

Validation of State-to-State Models of Vibrational-Chemical Kinetics in the Problem of Air Relaxation in the Afterglow

M. Yu. Melnik, A. A. Shaikhutdinova, E. V. Kustova

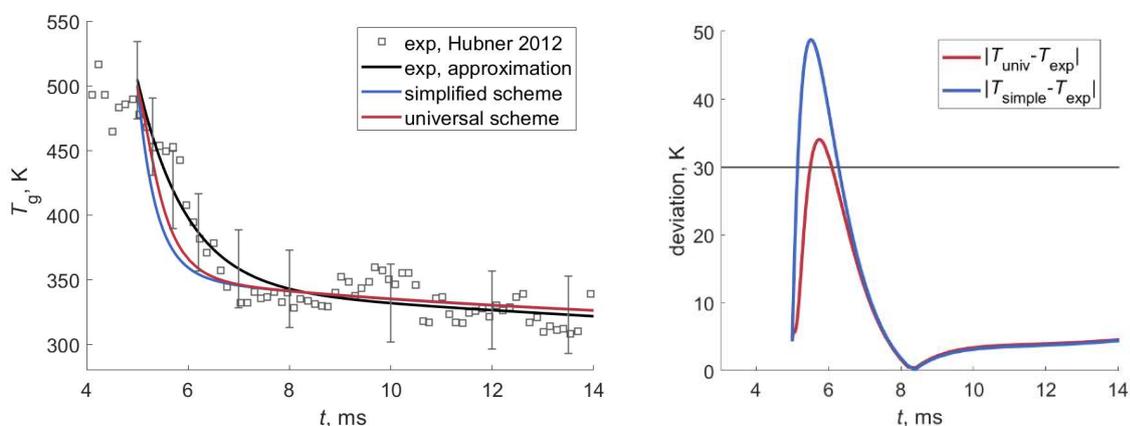
St. Petersburg University, St. Petersburg, 199034, Russia

melnik.mxm+chemphys@gmail.com

Abstract

Air relaxation in the afterglow of a DC pulse discharge was simulated using the state-to-state approach and two kinetic schemes. Good agreement of the results with experiment is shown. Key factors affecting the accuracy of the simulation were identified: consideration of vibrational nonequilibrium in all molecular species, the exchange Zeldovich reaction model, and the model for vibrational energy exchanges. A reduced kinetic scheme was developed that speeds-up calculations by 37 times saving the accuracy. The proposed model is applicable in a wide range of temperatures and nonequilibrium parameters.

Keywords: pulsed DC discharge, state-to-state vibrational chemical kinetics, exchange reactions, vibrational excitation, electronic excitation.



Gas temperature obtained using two kinetic schemes in comparison with experimental data (left); absolute deviation of the calculated temperature from the experimental one (right)

УДК 533.6.011

Валидация моделей поуровневой колебательно-химической кинетики на примере задачи о релаксации воздуха в послеразрядной зоне

М. Ю. Мельник, А. А. Шайхутдинова, Е. В. Кустова

*Санкт-Петербургский государственный университет,
Россия, Санкт-Петербург, 199034, Университетская наб., 7/9
melnik.mxm+chemphys@gmail.com*

Аннотация

Проведено поуровневое моделирование релаксации воздуха в послеразрядной зоне импульсного разряда постоянного тока с использованием двух кинетических схем. Показано хорошее согласие результатов расчета с экспериментом. Выявлены ключевые факторы, влияющие на точность моделирования: учёт колебательной неравновесности всех молекулярных компонентов, модель обменных реакций Зельдовича и модель обменов колебательной энергией. Разработана сокращённая кинетическая схема, ускоряющая расчёты в 37 раз при сохранении точности. Предложенная модель применима в широком диапазоне температур и параметров неравновесности.

Ключевые слова: импульсный разряд постоянного тока, поуровневая колебательно-химическая кинетика, обменные реакции, колебательное возбуждение, электронное возбуждение.

1. Введение

Моделирование детальной колебательно-химической кинетики в воздухе важно для многих современных приложений: в аэрокосмической отрасли для исследования аэродинамики высокоскоростных летательных аппаратов и изучения входа космических аппаратов в атмосферу Земли [1–5]; для теоретической поддержки и интерпретации экспериментов в ударных трубах [6–9] и разрядах [10–12]; для исследования низкотемпературной плазмы и ее применения в технике, медицине, экологии [13]. Существует большое разнообразие моделей для описания обменов колебательно-электронной энергией и химической кинетики (см., например, [3, 14–18]), однако большинство моделей содержит ряд эмпирических параметров и поэтому применимы лишь в ограниченном диапазоне температур и давлений. Разработка универсальной модели, корректно описывающей физико-химические процессы в широком диапазоне условий при произвольных отклонениях от равновесия, является актуальной задачей, требующей подробного моделирования и сравнения с экспериментом.

В работах [17, 18] предложена общая модель связанной газодинамики и поуровневой кинетики кислорода и воздуха, основанная на современных представлениях о коэффициентах скорости обменов колебательной энергией и химических реакций. Проведена валидация модели в высокотемпературных течениях за ударными волнами, даны рекомендации по выбору подхода, обеспечивающего наилучшее совпадение с экспериментом. Целью настоящей работы является проверка применимости общей модели, развитой в [17, 18], к задаче о релаксации воздуха в послеразрядной зоне импульсного разряда постоянного тока. Кроме того,

были поставлены следующие задачи: 1) провести моделирование поуровневой кинетики воздуха в послеразрядной зоне в условиях эксперимента [19]; 2) сравнить результаты моделирования с экспериментом и результатами расчета по менее точной модели [11]; 3) выявить ключевые физико-химические процессы и другие факторы, вносящие наибольший вклад в формирование распределения макропараметров в послеразрядной зоне; 4) на основании анализа данных факторов построить сокращенную кинетическую схему, обеспечивающую хорошую точность при существенном снижении вычислительных затрат.

2. Постановка задачи

2.1. Поуровневый подход и система уравнений

Для моделирования задачи был использован поуровневый подход [16]. Его главной особенностью является то, что каждое электронно-колебательное состояние частиц рассматривается как отдельный химический сорт смеси газов. Так как в общем виде использование детального поуровневого подхода крайне ресурсоёмко, при моделировании были сделаны упрощения. Задача решается в нульмерной постановке, адаптированной из работы [11]. Базовая кинетическая схема также была взята из [11] со всеми её упрощениями.

Для получения требуемой упрощённой постановки газ в работе [11] предполагался однородным вдоль оси цилиндра OZ , но не вдоль его радиуса R . Было проведено осреднение макропараметров вдоль этих осей и сделан ряд преобразований, благодаря которым уравнение для поступательно-вращательной температуры газа было записано в следующем виде:

$$n_m c_p \frac{\partial T_g}{\partial t} = \frac{8\lambda_g (T_w - T_g)}{R^2} + Q_{in} \quad (1)$$

Здесь n_m – молярная плотность смеси; c_p – молярная теплоемкость при постоянном давлении; T_g – температура газа; T_w – температура газа вблизи стенки трубки; λ_g – коэффициент теплопроводности; R – радиус трубки; Q_{in} – энергия, получаемая газом в результате процессов, происходящих в газовой фазе и при взаимодействии с поверхностью.

Для газа в состоянии покоя уравнения для числовой плотности компонентов и заселённостей колебательных уровней принимают следующий вид:

$$\frac{\partial n_{ci}}{\partial t} = R_{ci} \quad (2)$$

Здесь n_{ci} – числовая плотность молекул сорта c на электронно-колебательном уровне i ; R_{ci} – релаксационные члены, характеризующие изменение заселенностей электронных и колебательных уровней молекул и числовой плотности атомов в результате VV, VT, ET обменов колебательной энергией, химических реакций, процессов на стенке и взаимодействий с электронами

$$R_{ci} = R_{ci}^{VT} + R_{ci}^{VV} + R_{ci}^{ET} + R_{ci}^{react} + R_{ci}^{wall} + R_{ci}^e$$

В оригинальной работе [11] распределение свободных электронов по поступательной энергии находилось путём решения уравнения Больцмана для электронов. В настоящей работе рассматривается послеразрядная зона, где электрическое поле отключено, и влияние свободных электронов мало. Поэтому здесь использована более простая постановка: предполагается наличие максвелловского распределения электронов по энергии и вводится температура электронов T_e . В этом случае энергия свободных электронов имеет вид

$$\varepsilon_e = \frac{3}{2} k_B T_e$$

Изменение энергии электронов описывается уравнением

$$\frac{\partial(n_e \varepsilon_e)}{\partial t} = Q_{\text{ext}} + Q_{\text{elastic}} + Q_{\text{in}},$$

где n_e – концентрация электронов; Q_{ext} , Q_{elastic} , Q_{in} – потоки энергии от электрического поля, упругих столкновений и физико-химических процессов. Они представляются в следующем виде:

$$Q_{\text{in}} = Q_{\text{diss}}^e + Q_{\text{react}} + Q_e = \sum_{jci} k_{jci} n_e n_{ci} \Delta \varepsilon_{ci},$$

$$Q_{\text{elastic}} = \sum_c \frac{3}{2} n_e v_c k_B \frac{2m_e}{M_c} (T_e - T_g),$$

где $\Delta \varepsilon_{ci}$ – энергия, равная разнице энергий частиц, выделяемая при реакции и идущая на нагрев газа; k_{jci} – коэффициент скорости реакции j ; m_e и M_c – массы электрона и тяжёлой частицы, v_c – частота столкновений, выражаемая как

$$v_c = \sigma n_e n_c \sqrt{\frac{8k_B T_e}{\pi \tilde{m}}},$$

где $\sigma = \pi r_c^2$ – эффективное сечение для частицы с радиусом r_c ; $\tilde{m} = M_c m_e / (M_c + m_e)$ – приведённая масса.

Преобразовывая уравнение относительно температуры электронов и предполагая напряжённость электрического поля в послеразрядной зоне равной нулю ($Q_{\text{ext}} = 0$), получаем следующее уравнение:

$$\frac{\partial T_e}{\partial t} = - \sum_c v_c \frac{2m_e}{M_c} (T_e - T_g) + \frac{2}{3k_B} \sum_{jci} k_{jci} n_{ci} \Delta \varepsilon_{ci} - \frac{T_e}{n_e} \frac{\partial n_e}{\partial t} \quad (3)$$

Таким образом, имеем систему уравнений (1)–(3), которая является системой обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ). Её решение возможно с использованием стандартных библиотек, распространяемых с вычислительными пакетами. Для моделирования используется разработанный ранее программный комплекс STS-Simple-Solver [20], реализованный на платформе MATLAB. Возможности STS-Simple-Solver были расширены для моделирования низкотемпературной плазмы в послеразрядной зоне и применены в настоящей работе.

2.2. Кинетическая схема

Исследуется кинетика воздушной смеси, химический состав которой взят из [11], но с меньшим числом электронных уровней частиц. Газ состоит из молекул $N_2(X^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g)$, $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $NO(X^2\Pi)$, атомов $N(^4S)$, $O(^3P)$, ионов N_2^+ , O_2^+ и свободных электронов e^- .

В работе рассмотрены две кинетические схемы описания физико-химических процессов, которые представлены в табл. 1. Первая основана на схеме из работы [11], разработанной применительно к данной конкретной задаче. Схема имеет ряд упрощений по сравнению с предложенной в данной работе. Так, в схеме [11] колебательные уровни присутствуют только у основного состояния азота $N_2(X)$, а коэффициенты скорости большинства химических реакций либо приняты постоянными, либо рассчитываются без учёта колебательной неравновесности на основе закона Аррениуса. Далее в тексте схема [11] называется «упрощённой». Следует, однако, отметить, что такое название достаточно условно, поскольку в работе [11] рассмотрено большее число электронных уровней и, кроме того, решается уравнение Больцмана для функции распределения свободных электронов. Тем не менее, поскольку основную роль в послеразрядной зоне играют тяжёлые частицы, а их описание в схеме [11] упрощено, то далее она рассматривается как «упрощённая».

Таблица 1

Использованные для моделирования кинетические схемы

№	Процесс	Упрощённая схема [11]	Универсальная схема
1	VT-обмены	[21, 22]	ФНО [23]
2	VV-обмены	SSH [24]	ФНО [23]
3	$N_2(A) + \text{стенка} \rightarrow N_2(X) + \text{стенка}$	[25]	[25]
4	Рекомбинация на стенке	[26, 27]	[26, 27]
5	$N_2(X) + O \rightarrow NO(X) + N$	[21]	Савельев [28]
6	$O_2(X) + N \rightarrow NO(X) + O$		Савельев [28]
7	$N_2(B) \rightarrow N_2(A) + h\nu$, излучение	[29] $k = 2 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$	[29]
8	$N_2(A) + O_2 \rightarrow N_2(X) + O + O$	[21] $k = 1.63 \times 10^{-12} \times (T_g(K)/300)^{0.55} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	Старик [30]
9	$N_2(B) + O_2 \rightarrow N_2(X) + O + O$	[31] $k = 3 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	Старик [30]
10	$N_2(B) + N_2 \rightarrow N_2(A) + N_2$	[32, 33] $k = 0.95 \times 3 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	Старик [30]
11	$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(B) + N_2(X)$	[34, 35] $k = 7.7 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	Старик [30]
12	$N_2(B) + N_2 \rightarrow N_2(X) + N_2$	[33, 36] $k = 0.05 \times 3 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	Старик [30]
13	$N_2(B) + N_2 \rightarrow N(^4S) + N(^4S) + N_2$	[31] $k = 8.27 \times 10^{-34} \exp(500/T_g(K)) \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$	Старик [30]
14	$N_2^+(X) + O_2(X) \rightarrow O_2^+(X) + N_2$	[31] $k = 6 \times 10^{-11} \exp(300/T_g(K))^{0.5} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	Старик [30]
15	$NO(X) + N_2 \rightarrow N(^4S) + O + N_2$	[31] $k = 1.76 \times 10^{-31} T_g(K)^{-0.5} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$	Старик [30]
16	$NO(X) + O_2 \rightarrow N(^4S) + O + O_2$	[31] $k = 1.76 \times 10^{-31} T_g(K)^{-0.5} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$	Старик [30]
17	$e^- + N_2^+(X) \rightarrow N(^4S) + N(^4S)$	[31] $k = 4.8 \times 10^{-7} (300/T_e(K)) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	Старик [30]
18	$e^- + O_2^+(X) \rightarrow O + O$	[31] $k = 2 \times 10^{-7} (300/T_e(K)) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	Старик [30]
19	$e^- + N_2(X) \rightarrow e^- + N(^4S) + N(^4S)$	[37]	LoKI-B [38]

Вторая схема разработана в наших предыдущих работах по моделированию релаксации в высокотемпературных течениях [17, 18]. Модель пригодна для описания кинетики воздуха в широком диапазоне условий, поэтому далее по тексту она называется «универсальной». Первое отличие этой схемы состоит в учёте колебательных уровней для каждого электронного состояния всех нейтральных молекул. Колебательная энергия молекул рассчитывается по модели ангармонического осциллятора [16], а количество колебательных уровней определяется энергией диссоциации каждого электронного терма молекулы. Во-вторых, коэффициенты скорости процессов рассчитываются для всех переходов с каждого электронно-колебательного уровня, а также с учётом электронно-колебательных уровней партнёра по столкновению и продуктов реакции. Это возможно благодаря современным детальным моделям учёта внутренней неравновесности молекул и атомов (модели Савельева [28] и Старика [30]),

в которых матрицы коэффициентов получаются путём умножения равновесного коэффициента скорости реакции на поуровневый фактор неравновесности. Таким образом, в универсальной схеме в реакциях (5)–(6) учтено колебательное возбуждение реагентов и продуктов реакции, в реакциях (8)–(16) включены колебательные уровни всех нейтральных молекул, участвующих в столкновении. При этом для согласованности расчетов параметры закона Аррениуса в реакциях (8)–(18) были взяты такими же, как в работе [11].

Другим улучшением модели [11] является учёт не только наиболее вероятных прямых реакций, но и обратных к ним. Коэффициенты скорости обратных процессов вычисляются с использованием соотношений детального баланса, которые основаны на принципе микроскопической обратимости для сечений столкновений [16]. Использование детального баланса стало возможным благодаря рассмотрению полного колебательно-электронного спектра и расчёту коэффициентов для каждого из состояний. Хотя для данной конкретной задачи учёт обратных процессов не оказал заметного эффекта на макропараметры, для соблюдения самосогласованности универсальной модели включение этих процессов крайне важно. Отсутствие в кинетической схеме обратных процессов в общем случае не позволяет системе выйти на полное термодинамическое равновесие, что особенно существенно при исследовании высокотемпературных течений.

Для моделирования VT- и VV-обменов в универсальной схеме используется физически обоснованная модель нагруженного гармонического осциллятора FHO [23], тогда как в упрощённой схеме – менее строгие модели Шварца – Славского – Герцфельда SSH [24] и Гордича [22]. Ранее было замечено, что модель SSH существенно переоценивает времена колебательной релаксации, в том числе в сравнении с экспериментами. Также модель FHO хорошо зарекомендовала себя для описания высокотемпературных течений [17, 18, 39, 40], поэтому была принята и в данной задаче.

Для описания реакций Зельдовича (реакции (5)–(6) табл. 1) рассмотрены две модели. Первая использована в работе [11] и была представлена в работе [21]. Её особенность в том, что реакция протекает только для определённых уровней N_2 , а для остальных молекул колебательное возбуждение не учитывается. Вторая модель была предложена в работе [28] и отличается тщательным подбором параметров как равновесных коэффициентов скорости реакций, так и фактора неравновесности для расчёта поуровневых коэффициентов. В нём объединены основные преимущества нескольких теоретических моделей для диссоциации и обменных реакций, сопряженных с колебательной релаксацией. Это позволяет рассчитать коэффициенты скорости реакции для каждого из колебательных уровней, а также реализовать принцип детального баланса для этого процесса.

Скорости реакций с участием электронов и переходов между электронными состояниями были заимствованы из работы [11].

3. Моделирование и результаты

Начальные условия для решения задачи были взяты из экспериментальной работы [19] и моделирования [11]. Параметры газовой смеси и начальные условия до включения разряда соответствуют эксперименту [19], а именно составу воздушной смеси, включающей 79.2% N_2 , 20% O_2 и 0.8% NO при давлении 1.33 мбар и температуре 300 К. В эксперименте разряд создавался в трубке импульсом длительностью 5 мс при силе тока от 25 до 150 мА. Через 5 мс в момент времени t_5 подача тока прекращалась, но измерения в послеразрядной зоне продолжались в течение ещё 9 мс. Так как в настоящей работе моделирование зоны разряда не производилось, и расчет начинается в момент времени t_5 , то начальные условия были дополнены данными из работы [11]. В ней представлены концентрации частиц, в том числе электронно-возбуждённых, а также распределение по колебательным уровням N_2 . Описанный набор данных позволил провести моделирование послеразрядной зоны.

Прямое сравнение с результатами работы [11] затруднено: моделирование в [11] дало температуру сразу после отключения разряда заметно ниже измеренной экспериментально. Поэтому в нашей работе был предложен следующий алгоритм. Сначала для общей проверки кода и модели была реализована кинетическая схема [11], воспроизведен расчет [11] и продемонстрировано хорошее совпадение результатов (рис. 1). Для последующего моделирования в качестве начальной температуры была взята температура T_5 в момент отключения разряда, измеренная экспериментально [19]. Для такого значения T_5 был проведен анализ различных кинетических схем и других факторов, влияющих на параметры газа, проведено сравнение результатов с экспериментом в послеразрядной зоне (рис. 2).

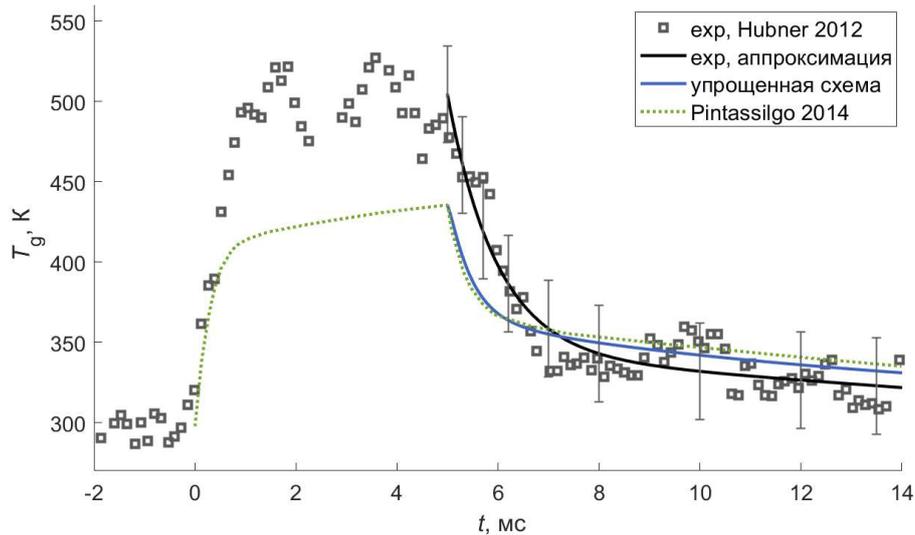


Рис. 1. Сравнение расчётов с одинаковыми начальными условиями: пунктирная линия из работы [11], сплошная – результаты нашего моделирования с использованием упрощённой кинетической схемы

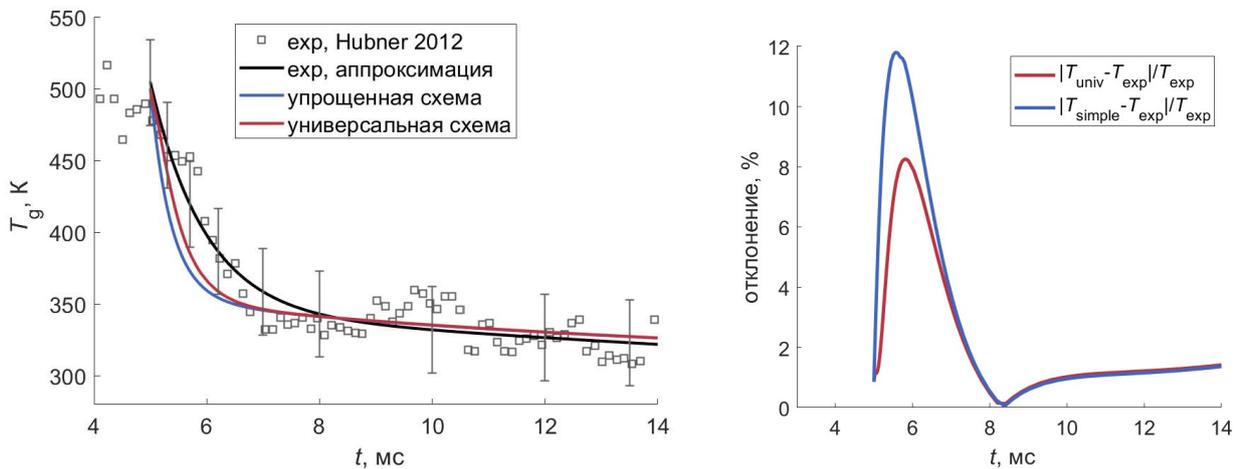


Рис. 2. Температура газа, полученная с использованием двух кинетических схем в сравнении с экспериментальными данными (слева); относительное отклонение расчётной температуры от кривой, аппроксимирующей экспериментальные данные (справа)

В оригинальной работе [19] предоставлены не только маркеры экспериментальных измерений, но также кривая их аппроксимации, и указана приблизительная погрешность ± 30 К. К сожалению, многие маркеры для этой кривой не попадают в предложенную авторами погрешность, поэтому нами была самостоятельно проведена аппроксимация температуры в послеразрядной зоне. На рис. 2 приведено сравнение результатов моделирования с

полученной нами аппроксимацией. Видно, что предложенная в настоящей работе универсальная схема лучше описывает профиль температуры в области $5 \div 7$ мс, где релаксация проходит наиболее активно. Отклонение для неё составляет не больше 34 К (до 8 %), тогда как для упрощенной схемы [11] отклонение доходит до 49 К (около 12 %). После 7 мс обе кинетические схемы дают очень близкий результат. Это хорошо видно на рис. 2 (справа), где изображено отклонение расчётных данных от экспериментальных.

Результаты моделирования показали чрезвычайно малое влияние VT-обменов на макропараметры газа за исключением модели Гордиеца для столкновений N_2-O в упрощённой схеме. Коэффициенты по этой модели примерно на два порядка больше, поэтому влияние процесса оказывается заметным. Для универсальной кинетической схемы VT-обменами в данной задаче в целом можно пренебречь. Заметный эффект также даёт смена модели описания VV процессов без изменения других параметров. Использование модели FHO даёт более высокие температуры газа, уменьшая отклонение от эксперимента. Это объясняется гораздо большими (приблизительно на 4 порядка) коэффициентами скорости нерезонансных VV-обменов при столкновениях N_2-O_2 по модели FHO; данный процесс активно передает энергию в нагрев газа.

Варьирование моделей описания реакций Зельдовича (реакции (5)–(6) табл. 1) оказало существенный эффект на профиль температуры. При использовании модели [28], преимущества которой описаны в разделе 2.2, значительно увеличивается температура газа, что приближает её профиль к экспериментальным данным (рис. 3). Эта модель вовлекает большее число колебательных состояний, и перераспределение энергии в нагрев газа проходит быстрее.

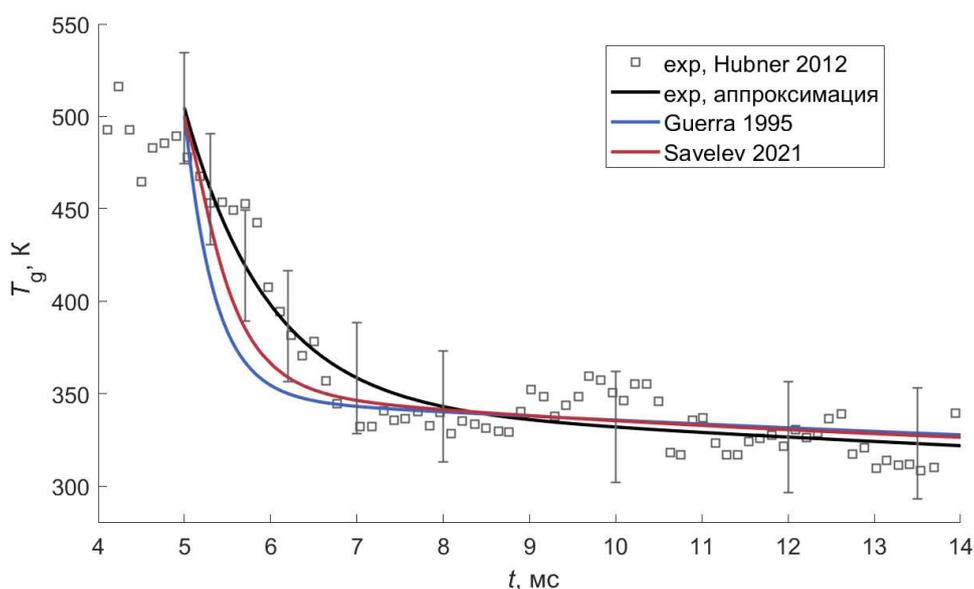


Рис. 3. Сравнение T_g для универсальной схемы с использованием для описания реакций Зельдовича неравновесной модели [28] (красная кривая) и более простой модели, предложенной в работе [21] (синяя кривая)

Выбор модели также оказывает заметное влияние на распределение молекул по колебательным уровням (рис. 4). В этой постановке учитывается колебательная энергия не только N_2 , но также O_2 и NO . Из-за этого при столкновении двух молекул на высоких энергетических уровнях суммарная энергия выше, и реакция протекает с большей вероятностью. Вовлекаются также молекулы N_2 с меньшей энергией, и мы видим обеднение заселённости средних и верхних колебательных уровней.

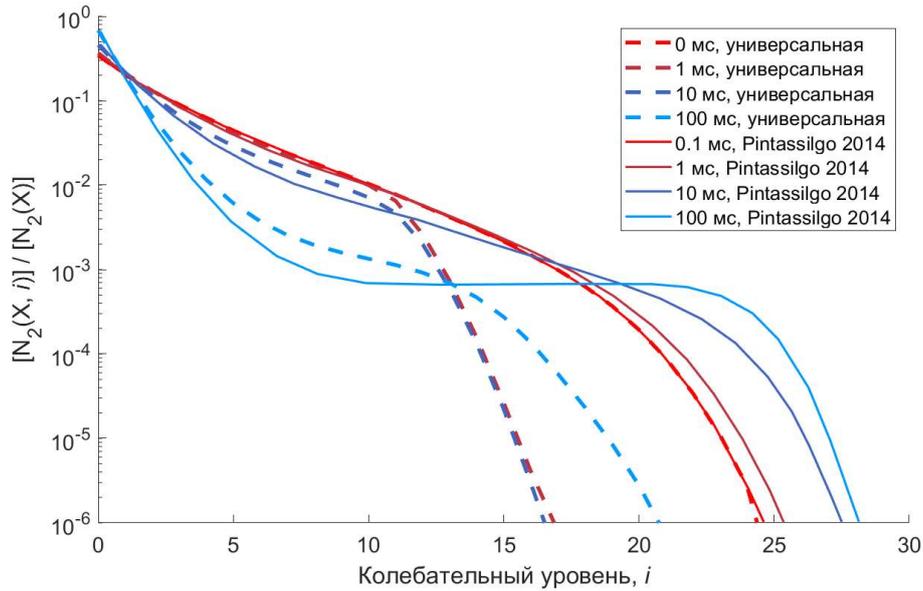


Рис. 4. Сравнение распределений по колебательным состояниям в различные моменты времени. Данные из работы [11] и универсальная схема настоящей работы

Интересно отметить, что использование модели [28] и обеднение верхних колебательных состояний N_2 ведёт также к более активному формированию NO и росту его концентрации. Рисунок 5 демонстрирует, что использование универсальной кинетической схемы увеличивает образование молекул NO более чем на порядок.

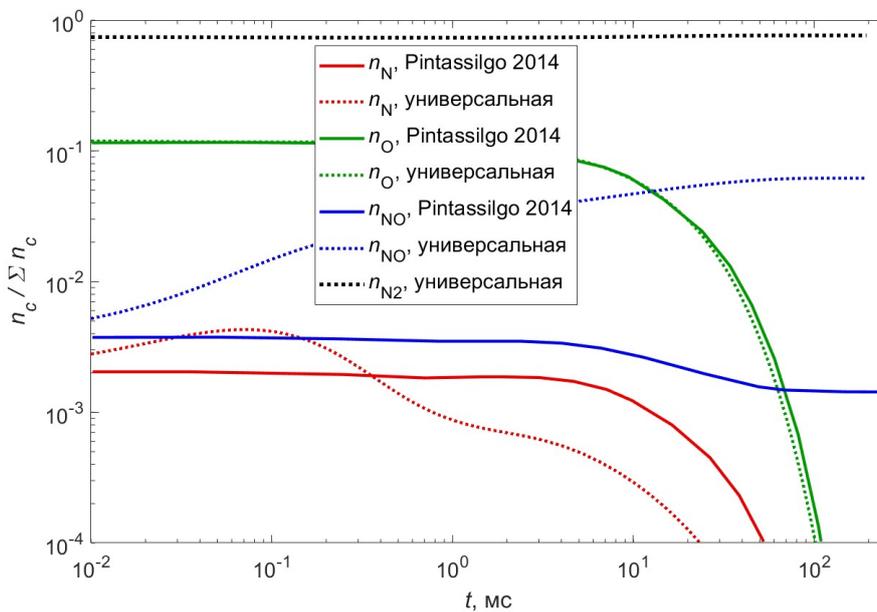


Рис. 5. Сравнение концентраций тяжёлых частиц, полученных в работе [11] и при расчёте с универсальной кинетической схемой

Для более точного описания происходящих процессов в систему уравнений задачи были добавлены свободные электроны, связанные с ними процессы, а также уравнения для их концентрации и энергии. Результаты показали, что это не оказывает заметного влияния на макропараметры газа. Существенное влияние наблюдается только на характеристики самих электронов, а также на концентрации частиц на высоких электронно-колебательных уровнях. К сожалению, подходящих для сравнения экспериментальных данных нет, поэтому данные результаты не были включены в обсуждение.

Интересным было оценить влияние начальных распределений молекул на решение задачи. Так в начале расчёта для N_2 были взяты распределения по колебательным уровням, не аналогичные полученным в работе [11], а рассчитанные по распределению Больцмана с соответствующей колебательной температурой T_v . С такими начальными данными газ остывает быстрее, из-за чего профиль температуры значительно отклоняется от экспериментального. Это объясняется меньшей колебательной энергией газа при той же колебательной температуре и распределении Больцмана. Также было замечено, что колебательная температура O_2 сразу после отключения разряда заметно ниже, чем у N_2 . При равных колебательных температурах в решении получается нефизичный кратковременный рост температуры газа выше 510 К. Реалистичный профиль температуры получается при уменьшении $T_v^{O_2}$ с 6300 до 900 К. Сравнить это значение с работой [11], к сожалению, невозможно, так как в ней колебательная неравновесность молекул кислорода не учитывалась. В дальнейшей работе для проверки данного результата мы планируем подробное моделирование зоны разряда.

В рамках анализа результатов была также предложена сокращённая кинетическая схема. Для её создания были рассмотрены все учтённые процессы и оценены их вклады в решение задачи. Для такой оценки были использованы потоки энергии Q , рассчитанные для каждого из процессов и представленные на рис. 6.

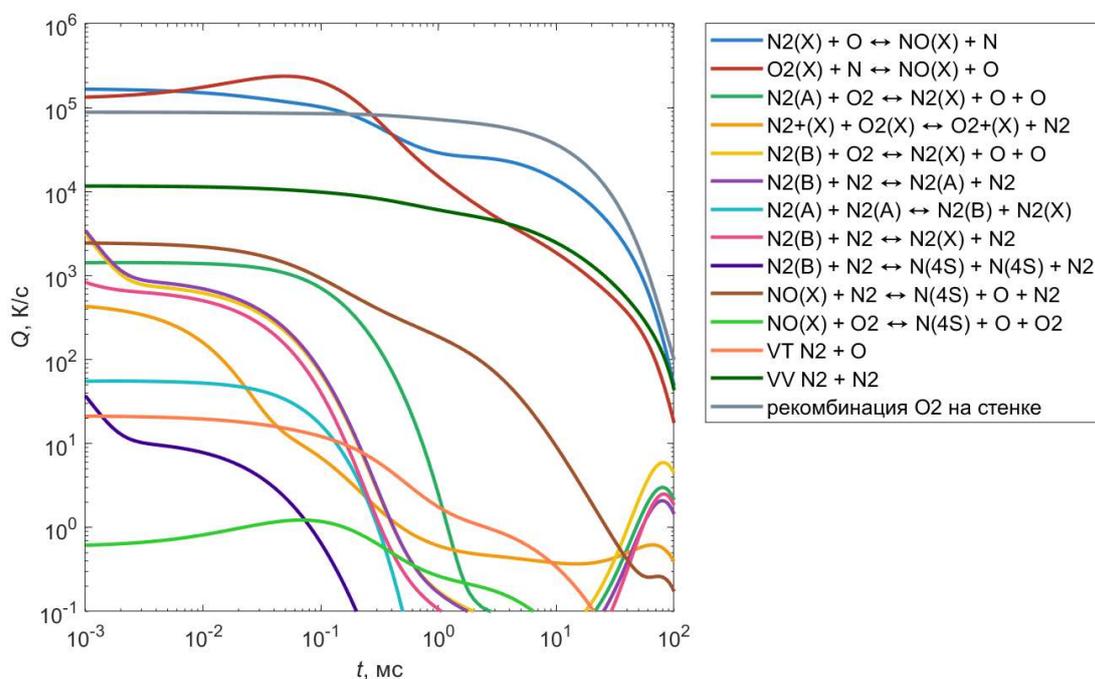


Рис. 6. Сравнение потока энергии Q для рассмотренных процессов в универсальной кинетической схеме

Основным критерием исключения процессов была неизменность профиля температуры T_g , так как именно температура была измерена экспериментально. Процессы, для которых поток энергии Q составлял не меньше 4000 К/с, оказывали большое влияние на профиль T_g . Процессы с меньшими по величине потоками не давали заметного эффекта на температуру, поэтому могут быть исключены для упрощения расчёта. При таком сокращении также не наблюдается изменения концентраций основных компонентов, а именно N_2 , O_2 , NO , N и O в основных электронных состояниях. Отличия становятся заметны только для концентраций частиц с высокой внутренней энергией, таких как возбуждённые электронные состояния N_2 . Если требуются их точные характеристики, то дополнительные процессы должны быть включены в рассмотрение.

В итоге была предложена сокращенная кинетическая схема, включающая следующие процессы: колебательные VV-обмены (2), реакции рекомбинации на стенке (4) и реакции Зельдовича (5)–(6). Это позволило ускорить расчёт в 37 раз, а эффект на профили основных макропараметров оказался пренебрежимо мал.

Еще одним потенциально важным фактором является рекомбинация на стенке. В работе [11] рекомбинация молекул на стенке происходит только на основное колебательное состояние, что не совсем корректно с физической точки зрения. В настоящей работе была сделана попытка учесть рекомбинацию на более высокие колебательные состояния. Однако профиль температуры при этом оказался ниже, что ухудшило совпадение с экспериментом. Поэтому было принято решение не учитывать рекомбинацию на возбужденные уровни в данной задаче.

4. Заключение

В настоящей работе было проведено моделирование релаксации воздуха в послеразрядной зоне импульсного разряда постоянного тока с использованием двух различных кинетических схем. Первая упрощённая схема заимствована из работы [11], вторая представляет собой более универсальную неравновесную кинетическую схему, разработанную коллективом ранее.

В результате исследования были выявлены ключевые факторы, влияющие на точность моделирования. Рассмотрено физически более корректное описание ряда физико-химических процессов, что оказало существенное влияние на результаты моделирования. Среди таких уточнений – учёт колебательной неравновесности при расчёте коэффициентов скорости реакций, применение принципа детального баланса, современная модель описания реакций Зельдовича, модель ФНО для описания колебательных энергообменов. Использование неравновесных моделей коэффициентов скорости обменных реакций и модели ФНО заметно улучшили совпадение расчётных значений с экспериментальными данными. Таким образом, разработанная модель применима в широком диапазоне температур и параметров неравновесности, в частности, не только для моделирования высокотемпературных течений, но и при низких температурах.

На основе проведённого анализа была разработана сокращённая кинетическая схема, включающая только наиболее значимые процессы: колебательные VV-обмены, реакции рекомбинации на стенке и реакции Зельдовича. Эта схема позволила ускорить расчёты в 37 раз при сохранении высокой точности моделирования основных макропараметров газа.

Для дальнейшего улучшения моделирования представляет интерес более детальное исследование процессов рекомбинации на стенке с учётом заселения различных колебательных уровней, а также расширение экспериментальной базы для валидации моделей, включая измерения концентраций возбуждённых состояний молекул и распределений по колебательным уровням.

Благодарности и ссылки на гранты

Исследование выполнено при финансовой поддержке фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС» (проект №22-1-1-17-3) и Санкт-Петербургского государственного университета (проект 116636233).

Литература

1. Surzhikov S., Shang J. Numerical Rebuilding of FIRE II Flight Data with the Use of Different Physical-Chemical Kinetics and Radiation Models // AIAA Paper. 2013. Pp. 0190. DOI: 10.2514/6.2013-190
2. Surzhikov S.T. Radiative gas dynamics of the Fire-II superorbital space vehicle // Technical Physics. 2016. Vol. 61, № 3. Pp. 349–359. DOI: 10.1134/S1063784216030208

3. Землянский Б.А., Лунев В.В., Власов В.И., Горшков А.Б., Залогин Г.Н., Ковалев Р.В., Маринин В.П., Мурзинов И.Н. Конвективный теплообмен летательных аппаратов. Москва: Физ-матлит, 2014.
4. Johnston C.O., Hollis B.R., Sutton K. Nonequilibrium stagnation-line radiative heating for Fire II // *Journal of Spacecraft and Rockets*. 2008. Vol. 45, № 6. Pp. 1185–1195. DOI: 10.2514/1.33008
5. Panesi M., Magin T.E., Bourdon A., Bultel A., Chazot O. Fire II flight experiment analysis by means of a collisional-radiative model // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. 2009. Vol. 23, № 2. Pp. 236–248. DOI: 10.2514/1.39034
6. Ibragimova L., Sergievskaya A., Levashov V., Shatalov O., Tunik Y.V., Zabelinskii I. Investigation of oxygen dissociation and vibrational relaxation at temperatures 4000–10800 K // *Journal of Chemical Physics*. 2013. Vol. 139. Pp. 034317. DOI: 10.1063/1.4813070
7. Streicher J., Krish A., Hanson R. Vibrational relaxation time measurements in shock-heated oxygen and air from 2000 K to 9000 K using ultraviolet laser absorption // *Physics of Fluids*. 2020. Vol. 32. Pp. 086101. DOI: 10.1063/5.0015890
8. Streicher J., Krish A., Hanson R. High-temperature vibrational relaxation and decomposition of shock-heated nitric oxide. I. Argon dilution from 2200 to 8700 K // *Physics of Fluids*. 2022. Vol. 34, № 11. Pp. 116122. DOI: 10.1063/5.0109109
9. Streicher J., Krish A., Hanson R. High-temperature vibrational relaxation and decomposition of shock-heated nitric oxide: II. Nitrogen dilution from 1900 to 8200 K // *Physics of Fluids*. 2022. Vol. 34, № 11. Pp. 116123. DOI: 10.1063/5.0122787
10. Popov N.A. Pulsed nanosecond discharge in air at high specific deposited energy: Fast gas heating and active particles production // *Plasma Sources Science and Technology*. 2016. Vol. 25. Pp. 044003. DOI: 10.1088/0963-0252/25/4/044003
11. Pintassilgo C.D., Guerra V., Guaitella O., Rousseau A. Study of gas heating mechanisms in millisecond pulsed discharges and afterglows in air at low pressures // *Plasma Sources Science and Technology*. 2014. Vol. 23. Pp. 025006. DOI: 10.1088/0963-0252/23/2/025006
12. Saifutdinov A., Kustova E. Simulation of filamentation dynamics of microwave discharge in nitrogen // *Plasma Sources Science and Technology*. 2023. Vol. 32. Pp. 125010. DOI: 10.1088/1361-6595/ad13a3
13. Brandenburg R., Bogaerts A., Bongers W., et al. White paper on the future of plasma science in environment, for gas conversion and agriculture // *Plasma Processes and Polymers*. 2019. Vol. 16. Pp. 1700238. DOI: 10.1002/ppap.201700238
14. Park C. Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions. I-Earth entries // *Journal of Thermophysics and Heat transfer*. 1993. Vol. 7, № 3. Pp. 385–398. DOI: 10.2514/3.431
15. Физико-химические процессы в газовой динамике / под редакцией Черного Г.Г. и Лосева С.А. М.: Изд-во МГУ, 1995. Т. 1., 2002. Т. 2.
16. Нагнибеда Е.А., Кустова Е.В. Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов. СПб.: Издательство С.-Петербургского университета, 2003.
17. Campoli L., Kunova O., Kustova E., Melnik M. Models validation and code profiling in state-to-state simulations of shock heated air flows // *Acta Astronautica*. 2020. Vol. 175. Pp. 493–509. DOI: 10.1016/j.actaastro.2020.06.008
18. Kravchenko D., Kunova O., Kustova E., Melnik M. Reflected shock waves in air components and their mixtures: Validation of theoretical models // *Acta Astronautica*. 2024. Vol. 218. Pp. 47–58. DOI: 10.1016/j.actaastro.2024.02.011
19. Hübner M., Marinov D., Guaitella O., Rousseau A., Röpcke J. On time resolved gas temperature measurements in a pulsed dc plasma using quantum cascade laser absorption spectroscopy // *Measurement Science and Technology*. 2012. Vol. 23, № 11. Pp. 115602. DOI: 10.1088/0957-0233/23/11/115602
20. Мельник М.Ю. Программный комплекс STS-Simple-Solver. 2022. GitHub. <https://github.com/MaksimMelnik/STS-Simple-Solver/>

21. Guerra V., Loureiro J. Non-equilibrium coupled kinetics in stationary N₂-O₂ discharges // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1995. Vol. 28. Pp. 1903. DOI: 10.1088/0022-3727/28/9/018
22. Gordiets B., Ricard A. Production of N, O and NO in N₂-O₂ flowing discharges // *Plasma Sources Science and Technology*. 1993. Vol. 2, № 3. Pp. 158. DOI: 10.1088/0963-0252/2/3/005
23. Adamovich I., Macheret S., Rich J., Treanor C. Vibrational energy transfer rates using a forced harmonic oscillator model // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. 1998. Vol. 12. Pp. 57–65. DOI: 10.2514/2.6302
24. Schwartz R., Slawsky Z., Herzfeld K. Calculation of vibrational relaxation times in gases // *Journal of Chemical Physics*. 1952. Vol. 20, № 10. Pp. 1591–1599. DOI: 10.1063/1.1700221
25. Levron D., Phelps A.V. Quenching of N₂(A 3Σ⁺u, v=0,1) by N₂, Ar, and H₂ // *Journal of Chemical Physics*. 1978. Vol. 69. Pp. 2260–2262. DOI: 10.1063/1.436788
26. Kim Y.C., Boudart M. Recombination of oxygen, nitrogen, and hydrogen atoms on silica: kinetics and mechanism // *Langmuir*. 1991. Vol. 7, № 12. Pp. 2999–3005. DOI: 10.1021/la00060a016
27. Pagnon D., et al. On the use of actinometry to measure the dissociation in O₂ DC glow discharges: determination of the wall recombination probability // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1995. Vol. 28, № 9. Pp. 1856. DOI: 10.1088/0022-3727/28/9/014
28. Kustova E., Savelev A. Generalized model for state-resolved chemical reaction rate coefficients in high-temperature air // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. Vol. 1959. P. 012033. DOI: 10.1088/1742-6596/1959/1/012033
29. Piper L.G. The excitation of N₂(B3Πg, v= 1–12) in the reaction between N₂(A3Σ⁺u) and N₂(X, v≥ 5) // *Journal of Chemical Physics*. 1989. Vol. 91. Pp. 864. DOI: 10.1063/1.457138
30. Loukhovitski B.I., Starik A.M. Modeling of vibration–electronic–chemistry coupling in the atomic–molecular oxygen system // *Chemical Physics*. 2009. Vol. 360. Pp. 18–26. DOI: 10.1016/j.chemphys.2009.04.003
31. Kossyi I.A., Kostinsky A.Yu., Matveyev A.A., Silakov V.P. Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures // *Plasma Sources Science and Technology*. 1992. Vol. 1. Pp. 207. DOI: 10.1088/0963-0252/1/3/011
32. Piper L.G. Energy transfer studies on N₂(X1Σ⁺g, v) and N₂(B3Πg) // *Journal of Chemical Physics*. 1992. Vol. 97. Pp. 270. DOI: 10.1063/1.463625
33. Guerra V., Loureiro J. Electron and heavy particle kinetics in a low-pressure nitrogen glow discharge // *Plasma Sources Science and Technology*. 1997. Vol. 6. Pp. 361. DOI: 10.1088/0963-0252/6/3/013
34. Piper L.G. State-to-state N₂(A3Σ⁺u) energy pooling reactions. II. The formation and quenching of N₂(B3Πg, v'= 1–12) // *Journal of Chemical Physics*. 1988. Vol. 88. Pp. 6911. DOI: 10.1063/1.454388
35. Boeuf J.P., Kunhardt E.E. Energy balance in a nonequilibrium weakly ionized nitrogen discharge // *Journal of Applied Physics*. 1986. Vol. 60. Pp. 915. DOI: 10.1063/1.337332
36. Heidner R.F., Sutton D.G., Suchard S.N. Kinetic study of N₂(B3Πg, v) quenching by laser-induced fluorescence // *Chemical Physics Letters*. 1976. Vol. 37. Pp. 243. DOI: 10.1016/0009-2614(76)80207-2
37. Zipf E.C., McLaughlin R.W. On the dissociation of nitrogen by electron impact and by EUV photo-absorption // *Planetary and Space Science*. 1978. Vol. 26. P. 449. DOI: 10.1016/0032-0633(78)90066-1
38. Tejero-del-Caz A., Guerra V., Gonçalves D., da Silva M.L., Marques L., Pinhão N., Pintassilgo C.D., Alves L.L. The LisbOn KInetics Boltzmann solver // *Plasma Sources Science and Technology*. 2019. Vol. 28. Pp. 043001. DOI: 10.1088/1361-6595/ab0537
39. Gimelshein S.F., Wysong I.J., Adamovich I.V. Direct Simulation Monte Carlo Application of the Three-Dimensional Forced Harmonic Oscillator Model // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. 2018. Vol. 32, № 4. Pp. 882-891. DOI: 10.2514/1.T5228
40. Oblapenko G.P. Calculation of Vibrational Relaxation Times Using a Kinetic Theory Approach // *Journal of Physical Chemistry A*. 2018. Vol. 122, № 50. Pp. 9615–9625. DOI: 10.1021/acs.jpca.8b09897

References

1. Surzhikov S., Shang J., Numerical Rebuilding of FIRE II Flight Data with the Use of Different Physical-Chemical Kinetics and Radiation Models, *AIAA Paper*, 2013, pp. 0190. DOI: 10.2514/6.2013-190
2. Surzhikov S.T., Radiative gas dynamics of the Fire-II superorbital space vehicle, *Technical Physics*, 2016, vol. 61, no. 3, pp. 349–359. DOI: 10.1134/S1063784216030208
3. Zemlyanskiy B.A., Lunev V.V., Vlasov V.I., Gorshkov A.B., Zalogin G. N., Kovalev R.V., Marinin V.P., Murzinov I.N., *Convective heat transfer of aircrafts*. Moscow, Fizmatlit Publ. 2014. [in Russian].
4. Johnston C.O., Hollis B.R., Sutton K., Nonequilibrium stagnation-line radiative heating for Fire II *Journal of Spacecraft and Rockets*, 2008, vol. 45, no. 6, pp. 1185–1195. DOI: 10.2514/1.33008
5. Panesi M., Magin T.E., Bourdon A., Bultel A., Chazot O., Fire II flight experiment analysis by means of a collisional-radiative model, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 2009, vol. 23, no. 2, pp. 236–248. DOI: 10.2514/1.39034
6. Ibraguimova L., Sergievskaya A., Levashov V., Shatalov O., Tunik Y.V., Zabelinskii I., Investigation of oxygen dissociation and vibrational relaxation at temperatures 4000–10800 K, *Journal of Chemical Physics*, 2013, vol. 139, pp. 034317. DOI: 10.1063/1.4813070
7. Streicher J., Krish A., Hanson R., Vibrational relaxation time measurements in shock-heated oxygen and air from 2000 K to 9000 K using ultraviolet laser absorption, *Physics of Fluids*, 2020, vol. 32, pp. 086101. DOI: 10.1063/5.0015890
8. Streicher J., Krish A., Hanson R., High-temperature vibrational relaxation and decomposition of shock-heated nitric oxide. I. Argon dilution from 2200 to 8700 K, *Physics of Fluids*, 2022, vol. 34, no. 11, pp. 116122. DOI: 10.1063/5.0109109
9. Streicher J., Krish A., Hanson R., High-temperature vibrational relaxation and decomposition of shock-heated nitric oxide: II. Nitrogen dilution from 1900 to 8200 K, *Physics of Fluids*, 2022, vol. 34, no. 11, pp. 116123. DOI: 10.1063/5.0122787
10. Popov N.A., Pulsed nanosecond discharge in air at high specific deposited energy: Fast gas heating and active particles production, *Plasma Sources Science and Technology*, 2016, vol. 25, pp. 044003. DOI: 10.1088/0963-0252/25/4/044003
11. Pintassilgo C.D., Guerra V., Guaitella O., Rousseau A., Study of gas heating mechanisms in millisecond pulsed discharges and afterglows in air at low pressures, *Plasma Sources Science and Technology*, 2014, vol. 23, pp. 025006. DOI: 10.1088/0963-0252/23/2/025006
12. Saifutdinov A., Kustova E., Simulation of filamentation dynamics of microwave discharge in nitrogen, *Plasma Sources Science and Technology*, 2023, vol. 32, pp. 125010. DOI: 10.1088/1361-6595/ad13a3
13. Brandenburg R., Bogaerts A., Bongers W., et al., White paper on the future of plasma science in environment, for gas conversion and agriculture, *Plasma Processes and Polymers*, 2019, vol. 16, pp. 1700238. DOI: 10.1002/ppap.201700238
14. Park C., Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions. I-Earth entries, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 1993, vol. 7, no. 3, pp. 385–398. DOI: 10.2514/3.431
15. Chernyi G.G., Losev S.A., Macheret S.O., Potapkin B.V., *Physical and chemical process in gas dynamics. Cross sections and rate constants for physical and chemical processes. I* Progress in astronautics and aeronautics, 2002.
16. Nagnibeda E., Kustova E., *Nonequilibrium Reacting Gas Flows. Kinetic Theory of Transport and Relaxation Processes*. Berlin, Heidelberg, Springer Verlag, 2009.
17. Campoli L., Kunova O., Kustova E., Melnik M., Models validation and code profiling in state-to-state simulations of shock heated air flows, *Acta Astronautica*, 2020, vol. 175, pp. 493–509. DOI: 10.1016/j.actaastro.2020.06.008
18. Kravchenko D., Kunova O., Kustova E., Melnik M., Reflected shock waves in air components and their mixtures: Validation of theoretical models, *Acta Astronautica*, 2024, vol. 218, pp. 47–58. DOI: 10.1016/j.actaastro.2024.02.011

19. Hübner M., Marinov D., Guaitella O., Rousseau A., Röpcke J., On time resolved gas temperature measurements in a pulsed dc plasma using quantum cascade laser absorption spectroscopy, *Measurement Science and Technology*, 2012, vol. 23, no. 11, pp. 115602. DOI: 10.1088/0957-0233/23/11/115602
20. Melnik M., Software package STS-Simple-Solver, GitHub, 2022. <https://github.com/MaksimMelnik/STS-Simple-Solver/>
21. Guerra V., Loureiro J., Non-equilibrium coupled kinetics in stationary N₂-O₂ discharges, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1995, vol. 28, pp. 1903. DOI: 10.1088/0022-3727/28/9/018
22. Gordiets B., Ricard A., Production of N, O and NO in N₂-O₂ flowing discharges, *Plasma Sources Science and Technology*, 1993, vol. 2, no. 3, pp. 158. DOI: 10.1088/0963-0252/2/3/005
23. Adamovich I., Macheret S., Rich J., Treanor C., Vibrational energy transfer rates using a forced harmonic oscillator model, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 1998, vol. 12, pp. 57–65. DOI: 10.2514/2.6302
24. Schwartz R., Slawsky Z., Herzfeld K., Calculation of vibrational relaxation times in gases, *Journal of Chemical Physics*, 1952, vol. 20, no. 10, pp. 1591–1599. DOI: 10.1063/1.1700221
25. Levron D., Phelps A.V., Quenching of N₂(A 3Σ⁺u, v=0,1) by N₂, Ar, and H₂, *Journal of Chemical Physics*, 1978, vol. 69, pp. 2260–2262. DOI: 10.1063/1.436788
26. Kim Y.C., Boudart M., Recombination of oxygen, nitrogen, and hydrogen atoms on silica: kinetics and mechanism, *Langmuir*, 1991, vol. 7, no. 12, pp. 2999–3005. DOI: 10.1021/la00060a016
27. Pagnon D., et al., On the use of actinometry to measure the dissociation in O₂ DC glow discharges: determination of the wall recombination probability, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1995, vol. 28, no. 9, pp. 1856. DOI: 10.1088/0022-3727/28/9/014
28. Kustova E., Savelev A., Generalized model for state-resolved chemical reaction rate coefficients in high-temperature air, *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 1959, pp. 012033. DOI: 10.1088/1742-6596/1959/1/012033
29. Piper L.G., The excitation of N₂(B₃Πg, v=1–12) in the reaction between N₂(A₃Σ⁺u) and N₂(X, v≥5), *Journal of Chemical Physics*, 1989, vol. 91, pp. 864. DOI: 10.1063/1.457138
30. Loukhovitski B.I., Starik A.M., Modeling of vibration–electronic–chemistry coupling in the atomic–molecular oxygen system, *Chemical Physics*, 2009, vol. 360, pp. 18–26. DOI: 10.1016/j.chemphys.2009.04.003
31. Kossyi I.A., Kostinsky A.Yu., Matveyev A.A., Silakov V.P., Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures, *Plasma Sources Science and Technology*, 1992, vol. 1, pp. 207. DOI: 10.1088/0963-0252/1/3/011
32. Piper L.G., Energy transfer studies on N₂(X¹Σ⁺g, v) and N₂(B₃Πg), *Journal of Chemical Physics*, 1992, vol. 97, pp. 270. DOI: 10.1063/1.463625
33. Guerra V., Loureiro J., Electron and heavy particle kinetics in a low-pressure nitrogen glow discharge, *Plasma Sources Science and Technology*, 1997, vol. 6, pp. 361. DOI: 10.1088/0963-0252/6/3/013
34. Piper L.G., State-to-state N₂(A₃Σ⁺u) energy pooling reactions. II. The formation and quenching of N₂(B₃Πg, v'=1–12), *Journal of Chemical Physics*, 1988, vol. 88, pp. 6911. DOI: 10.1063/1.454388
35. Boeuf J.P., Kunhardt E.E., Energy balance in a nonequilibrium weakly ionized nitrogen discharge, *Journal of Applied Physics*, 1986, vol. 60, pp. 915. DOI: 10.1063/1.337332
36. Heidner R.F., Sutton D.G., Suchard S.N., Kinetic study of N₂(B₃Πg, v) quenching by laser-induced fluorescence, *Chemical Physics Letters*, 1976, vol. 37, pp. 243. DOI: 10.1016/0009-2614(76)80207-2
37. Zipf E.C., McLaughlin R.W., On the dissociation of nitrogen by electron impact and by EUV photoabsorption, *Planetary and Space Science*, 1978, vol. 26, pp. 449. DOI: 10.1016/0032-0633(78)90066-1
38. Tejero-del-Caz A., Guerra V., Gonçalves D., da Silva M.L., Marques L., Pinhão N., Pintassilgo C.D., Alves L.L., The LisbOn KInetics Boltzmann solver, *Plasma Sources Science and Technology*, 2019, vol. 28, pp. 043001. DOI: 10.1088/1361-6595/ab0537

39. Gimelshein S.F., Wysong I.J., Adamovich I.V., Direct Simulation Monte Carlo Application of the Three-Dimensional Forced Harmonic Oscillator Model, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 2018, vol. 32, no. 4, pp. 882–891. DOI: 10.2514/1.T5228
40. Oblapenko G.P., Calculation of Vibrational Relaxation Times Using a Kinetic Theory Approach, *Journal of Physical Chemistry A*, 2018, vol. 122, no. 50, pp. 9615–9625. DOI: 10.1021/acs.jpca.8b09897

Статья поступила в редакцию 10 апреля 2025 г.