

УДК 533.6

СТРУКТУРА УДАРНОЙ ВОЛНЫ В КИСЛОРОДЕ

© 2023 г. А. И. Ерофеев^{a,*}, С. В. Русаков^{a,**}

^aЦентральный аэрогидродинамический институт им. проф. Н.Е. Жуковского,
Московская обл., Жуковский, Россия

*E-mail: alex.ivan.erofeev@gmail.com

**E-mail: dsmc1@mail.ru

Поступила в редакцию 12.09.2022 г.

После доработки 17.01.2023 г.

Принята к публикации 17.01.2023 г.

Представлены результаты численного изучения процессов релаксации в кислороде при высоких температурах. Столкновения частиц (атомов и молекул) описывается методами молекулярной динамики на основе траекторных расчетов в рамках классической механики. Дается описание комплекса программ для расчета релаксационных процессов в смесях высокотемпературных газов с участием внутренних мод, описывающих вращательное и колебательное движение в молекулах, диссоциацию молекул и рекомбинацию атомов в присутствии третьего тела. Процесс релаксации описан на примере изменения параметров в смеси атомарного и молекулярного кислорода с различными начальными температурами поступательных и внутренних мод. Приведены результаты расчетов структуры ударной волны в кислороде с максимальной поступательной температурой на фронте выше 5000–11 000 К. Дано сопоставление с экспериментальными данными.

Ключевые слова: релаксация, диссоциация молекул, рекомбинация атомов, ударная волна

DOI: 10.31857/S1024708422600646, EDN: VKBVPY

В последние 10–15 лет изучение явлений в высокотемпературных газах с помощью точного решения динамической задачи взаимодействия молекул в газах на основе классических траекторных расчетов (метод молекулярной динамики) вышло на новый уровень благодаря успешному развитию квантово-механических методов расчета поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) [1–5]. Несколько вариантов ППЭ построены для взаимодействия атомов азота ($N + N_2$, $N_2 + N_2$) [6] и кислорода [5]. С помощью этих ППЭ проведено исследование элементарных процессов релаксации в азоте и кислороде при высоких температурах. Исследования релаксационных и физико-химических процессов в высокотемпературных газах, проводимые с помощью классических траекторных расчетов, используются для верификации приближенных моделей этих процессов [7].

Вместе с тем проведенное в работе [6] сравнение данных по скоростям диссоциации азота в реакции $N + N_2 \rightarrow N + N + N$ для различных ППЭ, показывает, что данные, полученные с полуэмпирической ППЭ [8] – построенной с помощью потенциала LEPS – дают хорошие результаты до температур 10000° К (т.е. в диапазоне температур, при которых проводились расчеты в [8]). Это говорит о том, что потенциал применения ППЭ, основанных на полуэмпирических моделях, не исчерпан и возможно рассмотрение на их основе сложных физических процессов в высокотемпературных газах, в том числе в смесях газов.

Расчеты структуры ударной волны в молекулярных газах с применением траекторных расчетов в методе прямого статистического моделирования (DSMC) проводятся с 1971 г. В работе [9] молекулы газа рассматривались как жесткие ротаторы, т.е. учитывался только обмен энергией между поступательными и вращательными степенями свободы. Следствием малого количества частиц в расчетной области (800) явилась большая величина статистической погрешности. С той же моделью и много большим числом молекул в расчетной области (100 частиц на ячейку) задача о структуре ударной волны рассматривалась в работе [10] в 1997 г. Кроме большого числа работ по структуре ударной волны, исследуемых методом DSMC с феноменологическими моделями взаимодействия молекул, конечно же продолжается поиск динамических моделей столкнове-

ния. Так, в работе [11] для изучения сильной ударной волны в кислороде использована модель импульсного удара молекул, позволяющей адекватно описывать процессы диссоциации молекул при высоких температурах и получить хорошее согласование с экспериментальными данными.

Для изучения возможности применения метода классических траекторий (МКТ) в высокотемпературных течениях разреженного газа в данной работе для описания взаимодействия атомов и молекул применяется подход, в котором используется простой вариант аддитивного потенциала, описывающего парные взаимодействия всех частиц, участвующих в столкновении. Потенциалы парного взаимодействия атомов описываются функцией Морзе с параметрами, определенными по работам [12–14]. Основным вариантом метода молекулярной динамики является прямое моделирование движения частиц в ансамбле, в котором все частицы одновременно взаимодействуют друг с другом. При исследовании течений разреженного газа более эффективными являются траекторные вычисления парных столкновений молекул (или тройных столкновений в случае рекомбинации атомов), поскольку в таком газе большую часть времени молекулы находятся в свободном полете. Преимущество использования МКТ в исследовании течений разреженного газа понятно, поскольку позволяет проводить расчеты без использования многочисленных феноменологических или конкретных динамических моделей столкновения, применимых в ограниченном диапазоне изменения параметров. Трудности также очевидны – нужны ППЭ, адекватно описывающие процессы взаимодействия, и большие вычислительные мощности. Но дело, на наш взгляд, идет в этом направлении и поэтому было решено начать работу, используя для начала простые, но уже опробованные ППЭ. Одной из наиболее простых в вычислительном плане задач является одномерная задача о структуре ударной волны, для которой имеются хорошие экспериментальные данные. Ниже эта задача решается в предположении, что молекулы кислорода находятся в основном электронном состоянии.

1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. Рассматриваются процессы релаксации в смеси атомов и молекул, в котором происходят столкновения различных типов:

- столкновение двух молекул с обменом поступательной, вращательной и колебательной энергиями; это столкновение может привести к диссоциации одной или обеих молекул;
- столкновение атома с молекулой, которое также может закончиться диссоциацией молекулы;
- столкновение двух атомов;
- упругое;
- столкновение в присутствии третьего тела, в котором может произойти рекомбинация атомов. Третьим телом может быть как атом, так и молекула.

2. Столкновения частиц рассчитываются методом молекулярной динамики – решаются системы дифференциальных уравнений, описывающих траектории частиц в классическом приближении. Уравнения движения (уравнения Гамильтона) записываются в системе координат, связанной с центром масс. Подробный вывод уравнений движения, описание различных алгоритмов даны в [15–18].

3. Используется модель парного взаимодействия всех атомов (единичных или в составе молекул), участвующих в столкновении. Каждое взаимодействие описывается потенциалом Морзе

$$U(R) = D[\exp(-2\alpha(R - R_e)) - 2\exp(-\alpha(R - R_e))] \quad (1.1)$$

параметры которого (D , α , R_e) определяются для каждой пары, а R – расстояние между частицами.

Применение потенциала Морзе обусловлено тем, что он и его модификации довольно часто использовались при изучении процессов релаксации; параметры потенциала определены [12–14] и прошли проверку временем; он входит, как составная часть, в более сложный потенциал LEPS; для ангармонического осциллятора Морзе имеется точное решение уравнения Шредингера и определены колебательные квантовые уровни; прост в реализации.

4. Программы расчета уравнений движения сталкивающихся частиц разработаны для общего случая – все атомы могут быть различными, т.е. пригодны для описания смеси газов.

Пример столкновения молекул приведен на рис. 1. Взаимодействие между атомами в молекуле обозначено пружинками. Расстояния между частицами R_{14} и R_{23} не показаны, чтобы не перегружать изображение.

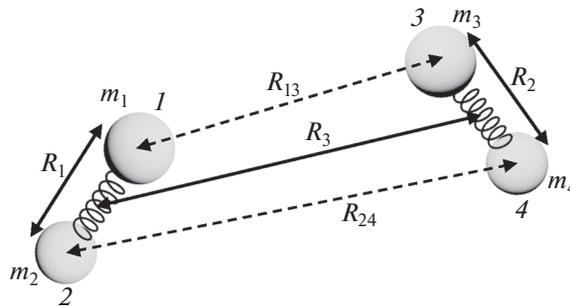


Рис. 1. Схема взаимодействия молекул.

5. Разработаны программы, которые независимо решают описанные выше типы столкновений, они объединены также в единый комплекс. Это объединение дает возможность изучать и чисто релаксационные процессы, и может быть включено в программу расчета течений разреженного газа методом Монте-Карло (метод DSMC) как “блок столкновений”.

6. Начальные данные определяются так: поступательные скорости атомов и молекул определяются из максвелловского распределения при заданной температуре газа $T_{\text{гт0}}$, внутренняя энергия молекулы (вращательная и колебательная) определяются бoльцмановскими распределениями с температурами $T_{\text{рот0}}$ и $T_{\text{виб0}}$; начальное расстояние R между центрами масс сталкивающихся частиц определяется из условия $|U(R_{\text{AB0}})| \ll E_{\text{тр}}$ ($E_{\text{тр}}$ – начальная поступательная энергия относительного движения частиц).

7. Решение уравнений движения проводится методом Рунге–Кутты (первые три шага) и четырехточечным методом Адамса с постоянным шагом по времени h_t вдоль всей траектории. Оба метода являются методами 4-го порядка. Начальный шаг определялся равным $h_t = 0.0025t_{\text{хар}}$. От величины h_t зависит точность расчета, которая контролировалась выполнением закона сохранения энергии с относительной погрешностью $|\delta H/H| < \epsilon$ в конце траектории (как правило, величина $\epsilon \leq 0.001$, H – гамильтониан системы). В случае невыполнения этого условия расчет повторялся с теми же начальными данными и величиной шага по времени $h_t/2$ и т.д. Допускалось 6-кратное повторение расчета. Из-за сильного увеличения времени расчета траектории дальнейшее уменьшение шага по времени не проводилось и выбирались новые начальные условия.

8. Для приведения системы уравнений движения к безразмерному виду вводятся характеристические величины, удобные при решении задач молекулярной физики:

$$L_{\text{хар}} = 10^{-8} \text{ см} = 1, \quad t_{\text{хар}} = 10^{-14} \text{ с}, \quad E_{\text{хар}} = 1.66 \times 10^{-12} \text{ эрг} \quad (1.2)$$

Они приняты для удобства согласования с начальными данными: массы атомов и молекул задаются в атомных единицах массы (1.66×10^{-24} г), линейные параметры потенциалов – в ангстремах. Характерное время $t_{\text{хар}} = 10^{-14}$ с имеет порядок периода колебаний атомов в молекуле.

9. В качестве состава исходной смеси в программе принята укороченная версия атмосферы Земли, а именно:

- атомы азота N и кислорода O;
- молекулы азота N₂, кислорода O₂, окиси азота NO;

и задается процентное содержание компонентов. Молекулы окиси азота NO, если не заданы в начальной смеси, могут образовываться только в результате рекомбинации атомов N и O, т.е. прямое, непосредственное из свободных элементов соединение азота с кислородом в результате обменных реакций:



в текущей версии пакета программ не предусмотрено.

Предполагается, что все задаваемые и образующиеся компоненты находятся в основном электронном состоянии.

10. Принятые в работе значения параметров потенциалов Морзе (1.1) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Система	D , эВ	α , Å ⁻¹	Re, Å
N–N	9.904	2.6895	1.094
O–O	5.21	2.78	1.207
N–O	6.623	2.83	1.15
N–N ₂ , O ₂ , NO	0.007892	2.045	4.0
O–N ₂ , O ₂ , NO	0.007892	2.045	4.0

В первых трех строках даются параметры потенциалов, описывающих взаимодействие атомов в молекулах. В двух последних строках даны параметры потенциалов, описывающие взаимодействие атомов, находящихся в разных молекулах, или взаимодействие свободных атомов с молекулярными атомами.

Атом-атомное взаимодействие в случае, если тройного столкновения не происходит, описывается просто как упругое столкновение. Если тройное столкновение состоялось, то взаимодействие атомов, образующих диатом, описывается потенциалом по первым трем строкам табл. 1, а их взаимодействие с третьим телом (атомом или молекулой) по двум нижним строкам табл. 1.

11. Одним из наиболее трудных вопросов в методе классических траекторий является формулирование начальных условий для внутренних степеней свободы молекул. Дело в том, что в классической механике Гамильтониан свободно движущейся двухатомной молекулы имеет вид:

$$H = \frac{\mu \dot{r}^2}{2} + \frac{M^2}{2\mu r^2} + U(r) = E_{int} = E_{rot} + E_{vib} \quad (1.3)$$

Здесь $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ – приведенная масса атомов в молекуле, r – расстояние между атомами, $M = [\mathbf{r}, \mathbf{p}]$ – угловой момент, \mathbf{p} – обобщенный импульс, $U(r)$ – потенциальная энергия взаимодействия атомов; E_{rot} , E_{vib} , E_{int} – вращательная, колебательная и полная внутренняя энергия молекулы.

Угловой момент является интегралом движения и поэтому в уравнении (1.3): $M^2 = \text{const}$

Запишем гамильтониан в виде:

$$H = \frac{\mu}{2} \dot{r}^2 + U_{eff}(r), \quad U_{eff}(r) = \frac{M^2}{2\mu r^2} + U(r), \quad (1.4)$$

Рассматриваемая задача сводится к движению частицы массы μ в сферически симметричном поле с эффективным (центробежным) потенциалом $U_{eff}(r)$. Записывая угловой момент как

$$M^2 = \hbar^2 j(j+1) \quad (1.5)$$

где \hbar – постоянная Планка, j – вращательное квантовое число, можно построить зависимость $U_{eff}(r, j)$, приведенную на рис. 2. В данном случае эта формула используется как удобное определение квадрата момента при построении зависимости $U_{eff}(r, M)$ в виде функции от $j - U_{eff}(r, j)$.

Из рис. 2 видно, что диссоциация молекулы имеет место тогда, когда ее внутренняя энергия $E_{int} > U_{eff}(R_{j_{max}})$, а $R_{j_{max}}$ есть положение максимума $U_{eff}(r, j)$ при заданной величине углового момента (1.5). Для параметров потенциала взаимодействия атомов в молекуле O₂, приведенных в таблице, максимальное число j , при котором еще существует связанное состояние молекулы $j_{max} = 226.5$. Величина j_{max} используется в качестве одного из маркеров при анализе состояния молекулы в конце траектории: если $j > j_{max}$, то молекула считается диссоциированной.

Из уравнения (1.3) видно, что разделение внутренней энергии молекулы на вращательную и колебательную в общем случае невозможно, так как величина r является переменной. Для модели жесткого ротатора расстояние между атомами

$$r_e = \text{const}, \quad E_{rot} = \frac{M^2}{2\mu r_e^2}, \quad E_{vib} = 0 \quad (1.6)$$

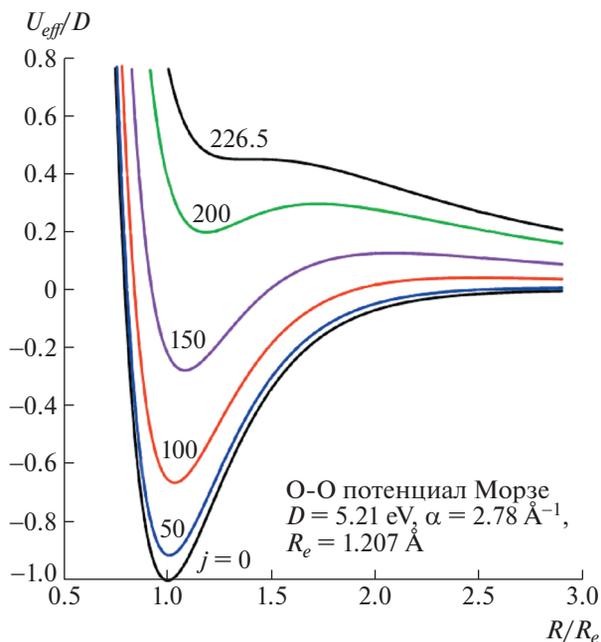


Рис. 2. Эффективные потенциальные кривые для кислорода: потенциал Морзе + центробежный потенциал.

По аналогии с моделью жесткого ротатора за величину мгновенной вращательной энергии E_{rot} можно принять значение, даваемое в каждый момент времени соотношением $E_{rot} = M^2/2\mu r^2$, в качестве характеристики энергии вращательного движения молекулы взять среднее значение $\langle E_{rot} \rangle_\tau$ за период колебания τ . Поскольку величина E_{int} также является интегралом движения, то характеристическим значением колебательной энергии будет

$$\langle E_{vib} \rangle_\tau = E_{int} - \langle E_{rot} \rangle_\tau. \quad (1.7)$$

Однако не ясно, будут ли вычисленные таким образом энергии внутренних мод определять равновесные значения соответствующих температур T_{rot} и T_{vib} . Сложности определения внутренних энергий молекулы имеются и при квантовомеханическом рассмотрении [19–22]. В [23, 24] при определении конечного состояния молекул для вращательного квантового числа используют соотношение типа (1.5), а колебательное квантовое число n определяют из квазиклассического правила квантования [25]

$$\oint pdq = 2\pi\hbar \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

где интеграл берется по полному периоду классического движения частицы, а q и p — обобщенные координаты и импульс.

В данной работе принят последовательный классический подход, в котором нет необходимости в разделении внутренней энергии на вращательную и колебательную. Начальные условия при столкновениях определяются знанием полной внутренней энергии и ее углового момента. Эти же величины определяются в конце траекторного расчета (если, конечно, молекула не диссоциировала). Далее используется 2-х температурное приближение [26, 27]. Полагая, что время вращательной релаксации мало, вращательная температура ансамбля молекул принимается равной поступательной температуре, а колебательная температура определится из соотношения (1.7).

При формировании начальных условий для траекторного расчета применялись два метода:

1) — если выбранная молекула еще не участвовала в столкновении, то ее вращательная E_{rot} и колебательная E_{vib} энергии определялись из максвелловского распределения при начальной температуре ансамбля. Вращательное число j вычислялось из соотношения $E_{rot} = B_e j(j+1)$.

Далее по величинам $E_{int} = E_{rot} + E_{vib}$ и j определялись точки поворота для центробежного потенциала и величины начальных значений обобщенного импульса.

2) – в случае, когда молекула сталкивалась ранее с другими частицами, ее обобщенные координаты и импульсы в точках поворота определялись в конце расчета траектории и использовались как начальные данные в последующем столкновении.

Детальное изложение определения начальных данных приведено в работах [15–18].

12. В данной работе полное сечение столкновения молекул определяется с помощью данных по зависимости коэффициента вязкости от температуры. Исходным является выражение для коэффициента вязкости [28]:

$$\eta_l \times 10^7 = 266.93 \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)\bullet}(T^*)}, \quad \frac{\text{г}}{\text{см} \times \text{с}} \quad (1.8)$$

Здесь M – молекулярный вес, T – температура [К]. $T^* = kT/\epsilon$ – приведенная температура; σ – диаметр столкновений, Å; ϵ/k – параметр потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия, К; $\Omega^{(2,2)\bullet}(T^*)$ – приведенный интеграл столкновений. Для потенциала Леннарда-Джонса величины $\Omega^{(2,2)\bullet}(T^*)$ затабулированы в диапазоне температур $0.3 \leq T/T^* \leq 400$ [28]. Для азота $\sigma = 3.681 \text{ Å}$ и $\epsilon/k = 91.5 \text{ К}$, для кислорода $\sigma = 3.433 \text{ Å}$ и $\epsilon/k = 113 \text{ К}$. Сечения столкновений в траекторных расчетах определялись как:

$$S_{cr} = \pi R_{cr}^2, \quad R_{cr} = A_r R_{coll} = A_r \times \sigma \times [\Omega^{(2,2)\bullet}]^{1/2} \quad (1.9)$$

где A_r – варьируемый параметр порядка единицы.

Расчетные данные для R_{coll} аппроксимировались приближенными зависимостями от температуры T .

Для кислорода применялись следующие аппроксимации для разных диапазонов температур

$$R_{coll}(\text{Å}) = \begin{cases} 13T^{-0.23}, & T < 283 \text{ К} \\ 5.42414T^{-0.077554}, & 283 \leq T \leq 45000 \text{ К} \end{cases} \quad (1.10)$$

Для азота

$$R_{coll}(\text{Å}) = \begin{cases} 13.02T^{-0.2258}, & T < 230 \text{ К} \\ 6.1652T^{-0.08643}, & 230 \leq T \leq 35000 \text{ К} \end{cases} \quad (1.11)$$

2. РЕЛАКСАЦИЯ ПРИ ВЫСОКОЙ НАЧАЛЬНОЙ ПОСТУПАТЕЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ МОЛЕКУЛ

В этом разделе рассматриваются релаксационные явления в газах, связанные с поступательным – вращательным – колебательным обменом энергии молекул и атомов при их столкновениях с возможными процессами диссоциации молекул и рекомбинации атомов. Это рассмотрение проводится с ансамблем молекул и атомов размерности D0, т.е. без учета пространственного смещения частиц, что позволяет рассматривать процессы на достаточно больших временных интервалах, добиваясь (если возможно) прихода системы в равновесное состояние. Вероятность столкновения пары частиц принималась равной $p_{coll} \approx g\sigma(g) \approx g^{0.6}$. Сечение столкновений определялось по формулам (1.10) и (1.11). Предполагается, что начальный состав газа молекулы, число которых N_{M0} . Начальные температуры: поступательная T_{tr0} , вращательная T_{rot0} , колебательная T_{vib0} определялись так, что $T_{tr0} = T_{rot0} \gg T_{vib0}$. Временной параметр процесса K_{step} определен так, что один шаг соответствует примерно $\Delta t = 0.5\tau$, где τ – среднее время свободного пробега частиц.

Основной задачей при проведении расчетов являлось выяснение роли рекомбинации атомов в установлении равновесного состояния системы. Вероятность тройного столкновения, т.е. столкновения двух атомов в присутствии третьего тела, которым может быть атом или молекула, определяется как [29]:

$$P_3 = \frac{4}{3} \pi R_0^3 \times n_3$$

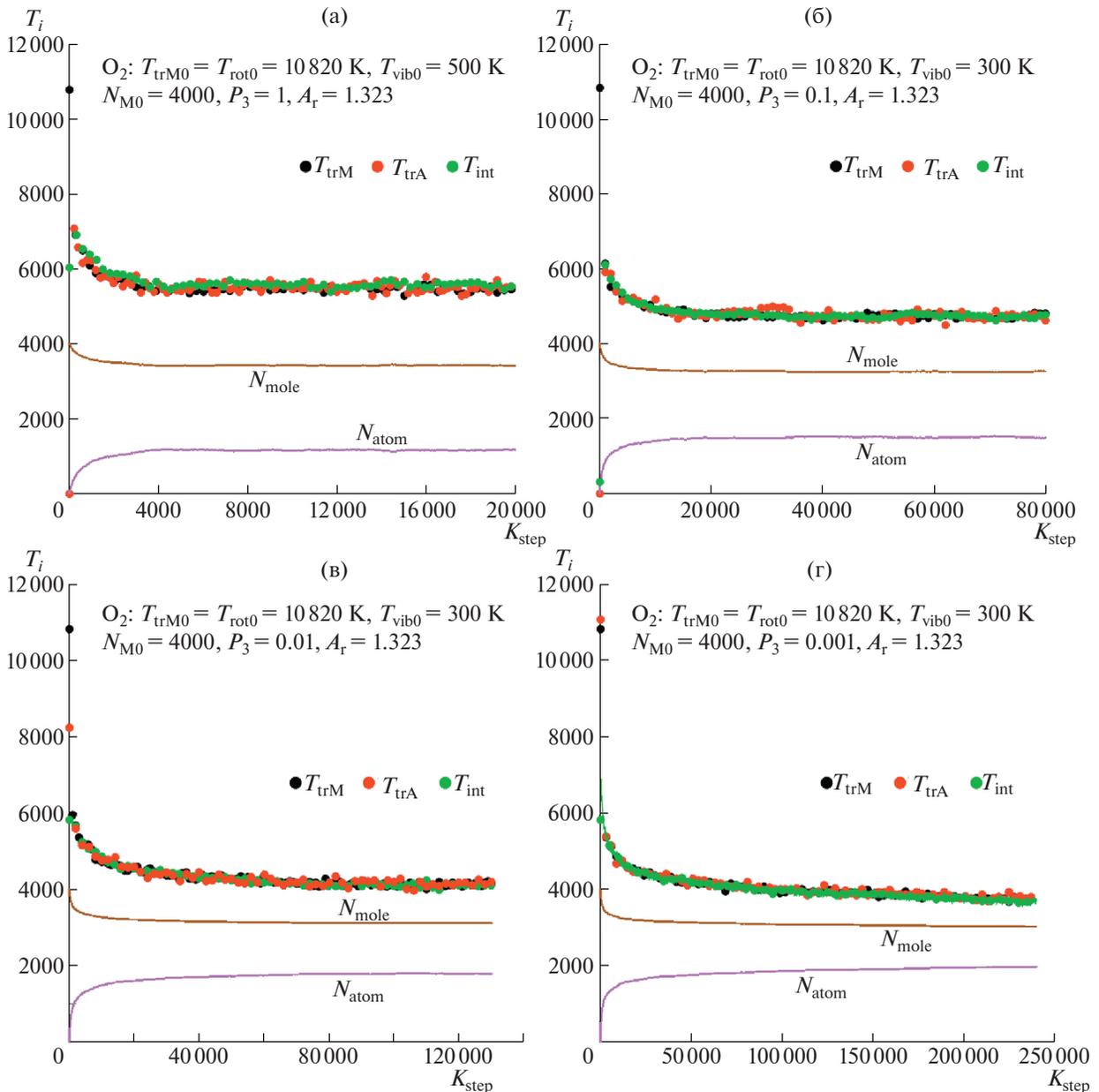


Рис. 3. Процесс релаксации в кислороде при $T_{trM0} = T_{rot0} = 10820$ К и $T_{vib0} = 500$ К (а), $T_{vib0} = 300$ К (б–г): (а) $P_3 = 1$, (б) $P_3 = 0.1$, (в) $P_3 = 0.01$, (г) $P_3 = 0.001$.

где R_0 — размер зоны взаимодействия двух атомов, возможность рекомбинации которых изучается, n_3 — числовая плотность третьих частиц. Величина R_0 в общем случае может зависеть от относительной скорости атомов, а значит, от температуры газа. Как будет показано ниже, в процессе релаксации при указанных выше начальных температурах вначале происходит сильное падение поступательной температуры ансамбля, обусловленное диссоциацией молекул. На этом этапе атомов еще немного и их рекомбинация слабо влияет на релаксационный процесс. В дальнейшем падение температуры замедляется, и релаксация происходит при не очень больших изменениях температуры. Это позволяет предположить, что вероятность тройного столкновения можно рассматривать как постоянный параметр задачи и изучать процесс релаксации при его различных значениях. Можно отметить, что такая же картина имеет место за фронтом сильной ударной волны.

На рис. 3 показаны результаты расчета процесса релаксации при начальных температурах, моделирующих условия эксперимента [30–33] сразу за фронтом ударной волны. Расчеты прово-

дильсь для различных значений вероятности тройного столкновения P_3 . При $P_3 = 1$, когда каждое столкновение атомов сопровождается наличием в зоне их взаимодействия третьего тела (атома или молекулы), вероятность рекомбинации атомов велика. Тогда равновесие в системе достигается достаточно быстро — примерно за 4000 шагов по времени или за $t = 2000\tau$, равновесная температура (осреднение проводилось на интервале $K_{step} = 6001-20000$ шагов):

$$\langle T_{irM}^{eq} \rangle = 5465 \pm 63 \text{ К}, \quad \langle T_{irA}^{eq} \rangle = 5491 \pm 125 \text{ К}, \quad \langle T_{int}^{eq} \rangle = 5582 \pm 57 \text{ К}$$

Как видно, с учетом статистической погрешности, равновесная температура различных мод очень хорошо совпадает, хотя $\langle T_{int}^{eq} \rangle$ превышает $\langle T_{irM}^{eq} \rangle$ примерно на 2%. Следует отметить, что большая погрешность при вычислении $\langle T_{irA}^{eq} \rangle$ определяется меньшим числом атомов $\langle N_A \rangle = 1153 \pm 13$ по сравнению с числом молекул $\langle N_M \rangle = 3423 \pm 6.5$ на том же интервале числа шагов.

С уменьшением вероятности тройного столкновения P_3 до 0.01, количество рекомбинаций атомов уменьшается, равновесные температуры также становятся меньше, величина релаксационной зоны увеличивается до $t \approx 10000\tau$ ($K_{step} \approx 20000$) при $P_3 = 0.1$ и до $t \approx 50000\tau$ ($K_{step} \approx 100000$) при $P_3 = 0.01$. Наконец, при $P_3 = 0.001$ количество рекомбинаций атомов уменьшилось настолько, что при продолжающейся диссоциации молекул равновесное состояние системы не достигается и при $K_{step} = 250000$. Температуры различных мод стали меньше 4000 К, а диссоциировало примерно 25% молекул.

3. СТРУКТУРА УДАРНОЙ ВОЛНЫ В КИСЛОРОДЕ

В этом разделе приводятся результаты расчета структуры ударной волны в кислороде для условий, соответствующих серии экспериментов, описанных в работах [30–33]. “В экспериментах на ударной трубе получены профили поглощения света в кислороде в интервале длин волн 200–260 нм в диапазоне температур 4000–10800 К. С помощью этих данных измерены профили колебательной температуры молекул кислорода за фронтом ударной волны. Метод определения колебательной температуры кислорода основан на сравнении результатов измерений поглощения и детального расчета спектров поглощения кислорода в системе Шумана-Рунге” [30]. Погрешности измерения температур различны на разных участках фронта ударной волны. Погрешность определения колебательной температуры составляет ± 20 и $\pm 10\%$ на восходящей и нисходящей ветви ее изменения соответственно. На приводимых ниже рисунках экспериментальные погрешности отмечены вертикальными отрезками прямых линий.

Расчеты проводились для задачи движения поршня в покоящемся молекулярном газе (плотность n_∞ , температуры всех мод $T_\infty = 300 \text{ К}$) со скоростью V_∞ в системе координат, связанной с поршнем. По этой причине выбиралось такое число Маха, при котором максимальные поступательные температуры газа на фронте ударной волны $T_{ir,max}$ соответствовали значениям, полученным в эксперименте и обозначенным как T_0 . Параметры газа до ударной волны указаны в подписях к рисункам, а температуры отнесены к температуре газа перед ударной волной. Шаг расчетной сетки (размер ячейки) до ударной волны принимался равным $\Delta x_1 = \lambda_\infty/4$, где λ_∞ — средняя длина свободного пробега молекул в покоящемся газе. За фронтом ударной волны шаг — $\Delta x_2 = \lambda_\infty/10$. При уменьшении шага сетки Δx_2 в два раза результаты расчетов практически не изменялись. Количество молекул в ячейке до ударной волны принималось равным $N_\infty = 20-40$ (это изменение N_∞ не влияло на результаты расчета). Общее число частиц в расчетной области, как правило, не превышало 500000. Расчет проводится методом установления. Поэтому шаг по времени $\Delta t = \Delta x_1/V_\infty$. Поскольку расстояние между фронтом ударной волны и поршнем увеличивается с течением времени, то построение профилей плотности и температур проводилось с привязкой к некоторому значению плотности молекул n_c на фронте ударной волны — обычно $n_c = 3n_\infty$ (т.е. близкому к значению срединной плотности на фронте волны) — и усреднением по 100–200 шагам. Поэтому приводимые на графиках данные не представляются гладкими линиями, а имеют статистический разброс. На приведенных ниже рисунках представлены: поступательные температуры молекул T_{irM} и атомов T_{irA} ; величина $T_{int} = E_{int}/2k$, характеризующая энергию внутренних степеней свободы молекул (1.3); колебательная температура $T_{vib} = 2T_{int} - T_{irM}$, определенная в двухтемпературном приближении, когда вращательная температура $T_{rot} = T_{irM}$;

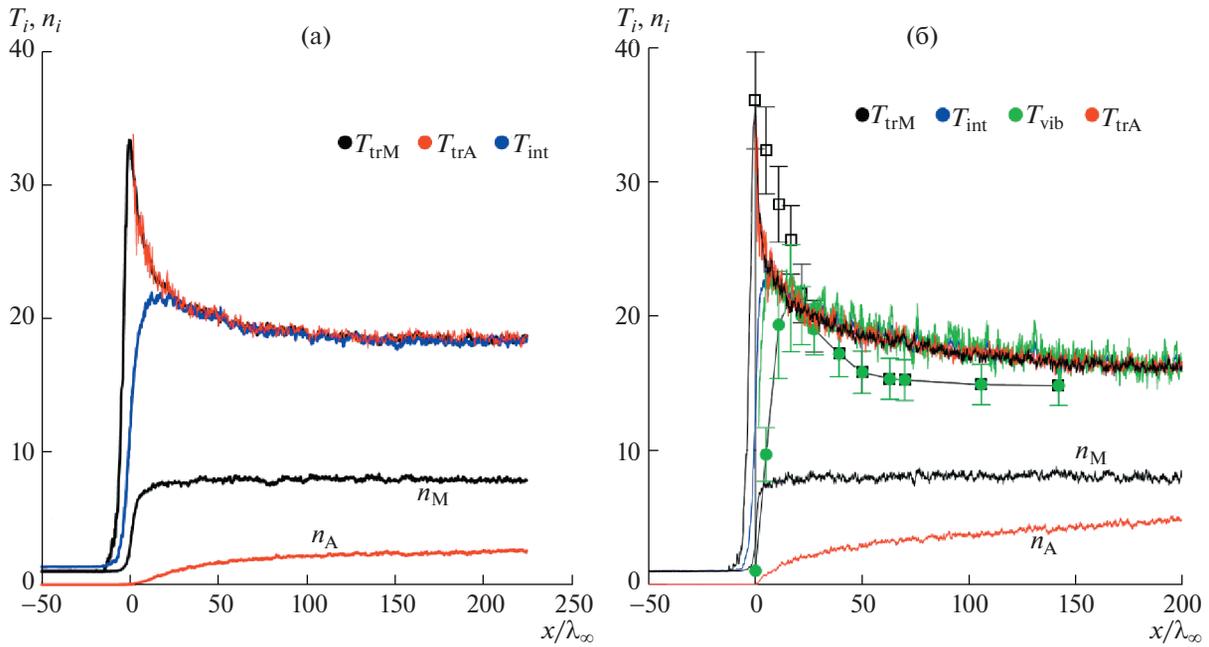


Рис. 4. Структура ударной волны в кислороде. Расчет: (а) $M_\infty = 11$, $N_\infty = 40$, $P_3 = 1$; (б) $M_\infty = 11.5$, $N_\infty = 20$, $P_3 = 0.01$, $T_{tr,max} = 10740$ К. Эксперимент: \square \bullet — $T_0 = 10820$ К, $P_\infty = 0.8$ тор.

плотности молекул n_M и атомов n_A . Температуры и плотности отнесены к T_∞ и n_∞ соответственно.

На рис. 4а приведены результаты расчетов, полученные для случая, когда вероятность тройного столкновения $P_3 = 1$ (т.е. когда при каждом столкновении двух атомов в их окрестности имеется третья частица). Видно, что процесс установления квазиравновесной температуры происходит достаточно быстро за фронтом ударной волны — уже на расстоянии $x/\lambda_\infty \cong 25$ все температуры сравнялись и далее от фронта они согласованно изменяются (уменьшаются). Это уменьшение вызвано тем, что за фронтом волны начинается процесс диссоциации молекул (см. изменение плотности атомов n_A), для которого характерное время релаксации велико. Как видно, даже на расстояниях $x/\lambda_\infty \cong 225$ равновесное состояние еще не наступило.

На рис. 4б расчет структуры ударной волны проведен при тех же значениях параметров газа, но вероятности тройных столкновений $P_3 = 0.01$ — на два порядка меньше, чем в предыдущем расчете. Уменьшение количества рекомбинаций атомов привело к уменьшению всех температур за фронтом волны, т.е. равновесная температура за фронтом стала меньше, чем в предыдущем случае с более высоким уровнем рекомбинации атомов. Как видно из приведенных данных, диссоциация молекул начинается практически сразу на фронте ударной волны, о чем свидетельствует образование атомов n_A , причем поступательная температура атомов $T_{trA} \cong T_{trM}$. На этом же рисунке приведены результаты экспериментов, полученных в [31]. Они показывают, что расчетные профили температур не только качественно, но достаточно хорошо и количественно (с учетом погрешности), согласуются с экспериментальными данными, показанными маркерами. Из этого сравнения следует, что вероятность тройных столкновений $P_3 \leq 0.01$.

Далее на рис. 5 дано сопоставление расчетных данных с экспериментальными, полученными при меньших числах Маха и при меньших поступательных температурах на фронте волны. Из этих данных следует, что при уменьшении температуры релаксационная зона за фронтом ударной волны увеличивается, степень диссоциации молекул уменьшается и при $T_0 = 5300$ К атомарный газ присутствует в очень малом количестве. И в этих случаях можно отметить хорошее количественное согласие расчетных и экспериментальных данных.

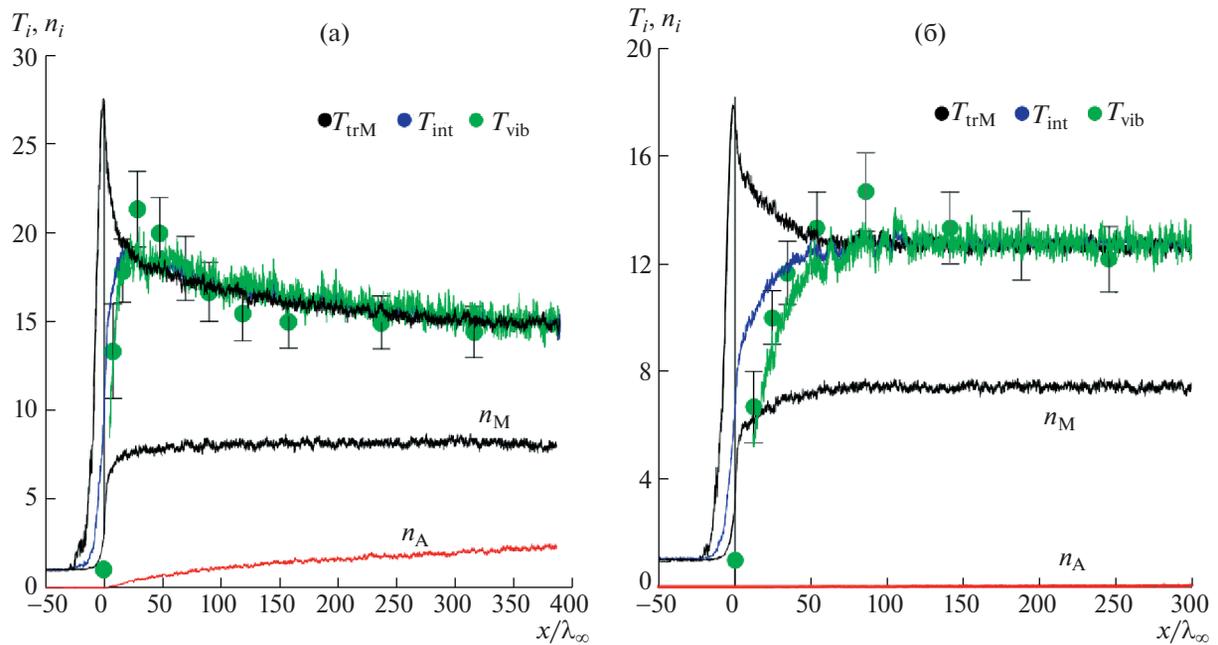


Рис. 5. Расчет: (а) $M_\infty = 9.9$, $N_\infty = 30$, $P_3 = 0.01$, $T_{tr,max} = 8290$ К, (б) $M_\infty = 7.62$, $N_\infty = 40$, $P_3 = 0.01$, $T_{tr,max} = 5370$ К. Эксперимент: $T_0 = 8620$ К (а), $P_\infty = 1$ Торр; $T_0 = 5300$ К (б), $P_\infty = 2$ Торр.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты работы по созданию комплекса программ для исследования процессов, протекающих в высокотемпературных газах, в которых происходят столкновения атомов и молекул, сопровождающиеся обменом поступательной, вращательной, колебательной энергиями, а также диссоциацией молекул и рекомбинацией атомов. Пять каналов возможных процессов объединены в программный комплекс, который может быть использован для расчета какого-либо элементарного процесса либо встроен в программу расчета течений разреженного газа как “блок столкновений” при решении уравнения Больцмана методом DSMC (метод прямого статистического моделирования).

Столкновение частиц описывается как парное взаимодействие всех атомов друг с другом на основе классических уравнений движения, в качестве потенциалов парного взаимодействия используется потенциал Морзе. В общем случае все атомы могут быть различными, но в реализованном варианте рассматриваются варианты, в которых участвуют атомы азота N, кислорода O, молекулы N_2 , O_2 и NO. Образование молекулы NO в результате обменных реакций не предусмотрено, но молекула NO может быть образована при рекомбинации атомов N и O.

Рассмотрен процесс колебательной релаксации в кислороде для случая, когда начальная колебательная температура существенно меньше поступательной и вращательной температур. Изучено влияние вероятности рекомбинации атомов кислорода на равновесную температуру газовой смеси и показано, что вероятность тройного столкновения может быть принята как постоянный параметр в релаксационном процессе.

При больших числах Маха (и высоких температурах на фронте) исследована структура ударной волны в кислороде. Полученные данные хорошо согласуются с данными экспериментов в кислороде при температурах газа на фронте волны от 5600 до 10800 К.

На основании полученных данных можно заключить, что примененные в работе потенциалы взаимодействия частиц и их параметры, а также методика использования парных столкновений, позволяют получать результаты, которые адекватно описывают релаксационные явления в высокотемпературных газах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jaffe R., Schwenke D.W., Chaban G.* Vibrational and Rotational Excitation and Relaxation of Nitrogen from Accurate Theoretical Calculations // AIAA 2008-1208. P. 14.
2. *Jaffe R., Schwenke D.W., Chaban G.* Vibrational and Rotational Excitation and Dissociation in N_2-N_2 Collisions from Accurate Theoretical Calculations // AIAA 2010-4517. P. 13.
3. *Varga Z., Paukku Y., Truhlar D.G.* Potential energy surfaces for $O + O_2$ collision // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. 154312.
4. *Paukku Y., Varga Z., Truhlar D.G.* Potential energy surface of triplet O_4 // J. Chem. Phys. 2018. V. 148, 124314.
5. *Grover M.S., Torres E., Schwartzentruber T.E.* Direct molecular simulation of internal energy relaxation and dissociation in oxygen // Phys. Fluids. 2019. V. 31. 076107.
6. *Jaffe R.L., Schwenke D.W., Grover M., Valentini P., Schwartzentruber T.E., Venturi S., Panesi M.* Comparison of quantum mechanical and empirical potential energy surfaces and computed rate coefficients for N_2 dissociation // AIAA 2016-0503. P. 25.
7. *Погосбекян М.Ю., Сергиевская А.Л.* Моделирование реакции диссоциации кислорода в термически неравновесных условиях: модели, траекторные расчеты, эксперимент // Химическая физика. 2018. Т. 37. № 4. С. 20–31.
8. *Esposito F., Armenise I., Capitelli M.* $N-N_2$ state to state vibrational relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations // Chem. Phys. 2006. V. 331. № 1. P. 1–8.
9. *Macpherson A.K.* Rotational temperature profiles of shock waves in diatomic gases // J. Fluid Mech. 1971. V. 49. № 2. P. 337–351.
10. *Koura K.* Monte Carlo direct simulation of rotational relaxation of diatomic molecules using classical trajectory calculations: Nitrogen shock wave // Physics of Fluids. 1997. V. 9. № 11. P. 3543–3549. <https://doi.org/10.1063/1.869462>
11. *Luo H., Alexeenko A.A., Macheret S.O.* Development of an impulsive model of dissociation in direct simulation Monte Carlo // Phys. Fluids. 2019. Vol. 31. 087105. <https://doi.org/10.1063/1.5110162>
12. *Konowalow D.D., Hirschfelder J.O.* Intermolecular potential functions for nonpolar molecules // Phys. Fluids. 1961. V. 4. № 5. P. 629–636.
13. *Konowalow D.D., Hirschfelder J.O.* Morse potential parameters for $O-O$, $N-N$, and $N-O$ interaction // Phys. Fluids. 1961. V. 4. № 5. P. 637–642.
14. *Гордеев О.А., Калинин А.П., Комов А.Л., Люстерник В.Е., Самуйлов Е.В., Соколова И.А., Фокин Л.Р.* Потенциалы взаимодействия, упругие сечения, интегралы столкновений компонентов воздуха для температур до 20000 К. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. ТФЦ. — М.: ИВТАН. № 5 (55). 1985. 100 с.
15. *Ерофеев А.И., Русаков С.В.* Применение классических траекторных расчетов столкновения молекул для вычисления коэффициентов переноса и изучения истечения разреженного газа в вакуум // Ученые записки ЦАГИ. 2020. Т. LI. № 5. С. 13–28.
16. *Karplus M., Porter R.N., Sharma R.D.* Exchange reactions with activation energy. I. Simple barrier potential for (H, H_2) // J. Chem. Phys. 1965. V.43. № 9. P. 3259–3287.
17. *Lordi J.A., Mates R.E.* Rotational relaxation in nonpolar diatomic gases // Phys. Fluids. 1970. V. 13. № 2. P. 291–308. <https://doi.org/10.1063/1.1692920>
18. *Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А.* Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984. 280 с.
19. *Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И.* Релаксационные процессы в ударных вонках. М.: Наука, 1965. 484 с.
20. *Никитин Е.У.* Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970. 456 с.
21. *Jaffe R.L.* The Calculation of High-Temperature Equilibrium and Nonequilibrium Specific Heat Data for N_2 , O_2 and NO // AIAA-87-1633.
22. *Capitelli M., Colonna G., Giordano D., Maraffa L., Casavola F., Minelli P., Pagano D., Pietanza L.D., Tacogna F.* Tables of Internal Partition Functions and Thermodynamic Properties of High-Temperature Mars-Atmosphere Species from 50 K to 50000 K. ESA STR-246, ESA Publications Division. ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, 2005, 267 p.
23. *Jaffe R.L., Schwenker D.W., Panesi M.* First principles calculation of heavy particle rate coefficients. Hypersonic nonequilibrium flows: Fundamentals and recent advances / Ed. E. Josynla// AIAA. 2015.
24. *Bender J.D., Valentini P., Nompelis I. et al.* An improved potential energy surface and multi-temperature quasiclassical trajectory calculations of $N_2 + N_2$ dissociation reactions // J. Chem. Phys. V. 143, 054304 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4927571>
25. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. М.: Физматгиз, 1963, 704 с.

26. *Park C.*, Assessment of a two-temperature model for dissociating and weakly ionizing nitrogen // *J. Thermophysics and Heat Transfer*. 1988. V. 2. № 1. P. 8–16.
27. *Losev S.A., Makarov V.N., Pogosbekyan M.J., Shatalov O.P., Nikol'sky V.S.* Thermochemical nonequilibrium kinetic models in strong shock waves on air. AIAA-94-1990.
28. *Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961. 930 с.
29. *Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературных физических явлений. М.: Наука, 1966, 688 с.
30. *Забелинский И.Е., Ибрагимова Л.Б., Шаталов О.П.* Измерение колебательной температуры кислорода за фронтом ударной волны в условиях термической и химической неравновесности // *Изв. РАН. МЖГ*. 2010. № 3. С. 159–167.
31. *Ibragimova L.B., Sergievskaya A.L., Shatalov O.P.* Dissociation Rate Constants for Oxygen at Temperatures up to 11000 K // *Fluid Dynamics*. 2013. V. 48. № 4. P. 550–555.
32. *Ibragimova L.B., Sergievskaya A.L., Levashov V.Yu., Shatalov O.P., Tunik Yu.V., Zabelinskii I. E.* Investigation of oxygen dissociation and vibrational relaxation at temperatures 4000–10800 K // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 139. 034317.
<https://doi.org/10.1063/1.4813070>
33. *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. 131–139.