

# On the Possibility of the Oxygen Dissociation Modeling in the Shock Wave Using Classical Models of the Direct Simulation Monte Carlo Method

A.L. Kusov

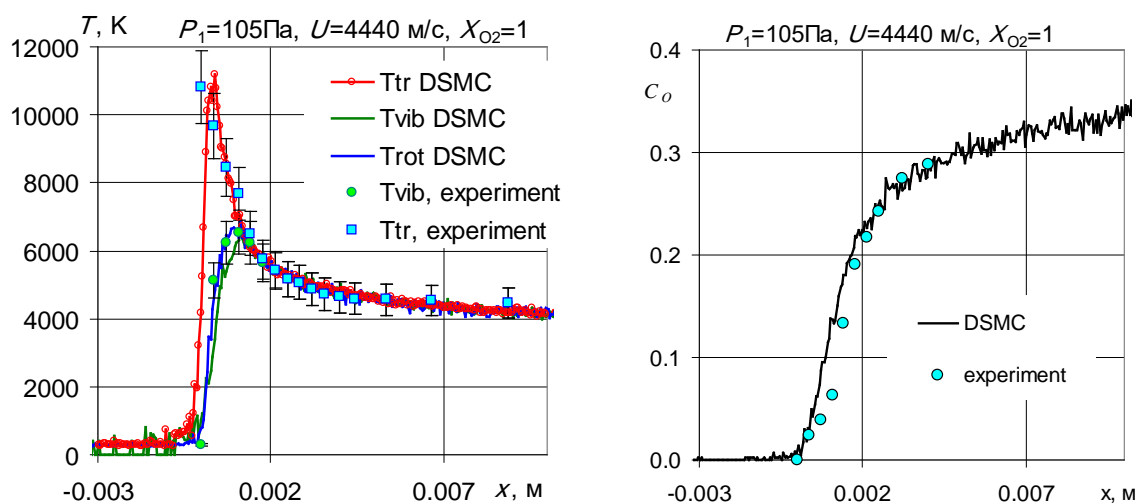
Central scientific research institute of machine building,  
Korolev, Moscow region, 141074, Russia  
kusov\_al@mail.ru

## Abstract

On the basis of direct simulation Monte-Carlo method (DSMC) the pure oxygen dissociation problem in the shock tube is under the consideration. DSMC method constructed on the classic models allows gain a good agreement with experimental shock tube data. Some improvements of classic algorithms were proposed. Parameters of models were chosen to model the oxygen dissociation.

Keywords: direct simulation Monte Carlo method, DSMC, rarefied gases, nonequilibrium shock wave.

On the picture below there are calculated parameters distribution in the shock wave for the conditions of oxygen dissociation shock tube experiments [L.B. Ibragimova, A.L. Sergievskaya, V.Yu. Levashov, O.P. Shatalov, Yu.V. Tunik, I.E. Zabelinskii. Investigation of oxygen dissociation and vibrational relaxation at temperatures 4000–10800 K // Journal of Chemical Physics, 2013, Vol. 139, № 3, pp. 034317-1–034317-10]. Translational-translational, translational-rotational and translational-vibration energy exchange parameters were choose from the available experimental data. Dissociation-recombination reaction rates were taken from Camac and Vaughan data. One can see good agreement between experimental and calculated data.



Shock wave parameters distribution under the condition that its velocity  $U = 4440 \text{ m/c}$ , undisturbed flow pressure  $P = 0.8 \text{ tor}$ :  $T_{tr}$  – translational,  $T_{rot}$  – rotational,  $T_{vib}$  - vibration temperature (from the left), atomic oxygen mass concentration (from the right).

УДК 533.7

# О возможности моделирования диссоциации кислорода в ударной волне в рамках классических моделей метода прямого статистического моделирования Монте-Карло

А.Л. Кусов

*Центральный научно-исследовательский институт машиностроения,  
Россия, Королёв, 141074, ул. Пионерская, 4  
kusov\_al@mail.ru*

## Аннотация

На основе метода прямого статистического моделирования (ПСМ) рассмотрена задача о диссоциации чистого кислорода в ударной трубе. Метод ПСМ, построенный с использованием классических моделей позволил получить хорошее совпадение с экспериментальными значениями. Предложены некоторые усовершенствования классических алгоритмов. Подобраны параметры в используемых моделях для моделирования диссоциации кислорода.

Ключевые слова: метод прямого статистического моделирования Монте-Карло, разреженные газы, неравновесная ударная волна.

## 1. Введение

Процессы и явления, сопровождающие вход космических аппаратов в атмосферу с первой и второй космическими скоростями, описаны в значительном количестве монографий и статей (см., например, [1]). В режиме течения сплошной среды хорошо зарекомендовали себя методы расчёта течений, основанные на решении уравнений Навье - Стокса. В систему уравнений включают уравнения химической кинетики, уравнения для релаксации вращательной и поступательной температур молекул. Существует класс задач, когда имеет место переходный режим течения от сплошной среды к свободномолекулярному потоку, в которых данный подход либо не применим, либо нуждается в подтверждении, как, например, при использовании граничных условий скольжения для уравнений Навье - Стокса [2]. Попытка непосредственного решения уравнений кинетической теории газа приводят к слишком сложным уравнениям для анализа всей совокупности протекающих процессов. Химические реакции могут протекать не только в газовой фазе, но и на поверхности КА [3]. В переходном режиме течения для моделирования указанных физико-химических процессов хорошо зарекомендовал себя метод прямого статистического моделирования Монте-Карло (ПСМ). Метод имеет ряд преимуществ: прост для программной реализации; позволяет включить в модель газофазные и гетерогенные химические реакции, внутренние степени свободы молекул; естественным образом появляются диффузия и термодиффузия. В то же время метод имеет и недостатки: затруднительность расчёта течения сплошной среды; большое время расчёта, необходимое для высокой точности, сложность в постановке граничных условий.

Отдельно необходимо остановиться на недостатке, связанном с нефизичной интерпретацией обмена энергией внутренних степеней свободы молекул. Для практических расчётов используют алгоритм Ларсена и Боргнакке (Larsen & Borgnakke, 1974). Попытки рассмот-

рения динамики молекулярных столкновений с точки зрения классической механики (например, модель молекулы как гантели со смещённым центром тяжести) терпят неудачу. Из-за невозможности соблюсти принцип детального равновесия (ПДР), температуры поступательной и внутренних степеней свободы отличаются в состоянии равновесия. Модель, предложенная Ларсеном и Боргнакке удовлетворяет ПДР, проста для программной реализации и не приводит к дефекту температур, поэтому и получила широкое распространение. Следует отметить, что в последнее время появились работы, в которых рассматривается динамика молекулярных столкновений с учётом различных вероятностей неупругих процессов.

Недостаток метода ПСМ связанный с большим временем работы программы устраняется естественным образом по мере увеличения быстродействия компьютеров. Так, в работе [4] проводились расчёты методом ПСМ одномерного нестационарного течения при числе Кнудсена  $Kn=10^{-4}$ . В работе [5] рассчитывалось двумерное стационарное течение при  $Kn=10^{-2}$ . Расчёты выполнялись на обычных современных персональных компьютерах. Использование параллельных вычислений позволяет значительно продвинуться в область малых чисел Кнудсена.

Для описания течений около спускаемого аппарата при входе в атмосферу Земли (а также как вариант Марса, Венеры, Титана, Юпитера, Сатурна, Урана) при гиперзвуковых скоростях необходимо корректно моделировать кинетику химических реакций. Для воздуха важны диссоциация кислорода и азота. В данной работе рассмотрена диссоциация чистого кислорода  $O_2$



где  $M$  означает третью частицу, которой может быть молекула и атом кислорода.

Раз рассматривается диссоциация, то и рекомбинация тоже должна быть включена в рассмотрение. Константы скоростей прямой (диссоциация) и обратной (рекомбинация) реакций связаны через константу равновесия. Рекомендации разных авторов относительно константы скорости диссоциации сильно различаются (на порядок и даже более, рис. 1).

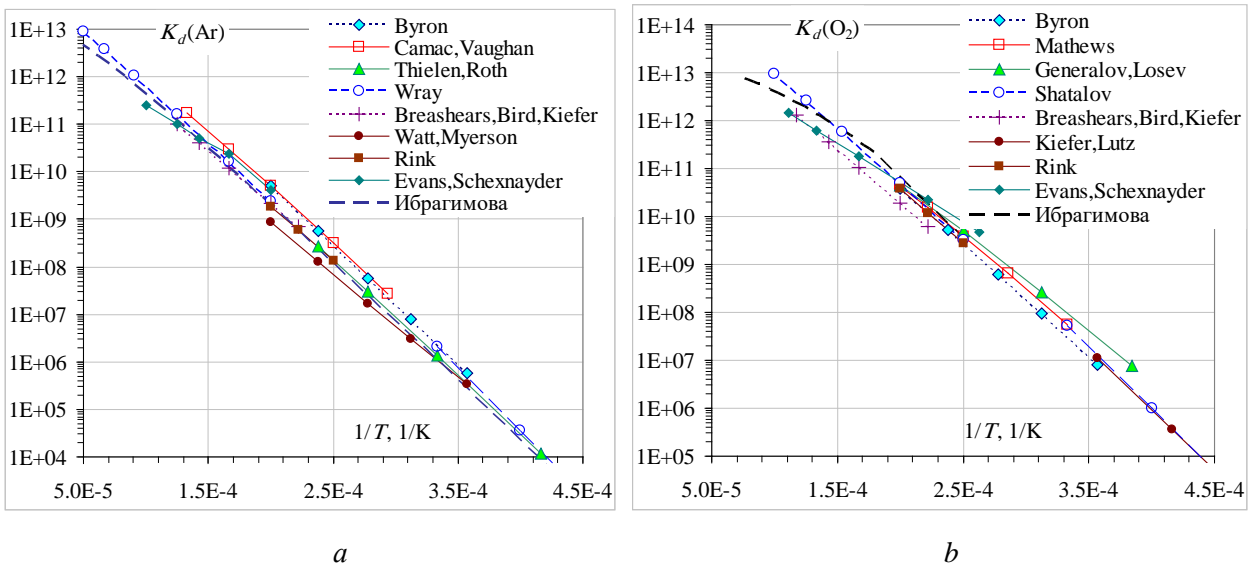


Рис.1. Экспериментальные значения констант диссоциации различных авторов для столкновений частиц:  $a - O_2$  с  $Ar$ ,  $b - O_2$  с  $O_2$

В работе показано, что, используя классические модели метода ПСМ, а также данные, используемые при численном моделировании течения неравновесных газов с помощью решения уравнений Навье–Стокса, можно корректно описать неравновесные процессы в сильных ударных волнах методом ПСМ. Аналогичные расчёты методом ПСМ проведены в

работе [6]. В работе [6] ударная волна формировалась при обтекании торца, тогда как в данной работе нестационарная ударная волна формируется перед движущимся поршнем, что более соответствует постановке эксперимента в ударных трубах.

В работах [7–11] приведены данные по исследованию химической кинетики диссоциации молекул кислорода в чистом кислороде. Непосредственно измерялись колебательная температура и скорость ударной волны. Остальные параметры получены с помощью решения одномерных стационарных уравнений Эйлера. Соответственно, при обработке данных могут быть внесены следующие погрешности (или не учтены факторы): реальный фронт ударной волны может иметь небольшую кривизну, вязкость газа может повлиять на структуру ударной волны. Альтернативным методом является ПСМ. Здесь вязкие эффекты, включая диффузию и термодиффузию, появляются естественным образом. Метод ПСМ позволяет рассматривать химические реакции и отрыв температур внутренних степеней свободы молекул. Сопоставляя три метода (эксперимент, решение уравнений Навье–Стокса и ПСМ), можно попытаться составить ясную картину физического явления неравновесной диссоциации. В данной работе используются простейшие классические модели метода ПСМ. В дальнейшем планируется доработка моделей с целью приближения их к реальной молекулярной динамике столкновений.

## 2. Метод прямого статистического моделирования Монте-Карло

### 2.1. Моделирование столкновений молекул

Метод прямого статистического моделирования Монте-Карло [5, 13, 14] основан на построении процесса, который имитирует движение молекул газа и столкновение их между собой.

При задании начального состояния молекул используется функция распределения Максвелла, которая имеет вид [14]:

$$f_M(c_k) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{m(c_k - U_k)^2}{2kT}\right), \quad 1 \leq k \leq 3, \quad (2)$$

где  $c_k$  и  $U_k$  – декартовы компоненты скорости молекулы и скорости потока. Это гауссово распределение [15]. Если известна температура  $T$  в ячейке и компоненты среднемассовой скорости ( $U, V, W$ ), то декартовы компоненты скорости ( $c_X, c_Y, c_Z$ ) моделирующих частиц определяются как [14, 15]

$$\begin{aligned} c_X &= U + \Omega_m \sqrt{-\ln(\gamma_1)} \sin(2\pi\gamma_2), & c_Y &= V + \Omega_m \sqrt{-\ln(\gamma_3)} \sin(2\pi\gamma_4), \\ c_Z &= W + \Omega_m \sqrt{-\ln(\gamma_5)} \sin(2\pi\gamma_6), & \Omega_m &= \sqrt{\frac{2kT}{m}} \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь и далее  $\gamma_i$  – случайные числа, равномерно распределённые в интервале  $[0, 1]$ ;  $m$  – масса молекулы, которую представляет моделирующая частица (в расчёте строго говоря движутся пучки реальных молекул газа),  $\Omega_m$  – наиболее вероятная скорость молекул.

Согласно алгоритму, предложенному Г.А. Бёрдом [14], перемещения частиц и их столкновения между собой разделены на каждом шаге по времени  $\Delta t$ . Количество столкновений между молекулами газа в объёме  $V_C$  элементарной ячейки расчётной сетки за время  $\Delta t$  равно

$$N_C = \frac{1}{2} \Delta t V_C n^2 \iint f(\mathbf{c}_1, \mathbf{r}) f(\mathbf{c}_2, \mathbf{r}) \sigma_{12}(g_{12}) g_{12} d^3c_1 d^3c_2, \quad (4)$$

где  $g_{12} = |\mathbf{c}_1 - \mathbf{c}_2|$  – относительная скорость молекул;  $\sigma_{12}$  – сечение взаимодействия;  $n$  – числовая плотность.

В объёме находится дискретное число моделирующих частиц  $N_m$ , каждая из которых представляет (содержит) одинаковое число  $\psi$  реальных молекул газа. Числовая плотность  $n$  молекул в объёме  $V_C$  и функция распределения  $f(\mathbf{c})$  моделирующих частиц равны

$$n = \frac{N_m \psi}{V_C}, \quad f(\mathbf{c}) = \sum_{i=1}^{N_m} \frac{\delta(\mathbf{c} - \mathbf{c}_i)}{N_m}, \quad (5)$$

где  $\delta(x - x_0)$  – дельта-функция Дирака;  $c_i$  – скорость  $i$ -й частицы.

Подставив выражение (5) в (4), получим, что количество столкновений реальных молекул газа равно

$$N_C = \frac{1}{2} \frac{\Delta t \psi^2}{V_C} \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{N_m} \sigma_{ij} (g_{ij}) g_{ij}, \quad (6)$$

где сумма берётся по всем парам частиц. Каждое столкновение моделирующих частиц можно представлять, как столкновение молекулярных пучков. Тогда число столкновений моделирующих частиц между собой определяется как

$$\langle N_{CP} \rangle = \frac{N_C}{\psi} = \frac{1}{2} \frac{\Delta t \psi}{V_C} \sum_{i,j=1}^{N_m} \sigma_{ij} (g_{ij}) g_{ij} \quad (7)$$

Вероятность столкновения молекул газа 1 и 2, как следует из (4)

$$P_{12}^m = \frac{f(\mathbf{c}_1) f(\mathbf{c}_2) \sigma_{12} (g_{12}) g_{12}}{\iint f(\mathbf{c}_1) f(\mathbf{c}_2) \sigma_{12} (g_{12}) g_{12} d^3 c_1 d^3 c_2} \quad (8)$$

Вероятность же столкновения моделирующих частиц с номерами 1 и 2, как следует из (7)

$$P_{12} = \frac{\sigma_{12} (g_{12}) g_{12}}{\sum_{i,j=1}^{N_m} \sigma_{ij} (g_{ij}) g_{ij}} = \frac{\psi \Delta t}{2 V_C \langle N_{CP} \rangle} \sigma_{12} (g_{12}) g_{12} \quad (9)$$

Это означает, что разные пары моделирующих частиц должны сталкиваться с разной частотой, что необходимо учитывать при построении процедуры столкновений моделирующих частиц.

Для моделирования молекулярных столкновений используется метод мажорантной частоты (null-collision concept) [16, 17]. Средняя частота столкновений частиц

$$\nu = \frac{\langle N_{CP} \rangle}{\Delta t}, \quad (10)$$

где  $\langle N_{CP} \rangle$  определяется выражением (7). Если произведение  $S_0 = \sigma_{ij} g_{ij} \psi$  постоянно и не зависит от относительной скорости частиц  $g_{ij}$ , то формула для частоты столкновений сильно упрощается

$$\nu = \frac{\sigma_{ij} g_{ij} \psi N_m (N_m - 1)}{2 V_C} = \frac{S_0 N_m (N_m - 1)}{2 V_C} \quad (11)$$

Так как подобное соотношение справедливо только для максвелловских молекул, поступают следующим образом. Вводится понятие “нулевого сечения”  $S_0 = \psi(\sigma_{ij} g_{ij})_{\max}$  – максимального числа, рассчитанного для всех пар молекул. Считается, что частота столкновений определяется формулой (11), но каждое конкретное столкновение может быть реальным (меняются скорости и энергии внутренних степеней свободы сталкивающихся частиц) или фиктивным (скорости сталкивающихся частиц после столкновения не меняются). Вероятность реального столкновения

$$P_{ij} \sim \frac{\sigma_{ij}(g_{ij})g_{ij}\psi}{S_0}, \quad (12)$$

а полное количество столкновений (и реальных, и фиктивных) в рамках такой схемы

$$N_{full} = \nu dt = \frac{S_0 N_m (N_m - 1) dt}{2V_C}. \quad (13)$$

Но не все из этих столкновений приводят к изменению скоростей сталкивающихся частиц. Количество реальных столкновений равно

$$N = \frac{N_{full}\psi}{N_m(N_m-1)} \sum_{i,j=1, i \neq j}^{N_m} \frac{\sigma_{ij}(g_{ij})g_{ij}}{S_0} = \frac{1}{2} \frac{dt\psi}{V_C} \sum_{i,j=1, i \neq j}^{N_m} \sigma_{ij}(g_{ij})g_{ij}, \quad (14)$$

что в точности соответствует  $\langle N_{CP} \rangle$  в (7).

Так как частота столкновений (10) определяет лишь среднее время столкновения, а функция распределения времён столкновения подчиняется экспоненциальной зависимости [15], то каждое время столкновения должно определяться (см. [17]), как

$$\Delta t_C^i = -\frac{\ln \gamma}{\nu} \quad (15)$$

При каждом столкновении моделирующих молекул накапливается сумма времён столкновений до тех пор, пока она не превысит шаг по времени  $\Delta t$ , т.е.

$$\sum_{i=1}^{\langle N_{CP} \rangle} \Delta t_C^i \geq \Delta t \quad (16)$$

Эта процедура и будет определять число столкновений моделирующих молекул  $\langle N_{CP} \rangle$ . Если столкновения – реальные, то меняются скорости моделирующих молекул после столкновения.

## 2.2. Моделирование поступательно-поступательного обмена энергии

Существует большое количество различных упрощённых моделей взаимодействия молекул при столкновениях в газовой фазе [18, 19]. Самой простой является модель, в которой сталкивающиеся молекулы рассматриваются как твёрдые шарики, диаметр которых зависит от их относительной скорости (VHS – variable hard spheres, модель твёрдых шаров переменного диаметра). Эта модель предложена Г.А. Бёрдом (G.A. Bird, 1978) [14]. Данная модель, как правило, используется в методе ПСМ с небольшими модификациями (VSS, GHS модели) при практических расчётах. Данная модель позволяет учесть зависимость вязкости газа от температуры. Для большинства газов зависимость вязкости от температуры хорошо описывается степенной функцией

$$\mu \sim T^\omega \quad (17)$$

К подобной зависимости приводит модель, согласно которой диаметр сталкивающихся частиц при столкновении частиц сортов  $i$  и  $j$  зависит от относительной скорости следующим образом [14]:

$$d_{ij} \sim d_{ij}^{ref} \sqrt{\left(\frac{2kT_{ref}}{m_{ij}g^2}\right)^{\omega_{ij}-1/2} \frac{1}{\Gamma(5/2-\omega_{ij})}}, \quad (18)$$

где  $d_{ij}^{ref}$ ,  $c_{ij}^{ref}$  – 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. Рассеяние в модели VHS предполагается изотропным, т.е. дифференциальное сечение  $\sigma$  и угол рассеяния  $\chi$  равны

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{d^2}{4}, \quad \chi = 2 \arccos\left(\frac{b}{d}\right), \quad (19)$$

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

То есть в VHS модели рассеяние изотропное, а сечение рассеяния зависит от относительной скорости сталкивающихся частиц.

Вязкость в модели твёрдых шаров переменного диаметра определяется как показано в [14] формулой

$$\mu_{ij} = \frac{15}{8} \sqrt{2\pi m_{ij} k T_{ref}} \frac{1}{\pi (d_{ij}^{ref})^2} \frac{1}{(3.5 - \omega_{ij})} \frac{1}{(2.5 - \omega_{ij})} \left(\frac{T}{T_{ref}}\right)^{\omega_{ij}} \quad (20)$$

Параметры VHS модели для некоторых чистых газов приведены в [5]. В работах [20, 21] вычислены  $\Omega$ -интегралы для сталкивающихся молекул воздуха, а также компонент атмосферы Венеры и Марса. Вязкость определяется через  $\Omega$ -интеграл как [18]

$$\mu = \frac{5kT}{8\Omega^{(2,2)}} \quad (21)$$

Следует иметь в виду, что в работах [20, 21] использовалось несколько иное определение  $\Omega$ -интеграла с выражением для вязкости

$$\mu = \frac{5kT}{8\Omega^{(2,2)}} \sqrt{\frac{m_{ij}}{4\pi kT}} \quad (22)$$

С помощью вычисленных вязкостей были подобраны параметры VHS модели для сталкивающихся пар частиц (табл. 1).

Таблица 1

Параметры VHS модели некоторых молекул

Пара частиц	O+O	O <sub>2</sub> +O	Ar+Ar	Ar+O	Ar+O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>
$\omega$	0.77	0.74	0.66	0.73	0.71	0.65
$d_{ref}$ , Å	3.45	3.6	3.75	3.8	3.9	3.7

### 2.3. Моделирование поступательно-вращательного обмена энергии

Согласно теории Паркера [22], время вращательно-поступательной релаксации ( $RT$ ) является функцией температуры вида

$$\frac{\tau_{RT}}{\tau_C} = Z_R = \frac{Z_R^\infty}{1 + \frac{\pi^{3/2}}{2} \left(\frac{T_*}{T}\right)^{1/2} + \frac{T_*}{T} \left(\frac{\pi^2}{4} + \pi\right)}, \quad (23)$$

где  $Z_R^\infty$  и  $T_*$  – константы;  $\tau_C$  – время свободного пробега молекул;  $Z_R$  – среднее число столкновений, необходимое для релаксации вращательной температуры к поступательной. Время  $\tau_C$  определяется как

$$\frac{1}{\tau_C} = n \int_0^\infty \pi d_{ij}^2 f(g) g 4\pi g^2 dg, \quad (24)$$

где  $f(g)$  – функция распределения относительных скоростей молекул. Для максвелловской функции распределения (2) и

$$\frac{1}{\tau_C} = n\pi \left(d_{ij}^{ref}\right)^2 \left(\frac{T_{ref}}{T}\right)^{\omega_{ij}-1/2} 8 \sqrt{\frac{kT}{\pi m_{ij}}} \quad (25)$$

В работах [23, 24] было предложен алгоритм, в котором лишь доля столкновений молекул, равная  $P_{RT}$ , приводит к изменению вращательной энергии молекул. Вероятность изменения вращательной энергии зависит от относительной скорости сталкивающихся частиц. В работе [23] предложена зависимость вида

$$P_{RT} = \frac{1}{Z_R} = \frac{1}{Z_R^\infty} \left[ 1 + \frac{\Gamma(5/2 - \omega_{ij})}{\Gamma(2 - \omega_{ij})} \sqrt{\frac{2kT_*}{m_{ij}g^2}} \frac{\sqrt{\pi^3}}{2} + \frac{2kT_*}{m_{ij}g^2} \left(\frac{\pi^2}{4} + \pi\right) \left(\frac{3}{2} - \omega_{ij}\right) \right] \quad (26)$$

Время  $RT$  релаксации  $\tau_{RT}$  определяется как

$$\frac{1}{\tau_{RT}} = n \int_0^\infty P_{RT} \pi d_{ij}^2 f(g) g 4\pi g^2 dg, \quad (27)$$

Для максвелловской функции распределения получится выражение Паркера (23), если

$$P_{RT} = \frac{1}{Z_{R^\infty}} \left( 1 + \frac{\Gamma(2.5 - \omega_{ij})}{\Gamma(2 - \omega_{ij})} \sqrt{\frac{kT_*}{E_{tr}}} \frac{\pi\sqrt{\pi}}{2} + (1.5 - \omega_{ij}) \frac{kT_*}{E_{tr}} \left(\frac{\pi^2}{4} + \pi\right) \right), \quad (28)$$

где  $E_{tr} = 0.5m_{ij}g^2$  – энергия относительного движения сталкивающихся частиц. Однако, оказалось, что данная модель нарушает принцип детального равновесия и приводит к дефекту температур, т.е. в состоянии равновесия вращательная и поступательная температуры перестают совпадать. Я. Бойд усовершенствовал свою модель, записав

$$P_{RT} = \frac{1}{Z_{R^\infty}} \left[ 1 + \frac{\Gamma(2 - \eta)}{\Gamma(1.5 - \eta)} \sqrt{\frac{kT_*}{E_C}} \frac{\pi\sqrt{\pi}}{2} + (1 - \eta) \frac{kT_*}{E_C} \left(\frac{\pi^2}{4} + \pi\right) \right], \quad (29)$$

где  $\eta = \omega_{ij} - \frac{1}{2} - \frac{\xi_1 + \xi_2}{2}$ , а  $\xi_1$  и  $\xi_2$  – число внутренних степеней свободы первой и второй сталкивающихся молекул,  $E_C$  – полная энергия столкновения. Соответственно, время  $RT$  релаксации выражается как



$$\frac{1}{\tau_{RT}} = \frac{n}{m_{ij}^2} \int_0^{\infty} dE_C \int_0^{E_C} P_{RT} \pi d_{ij}^2 f(E_{tr}) f_{\text{int}}(E_C - E_{tr}) 8\pi E_{tr} dE_{tr}, \quad (30)$$

где  $f_{\text{int}}(E)$  – функция распределения по внутренним энергиям молекул. В состоянии равновесия она выражается как [14]

$$f_{\text{int}}(E) = \frac{1}{kT \Gamma\left(\frac{\xi}{2}\right)} \left(\frac{E}{kT}\right)^{\frac{\xi}{2}-1} e^{-\frac{E}{kT}} \quad (31)$$

В табл. 2. приведены параметры  $Z_R^\infty$  и  $T_*$ , рекомендованные в настоящей работе основываясь на данных различных авторов по вращательно-поступательной релаксации, собранных на рис. 2. О вращательной релаксации многоатомных молекул более подробно изложено в работе [25].

Таблица 2

Параметры поступательно-вращательной релаксации

молекула	$Z_R^\infty$	$T_*$
N <sub>2</sub>	18.6	61
O <sub>2</sub>	22.	113.5
NO	10	60

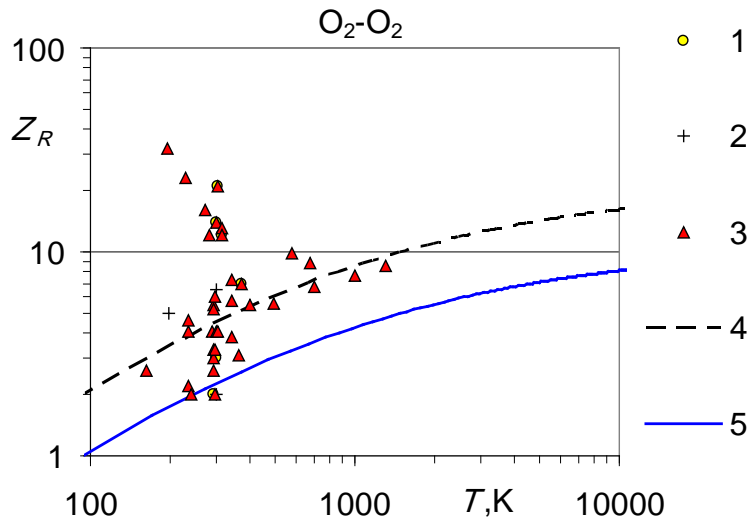


Рис. 2. Время релаксации вращательной степени свободы O<sub>2</sub>: 1 – [26]; 2 – [27]; 3 – [28]; 4 – средняя аппроксимация данной работы; 5 – данные из работы [23]

#### 2.4. Моделирование поступательно-колебательного обмена энергии

Рассмотрим релаксацию колебательной энергии молекул. При выводе формулы Ландау – Теллера вероятность одноквантового перехода выражается в виде [28]

$$P = \frac{16\pi^3 m_{ij}^2 a^2 v}{m\hbar} \exp\left(-\frac{4\pi^2 a v}{g}\right), \quad (32)$$

где  $E_{tr} = 0.5m_{ij}g^2$  – поступательная энергия сталкивающихся частиц;  $m$  – масса атома в молекуле;  $\nu$  – частота гармонических колебаний молекулы;  $h$  – постоянная Планка. При выводе формулы (32) авторы использовали потенциал Борна–Майера взаимодействия налетающей частицы и атома в молекуле

$$U(x) = Ce^{-x/a} \tag{33}$$

По аналогии с формулой (32) в работе [23] предложено ввести вероятность VT обмена в виде

$$P_{VT} = \frac{1}{Z_0} g^\alpha \exp\left(-\frac{g^*}{g}\right) \tag{34}$$

Время VT релаксации выражается формулой, аналогичной (27). Как и для вращательной энергии, вероятность в виде (32) приводит к дефекту температур и необходимо перейти от скорости к полной энергии столкновения частиц  $E_C$

$$P_{VT} = \frac{1}{Z_0} g^{3+2(\omega_{ij}-1/2)} \exp\left(-\frac{g^*}{g}\right), \quad g = \sqrt{\frac{2E_C}{m_{ij}}}, \tag{35}$$

где параметр  $\alpha$  выражен через параметр VHS модели как  $\alpha = 3 + 2(\omega_{ij} - 1/2)$  [23]. Данное выражение получается с использованием метода перевала, так же, как и вывод формулы Ландау–Теллера.

Как следует из рис. 3 при больших температурах время VT релаксации не следует кривой Ландау–Теллера. По мнению некоторых авторов [9], в этой области время должно увеличиваться при увеличении температуры.

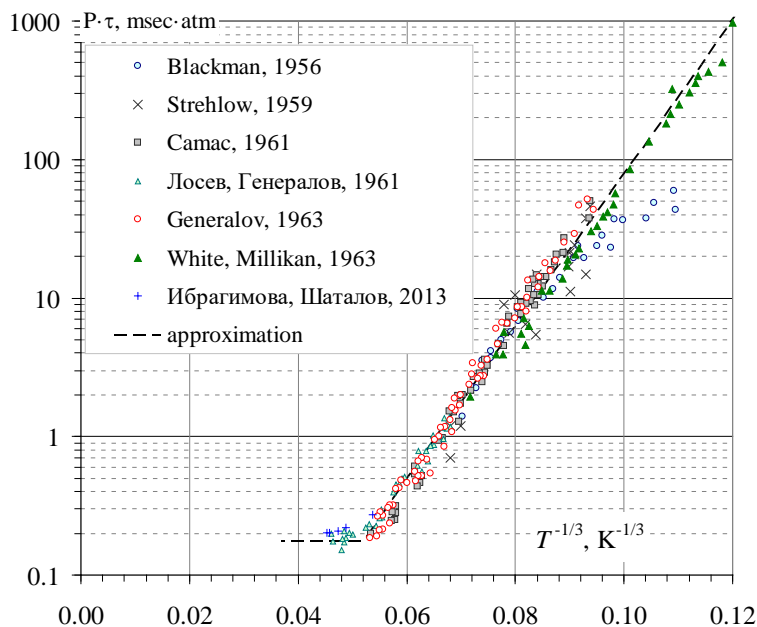


Рис. 3. Время релаксации колебательной степени свободы при столкновении  $O_2 + O_2$

В работе [23] предложено считать, что при больших температурах  $P\tau_{VT} \approx const$ . К такой зависимости приводит вероятность VT обмена вида

$$P_{VT} = \frac{1}{Z_2} g^{2\omega_{ij}}, \quad g = \sqrt{\frac{2E_C}{m_{ij}}} \tag{36}$$

Время VT релаксации с учётом высокотемпературной коррекции выражается в виде

$$P_{VT} = \min \left[ \frac{1}{Z_0} g^{3+2(\omega_{ij}-1/2)} \exp\left(-\frac{g^*}{g}\right), \frac{1}{Z_2} g^{2\omega_{ij}} \right], \quad g = \sqrt{\frac{2E_C}{m_{ij}}} \quad (37)$$

Параметр  $g^*$  удобно выразить через параметр  $a$  потенциала взаимодействия Борна–Майера (33) в виде

$$g^* = \frac{4\pi^2 \theta_V c a}{c_2}, \quad (38)$$

где  $\theta_V$  – колебательный квант, выраженный в градусах Кельвина;  $c$  – скорость света;  $c_2 = \frac{hc}{k}$  – вторая радиационная постоянная.

На рис. 4 приведены данные по колебательной релаксации при столкновении  $O_2 + O$ . При столкновении атома  $O$  с молекулой  $O_2$  налетающий атом может отлететь от молекулы, тогда имеет место обычный процесс Ландау–Теллера, но может выбить атом из молекулы и занять его место. Второй процесс значительно ускоряет VT релаксацию и совсем не обязан описываться формулой Ландау–Теллера.

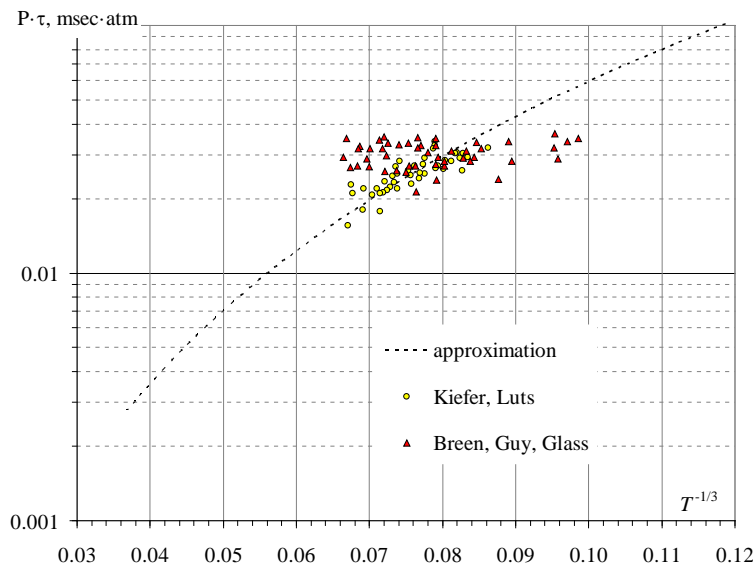


Рис. 4. Время релаксации колебательной степени свободы при столкновении  $O_2 + O$

В табл. 3. приведены параметры  $a$ ,  $Z_0$  и  $K_d$  для молекул  $N_2$  и  $O_2$  подобранные из данных разных авторов исходя из времени VT релаксации.

Таблица 3

**Параметры поступательно-колебательной релаксации**

столкновение	$a, \text{Å}$	$Z_0$	$Z_2$
$N_2 + N_2$	0.14	$1.5 \times 10^{13}$	$5 \times 10^7$
$O_2 + O_2$	0.09	$2 \times 10^{13}$	$10^7$
$O_2 + Ar$	0.12	$1.5 \times 10^{13}$	1
$O_2 + O$	$10^{-3}$	$7 \times 10^{13}$	1
$NO + NO$	0	$10^9$	$10^4$

## 2.5. Моделирование диссоциации

Для описания химической кинетики наиболее часто используется и хорошо себя зарекомендовала модель полной энергии столкновения (англ. TCE – Total Collision Energy) [14]. Константу скорости принято выражать в виде

$$K_d = AT^n e^{-E_d/kT} \quad (39)$$

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

$$K_d = \int_0^\infty dE_C \int_0^{\sqrt{2E_C/m_{ij}}} \left( \frac{2\pi kT}{m_{ij}} \right)^{-3/2} \exp\left(-\frac{m_{ij}g^2}{2kT}\right) f_{\text{int}}(E_C - E_{tr}) g \sigma(g) P 4\pi g^2 dg, \quad (40)$$

где  $P$  – вероятность реакции. Подставляя сюда  $f_{\text{int}}$  из (31) и  $\sigma(g)$  из (18) получаем

$$\begin{aligned} K_d &= (kT)^{\frac{3}{2} \frac{\xi}{2}} \sqrt{\frac{8\pi}{m_{ij}}} \pi (d_{ij}^{\text{ref}})^2 (kT_{\text{ref}})^{\omega_{ij} - \frac{1}{2}} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{\xi}{2}\right) \Gamma\left(\frac{5}{2} - \omega_{ij}\right)} \int_0^\infty dE_C \int_0^{E_C} (E_C - E_{tr})^{\frac{\xi}{2} - 1} E_{tr}^{\frac{3}{2} - \omega_{ij}} e^{-\frac{E_C}{kT}} P dE_{tr} = \\ &= (kT)^{\frac{3}{2} \frac{\xi}{2}} \sqrt{\frac{8\pi}{m_{ij}}} \pi (d_{ij}^{\text{ref}})^2 (kT_{\text{ref}})^{\omega_{ij} - \frac{1}{2}} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{\xi}{2} + \frac{5}{2} - \omega_{ij}\right)} \int_0^\infty dE_C E_C^{\frac{\xi}{2} + \frac{5}{2} - \omega_{ij} - 1} e^{-\frac{E_C}{kT}} P dE_C \end{aligned}$$

Здесь учтено, что

$$B(z, w) = B(w, z) = \int_0^1 t^{z-1} (1-t)^{w-1} dt = \frac{\Gamma(z)\Gamma(w)}{\Gamma(z+w)},$$

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  $\theta(x)$  – функция Хэвисайда

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

Кроме того, при небольших превышениях над порогом реакции можно приближённо записать, что  $P \sim (E_C - E_d)^\alpha$  [29]. 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

$$P = P_0 (E_C - E_d)^\alpha E_C^{-\beta} \theta(E_C - E_d) \quad (41)$$

Интеграл в выражении для  $K_d$  перейдёт в

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty E_C^{\frac{\xi}{2} + \frac{5}{2} - \omega_{ij} - 1} e^{-\frac{E_C}{kT}} P dE_C = P_0 \int_{E_d}^\infty E_C^{\frac{\xi}{2} + \frac{5}{2} - \omega_{ij} - 1} e^{-\frac{E_C}{kT}} (E_C - E_d)^\alpha E_C^{-\beta} dE_C = \\ &= P_0 \int_0^\infty (E + E_d)^{\frac{\xi}{2} + \frac{5}{2} - \omega_{ij} - 1 - \beta} e^{-\frac{E+E_d}{kT}} E^\alpha dE, \end{aligned}$$

где сделана замена переменных  $E = E_C - E_d$ . Если положить  $\beta = \xi/2 + 3/2 - \omega_{ij}$ , то результат интегрирования получается в виде

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

Окончательно константа скорости реакции выражается как

$$K_d = P_0 (kT)^{\alpha - \frac{1}{2} - \frac{\xi}{2}} \sqrt{\frac{8\pi}{m_{ij}}} \pi (d_{ij}^{ref})^2 (kT_{ref})^{\omega_{ij}-1/2} \frac{\Gamma(\alpha+1)}{\Gamma(\xi/2 + 5/2 - \omega_{ij})} e^{-\frac{E_d}{kT}} \quad (42)$$

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

$$\alpha = n + \frac{\xi}{2} + \frac{1}{2}, \quad P_0 = A \frac{\Gamma\left(\frac{\xi}{2} + \frac{5}{2} - \omega_{ij}\right)}{\Gamma(\alpha+1) \pi (d_{ij}^{ref})^2} k^{\frac{1}{2}-n-\omega_{ij}} \sqrt{\frac{m_{ij}}{8\pi}} T_{ref}^{\frac{1}{2}-\omega_{ij}} \quad (43)$$

Таким образом, вероятность диссоциации равна

$$P = \frac{A \Gamma\left(\frac{\xi}{2} + \frac{5}{2} - \omega_{ij}\right)}{\Gamma\left(n + \frac{\xi}{2} + \frac{3}{2}\right) \pi (d_{ij}^{ref})^2 k^n} \sqrt{\frac{m_{ij}}{8\pi}} (kT_{ref})^{\frac{1}{2}-\omega_{ij}} (1 - E_d/E_C)^{n+\frac{\xi}{2}+\frac{1}{2}} E_C^{\omega_{ij}+n-1} \theta(E_C - E_d) \quad (44)$$

Таким образом в ТСЕ модели вероятность столкновения зависит только от полной энергии сталкивающихся частиц без учёта вероятности заселённости колебательных уровней, что, как показано ниже в результатах, приводит к худшему согласованию расчётов с экспериментами при низких температурах газа.

Если столкновение привело к диссоциации в соответствии с вероятностью  $P$ , производится столкновение молекулы с частицей по обычным правилам с перераспределением энергии в соответствии с методом 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  $\Delta c$ . Вектор скорости одного из атомов направлен равновероятно во всех направлениях, скорость второго атома равна скорости первого. Модуль скорости определяется из условия равенства дополнительной кинетической энергии атомов сумме вращательной  $E_{rot}$  и колебательной  $E_{vib}$  энергий оставшихся у молекулы после столкновения с частицей

$$\Delta c = \sqrt{\frac{E_{rot} + E_{vib}}{m}}, \quad (45)$$

где  $m$  – масса атома.

## 2.6. Моделирование рекомбинации

Рекомбинация может произойти при столкновении двух атомов  $O + O$ , но при этом должна присутствовать третья частица. Уравнение химической кинетики при рекомбинации имеет вид

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = \sum_M K_M^r n_O^2 n_M,$$

где  $M$  означает третью частицу, которой в том числе может быть и атом О. Константа скорости рекомбинации согласно [28] выражается как

$$K_M^r = \frac{4\pi r_0^3}{3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f_O(\bar{c}_1) f_O(\bar{c}_2) \sigma_b |\bar{c}_1 - \bar{c}_2| P' d^3 c_2 d^3 c_1,$$

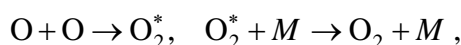
где  $r_0$  – радиус объёма, в котором должна оказаться третья частица для рекомбинации. Можно несколько переписать уравнение кинетики и константу в виде

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = \sum_M K_M n_O^2, \quad K_M = n_M \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f_O(\bar{c}_1) f_O(\bar{c}_2) \sigma_b |\bar{c}_1 - \bar{c}_2| P d^3 c_2 d^3 c_1 \quad (46)$$

В таком виде константа скорости рекомбинации в точности соответствует константе диссоциации в виде (39), за исключением того, что у атомов отсутствуют внутренние степени свободы.

Из (46) следует, что вероятность того, что третьей частица будет частица сорта  $i$ , равна  $P = n_i / \sum_i n_i$ , где  $n_i$  – плотность  $i$ -го компонента газовой смеси. Зная объём ячейки рас-

чётной области и число частиц каждого сорта в ней, можно определить соответствующие плотности и вероятности. Далее можно определить частица какого сорта является третьей. Алгоритм моделирования дискретного распределения описан в [15] Сами третьи частицы не нужны для столкновения. Если в соответствии с вероятностью произошла рекомбинация, то проводится процедура бинарного столкновения двух атомов. Скорость образовавшейся после столкновения молекулы равна скорости центра масс сталкивающихся атомов, а колебательная и вращательная энергия должны в сумме равняться энергии диссоциации. В предлагаемом алгоритме ПСМ образовавшаяся молекула в возбуждённом состоянии не может диссоциировать до тех пор, пока не столкнётся с нужной частицей сорта  $i$  и не передаст ей избыток энергии. Эта передача энергии может произойти в том числе в последующие моменты времени. Таким образом, рекомбинация моделируется двумя последовательными бинарными столкновениями



где  $O_2^*$  – возбуждённая молекула,  $M$  – третья частица.

После того, как известно, что третья частица имеет сорт  $M$ , вероятность рекомбинации определяется выражением

$$P = \frac{An_M \Gamma\left(\frac{5}{2} - \omega\right)}{\Gamma\left(n + \frac{3}{2}\right) \pi d_{ref}^2 k^n} \sqrt{\frac{m}{16\pi}} (kT_{ref})^{1/2-\omega} E_C^{\omega+n-1}, \quad (47)$$

где  $\omega$  соответствует столкновению двух атомов;  $m$  – масса атома; константа скорости рекомбинации записана в виде  $K_r = AT^n$ .

Константы скоростей диссоциации и рекомбинации связаны через константу равновесия  $k_{eq} = K_d / K_r$ , являющуюся функцией температуры.

## 2.7. Квантовая процедура Ларсена и Боргнакке перераспределения энергии между внутренними степенями свободы молекул

До сих пор подразумевалось, что моделирование релаксации внутренних степеней свободы проводится на основе модели Ларсена и Боргнакке [14]. Для непрерывного спектра, когда функция распределения по энергиям для внутренних степеней свободы имеет вид

(30) алгоритм моделирования описан в [14]. Сложности возникают при моделировании дискретного спектра энергий. В первую очередь это касается колебательной температуры.

На рис. 5 показаны уровни энергии молекулы O<sub>2</sub>, взятые из работы [30], а также уровни энергии для гармонического и ангармонического осцилляторов. Видно, что до 10 уровня модель гармонического осциллятора хорошо описывает уровни энергии, модель ангармонического осциллятора позволяет продвинуться до 32 уровня. В моделях простого гармонического осциллятора и ангармонического осциллятора уровни энергии выражаются как

$$E_{SHO} = -E_d + \left(n + \frac{1}{2}\right)k\Theta_V,$$

$$E_{UHO} = -E_d + \left(n + \frac{1}{2}\right)k\Theta_V \left[1 - x_e \left(n + \frac{1}{2}\right)\right], \quad (48)$$

где  $n$  – колебательный уровень;  $k\Theta_V$  – энергия колебательного кванта;  $x_e$  – постоянная ангармонизма. В модели обрезанного гармонического осциллятора число уровней ограничивают величиной

$$N_d = \left[ \frac{E_d}{k\Theta_V} - \frac{1}{2} \right], \quad (49a)$$

где  $[x]$  – означает целое число от  $x$ . В модели обрезанного ангармонического осциллятора число уровней равно

$$N_d = \left[ \frac{1}{2x_e} \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{4x_e E_d}{k\Theta_V}} \right) - \frac{1}{2} \right] \quad (49b)$$

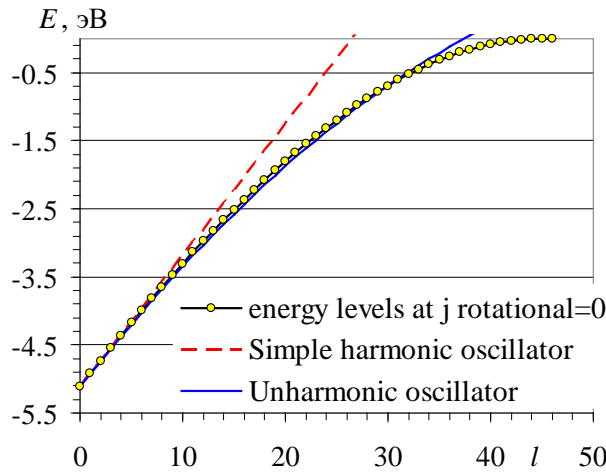


Рис. 5. Уровни колебательной энергии молекулы O<sub>2</sub> при вращательном квантовом числе  $j = 0$  [30]

Таблица 4

**Параметры поступательно-колебательной релаксации**

Молекула	$\theta_V$ , К	$x_e$	$E_d$ , эВ
O <sub>2</sub>	2240	$7.59 \times 10^{-3}$	5.12
N <sub>2</sub>	3354	$6.07 \times 10^{-3}$	9.74
NO	2700	$7.39 \times 10^{-3}$	6.51

В табл. 4 приведены данные относительно параметров колебательной моды молекул воздуха.

При моделировании начальной функции распределения по энергиям для гармонического осциллятора колебательный уровень и энергия определяются как

$$n = \left[ -\frac{T}{\Theta_V} \ln \gamma \right], \quad E_V = nk\Theta_V \quad (50)$$

Для обрезанного гармонического осциллятора отбрасываются уровни выше  $N_d$ . В модели ангармонического осциллятора вероятности определяются в соответствии с распределением Больцмана

$$P_n = \frac{1}{Z} \exp \left\{ -\frac{\Theta_V}{T} \left[ \left( n + \frac{1}{2} \right) \left( 1 - x_e \left( n + \frac{1}{2} \right) \right) - \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{x_e}{2} \right) \right] \right\}, \quad 0 \leq n \leq N_d, \quad Z = \sum_n P_n \quad (51)$$

Алгоритм моделирования дискретного распределения описан в [15]. Энергия уровня  $n$  определяется как

$$E_V = k\Theta_V \left\{ \left( n + \frac{1}{2} \right) \left[ 1 - x_e \left( n + \frac{1}{2} \right) \right] - \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{x_e}{2} \right) \right\} \quad (52)$$

Колебательная температура  $T_V$  определяется из средней колебательной энергии молекул из соотношений:

для гармонического осциллятора

$$E_V = \frac{k\Theta_V}{e^{\Theta_V/T_V} - 1}; \quad (53a)$$

для обрезанного гармонического осциллятора

$$E_V = \frac{k\Theta_V \left\{ 1 - e^{-N_d\Theta_V/T_V} \left[ 1 + N_d \left( 1 - e^{-\Theta_V/T_V} \right) \right] \right\}}{\left( 1 - e^{-(N_d+1)\Theta_V/T_V} \right) \left( e^{-\Theta_V/T_V} - 1 \right)}; \quad (53b)$$

для ангармонического осциллятора

$$E_V = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{N_d} E_n \exp \left( -\frac{E_n}{kT} \right), \quad (53b)$$

$$E_n = k\Theta_V \left\{ \left( n + \frac{1}{2} \right) \left[ 1 - x_e \left( n + \frac{1}{2} \right) \right] - \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{x_e}{2} \right) \right\}, \quad Z = \sum_{n=0}^{N_d} \exp \left( -\frac{E_n}{kT} \right)$$

При столкновении двух молекул может измениться колебательная энергия у обоих.

В соответствии с распределением Больцмана вероятность заселения уровня с энергией  $E$  равна

$$P = \frac{1}{Z} e^{-E/kT} \quad (54)$$

Если формально приписать колебательной энергии две степени свободы и положить в распределении (31)  $\xi = 2$ , то оно совпадёт с (54). Далее, в соответствии с алгоритмом Ларсена и Боргнакке, вероятность значения колебательной энергии при столкновении частиц, у которых в сумме имеется  $\xi$  степеней свободы (исключая колебательную) с непрерывным спектром функции распределения по энергии, равна



$$P = (E_C - E_V)^{\xi-1}, \quad \xi = \frac{5}{2} - \omega + \frac{1}{2}(N_{r1} + N_{r2}), \quad (55)$$

где  $E_C$  – полная энергия столкновения;  $E_V$  – колебательная энергия;  $\omega$  – параметр VHS модели для сталкивающихся частиц;  $N_{r1,2}$  – число вращательных степеней свободы первой и второй частиц. Возможны следующие типы сталкивающихся частиц: молекула + молекула, молекула + атом. У атома  $N_r = 0$ , у молекулы также может быть  $N_r = 0$ , если в соответствии с вероятностью  $P_{RT}$  изменения вращательной энергии не происходит.

Число уровней, которые могут быть возбуждены в процессе столкновения, ограничено полной энергией столкновения  $E_C$ . Соответственно, возможное число уровней определяется (49), где вместо  $E_d$  нужно подставить  $E_C$ . Для набора уровней определяется набор вероятностей. Далее, энергия определяется в соответствии с моделированием дискретного распределения [15]. Пусть имеется  $N$  мод энергий обеих молекул, в общем случае две колебательные, две вращательные, две электронные моды (возбуждённые электронные состояния двух частиц) и общая поступательная мода для относительной скорости движения молекул. Выбирается первая мода первой молекулы, например, колебательная. Рассматривается обмен энергиями только между поступательной модой и этой колебательной. Поступательная энергия меняется. Далее рассматривается обмен энергиями только между поступательной модой и колебательной модой второй молекулы, но с учётом изменившейся поступательной энергии. Аналогично для вращательных и электронных мод. Порядок рассмотрения мод не имеет значения.

### 3. Результаты

Ударная волна (УВ) генерировалась движением поршня. Скорость поршня подбиралась из условия чтобы получающаяся скорость УВ совпадала с экспериментальным значением. Давление и температура  $P_1$  и  $T_1$  задавались такими, каковыми они являлись перед УВ в эксперименте ( $T_1 = 295\text{K}$ ,  $P_1 \sim 1$  торр). Скорость  $U$  подбиралась такой, чтобы скорость УВ относительно неподвижной стенки равнялась экспериментальной скорости УВ. Молекулы сталкиваются с поршнем абсолютно упруго, с сохранением вращательной, поступательной и колебательной энергий.

На рис. 7–11 даны распределения параметров в ударной волне (поступательной, вращательной, колебательной температур и массовой доли атомарного кислорода) при различных скоростях ударной волны и давлениях невозмущённого газа. Температура невозмущённого потока везде бралась  $T_1 = 295\text{K}$ . Константы скорости брались из работы [31] и приведены в табл. 5.

Таблица 5

Использованные в расчётах константы скоростей реакции

Столкновение	Диссоциация, $K_f$ , см <sup>3</sup> /моль/с	Рекомбинация, $K_b$ , см <sup>6</sup> /моль <sup>2</sup> /с
$O_2 + O_2$	$3.6 \times 10^{19} T^{-1} \exp(-59415/T)$	$3.12 \times 10^{16} T^{-0.5}$
$O_2 + O$	$9 \times 10^{19} T^{-1} \exp(-59415/T)$	$7.8 \times 10^{16} T^{-0.5}$
$O_2 + Ar$	$3.6 \times 10^{18} T^{-1} \exp(-59415/T)$	$3.12 \times 10^{15} T^{-0.5}$

Шаг по времени выбирался из условия того, чтобы он был меньше минимального времени между столкновениями частиц. Пространственный шаг выбирался таким, чтобы он был меньше локальной длины свободного пробега частиц.

Из представленных результатов видно, что TSE модель совместно с константами скоростей Камака М. и Вогана А. (Camac M., Vaughan A.) позволяет адекватно описать изме-

нение колебательной температуры в УВ. Совпадение тем лучше, чем выше температура во фронте ударной волны (выше её скорость). При низких скоростях УВ по-видимому необходимо использовать другую, более сложную модель неравновесной диссоциации [9].

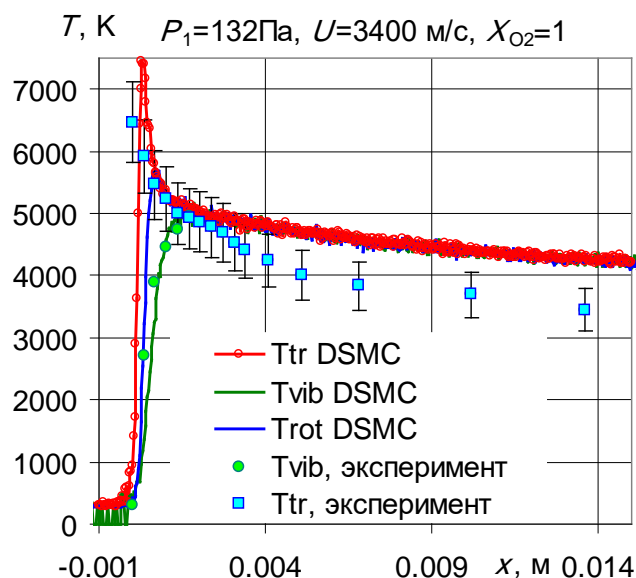


Рис. 7. Распределение температуры ( $T_{tr}$  – поступательная,  $T_{rot}$  – вращательная,  $T_{vib}$  – колебательная) в ударной волне при её скорости  $U = 3400$  м/с, давлении невозмущённого газа  $P = 1$  торр

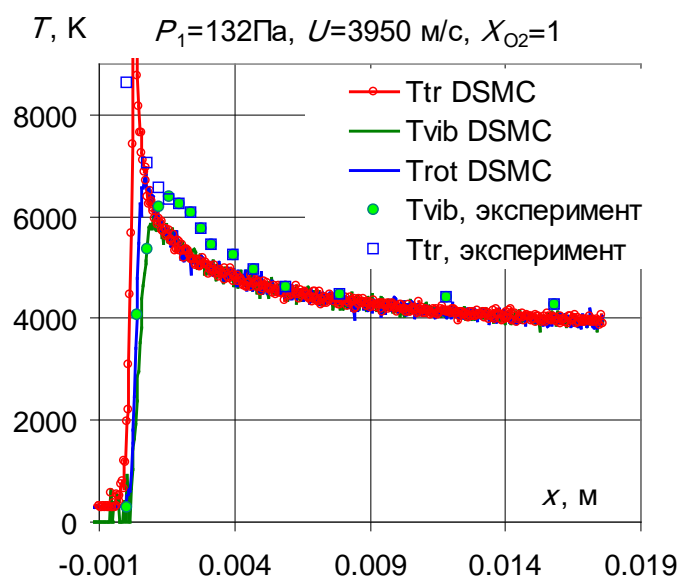


Рис. 8. Распределение температуры ( $T_{tr}$  – поступательная,  $T_{rot}$  – вращательная,  $T_{vib}$  – колебательная) в ударной волне при её скорости  $U = 3950$  м/с, давлении невозмущённого газа  $P = 1$  торр

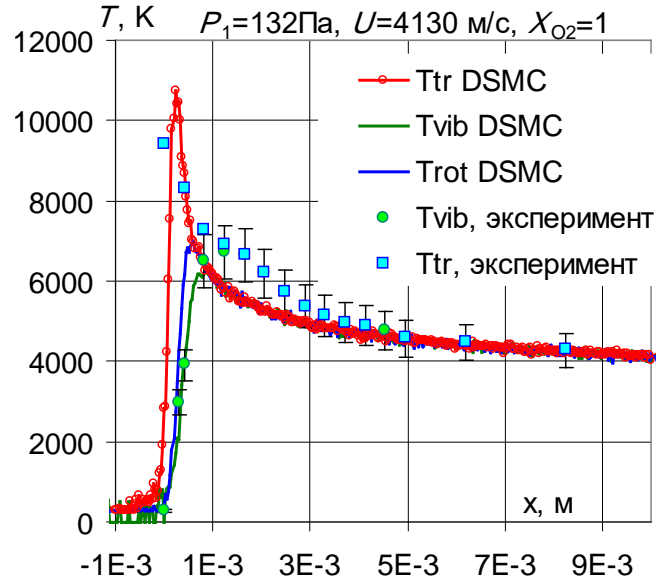


Рис. 9. Распределение температуры ( $T_{tr}$  – поступательная,  $T_{rot}$  – вращательная,  $T_{vib}$  – колебательная) в ударной волне при её скорости  $U = 4130$  м/с, давлении невозмущённого газа  $P = 1$  торр

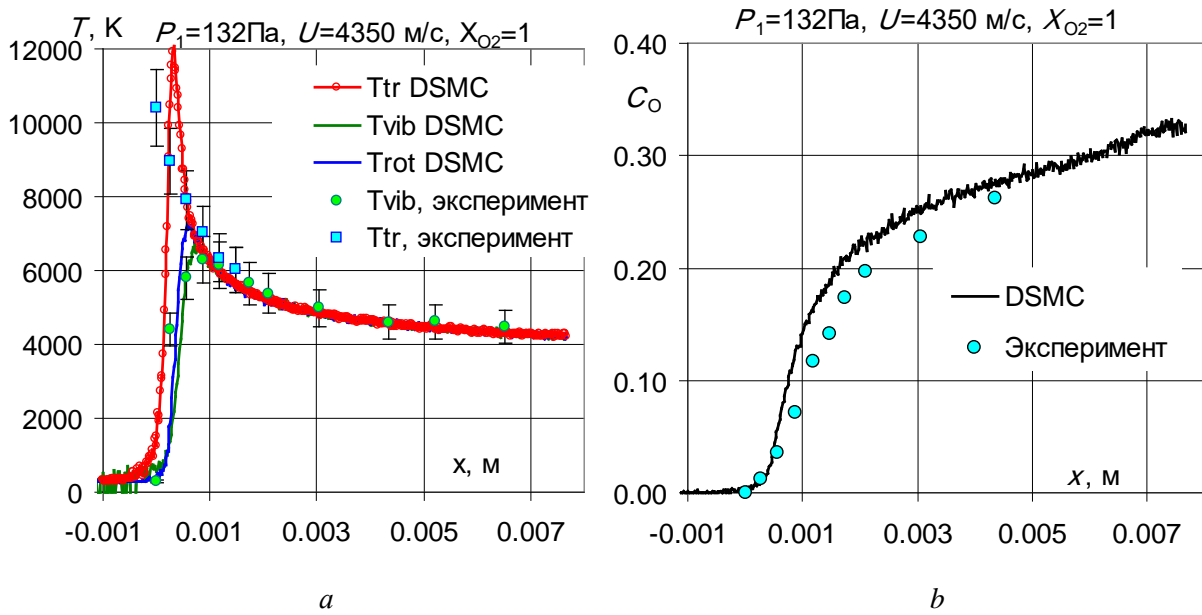


Рис. 10. Распределение параметров в ударной волне при её скорости  $U = 4350$  м/с, давлении невозмущённого газа  $P = 1$  торр: а)  $T_{tr}$  – поступательная,  $T_{rot}$  – вращательная,  $T_{vib}$  – колебательная температуры; б) массовая доля атомарного кислорода

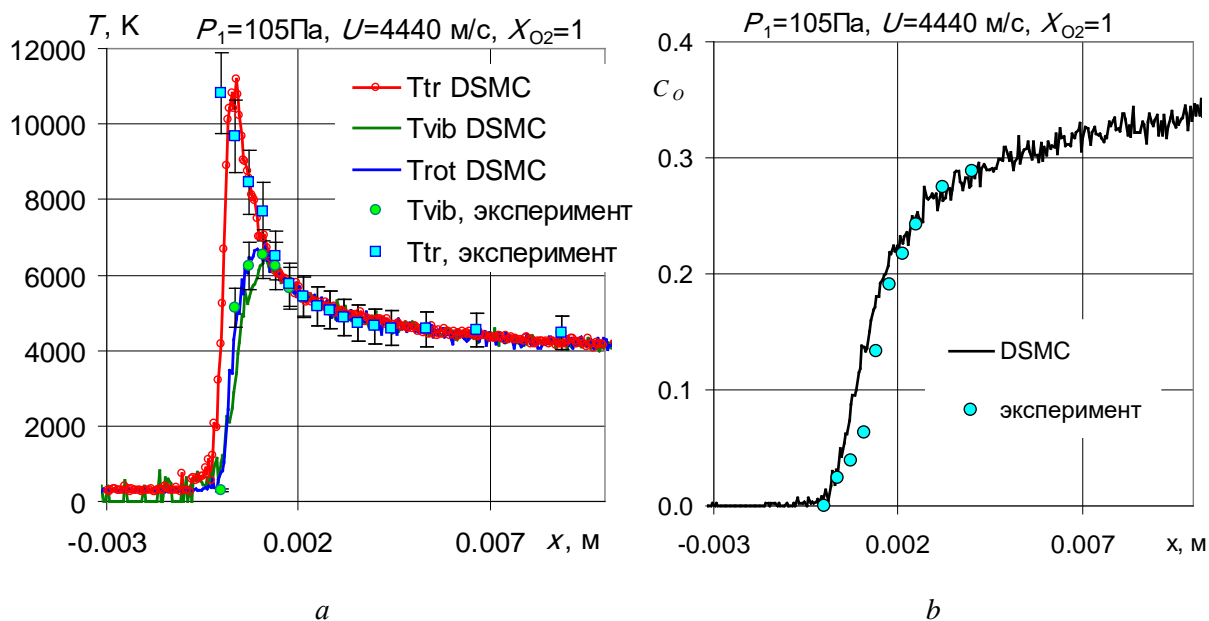


Рис. 11. Распределение параметров в ударной волне при её скорости  $U = 4440$  м/с, давлении невозмущённого газа  $P = 0.8$  торр: а)  $T_{tr}$  – поступательная,  $T_{rot}$  – вращательная,  $T_{vib}$  – колебательная температуры; б) массовая доля атомарного кислорода

#### 4. Заключение

Для численного моделирования процесса неравновесной диссоциации используется метод прямого статистического моделирования Монте-Карло. Этот метод позволяет проводить анализ структуры ударной волны. Проведенные расчеты показывают, что:

1. Численное моделирование структурой ударной волны с использованием классических моделей метода ПСМ (VHS, TCE, алгоритм Ларсена и Боргнакке, метод Бойда моделирования вероятности VT и RT обменов) даёт совпадение с экспериментальными значениями в пределах экспериментальной погрешности.

2. Подобраны параметры вероятности VT и RT обмена для молекулы кислорода.

Предложена методика моделирования рекомбинации двумя последовательными бинарными столкновениями.

3. Показано, что хорошо зарекомендовавшие себя при решении уравнений Навье–Стокса константы скоростей диссоциации и рекомбинации позволяют достичь хорошего совпадения с экспериментальными данными при использовании констант в методе ПСМ.

#### Благодарности

Автор выражает глубокую признательность Ибрагимовой Людмиле Борисовне и Шаталову Олегу Петровичу за предоставленные экспериментальные данные и за обсуждение физических вопросов, связанных с неравновесной диссоциацией кислорода, Власову Вячеславу Ивановичу за предоставленные данные по свойствам молекул кислорода, Залогину Георгию Николаевичу за обсуждение результатов.

#### Литература

1. Лунев В. В. Течение реальных газов с большими скоростями. М.: Физматлит, 2007, 760с.
2. Кирютин Б.А., Тирский Г.А. Граничные условия скольжения на каталитической поверхности в многокомпонентном потоке газа // Изв. АН СССР. МЖГ. 1996. №1. С. 159–168.
3. Ковалёв В.Л. Гетерогенные каталитические процессы в аэротермодинамике. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002, 224 с.

4. Кусов А.Л., Лунев В.В. О нестационарном разлёте разреженного газа при испарении конденсированного материала с его перегретой поверхности. Изв. РАН. МЖГ. 2012, №4, С.130–144.
5. 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.
6. Wysong I., Gimelshein S., Bondar Y., Ivanov M. Comparison of direct simulation Monte Carlo chemistry and vibrational models applied to oxygen shock measurements // Physics of Fluids, 2014, Vol. 26, 15 p.
7. Ibragimova L.B., Shatalov O.P., Tunik Yu.V. Equilibrium and non-equilibrium rate constants of oxygen dissociation at high temperatures // 28th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, 2012, pp. 1094–1101.
8. Ибрагимова Л.Б., Левашов В.Ю., Сергиевская А.Л., Шаталов О.П. Моделирование колебательно-диссоциационной кинетики кислорода при температурах 4000 ÷ 11000 К. Изв. РАН. МЖГ. 2014, №1, С. 131–140.
9. 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 O<sub>2</sub> 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/>
10. L.B. Ibragimova, A.L. Sergievskaya, V.Yu. Levashov, O.P. Shatalov, Yu.V. Tunik, I.E. Zabelinskii Investigation of oxygen dissociation and vibrational relaxation at temperatures 4000 ÷ 10800 K // Journal of Chemical Physics, 2013, Vol. 139, №3, pp. 034317-1–034317-10.
11. Ибрагимова Л.Б., Сергиевская А.Л., Шаталов О.П. Константы скорости диссоциации кислорода при температурах до 11000 К. Изв. РАН. МЖГ. 2013, № 4, С. 148–154.
12. Bondar Ye.A., Shevyrin A.A., Chen Y.S., Shumakova A.N., Kashkovsky A.V., Ivanov M.S. Direct Monte Carlo simulation of high-temperature chemical reactions in air // Thermophysics and Aeromechanics, 2013, Vol. 20, №. 5, pp. 553–564.
13. Кусов А.Л., Лунев В.В. Применение метода прямого статистического моделирования Монте-Карло при решении задачи о нестационарном разлёте разреженного газа в случае его испарения с перегретой поверхности материала в вакуум // Космонавтика и ракетостроение, 2010, №1(58), С. 36–45.
14. Bird G.A. Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows. Clarendon Press, Oxford, 1994, 458 p.
15. Соболев И.М. Численные методы Монте-Карло. - М.: Наука, 1973, 312 с.
16. Burt J.M., Josyula E., Boyd I.D. Novel Cartesian implementation of the direct simulation Monte Carlo method // Journal of thermophysics and heat transfer, 2012, Vol. 26, № 2. pp. 258-270.
17. Koura K. Null-collision Technique in the Direct Simulation Monte-Carlo Technique // The Physics of Fluids, 1986, Vol. 29, pp. 3509–3511.
18. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей, Изд-во иностранной литературы, 1961, 930 с.
19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. Parker J.G. Rotational and vibrational relaxation in diatomic gases // Physics of Fluids, Vol. 2, No 4, 1959, pp. 449–462.

23. Boyd I.D. Rotational and vibrational nonequilibrium effects in rarefied hypersonic flow // *J. Thermophysics*, 1990, Vol. 4, № 4. pp. 478-484.
24. Boyd I.D. Rotational-translational energy transfer in rarefied nonequilibrium flows // *Physics of Fluids A*, Vol. 2, No 3, 1990, pp. 447–452.
25. Gimelshein S.F., Boyd I.D., Ivanov M.S. Modeling of Internal Energy Transfer in Plume Flows of Polyatomic Molecules by the DSMC Method. AIAA 99-0738. 37th Aerospace Sciences Meeting & Exhibit January 11-14, 1999, Reno, NV. pp. 1–9.
26. Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965, 484 с.
27. Богданов А.В., Дубровский Г.В., Осипов А.И., Стрельченя В.М. Вращательная релаксация в газах и плазме. М.: Энергоатомиздат, 1991, 216 с.
28. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1973, 312 с.
29. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. 3-е изд. перераб. и доп. Долгопрудный: Издательский дом “Интеллект”, 2009, 736 с.
30. Esposito F., Armenise I, Capitta G, Capitelli M. O–O<sub>2</sub> state-to-state vibrational relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations // *Journal of Chemical Physics*, 2008, Vol. 351, pp. 91–98.
31. Camac M., Vaughan A. O<sub>2</sub> dissociation rates in O<sub>2</sub>-Ar mixtures // *Journal of Chemical Physics*, 1961, Vol. 34, No 2, pp. 460–470.

Статья поступила в редакцию 13 февраля 2016 г.