

УДК 533.6.011

И.З. Шарафутдинов*Санкт – Петербургский государственный университет***МНОГОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ
И ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА В ВОЗДУХЕ
ЗА УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ**

Аннотация. В статье изучаются течения пятикомпонентной воздушной смеси ($N_2/O_2/NO/N/O$) за ударными волнами на основе трехтемпературного и однотемпературного описания колебательной и химической кинетики. Показано влияние колебательной неравновесности молекул азота и кислорода на скорости обменных реакций Зельдовича и параметры течения в релаксационной зоне за ударной волной при разных числах Маха в набегающем потоке.

Ключевые слова: колебательная и химическая кинетика, ударная волна, трехтемпературное приближение, обменные химические реакции, пятикомпонентная воздушная смесь.

I. Sharafutdinov*Saint Petersburg state university,***MULTITEMPERATURE VIBRATIONAL
AND CHEMICAL KINETICS
IN AIR FLOWS BEHIND SHOCK WAVES**

Abstract. In this paper chemical and vibrational relaxation of the five component air mixture behind shock waves is studied numerically on the basis of the three-temperature and one-temperature kinetic theory approaches. The influence of vibrational nonequilibrium as well as anharmonicity effects on the rates of exchange chemical reactions and macroscopic flow parameters in relaxation zone behind shock waves is estimated for different Mach numbers.

Key words: vibrational and chemical kinetics, shock wave, three-temperature approach, exchange chemical reactions, five components air mixture.

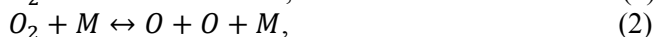
1. Введение. Исследование течений воздуха за ударными волнами, возникающими у поверхности тел, движущихся со сверхзвуковыми скоростями в атмосфере Земли, является важной проблемой современной газодинамики. Внутри тонкого фронта ударной волны резко повышается температура воздуха, что приводит к возбуждению внутренних степеней свободы молекул и химическим реакциям в релаксационной зоне за

ударной волной. В высокотемпературном газе эти процессы происходят в режиме сильной неравновесности, поэтому уравнения газодинамики и неравновесной кинетики надо решать совместно. Поскольку вращательные степени свободы молекул воздуха релаксируют почти так же быстро, как поступательные, то распределение молекул по поступательным и вращательным энергиям за ударным фронтом обычно считается равновесным [1, 2, 3].

Для описания неравновесной колебательной и химической кинетики в потоках реагирующих газов в кинетической теории разработаны разные подходы. Наиболее строгим является поуровневое описание [4], использованное в [5] при численном моделировании течений ударно нагретого воздуха, а также в ряде других работ (см. ссылки в [5]) в расчетах течений в соплах и пограничном слое. Применение такого подхода связано с большими вычислительными трудностями, так как требуется решение большого числа уравнений для заселенностей колебательных уровней разных химических сортов молекул смеси. В частности, для решения задачи о течении воздуха за ударной волной необходимо решение более ста уравнений кинетики и знание коэффициентов скорости всех переходов колебательной энергии и химических реакций, зависящие от колебательных уровней. Для практического применения полезны, наряду с поуровневыми, и более простые модели, основанные на сокращенном описании кинетики [4, 6 – 10]. Построению таких моделей и их применению для решения задач неравновесной газодинамики уделяется в настоящее время, как и ранее, большое внимание. Кинетическая теория многотемпературного описания реагирующих многокомпонентных смесей разработана в [4]. Двухтемпературные модели использовались неоднократно для расчетов течений бинарных смесей N_2/N , O_2/O (см. ссылки в [4]), в [6, 7] трехтемпературное приближение применяется для решения задачи о течении воздуха за ударной волной, работы [8, 9, 10] также посвящены переходу от поуровневого описания гиперзвуковых потоков воздуха к упрощенным моделям.

Многотемпературное описание позволяет рассматривать вместо большого числа уравнений для заселенностей колебательных уровней молекул разных сортов лишь несколько уравнений для колебательных температур и числовых плотностей молекул. В настоящей работе численно изучены течения пятикомпонентной смеси ($N_2/O_2/NO/N/O$) в релаксационной зоне за ударными волнами на основе трехтемпературного приближения. Значительное внимание уделено рассмотрению двухтемпературных коэффициентов скорости обменных реакций Зельдовича, играющих важную роль в высокотемпературном воздухе, но изученным гораздо слабее, чем скорости диссоциации. Показано влияние колебательной неравновесности и чисел Маха в набегающем потоке на коэффициенты скорости реакций обмена и макропараметры потока за ударной волной.

2. Неравновесные распределения и уравнения для макропараметров. В потоках воздуха за фронтом ударной волны в работе учитываются следующие неравновесные процессы: диссоциация и рекомбинация



$M = N_2, O_2, NO, N, O$ – партнер по столкновению, обменные реакции Зельдовича



а также обмены колебательными энергиями молекул смеси и переходы колебательной энергии в поступательную.

Из экспериментов известно (см., например [1, 11]), что близкие к резонансным VV_1 обмены колебательными энергиями при столкновениях молекул одного и того же сорта происходят значительно чаще, чем VV_2 обмены между молекулами разных сортов и $VT(TV)$ переходы колебательной энергии в поступательную. В таких условиях сохраняется число колебательных квантов в системе сталкивающихся частиц каждого химического сорта. При этом заселенности колебательных уровней молекул каждого сорта C могут быть представлены в виде распределений Тринора [12, 4]:

$$n_{ci} = \frac{n_c}{Z_c^{vibr}(T, T_1^c)} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{kT} - \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c}\right), \quad (6)$$

$$c = 1, 2, \dots, L; \quad i = 0, 1, \dots, L_c,$$

где $T(\vec{r}, t)$ – температура, n_c – числовые плотности молекул, $T_1^c(\vec{r}, t)$ – температура первого колебательного уровня молекул сорта c , k – постоянная Больцмана, ε_i^c и ε_1^c – колебательные энергии молекул сорта c на уровне i и при $i = 1$, $Z_c^{vibr}(T, T_1^c)$ – неравновесная колебательная статистическая сумма:

$$Z_c^{vibr}(T, T_1^c) = \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{kT} - \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c}\right). \quad (7)$$

Энергия ε_i^c отсчитывается от энергии нулевого уровня на основе модели ангармонического осциллятора [13]. На основе обобщенного метода Энскога – Чепмена с учетом распределений (6) в [4] получены замкнутые системы уравнений, описывающих течения многокомпонентных реагирующих смесей в многотемпературном приближении. В настоящей рабо-

те течения пятикомпонентного воздуха, с учетом распределений (6), описываются на основе трехтемпературного приближения [6, 7]. При этом макропараметрами являются числовые плотности компонентов $n_c(\vec{r}, t)$ ($c = N_2, O_2, NO, N, O$), температуры первых колебательных уровней $T_1^c(\vec{r}, t)$ ($c = N_2, O_2$), скорость и температура газа $v(\vec{r}, t)$ и $T(\vec{r}, t)$.

Колебательная температура $T_1^c(\vec{r}, t)$ связана со средним числом колебательных квантов в единице объема $W_c(T, T_1^c)$ молекул сорта c следующим соотношением [4, 6, 7]:

$$W_c(T, T_1^c) = \sum_i i n_{ci}(T, T_1^c), \quad c = N_2, O_2.$$

Для гармонических осцилляторов $\varepsilon_i^c = i\varepsilon_1^c$ и распределения (6) переходят в распределения Больцмана с колебательными температурами $T_1^c = T_v^c$, $c = N_2, O_2$ [4]. В термически равновесной смеси $T_1^c = T$ и распределения (6) переходят в больцмановские распределения с температурой T , макропараметрами потока являются функции $n_c(\vec{r}, t)$ ($c = N_2, O_2, NO, N, O$), $T(\vec{r}, t)$, $v(\vec{r}, t)$.

Известно [11, 4], что использование распределения Тринора при сильном колебательном возбуждении (при $T_1^c > T$) может приводить к нереальному перезаселению верхних колебательных уровней. Заселенности сильно возбужденных колебательных уровней описываются распределениями, детально рассмотренными в [11, 4]. Однако оценки показывают, что если ударная волна возникает в равновесном потоке воздуха, то в релаксационной зоне за ударным фронтом сохраняется условие $T > T_1^c$ и распределение Тринора справедливо на всех колебательных уровнях.

В настоящей работе молекулы NO рассматриваются только на нулевом уровне и не учитывается их колебательное возбуждение, как и в [14, 6]. Это связано, с тем, что существующие поуровневые модели реакций (4), (5) [3] не описывают возбуждение молекул NO , а также с тем, что доля этих молекул в смеси значительно меньше доли N_2 и O_2 , и поэтому их возбуждение слабее влияет на общий характер релаксации.

Одномерное стационарное течение невязкого нетеплопроводного газа в релаксационной зоне за прямой ударной волной в трехтемпературном приближении описывается следующими уравнениями:

$$\frac{dn_{cv}}{dx} = R_c^{2\leftrightarrow 2} + R_c^{2\leftrightarrow 3}, \quad c = N_2, O_2, \quad (8)$$

$$\frac{dn_{NOv}}{dx} = -R_{N_2}^{2\leftrightarrow 2} - R_{O_2}^{2\leftrightarrow 2} + R_{NO}^{2\leftrightarrow 3}, \quad (9)$$

$$\frac{dn_Nv}{dx} = -R_{N_2}^{2\leftrightarrow 2} + R_{O_2}^{2\leftrightarrow 2} - 2R_{N_2}^{2\leftrightarrow 3} - R_{NO}^{2\leftrightarrow 3}, \quad (10)$$

$$\frac{dn_{Ov}}{dx} = R_{N_2}^{2\leftrightarrow 2} - R_{O_2}^{2\leftrightarrow 2} - 2R_{O_2}^{2\leftrightarrow 3} - R_{NO}^{2\leftrightarrow 3}, \quad (11)$$

$$\frac{dW_{cv}}{dx} = R_c^W, \quad c = N_2, O_2, \quad (12)$$

$$\rho v = \rho_0 v_0, \quad (13)$$

$$\rho_0 v_0^2 + p_0 = \rho v^2 + p, \quad (14)$$

$$h_0 + \frac{v_0^2}{2} = h + \frac{v^2}{2}, \quad (15)$$

где p – давление, x – расстояние от фронта ударной волны, индекс "0" обозначает значения параметров в набегающем потоке, h – энтальпия единицы массы:

$$h = \sum_c h_c Y_c, \quad h_c = \frac{5}{2} \frac{R}{\mu_c} T + \frac{\varepsilon_c}{m_c}, \quad c = N, O,$$

$$h_c = \frac{7}{2} \frac{R}{\mu_c} T + \frac{1}{\rho_c} \sum_i n_{ci} \varepsilon_i^c + \frac{\varepsilon_c}{m_c}, \quad c = N_2, O_2, NO,$$

здесь ρ – плотность газа, R – универсальная газовая постоянная, μ_c – молярная масса частицы сорта c , ε_c – энергия образования частицы сорта c , $Y_c = \rho_c / \rho$ – массовая доля молекул и атомов.

Релаксационные члены в уравнениях (8)–(11) записываются в виде:

$$R_{N_2}^{2 \leftrightarrow 2} = n_{NO} n_N k_{r, N_2} - n_{N_2} n_O k_{N_2, f}, \quad (16)$$

$$R_{O_2}^{2 \leftrightarrow 2} = n_{NO} n_O k_{r, O_2} - n_{O_2} n_N k_{O_2, f}, \quad (17)$$

$$R_c^{2 \leftrightarrow 3} = \sum_M n_M (n_d^2 k_{rec, c}^M - n_c k_{c, diss}^M), \quad (18)$$

$$c = N_2, \quad d = N \quad \text{и} \quad c = O_2, \quad d = O, \quad (19)$$

$$R_{NO}^{2 \leftrightarrow 3} = \sum_M n_M (n_N n_O k_{rec, NO}^M - n_{NO} k_{NO, diss}^M),$$

где $k_{c, f}$, $k_{r, c}$, $k_{c, diss}^M$ и $k_{rec, c}^M$ – коэффициенты скорости прямых и обратных обменных реакций (4), (5), диссоциации (1) – (3) и рекомбинации, приводящей к образованию молекул сорта c , $M = N_2, O_2, NO, N, O$ – партнер по столкновению.

Коэффициенты $k_{c, diss}^M$ и $k_{c, f}$ зависят от двух температур T , T_1^c и определяются соотношениями [4]:

$$k_{c, diss}^M(T, T_1^c) = \frac{1}{n_c} \sum_i n_{ci} k_{ci, diss}^M, \quad (20)$$

$$k_{c, f}(T, T_1^c) = \frac{1}{n_c} \sum_i n_{ci} k_{ci, f}, \quad (21)$$

где $k_{ci, f}$ и $k_{ci, diss}^M$ – поуровневые коэффициенты скорости прямых реакций обмена и диссоциации.

Релаксационные члены в уравнениях (12) характеризуют изменение колебательной энергии молекул в результате VV_2 и VT обменов колебательной энергией и химических реакций:

$$R_c^W = R_c^{W, VT} + R_c^{W, VV_2} + R_c^{W, 2 \leftrightarrow 2} + R_c^{W, 2 \leftrightarrow 3}, \quad c = N_2, O_2,$$

где

$$R_{N_2}^{W,2\leftrightarrow 2} = \sum_i i (n_{NO} n_N k_{r,N_2 i} - n_{N_2} n_O k_{N_2 i, f}), \quad (22)$$

$$R_{O_2}^{W,2\leftrightarrow 2} = \sum_i i (n_{NO} n_O k_{r,O_2 i} - n_{O_2} n_N k_{O_2 i, f}), \quad (23)$$

$$R_c^{W,2\leftrightarrow 3} = \sum_i i \sum_M n_M (n_d^2 k_{rec,ci}^M - n_{ci} k_{ci,diss}^M), \quad (24)$$

$c = N_2, d = N$ и $c = O_2, d = O$,

$$R_c^{W,VT} = \sum_i i \sum_M n_M (n_{c,i-1} k_{c,i-1 i}^M + n_{c,i+1} k_{c,i+1 i}^M - n_{c,i} (k_{c,i i-1}^M + k_{c,i i+1}^M)), \quad c = N_2, O_2, \quad (25)$$

$$R_c^{W,VV_2} = \sum_i i \sum_k n_{c,i+1} n_{d,k-1} k_{c,i+1 i}^{d,k-1k} + n_{c,i-1} n_{d,k+1} k_{c,i-1 i}^{d,k+1k} - n_{c,i} n_{d,k} (k_{c,ii+1}^{d,kk-1} + k_{c,ii-1}^{d,kk+1}),$$

$c = N_2, d = N$ и $c = O_2, d = O$, (26)

где $k_{c,ii-1}^M$ и $k_{c,i-1 i}^{d,kk-1}$ – поуровневые коэффициенты скорости VT и VV_2 переходов. Коэффициенты скорости диссоциации вычислялись на основе модели Тринора – Маррона [4], а коэффициенты скорости переходов колебательной энергии по формулам теории Шварца, Славского и Герцфельда [3]. Коэффициенты скорости прямых и обратных процессов связаны соотношениями, следующим из принципа детального баланса [4].

3. Коэффициенты скорости обменных реакций. Кинетика обменных реакций изучена слабее, чем диссоциация. Запишем двухтемпературные коэффициенты (21) скорости прямых реакций (4), (5) в виде:

$$k_{c,f}(T, T_1^c) = Z_{c,f}(T, T_1^c) k_{c,f}^{eq}(T), \quad c = N_2, O_2, \quad (27)$$

где $Z_{c,f}(T, T_1^c)$ – двухтемпературный неравновесный фактор, $k_{c,f}^{eq}(T)$ – равновесный коэффициент обменной реакции, осредненный по распределению Больцмана:

$$k_{c,f}^{eq}(T) = \frac{1}{Z_{vibr,c}(T)} \sum_i k_{ci,f}(T) \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c}{kT}\right), \quad (28)$$

$Z_{vibr,c}(T)$ – колебательная статистическая сумма.

Равновесные коэффициенты $k_{c,f}^{eq}$ могут быть найдены и по формуле Аррениуса:

$$k_{c,f}^{Ar} = A_c T^n \exp\left(-\frac{E_\alpha}{kT}\right). \quad (29)$$

Значения постоянных A_c , E_α и n рекомендованы для реакций обмена (4), (5) в [3, 15, 16].

На рис. 1 представлено сравнение коэффициентов равновесных реакций $k_{c,f}(T)$, найденных по формуле (28) (с учетом рассмотренного ниже выражения (32) для k_{cif} из [17]) и по формуле Аррениуса (29) (с параметрами, приведенными в [3, 15, 16]).

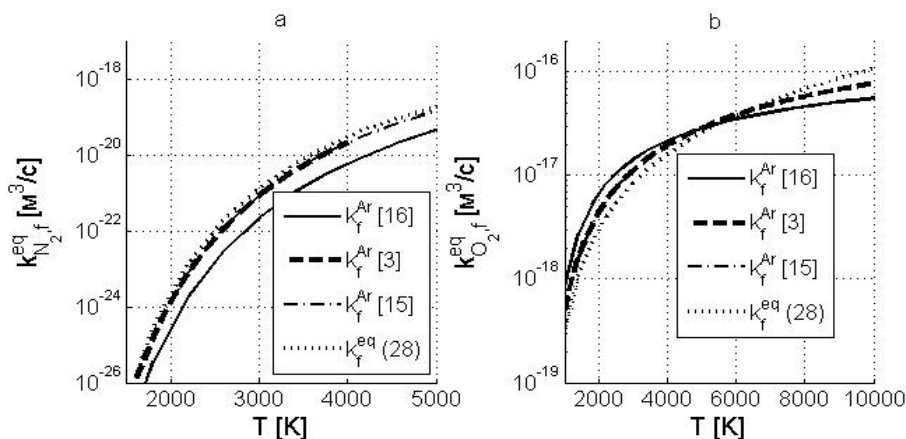


Рис. 1. Коэффициенты скорости равновесных обменных реакций [$\text{м}^3/\text{с}$], в зависимости от T [К].

Введем поуровневый неравновесный фактор:

$$Z_{ci,f}(T) = \frac{k_{ci,f}(T)}{k_{c,f}^{eq}(T)}, \quad c = N_2, O_2. \quad (30)$$

Учитывая (28), (27), можем записать выражение для $Z_{c,f}$:

$$Z_{c,f}(T, T_1^c) = \frac{1}{n_c} \sum_i n_{ci}(T, T_1^c) Z_{ci,f}(T). \quad (31)$$

Поуровневые модели коэффициентов скорости обменных реакций предложены в ряде работ, как на основе эмпирических соотношений, так и в результате аппроксимации численных решений задачи о столкновении. Некоторые из этих моделей представлены в [3]. В настоящей работе используется модель, предложенная в [17] (см. также [3]) на основе расчетов в теории химически активных столкновений:

$$k_{ci,f} = \frac{c}{Na} (i+1) T^\beta \exp\left(-\frac{E_{\alpha,c} - \varepsilon_i^c}{kT} \theta(E_{\alpha,c} - \varepsilon_i^c)\right), \quad (32)$$

где θ – функция Хэвисайда, Na – число Авогадро, значения постоянных C , β и $E_{\alpha,c}$ даны в табл. 1.

Таблица 1.

Значения постоянных C , β и $E_{\alpha,c}$.

	C	β	$E_{\alpha,c}$ [эВ]
$N_2 + O \rightarrow NO + N$	$4.17 \cdot 10^{12}$	0	3.2
$O_2 + N \rightarrow NO + O$	$1.15 \cdot 10^9$	1.0	0.33

С учетом (32) получаем $Z_{ci,f}$ в виде:

$$Z_{ci,f} = (i + 1) \frac{Z_{vibr,c}(T) \exp\left(-\frac{E_{\alpha,c} - \varepsilon_i^c}{kT} \theta(E_{\alpha,c} - \varepsilon_i^c)\right)}{\sum_i (i+1) \exp\left(-\frac{E_{\alpha,c} - \varepsilon_i^c}{kT} \theta(E_{\alpha,c} - \varepsilon_i^c)\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c}{kT}\right)} \quad (33)$$

На рис. 2 представлена зависимость $Z_{ci,f}$ молекул N_2 и O_2 от температуры для нескольких колебательных уровней и зависимость $Z_{ci,f}$ от колебательных уровней при фиксированных значениях температуры. С ростом температуры значение $Z_{ci,f}$ уменьшается, а с ростом i , напротив, возрастает. Такой же характер изменения поуровневого фактора неравновесности отмечался в [4] для диссоциации молекул N_2 .

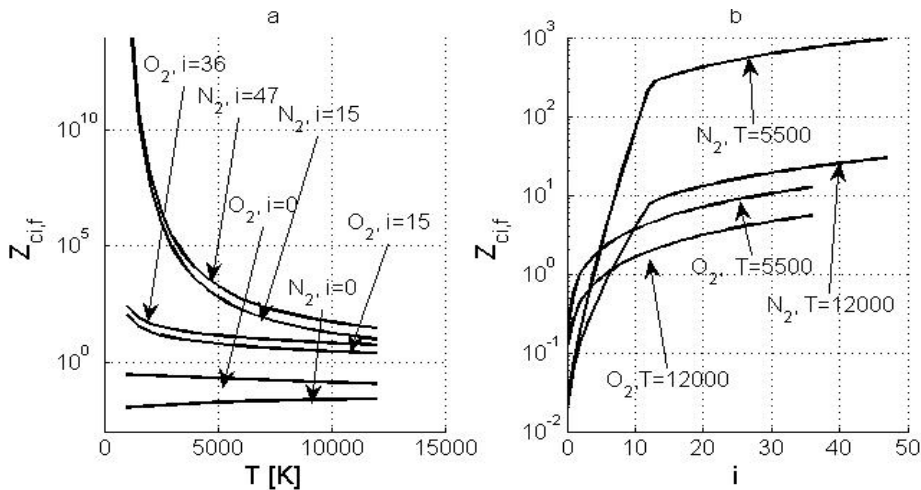


Рис. 2. Зависимость $Z_{ci,f}$: (а) от T при разных i ; (б) от i при разных значениях T .

Подставляя (33) в (31), получим:

$$Z_{c,f}(T, T_1^c) = \frac{Z_{vibr,c}(T)}{Z_{vibr}^c(T, T_1^c)} \times \sum_i (i+1) \frac{\exp\left(-\frac{E_{\alpha,c}-\varepsilon_i^c}{kT} \Theta(E_{\alpha,c}-\varepsilon_i^c) - \frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{kT} - \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c}\right)}{\sum_i (i+1) \exp\left(-\frac{E_{\alpha,c}-\varepsilon_i^c}{kT} \Theta(E_{\alpha,c}-\varepsilon_i^c) - \frac{\varepsilon_i^c}{kT}\right)}$$

На рис. 3 представлена зависимость $Z_{c,f}$ от температуры газа T для молекул азота и кислорода при фиксированной температуре T_1^c . С ростом T значения неравновесного фактора уменьшаются и становятся равными единице при $T = T_1^c$, а с ростом колебательной температуры значения $Z_{c,f}$ увеличиваются.

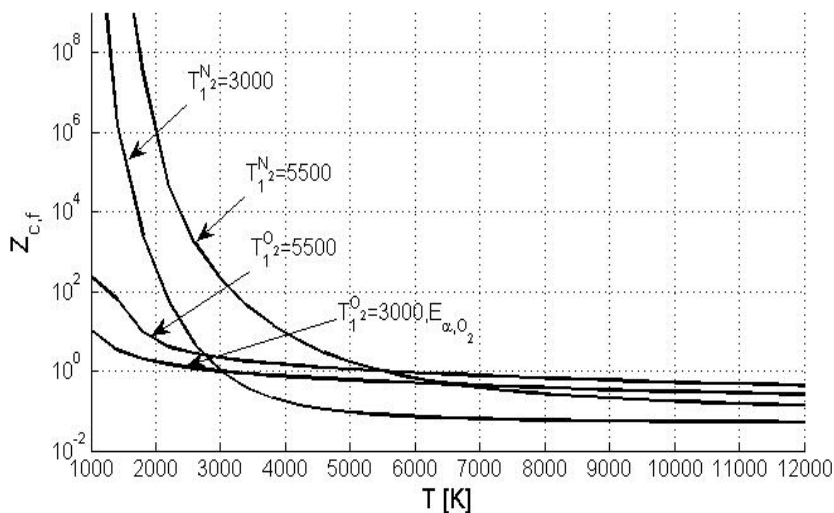


Рис. 3. Зависимость $Z_{c,f}$ от T при фиксированной температуре T_1^c .

Коэффициенты скорости прямых обменных реакций представлены на рисунке 4. Кривые 1 и 2 соответствуют значениям $T_1^c = 5500$ К и $T_1^c = 3000$ К соответственно. Здесь же показана зависимость от температуры равновесных коэффициентов, вычисленных по формуле Аррениуса (29) (с параметрами из [16]) и по формуле (28). Сплошные и пунктирные линии показывают значения $k_{c,f}$, найденные с учетом ангармоничности колебаний и без ее учета. Можно заметить, что при $T \geq T_1$ двухтемпературные коэффициенты $k_{c,f}$ превышают равновесные коэффициенты $k_{c,f}^{eq}$ и оказываются меньшими по величине, чем $k_{c,f}^{eq}$ при $T < T_1$. Эффекты

ангармоничности становятся заметнее при более высокой колебательной температуре.

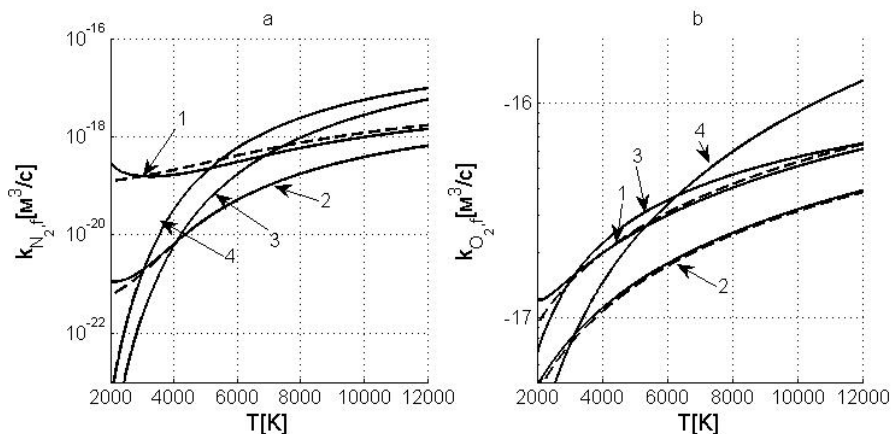


Рис. 4. Коэффициенты $k_{c,f}$ [M^3/c] в зависимости от T [K]:

$$1 - T_1^c = 5500, 2 - T_1^c = 3000, 3 - k_{c,f}^{Ar}(T), \\ 4 - k_{c,f}^{eq}(T) \text{ по формуле (28); (a) для } N_2, \text{ (b) для } O_2.$$

4. Результаты. Результаты численных расчетов макропараметров течений воздуха за ударной волной на основе трехтемпературного и однетемпературного приближений приведены на рис. 5 – 7.

Расчеты проводились при следующих условиях в набегающем потоке: $T_0 = 271$ К, $p_0 = 100$ Па, $T_{1,0}^{N_2} = T_{1,0}^{O_2} = T_0$, химический состав смеси $n_{N_2,0} = 0.79n_0$, $n_{O_2,0} = 0.21n_0$ (n_0 – числовая плотность смеси), числа Маха $M = 15, 10, 7$. Внутри фронта ударной волны VV_2 и VT обмены и химические реакции считались замороженными. Значения макропараметров непосредственно за ударным фронтом вычислялись из условий динамической совместности, соответствующих равновесному распределению частиц по поступательным и вращательным степеням свободы.

Рис. 5а показывает изменение температуры T и колебательных температур $T_1^{N_2}$ и $T_1^{O_2}$ в релаксационной зоне за ударной волной при разных числах Маха $M = 15, 10, 7$. Видно, что использование однетемпературного приближения приводит к недооценке температуры в релаксационной зоне за ударным фронтом, что проявляется более заметно при больших числах Маха. Можно отметить быстрый рост колебательных температур $T_1^{N_2}$, $T_1^{O_2}$ сразу за ударным фронтом в результате TV колебательно-го возбуждения, особенно активного у молекул кислорода.

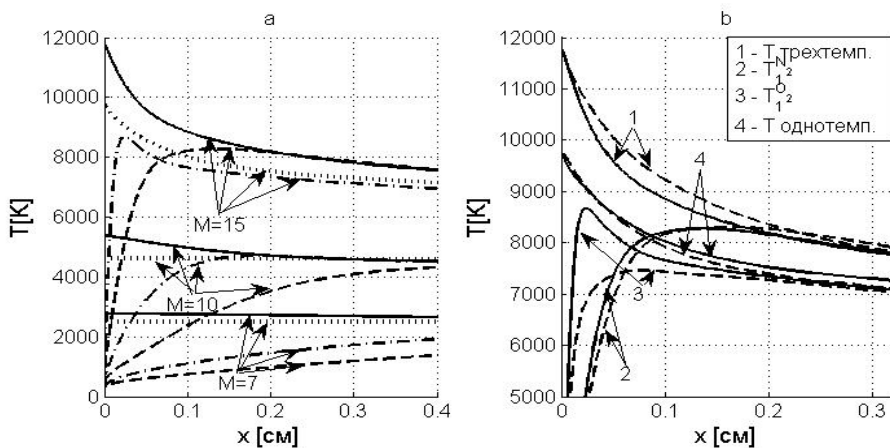


Рис. 5. Зависимость температур T , $T_1^{N_2}$, $T_1^{O_2}$ от x

- (а) $M = 7, 10, 15$: — T , трехтемпературное приближение, T , однотемпературное приближение, — — $T_1^{N_2}$, — . — $T_1^{O_2}$;
 (б) $M = 15$, сплошные и пунктирные линии – ангармонический и гармонический осцилляторы.

Рис. 5b показывает влияние ангармоничности колебаний молекул на температуры T , $T_1^{N_2}$, $T_1^{O_2}$, которое особенно заметно в колебательно возбужденном газе. В трехтемпературном приближении пренебрежение ангармоничностью приводит к завышенным значениям температуры газа и недооценке колебательных температур $T_1^{N_2}$ и $T_1^{O_2}$. Максимальная погрешность при вычислении температуры T без учета ангармоничности достигает 3%, а при вычислении колебательных температур $T_1^{N_2}$ и $T_1^{O_2}$ она доходит до 11.3% и 24.3% соответственно.

На рисунках 6, 7 показано изменение относительных числовых плотностей молекул и атомов при удалении от фронта волны. Активная диссоциация молекул кислорода, а также диссоциация молекул азота приводит к появлению атомов и интенсивным прямым реакциям обмена (4), (5). По мере накопления атомов и молекул окиси азота увеличивается роль обратных обменных реакций, что приводит к немонотонному изменению n_{NO} . Однотемпературная модель дает значительную недооценку плотностей молекул N_2 , O_2 , переоценку плотностей атомов и молекул окиси азота и замедляет возрастание и убывание молекул окиси азота. Это объясняется тем, что однотемпературное приближение не описывает процесс колебательной релаксации и соответствующую задержку диссоциации, проявляющуюся в неравновесном газе как при теоретических расчетах [4, 6, 5], так и в экспериментах [1, 3]. Различия между параметрами течения, найденными в трехтемпературном и однотемпературном

приближениях, уменьшаются с ростом x по мере приближения к термическому равновесию.

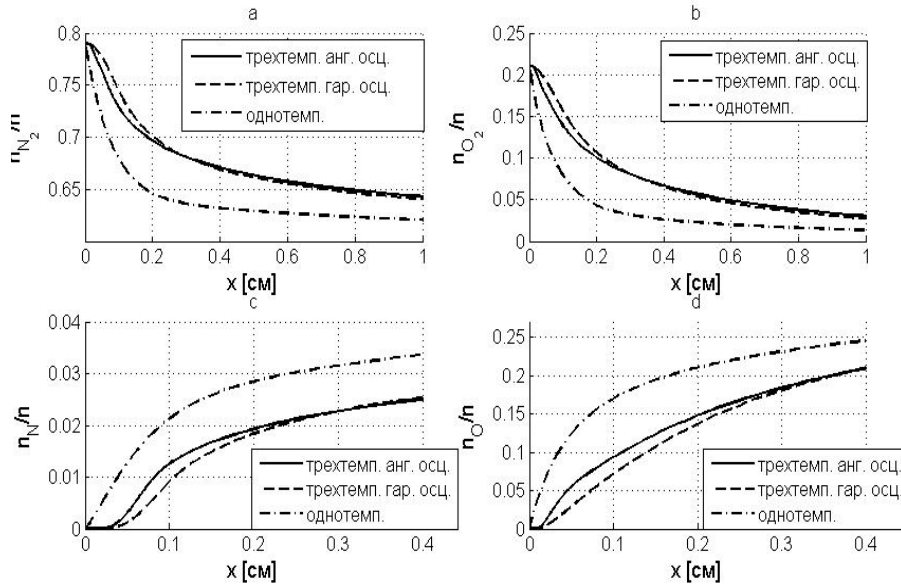


Рис. 6. Относительные числовые плотности молекул N_2 (а), O_2 (б) и атомов N (с), O (д) в зависимости от x .

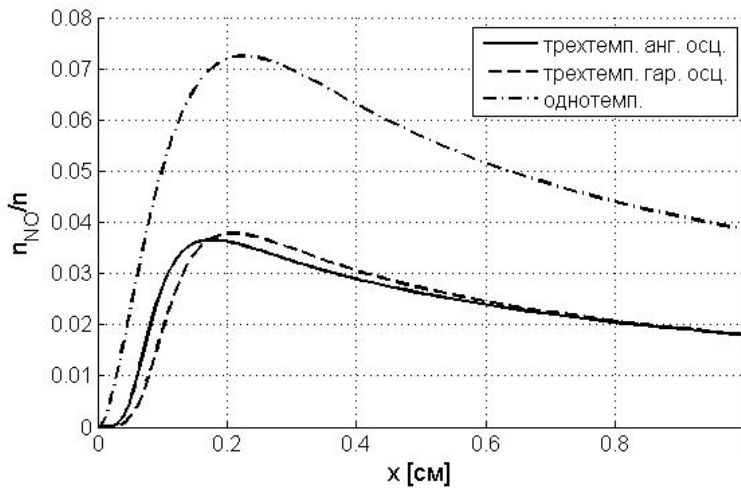


Рис. 7. Относительные числовые плотности молекул NO в зависимости от x .

Пренебрежение ангармоничностью колебаний приводит к завышенным значениям плотностей молекул N_2 и O_2 , замедленному образованию и убыванию молекул NO и заниженным значениям плотностей атомов,

что особенно заметно при небольшом удалении от фронта. С увеличением x эффекты ангармоничности уменьшаются. Максимальное влияние эффектов ангармоничности при вычислении химического состава смеси достигает 15%.

5. Заключение. В работе численно исследована колебательная и химическая релаксация в потоках воздуха за ударными волнами на основе трехтемпературного описания неравновесной кинетики. Предложена и использована в расчетах двухтемпературная модель для вычисления коэффициентов скорости неравновесных обменных реакций Зельдовича. Представлено сравнение коэффициентов скорости реакций и параметров ударно нагретого воздуха, полученных в результате расчетов, проведенных на основе трехтемпературного и одготемпературного приближений. Показано влияние колебательной неравновесности, разных чисел Маха в набегающем потоке и ангармоничности молекулярных колебаний на температуру и химический состав воздуха в релаксационной зоне за ударными волнами.

Автор благодарен профессору Нагнибеда Екатерине Алексеевне за идею работы и полезные советы при ее выполнении.

Работа выполнена при поддержке СПбГУ НИР N 6.38.73.2012.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965. 484 с.
2. R. Brun (Ed.), High Temperature Phenomena in Shock Waves, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2012. 337 p.
3. Физико-химические процессы в газовой динамике / под редакцией Черного Г.Г. и Лосева С.А. / М.: Науч. мир. 1995. Т. 1., 2002. Т. 2.
4. Нагнибеда Е.А., Кустова Е.В. Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов. СПб.: Изд-во СПб ун-та, 2003 272 с.
5. Kunova O.V., Nagnibeda E.A. State-to-state description of reacting air flows behind shock waves // Chemical Physics, 2014. Vol. 441, pp. 66-76
6. Chikhaoui A., Dudon J.P., Geneys S., Kustova E.V., Nagnibeda E.A. Multitemperature kinetic model for heat transfer in reacting gas mixture // Phys. Fluids. 2000. Vol.12. № 1. pp. 220 – 230.
7. Kunova O.V., Nagnibeda E.A, Sharafutdinov I.Z. Vibrational-chemical coupling in air flows behind shock waves // 21st International Shock Interaction Symposium. Book of Proceedings. 2014. pp. 179-184
8. Bourdon A., Annaloro J., Bultel A., Capitelli M., Colonna G., Guy A., Magin T.E., Munafó A., Perrin M.Y. and Pietanza L.D. Reduction of State-to-State to Macroscopic Models for Hypersonics // The Open Plasma Physics Journal, 2014, № 7. pp. 60 – 75.

9. Colonna G., Armenise I., Bruno D., Capitelli M. Reduction of state-to-state kinetics to macroscopic models in hypersonic flows // Journal of Thermophysics and Heat Transfer, Vol. 20, N 3, 2006, pp. 477 – 486.
10. Colonna G., Pietanza L.D., Capitelli M. Reduced two-level approach for air kinetics in recombination regime // AIP Conference Proceedings, Vol. 1333, N 1, 2011, pp. 1365 – 1370.
11. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. 512 с.
12. Treanor C.E., Rich J.W., Rehm R.G. Vibrational relaxation of anharmonic oscillators with exchange dominated collisions. // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 48. pp. 1798 – 1807.
13. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 403 с.
14. Capitelli M., Armenise I., Gorse C. State -to-state approach in the kinetics of air components under re-entry conditions. J. Thermophys. Heat Transfer. 1997. Vol. 11. N 4. pp. 570 - 578.
15. Capitelli M., Ferreira C.M., Gordiets B.F., Osipov A.I. Plasma kinetics in atmospheric gases. Berlin: Springer-Verlag, 2000
16. Test Case 2: Definition of shock tunnel test cases for gas radiation prediction in a planetary atmosphere, in: Proceedings of the International Workshop on Radiation of High Temperature Gases in Atmospheric Entry, Part II. Porquerolles, France (ESA SP-583, April 2004), p. 139
17. Warnatz J., Riedel U., Schmidt R. Different levels of air dissociation chemistry and its coupling with flow models. In: Advanced in Hypersonic Flows, Vol.2: Modeling Hypersonic Flows. Birkhäuser, Boston, 1992. pp. 67 – 103.

УДК 539.124.143

В.А. Жачкин¹, Л.Д. Богомолова², В.В. Тарасова³

¹Московский государственный областной университет (МГОУ)

²Научно-исследовательский институт ядерной физики
им. Д.В.Скобельцына

Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова
(НИИЯФ МГУ)

³Физический факультет

Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова)

**ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС
В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДНЫХ СТЕКЛАХ
СИСТЕМЫ V₂O₅–BaO–Mn₂O₃**