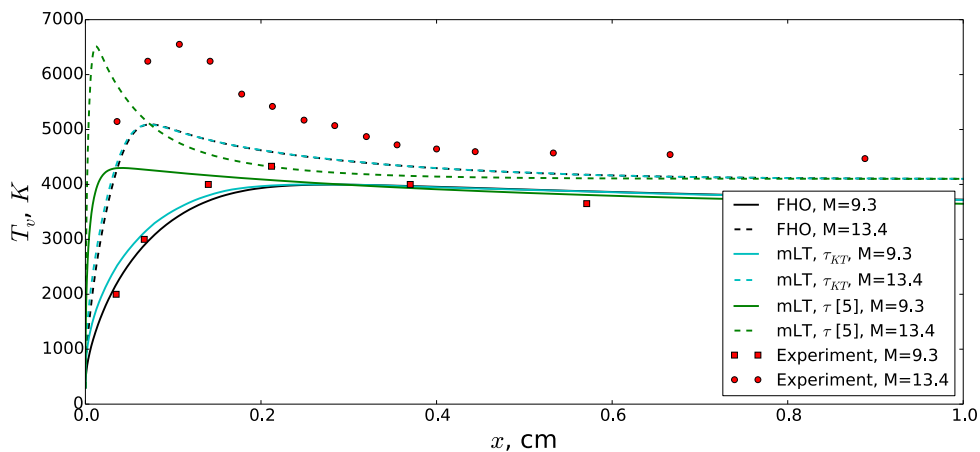


Рис. 4. Значения колебательной температуры за фронтом ударной волны в кислороде при $M = 9.3$ и $M = 13.4$. ФНО – расчеты с использованием модели ФНО [7]; mLT – модифицированная формула Ландау – Теллера (11); τ_{KT} – время релаксации, рассчитанное по формуле (12); τ [5] – время релаксации, полученное в [5] из теоретических соображений; Experiment – экспериментальные данные [5].

При числе Маха, равном 9.3, эти модели дают значения колебательной температуры, близкие к экспериментальным данным, при числе же Маха равным 13.4 они недооценивают максимальное значение колебательной температуры, однако дают близкое к экспериментальным данным положение ее пика.

Использование в модифицированной модели Ландау–Теллера времен релаксации, рассчитанных по аппроксимационным соотношениям из [5], приводит к существенно более быстрой релаксации колебательной температуры (вследствие меньших значений времен релаксаций, см. рис. 1 и 2), однако дает более близкие значения максимумов колебательной температуры.

Расчеты в азоте были проведены при аналогичных кислороду начальных условиях. Для расчета, помимо модели нагруженного гармонического осциллятора (FHO), использовались обычная и модифицированная формулы Ландау–Теллера с временами релаксации, рассчитанными по формулам Милликена–Уайта (MW) и по формуле (13). Результаты расчетов приведены на рис. 5 и рис. 6. Из представленных результатов видно, что наилучшее согласие с моделью FHO дает модифицированная формула Ландау–Теллера, использующая времена релаксации, рассчитанные по формулам кинетической теории.

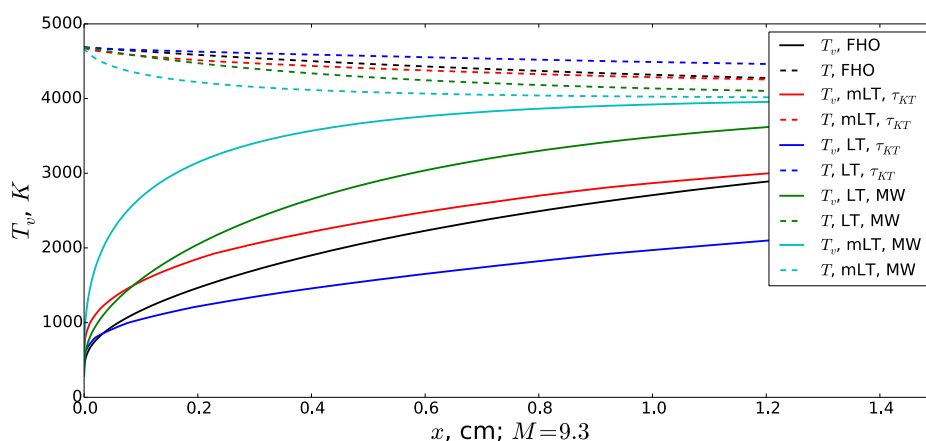


Рис. 5. Значения температуры и колебательной температуры за фронтом ударной волны в азоте при $M=9.3$. FHO – расчеты с использованием модели FHO [7]; LT – формула Ландау–Теллера (10); mLT – модифицированная формула Ландау–Теллера (11); τ_{KT} – время релаксации, рассчитанное по формуле (12); MW – время релаксации, рассчитанное по формуле Милликена–Уайта [4]

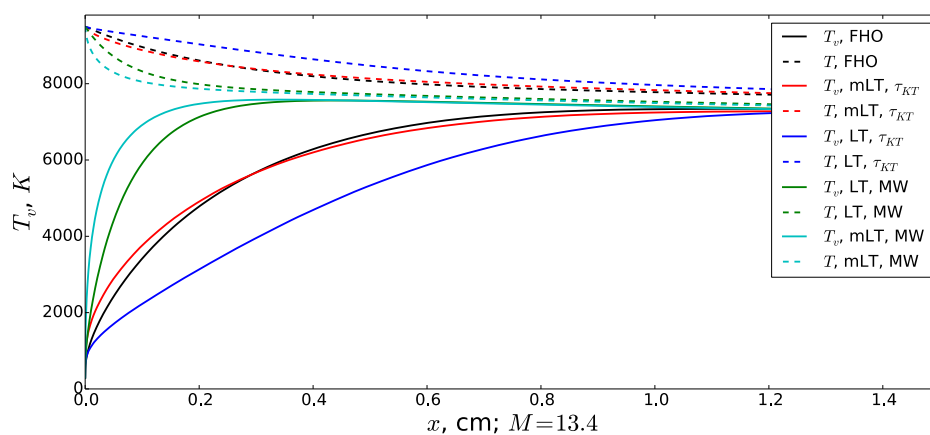


Рис. 6. Значения температуры и колебательной температуры за фронтом ударной волны в азоте при $M=13.4$. FHO – расчеты с использованием модели FHO [7]; LT – формула Ландау–Теллера (10); mLT – модифицированная формула Ландау–Теллера (11); τ_{KT} – время релаксации, рассчитанное по формуле (12); MW – время релаксации, рассчитанное по формуле Милликена–Уайта [4]

В условиях $T > T_v$ формула Ландау–Теллера недооценивает скорость колебательной релаксации [3, 12], что приводит к более медленному росту колебательной температуры. Использование формулы Милликена–Уайта, дающей заниженное время колебательной релаксации, наоборот, приводит к более быстрому выходу на равновесие. При увеличении числа Маха, и как следствие, увеличении степени колебательной неравновесности, различие между представленными моделями становится еще более заметным, при этом модификация формулы Ландау–Теллера с расчетом времен релаксации по формуле (13) продолжает давать близкие к модели ФНО результаты.

5. Заключение

В работе рассмотрены различные модели колебательной релаксации в многотемпературных течениях разреженных газов. Проведено сравнение времен колебательной релаксации, полученных по различным моделям, и показано, что широко используемая формула Милликена–Уайта дает заниженные значения времен релаксации при высоких температурах и не описывает их немоного поведения, которое зафиксировано и экспериментально.

Проведенные для течений за ударными волнами расчеты показывают, что предлагаемая модификация модели Ландау–Теллера (с расчетом времен релаксации по строгому теоретическому определению) дает результаты, близкие к результатам расчетов по точным формулам кинетической теории. Сравнение с экспериментальными данными также показывает, что в условиях умеренной колебательной неравновесности модификация модели Ландау–Теллера дает хорошее согласие с экспериментом, но при росте степени колебательной неравновесности (больших числах Маха) недооценивает максимальное значение колебательной температуры, однако продолжает давать положение ее пика (по отношению к фронту ударной волны), близкое к результатам эксперимента.

Использование обычной формулы Ландау–Теллера или времен релаксации, рассчитанных по формуле Милликена–Уайта, дает заметно отличные от расчетов по точным формулам кинетической теории результаты, при этом с ростом степени колебательной неравновесности это различие увеличивается.

Благодарности и ссылки на гранты

Работа выполнена при поддержке СПбГУ, тема НИР 6.37.163.2014, и грантов РФФИ 15-01-02373, 15-08-03371.

Литература

1. Нагнибеда Е.А., Кустова Е.В. Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов. Изд-во: С.-Пб. Ун-та, 2003 г., 272 с.
2. Landau L., Teller E. Theory of sound dispersion // Phys. Z. Sowjetunion. 1936. Vol. 10. P. 34.
3. Kustova E.V., Oblapenko G.P. Reaction and internal energy relaxation rates in viscous thermochemically non-equilibrium gas flows // Physics of Fluids, 27, 2015., <http://dx.doi.org/10.1063/1.4906317>
4. Millikan R.C., White D.R. Systematics of Vibrational Relaxation // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 39. P. 3209.
5. Ibragimova L. B., Sergievskaya A. L., Levashov V. Yu. et al. Investigation of oxygen dissociation and vibrational relaxation at temperatures 4000 ÷ 10800 K // J.Chem.Phys. 2013. Vol.139. P. 034317., <http://dx.doi.org/10.1063/1.4813070>
6. Быкова Н. Г., Забелинский И. Е., Ибрагимова Л. Б., Сергиевская А. Л., Туник Ю. В., Шаталов О. П. Исследование колебательной релаксации и термически неравновесной диссоциации молекул O₂ за фронтом ударной волны//Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2013. Т.14, вып. 2. 8с. <http://chemphys.edu.ru/issues/2013-14-2/articles/383/>

7. Adamovich I.V., Macheret S.O., Rich J.W., Treanor C.E. Vibrational energy transfer rates using a forced harmonic oscillator model // *J. Thermophys. Heat Transfer*. 1998. Vol. 12, no. 1. Pp. 57–65., <http://dx.doi.org/10.2514/2.6302>
8. Park C. Problems of Rate Chemistry in the Flight Regimes of Aeroassisted Orbital Transfer Vehicles // *Progr. In Astronautics and Aeronautics*. Vol. 96, AIAA, 511–537
9. Andrienko D. A., Boyd, I. D. Master equation study of vibrational and rotational relaxation of oxygen // *AIAA Paper*, 3252, 2015.
10. Marrone P.V., Treanor C.E. Chemical relaxation with preferential dissociation from excited vibrational levels // *Phys. Fluids*. 1963. Vol. 6. N 9. Pp. 1215–1221.
11. Scanlon T.J., White C., Borg M.K., Palharini R.C., Farbar E., Boyd I.D., Reese J.M., Brown R.E. Open-source direct simulation monte carlo chemistry modeling for hypersonic flows // *AIAA Journal* 53 (6) (2015) 1670–1680, <http://dx.doi.org/10.2514/1.J053370>
12. Кустова Е. В., Облапенко Г. П. Скорости колебательной релаксации в многотемпературных течениях газов // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2014. Т. 15, вып. 1. 4 с. <http://chemphys.edu.ru/issues/2014-15-1/articles/110/>

Статья поступила в редакцию 20 ноября 2015 г.