

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

САВЕЛЬЕВ Алексей Сергеевич

МОДЕЛИ КОЭФФИЦИЕНТОВ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКИХ  
РЕАКЦИЙ ДЛЯ ЗАДАЧ НЕРАВНОВЕСНОЙ АЭРОДИНАМИКИ

01.02.05 – Механика жидкости, газа и плазмы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург  
2018

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном университете.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
доцент КУСТОВА Елена Владимировна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор Кузнецов Михаил Михайлович,  
Московский государственный областной  
университет  
профессор кафедры теоретической физики  
кандидат физико-математических наук,  
Погосбемян Михаил Юрьевич,  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
ведущий научный сотрудник Лаборатории  
кинетических процессов в газах

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт  
теоретической и прикладной механики  
им С. А. Христиановича СО РАН

Защита диссертации состоится “15” июня 2018 года в \_\_\_\_ часов  
на заседании совета Д 212.232.30 на базе Санкт-Петербургского  
государственного университета по адресу: 198504, Санкт-Петербург,  
Старый Петергоф, Университетский пр., д. 28, математико-механический  
факультет, ауд. 405.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке  
им. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета  
по адресу: 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9 и  
на сайте <https://disser.spbu.ru/disser/soiskatelyu-uchjonoj-stepeni/dislist/details/14/1676.html>

Автореферат разослан “ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2018 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Е.В. Кустова

# Общая характеристика работы

## Актуальность темы

Актуальность темы работы обусловлена необходимостью решения задач современной высокотемпературной и высокоэнтальпийной газовой динамики. Правильный учет химических реакций играет важную роль для корректного описания динамики неравновесных течений и теплопередачи. Основными примерами таких задач являются обтекание космических аппаратов и тел при входе в атмосферы планет, течения при гиперзвуковых скоростях, процессы, происходящие при истечении газов из сопел реактивных двигателей, использование лазерных установок. Не стоит забывать и о более земных задачах — учет скорости химических реакций играет важную роль в решении экологических проблем и борьбе с загрязнением воздуха. До недавнего времени вычислительные мощности не позволяли проводить расчеты с использованием точных поуровневых моделей. Современное развитие техники позволяет активно использовать данный подход в моделировании реальных течений. Но с его использованием сопряжена одна принципиальная сложность — дефицит достоверных данных о поуровневых коэффициентах скорости химических реакций. Самым корректным способом их получения являются методы молекулярной динамики, но они не могут быть непосредственно использованы в моделировании течений из-за огромной вычислительной сложности. Для успешного решения поставленных задач необходимы простые, но точные модели поуровневых коэффициентов скорости химических реакций. Решению этой задачи посвящена данная диссертация.

## Цель работы

1. Систематизация существующих теоретических и экспериментальных моделей коэффициентов скорости химических реакций. Определение наиболее корректных моделей, пригодных для поуровневого описания неравновесных течений.
2. Разработка простых и точных теоретических поуровневых моделей коэффициентов скорости химических реакций, применимых для любых моделей колебательного спектра.
3. Верификация полученных теоретических моделей.
4. Оценка влияния предложенных моделей на описание процессов релаксации в неравновесных течениях.

## Научная новизна

1. Впервые получены простые теоретические формулы для коэффициентов скорости химических реакций, которые не только прекрасно согласуются с результатами квазиклассических

траекторных расчетов, но и не зависят от используемой модели колебательного спектра молекул. В представленных выражениях используются только значения колебательных энергий, что позволяет использовать их без потери точности для любого колебательного спектра.

2. Впервые получена простая теоретическая формула, учитывающая колебательное состояние не только реагента, но и продукта обменных химических реакций, что позволяет существенно увеличить точность моделирования сильнонеравновесных высокотемпературных течений.
3. Разработана методика, позволяющая получать теоретические модели поуровневых коэффициентов скорости химических реакций для различных газов.
4. Проведены систематические расчеты коэффициентов скорости реакций в широком диапазоне температур и колебательных энергий, оценено влияние степени неравновесности на точность расчета.
5. Построенные модели применены для расчета конкретных неравновесных течений.

### **Научная и практическая ценность**

1. Получены простые и точные модели коэффициентов скорости химических реакций в воздухе, которые могут быть легко интегрированы в существующие программные коды.
2. Разработаны и верифицированы методики, позволяющие построить аналогичные модели с участием других сортов газов (не только в воздухе, но и в других смесях).
3. Созданы программные коды с использованием математических пакетов, позволяющие вычислять коэффициенты скорости рассмотренных реакций, разработана библиотека на языке C++;
4. Произведена оценка границ применимости существующих теоретических моделей.

Полученные в диссертации поуровневые модели могут быть легко интегрированы в существующие программные коды и эффективно использованы при решении задач неравновесной газовой динамики.

**Достоверность.** Результаты, полученные в диссертационной работе, основываются на строгих теоретических методах. Для получения формул используется сравнение с результатами наиболее точных и современных квазиклассических траекторных расчетов, обеспечивающих самые корректные данные скорости химических процессов. Еще одной

гарантией достоверности полученных моделей являются результаты сравнения с существующими теоретическими и экспериментальными данными. Предложенные в работе модели демонстрируют хорошее согласование с экспериментальными и траекторными результатами в широком диапазоне температур и колебательных состояний реагентов. Параметры течений, рассчитанные с использованием предложенных моделей, лучше согласуются с данными экспериментов.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Методика построения теоретических моделей поуровневых коэффициентов скорости реакций, не зависящих от модели колебательного спектра, и алгоритм выбора оптимальных параметров.
2. Точные и простые с вычислительной точки зрения модели поуровневых коэффициентов скорости диссоциации для компонентов воздуха.
3. Поуровневые модели коэффициентов скорости обменных реакций  $N_2+O$ ,  $O_2+N$  с учетом колебательного возбуждения продукта реакции.
4. Программная реализация полученных моделей в средах Maple, Matlab и в библиотеке КАРРА. Результаты систематических расчетов поуровневых и многотемпературных коэффициентов скорости реакций в воздухе в диапазоне температур от 1000 до 15000 К.
5. Результаты расчета параметров высокотемпературных неравновесных течений с использованием построенных моделей; в ударно нагретом газе применение новых моделей обеспечивает лучшее совпадение с экспериментом; учет колебательного возбуждения NO существенно влияет на состав смеси за ударной волной.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы были представлены на всероссийских и международных семинарах и конференциях: Международная конференция по механике "Седьмые Поляховские чтения"(Санкт-Петербург, 2015); XXIV Всероссийский семинар с международным участием по струйным, отрывным и нестационарным течениям (Новосибирск, 2015); XI Международная конференция Неравновесные процессы в соплах и струях, NPNJ'2016 (Алушта, 2016); 30th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics (Victoria, Canada, 2016); Aerospace Thematic Workshops on Fundamentals of Aerodynamic Flow and Combustion Control by Plasmas (Pushkin, Saint Petersburg, Russia, 2017); 7th European Conference for Aeronautics and

Space Sciences, EUCASS 2017 (Milan, Italy, 2017); III Всероссийский научный форум "Наука будущего - наука молодых" (Нижний Новгород, 2017); Международная конференция по механике "Восьмые Поляховские чтения" (Санкт-Петербург, 2018). Результаты также докладывались на научных семинарах кафедры гидроаэромеханики Санкт-Петербургского государственного университета.

**Публикации.** Основные результаты диссертации опубликованы в работах [1]-[12] (см. Приложение), из них 4 в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК.

В совместных работах Е.В. Кустовой принадлежат идеи исследований, постановка задачи, развитие методов кинетической теории и обсуждение результатов; Е.А. Нагнибеда проводила обобщение метода Энскога-Чепмена для многотемпературного приближения; О.В. Кунова и И.З. Шарафутдинов проводили расчеты течений в поуровневом и многотемпературном приближениях; Г.П. Облапенко принадлежит обобщение модели Ландау-Теллера для расчета скорости колебательной релаксации. В [10] соавторам принадлежит разработка различных модулей программного комплекса и создание базы данных свойств частиц. Автору диссертации принадлежит разработка и верификация моделей поуровневых коэффициентов скорости диссоциации и обменных реакций, программная реализация моделей, анализ результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФ № 15-19-30016, РФФИ № 15-01-02373, № 18-01-00493, НИР СПбГУ № 6.37.206.2016, КНВШ Правительства Санкт-Петербурга (ПСП 16538, 2016). Результаты, представленные в работе, были удостоены призового места на конкурсе-форуме "Наука Будущего — Наука Молодых" в номинации "Математика и Механика" (сентябрь 2017).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, приложения и списка литературы из 113 наименований. Общий объем диссертации составляет 118 страниц, включая 45 (117) рисунков и 9 таблиц.

## Содержание работы

Во **введении** кратко описано современное состояние изучаемой проблемы, обоснована ее актуальность. Сформулированы цели работы, обозначена научная новизна, теоретическая ценность и практическая значимость полученных результатов, перечислены положения, выносимые на защиту. Кроме того, введена классификация моделей химических реакций, используемых в диссертационной работе.

По способу получения модели делятся на:

- Модели, полученные из кинетической теории — коэффициенты скорости реакций определяются по сечениям соответствующих процессов.
- Эмпирические — модели, получаемые на основе анализа и обработки результатов экспериментальных исследований, аппроксимации теоретических знаний.
- Аналитические (теоретические) — модели, построенные на основе общих физических и химических представлений о механизмах взаимодействия частиц.
- Полуэмпирические модели — теоретические модели, содержащие подгоночные параметры, определяемые на основе экспериментальных данных.
- Модели на основе методов молекулярной динамики — классические, квазиклассические или квантовомеханические траекторные расчеты на основе поверхностей потенциальной энергии.

По степени детализации различаются модели:

- Термически равновесные (однотемпературное приближение) — коэффициенты скорости реакций определяются законом Аррениуса.
- Термически неравновесные:
  - модели описания на микроуровне (среда рассматривается как множество взаимодействующих частиц, которое описывается классическими или квантовыми уравнениями);
  - уровневая кинетика — рассматривается изменение заселенностей отдельных колебательных уровней молекул. Требуется знание уровневых вероятностей, сечений или констант скорости исследуемых процессов;
  - макроскопические описания (предполагается максвелловское распределение по поступательным степеням свободы частиц и некоторое квазистационарное распределение по внутренним степеням свободы (распределения Больцмана, Тринора, Гордиеца) с температурой, отличной от температуры газа) - многотемпературные модели.

Далее описаны существующие модели колебательных спектров молекул, наиболее часто встречающихся в литературе при расчете коэффициентов скорости химических реакций, проведено их наглядное сравнение для молекул, входящих в пятикомпонентную воздушную смесь. В завершение представлены соотношения характерных времен релаксации в реальных неравновесных течениях и даны определения коэффициентов скорости химических реакций в различных приближениях.

В **Главе 1** рассматриваются коэффициенты скорости диссоциации в поуровневом и многотемпературном описании.

**Пункт 1.1** посвящен описанию широко используемой модели Тринора-Маррона для поуровневых коэффициентов скорости диссоциации и ее модификации на основании сравнения с данными квазиклассических траекторных расчетов. Для коэффициентов скорости диссоциации молекулы с  $i$ -го колебательного уровня при температуре  $T$ ,  $k_{i,\text{diss}}^d(T)$  в рассматриваемом случае можно записать следующее выражение:

$$k_{i,\text{diss}}^d = Z_i^d(T)k_{\text{diss,eq}}^d(T), \quad (1)$$

где  $k_{\text{diss,eq}}^d(T)$  — равновесный коэффициент скорости диссоциации, а  $Z_i^d$  — множитель, учитывающий колебательное возбуждение молекулы (неравновесный фактор). Следует отметить, что неравновесный фактор был впервые введен в работах Хаммерлинга и Тринора-Маррона для многотемпературной модели. В этом случае неравновесный фактор не зависит от  $i$ , но является функцией от  $(T, T_v)$ . В поуровневом приближении данный фактор стал использоваться значительно позже, в 1990-е.

Равновесный коэффициент скорости диссоциации на практике обычно определяется из закона Аррениуса:

$$k_{\text{diss,eq}}^d = AT^n \exp\left(-\frac{D}{kT}\right). \quad (2)$$

Значения параметров  $A$ ,  $n$ , входящих в формулу Аррениуса, обычно получают из экспериментальных данных, и их можно найти в различных работах,  $D$  — энергия диссоциации,  $k$  — постоянная Больцмана. Для вычисления поуровневого неравновесного фактора используется выражение:

$$Z_i^d(T) = Z_i(T, U) = \frac{Z^{\text{vibr}}(T)}{Z^{\text{vibr}}(-U)} \exp\left(\frac{\varepsilon_i}{k} \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{U}\right)\right), \quad (3)$$

где  $Z^{\text{vibr}}$  — равновесная колебательная статистическая сумма:

$$Z^{\text{vibr}} = Z^{\text{vibr}}(T) = \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right), \quad (4)$$

$\varepsilon_i$  — колебательная энергия молекулы на  $i$ -ом уровне,  $U$  — параметр модели Тринора-Маррона, имеющий размерность температуры. Данный параметр характеризует убывание скорости диссоциации при уменьшении колебательного уровня. В частности, при  $U = \infty$  реализуется ситуация с равной вероятностью диссоциации для любого колебательного состояния.



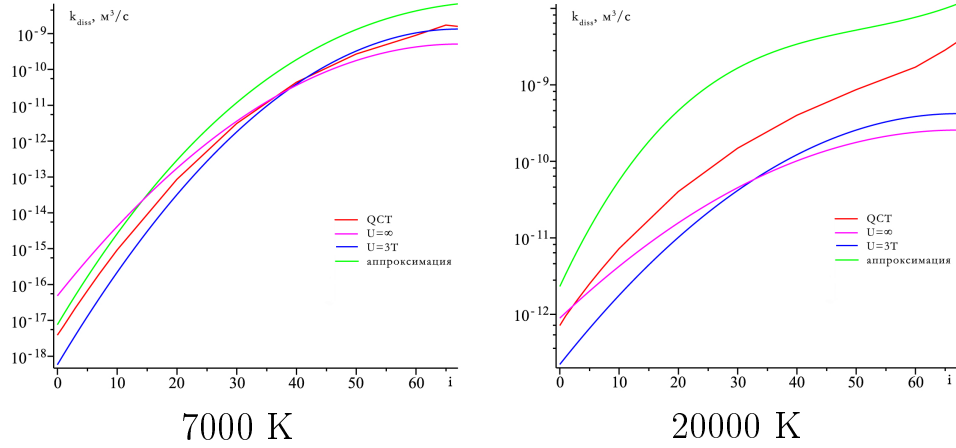


Рис. 1. Зависимость коэффициентов скорости диссоциации азота от колебательного уровня.

Были рассмотрены реакции диссоциации азота и кислорода при основных значениях параметра  $U$ , используемых в литературе:  $U = D/(6k)$ ,  $U = 3T$ ,  $U = \infty$ . Полученные результаты сравнивались с данными квазиклассических траекторных расчетов группы под руководством Эспозито (Университет Бари, Италия), Андриенко и Бойда. Было показано, что ни стандартный выбор параметров, ни аппроксимации, предлагаемые авторами траекторных расчетов, не могут достоверно описать коэффициенты скорости диссоциации в широком диапазоне температур (рис. 1). Кроме того, авторские аппроксимации были построены только для колебательного спектра, используемого в траекторных расчетах, что не позволяет переносить эти формулы на другие модели спектра.

Было проведено численное моделирование на основе сравнения результатов, получаемых по модели Тринора-Маррона, с данными траекторных расчетов. Методом бисекций были определены оптимальные значения параметра  $U$ , обеспечивающие наилучшее согласие двух наборов данных. В результате для параметра  $U$  были получены кусочно-непрерывные функции:

$$U(i, T) = \sum_{n=0}^N a_n \tilde{\varepsilon}_i^n \exp \left( T \sum_{k=0}^K b_k \tilde{\varepsilon}_i^k \right), \quad (5)$$

где  $\tilde{\varepsilon}_i$  — энергия колебательного состояния молекулы в эВ, пределы суммирования  $N$  и  $K$  зависят от реакции. Отметим, что уравнение (3) для неравновесного фактора было изначально получено в предположении независимости параметра  $U$  от энергии колебательного уровня. Если же мы применим строгую процедуру преобразований к исходной модели в случае

$U = U(i, T)$ , то мы получим следующее модифицированное выражение для неравновесного фактора:

$$Z_i^M = Z_i(T, U) = \frac{Z^{\text{vibr}}(T) \exp\left(-\frac{D}{kU_i}\right) \exp\left(\frac{\varepsilon_i}{k} \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{U_i}\right)\right)}{\sum_j \exp\left(-\frac{D-\varepsilon_j}{kU_j}\right)}. \quad (6)$$

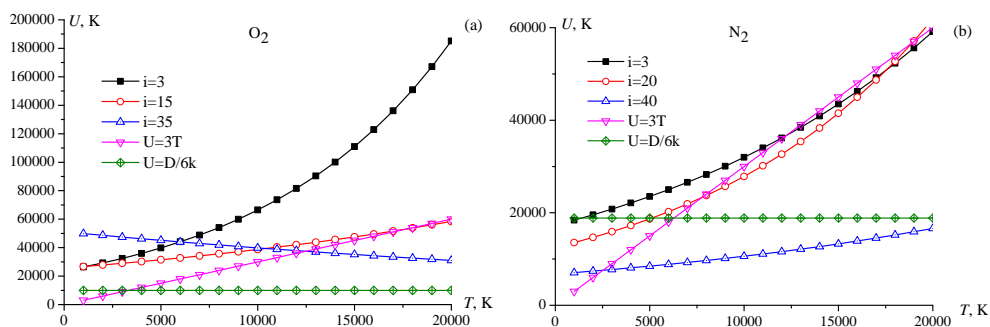


Рис. 2. Параметр  $U$  как функция от  $T$  для фиксированных колебательных уровней  $O_2$  (a) и  $N_2$  (b).

На рис. 2 и 3 представлены значения параметра  $U$  для кислорода и азота, вычисленные с использованием формулы (5) для различных колебательных уровней и температур. Данные рисунки наглядно объясняют причины, по которым ни одно из стандартных значений параметра  $U$  не могло обеспечить хорошего совпадения результатов. Важно отметить, что полученная формула зависит не от колебательного уровня молекулы (как в аппроксимациях траекторных расчетов), а от энергии этого уровня, что позволяет использовать ее для любых моделей колебательного спектра.

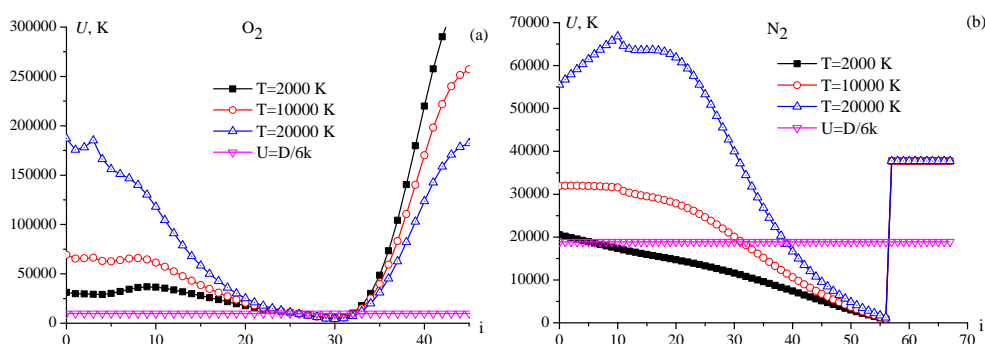


Рис. 3. Параметр  $U$  как функция от  $i$  для фиксированных температур в  $O_2$  (a) и  $N_2$  (b).

В отличие от случая столкновения молекулы с атомом, в случае столкновения молекул одного химического сорта оптимальным значением параметра  $U$  является  $U = \infty$  (см. рис. 4 для  $O_2+O_2$ ). Определяющим для согласования теоретических и траекторных результатов становится

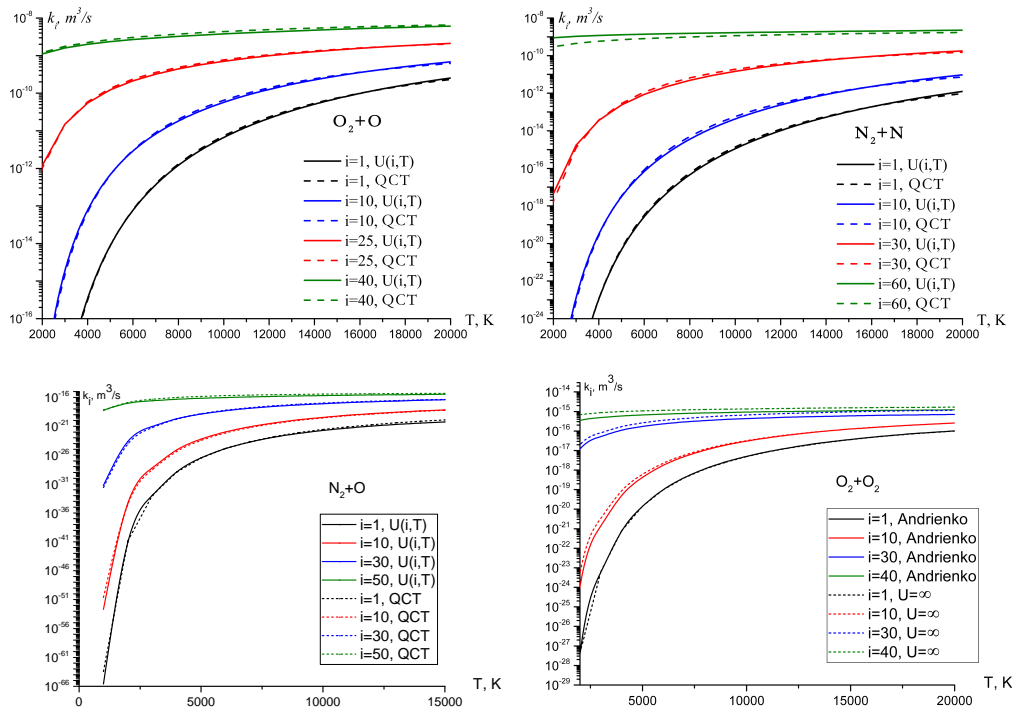


Рис. 4. Поуровневые коэффициенты скорости диссоциации в  $O_2+O$ ,  $O_2+O_2$ ,  $N_2+O$  и  $N_2+N$  как функции от  $T$ , вычисленные с использованием оптимальных параметров  $U$ .

правильный выбор параметров в законе Аррениуса. Результаты сравнения расчетов по рекомендуемым в работе формулам с использованием уточненных параметров закона Аррениуса с данными траекторных расчетов, представлены на рис. 4. Под QCT на графиках понимаются данные из статей [1-3] соответственно<sup>1</sup>.

Легко видеть, что предложенные формулы обеспечивают отличное согласование результатов для всех колебательных состояний в широком диапазоне температур. Кроме того было проведено сравнение коэффициентов, рассчитанных по полученной модели, с коэффициентами, вычисленными с использованием других, недавно представленных вариантов выбора параметра  $U$  для кислорода:  $U = D \left(0.5 + \frac{T}{20000}\right)$  — из работы Погосбеяна<sup>2</sup> и  $U = \left(1 - \frac{\varepsilon_i}{D}\right) \frac{D}{6k} + 3T \frac{\varepsilon_i}{D}$  — из работы Андриенко<sup>3</sup>. Формула, предложенная Андриенко, дает большую погрешность, как и используемые в ней стандартные значения  $U$ . А вот формула, полученная Погосбеяном, показала очень хорошую точность, за исключением самых высоких энергетических состояний. К сожалению, она получена только

<sup>1</sup>1. Esposito F., Armenise I., Capitta G., Capitelli M., Chem. Phys. **1-3**(351), 91-98 (2008).  
<sup>2</sup>2. Esposito F., Armenise I., Capitelli M., Chem. Phys. **1**(331), 1-8 (2006).  
<sup>3</sup>3. Esposito F., Armenise I., J. Phys. Chem. A. **121**, 6211-6219 (2017).

<sup>2</sup>Погосбеян М. Ю., Сергиевская А. Л., Физико-химическая кинетика в газовой динамике. **3**(15), 1-7 (2014).

<sup>3</sup>D.A. Andrienko, D. Boyd, Physics of Fluids **27**, 116101 (2015).

для столкновений молекулы и атома кислорода и не может быть обобщена на произвольные реакции.

В пункте 1.2 на основе полученной модифицированной модели, по распределениям Больцмана и Тринора были рассчитаны многотемпературные коэффициенты скорости диссоциации. Полученные результаты сравнивались с широко известными теоретическими моделями и коэффициентами, полученными при обработке экспериментальных данных<sup>4</sup>. Установлено, что двухтемпературные коэффициенты скорости диссоциации, полученные путем осреднения поуровневых, гораздо менее чувствительны к выбору параметра модели Тринора-Маррона, чем поуровневые. Экспериментальные и теоретические модели хорошо согласуются в пределах температур, наблюдаемых в эксперименте, а за пределами этого диапазона использование неравновесного фактора из работы Ибрагимовой<sup>4</sup> дает существенные отклонения и нефизичное поведение коэффициентов скорости диссоциации. Установлены пределы применимости формул, полученных при анализе эксперимента.

В главе 2 рассмотрены различные модели коэффициентов скорости обменных реакций



в поуровневом и многотемпературном приближениях, проведено их сравнение и выработаны рекомендации по использованию.

В поуровневом приближении рассмотрены существующие теоретические модели (Русанова-Фридмана, Полака, Варнаца, Алиата, Парка) и результаты квазиклассических траекторных расчетов, представленные двумя различными исследовательскими группами. Показано, что результаты независимых траекторных расчетов качественно согласуются в широком диапазоне условий. Недостатком существующих теоретических моделей является невозможность учета колебательного состояния продукта реакции. Обнаружена и исправлена ошибка в модели Алиата<sup>5</sup>, являющейся обобщением модели Тринора-Маррона для обменных реакций. Установлено, что из всех теоретических моделей именно скорректированная модель Алиата обеспечивает наилучшее согласование расчетов с квазиклассическими траекторными данными во всем исследуемом диапазоне температур и колебательных состояний.

На основе модели Алиата и данных из базы Stellar была разработана обобщенная модель, позволяющая производить расчеты коэффициентов скорости обменных реакций для любого колебательного состояния

---

<sup>4</sup>Ibragimova L. B., Sergievskaya A. L., Levashov V. Yu. et al, J. Chem. Phys. **139**, 034317 (2013).

<sup>5</sup>Aliat A., Physica A. **387**, 4163–4182 (2008).

продукта реакции в компонентах воздуха. Полученная модель обеспечивает хорошее согласование с результатами квазиклассических траекторных расчетов. Также установлено, что, в отличие от моделей диссоциации, модели скорости обменных химических реакций существенно менее чувствительны к выбору параметра  $U$ . Хорошее согласование в данном случае достигается при использовании значения  $U = \infty$ , а не сложной кусочно-непрерывной функции, что позволило значительно упростить итоговый вид формулы без потери точности вычислений:

$$k_{M_2(i),\text{NO}(k)}^{\text{exch}}(T) = \begin{cases} C_k(T) k_{\text{eq},k}^{\text{exch}} \exp\left(\frac{\varepsilon_i^{M_2}}{kT}\right), & \varepsilon_i^{M_2} < E_{a,k}, \\ C_k(T) k_{\text{eq},k}^{\text{exch}} \exp\left(\frac{E_{a,k}}{kT}\right), & \varepsilon_i^{M_2} > E_{a,k}, \end{cases} \quad (9)$$

$$k_{\text{eq},k}^{\text{exch}} = AP_k T^n \exp\left(-\frac{E_{a,k}}{kT}\right), \quad (10)$$

$$C_k(T) = Z_{M_2}^{\text{vibr}}(T) \left[ i^* + 1 + \sum_{i^*+1}^{l_c} \exp\left(\frac{E_{a,k} - \varepsilon_i^{M_2}}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (11)$$

здесь  $M_2$  символизирует  $\text{N}_2$  или  $\text{O}_2$  из соответствующей реакции Зельдовича,  $i^*$  обозначает последний колебательный уровень молекулы, энергия которого меньше энергии активации, в качестве последнего колебательного уровня  $l_c$  выбирается максимальное целое число, не превышающее энергию диссоциации  $D_c$ ,  $E_{a,k}$  — энергия активации с учетом колебательного состояния  $\text{NO}$ ,  $P_k$  — корректирующая функция для коэффициента  $A$ , зависящая от колебательного уровня молекулы  $\text{NO}$ ,  $\varepsilon_i^{M_2}$  — величина колебательной энергии соответствующего колебательного уровня молекулы  $M_2$ . Даны рекомендации по выбору параметров в законе Аррениуса, зависящих от колебательного уровня реагента.

На рис. 5 представлено сравнение результатов, полученных по предложенной в диссертации формуле, с данными траекторных расчетов. Легко видеть их хорошее согласование для всех колебательных уровней продукта реакции.

На основе полученной модифицированной поуровневой модели, по распределению Больцмана были рассчитаны многотемпературные коэффициенты скорости обменной реакции. Расчеты проводились для двух случаев: первый — в предположении, что  $\text{NO}$  находится в основном колебательном состоянии, второй — учитывающий возбужденные состояния  $\text{NO}$ . Полученные результаты сравнивались с широко известной моделью Парка. Установлено, что учет колебательного состояния продукта реакции приводит к существенному увеличению двухтемпературных коэффициентов скорости обменных реакций (до полутора-двух порядков).

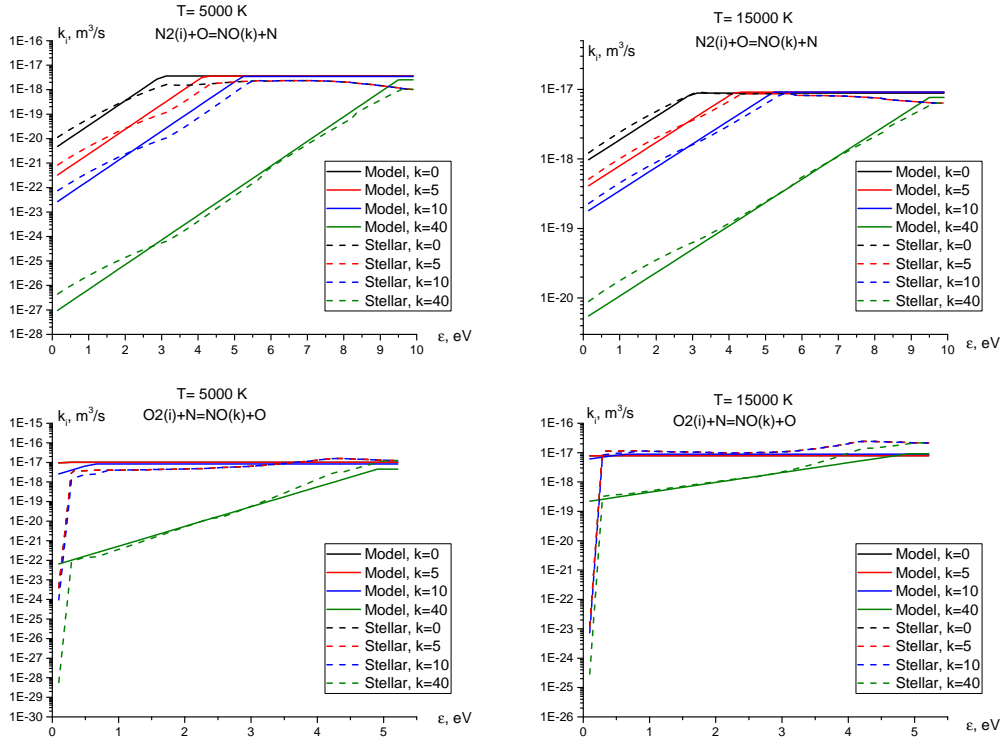


Рис. 5. Поуровневые коэффициенты скорости реакции  $N_2+O$  как функции от колебательной энергии  $N_2$  (верхние графики) и реакции  $O_2+N$  как функции от колебательной энергии  $O_2$  (нижние графики) для различных колебательных уровней  $NO$ . Сравнение данных Stellar и представленной модели.

В то же время, зависимость от колебательной температуры  $T_v$  незначительная, особенно для столкновений молекулярного кислорода (рис. 6).

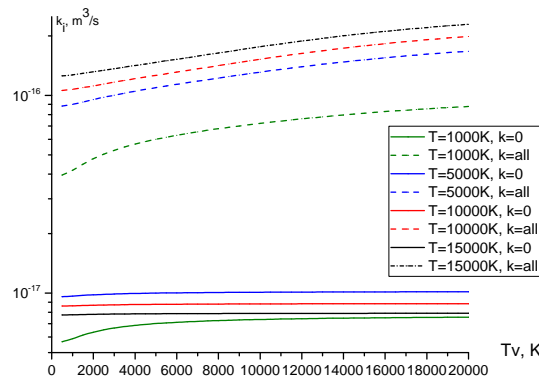


Рис. 6. Двухтемпературные коэффициенты скорости обменных реакций для столкновений  $O_2+N$  как функции от колебательной температуры  $T_v$  для различных температур с учетом и без учета колебательного состояния  $NO$ .

Стоит также отметить, что простая модель Парка достаточно хорошо согласуется с полученными результатами для высоких температур.

В **Главе 3** представлены результаты моделирования различных задач неравновесной газовой динамики (пространственно-однородная релаксация бинарных смесей, поуровневая кинетика воздушной смеси за ударной волной, многотемпературная кинетика за ударной волной в бинарных смесях) с использованием моделей, разработанных в диссертации.

Для задачи о пространственно-однородной колебательно-химической релаксации смесей  $O_2/O$  и  $N_2/N$  при сильнонеравновесных начальных условиях показано, что использование представленной в работе модели ведет к более эффективному процессу диссоциации в сравнении с обычно используемыми параметрами модели Тринора-Маррона  $U = D/(6k)$  или  $U = 3T$ . Параметр  $U = 3T$  дает более точные результаты, чем  $U = D/(6k)$ , для большинства температур, но все же наблюдаются отличия от результатов, полученных по обобщенной формуле, особенно при высоких температурах.

В результате исследования поуровневой кинетики за ударной волной, показано, что учет возбужденных колебательных состояний молекул NO важен при моделировании течений воздуха за фронтом ударной волны (рис. 7). Пренебрежение колебательным возбуждением NO приводит к значительной недооценке числовой плотности молекул оксида азота.

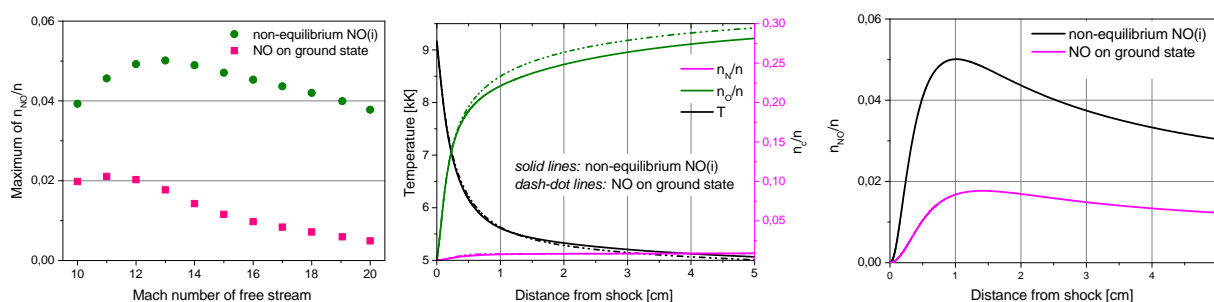


Рис. 7. Максимум  $n_{NO}/n$  как функция числа Маха набегающего потока (верхний рис.). Температура  $T$ , молярные доли атомов (центр) и NO (нижний) за фронтом ударной волны как функции от  $x$ . Условия в набегающем потоке: температура  $T_\infty = 271$  К, давление  $p_\infty = 100$  Па и число Маха  $M_\infty = 13$ .

При моделировании многотемпературного течения бинарных смесей за фронтом ударной волны установлено, что при  $M < 10$  разница между результатами, получаемыми с использованием общепринятых значений параметра модели Тринора-Маррона и модифицированной формулы, незначительны в связи с малой интенсивностью диссоциации в данных условиях (рис. 8 (а)). Однако, с ростом числа Маха разница при использовании разных моделей становится существенной, особенно непосредственно за фронтом ударной волны. Так, при  $M = 13.4$  в случае течения смеси  $O_2/O$  разница в температурах газа и молярных концентрациях атомов достигает 10%. При этом, результаты расчетов по предложенной модели лучше согласуются с экспериментальными

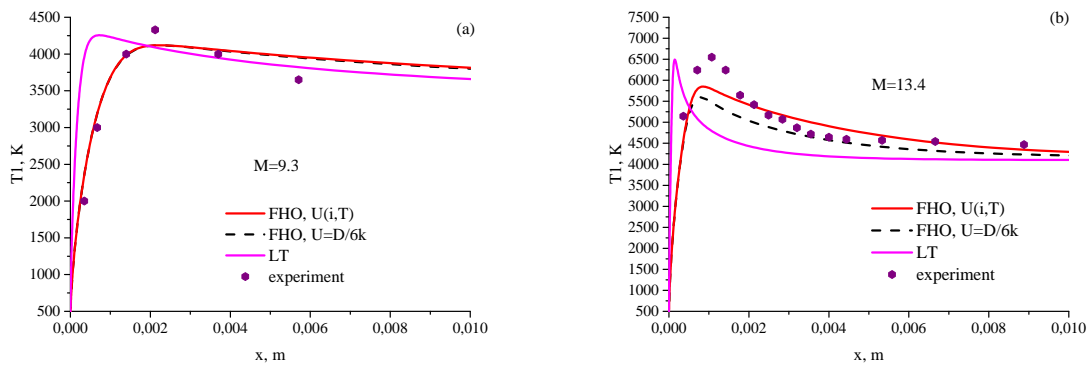


Рис. 8. Колебательная температура в смеси  $O_2/O$  как функция от  $x$ . Сравнение с экспериментом. (a)  $M=9.3$ , (b)  $M=13.4$ .

данными (рис. 8 (b)). В случае течения бинарной смеси  $N_2/N$  при  $M < 13$  не наблюдается существенной разницы между результатами, что вызвано более высокой температурой диссоциации азота в сравнении с кислородом. При более высоких скоростях ожидается заметное влияние модели диссоциации и на течение азота; однако в этом случае необходим также учет ионизации.

**В Заключение** перечислены основные результаты работы.

1. На основании сравнения с результатами современных квазиклассических траекторных расчетов было показано, что ни одна из существующих теоретических, экспериментальных моделей, а также традиционно используемые параметры в законе Аррениуса не могут обеспечить согласования с траекторными расчетами при произвольных условиях.
2. Была получена обобщенная модель Тринора-Маррона для коэффициентов скорости диссоциации с параметром  $U = U(i, T)$ , зависящим от температуры и энергии колебательного уровня молекулы. Были скорректированы значения параметров равновесного закона Аррениуса. Полученная таким образом формула позволяет обеспечить хорошее согласование результатов траекторных и теоретических расчетов.
3. Изучение двухтемпературных коэффициентов показало меньшую их чувствительность к выбору параметра модели Тринора-Маррона, в отличие от поуровневого случая. В результате исследования формулы, предложенной в работе Шаталова (2013), было установлено сильное отклонение результатов вычислений с ее использованием вне диапазона постановки эксперимента, что говорит о необходимости аккуратного применения этой модели в других условиях.
4. Для поуровневых коэффициентов скорости обменных реакций



исправлена ошибка в модели Алиата, позволяющей вычислять коэффициенты скорости обменных реакций для нулевого колебательного состояния продукта реакции. На ее основе впервые получена простая формула, обеспечивающая возможность учета колебательного состояния продукта реакции. Данная модель обеспечивает хорошее согласование с результатами квазиклассических траекторных расчетов во всем рассматриваемом диапазоне температур и колебательных состояний. Установлено, что выбор параметра модели  $U$  оказывает незначительное влияние на результаты, в отличие от энергии активации и равновесных параметров. На основе полученной модели рассчитаны многотемпературные коэффициенты скоростей обменных реакций для основного энергетического состояния и учитывающее все колебательные состояния продукта реакции. Показано, что учет колебательных состояний продукта оказывает существенное влияние на величину коэффициентов, в то время как зависимость от колебательной температуры минимальна.

5. Полученные модели были интегрированы в программный комплекс КАРРА и в программные коды для расчета пространственно-однородной релаксации бинарных смесей, течения воздушной смеси за ударной волной в поуровневом описании и многотемпературного течения бинарных смесей за ударной волной.
6. Использование обобщенной модели коэффициентов скорости диссоциации приводит к более эффективной реакции по сравнению с обычно используемыми значениями параметров. При этом параметр  $U = 3T$  дает более точные результаты вычислений, чем  $U = D/(6k)$ , для большинства температур.
7. При моделировании течения воздушной смеси установлено существенное увеличение молярной доли молекул NO в случае учета колебательного состояния данной молекулы, получающейся в результате обменных реакций, особенно при числах Маха больше 7.
8. Использование предложенной модели поуровневых коэффициентов диссоциации для получения осредненных многотемпературных коэффициентов приводит к значительному улучшению в согласованности результатов теоретического моделирования и экспериментальных данных, особенно при числах Маха больше 10.

## Публикации автора в журналах, рекомендованных ВАК:

- [1] *Савельев А.С., Кустова Е.В.* Пределы применимости модели Тринора-Маррона для поуровневых коэффициентов скорости диссоциации  $N_2$  и  $O_2$  // Вестник Санкт-Петербургского Университета. Серия 1: Математика, механика, астрономия, 2015. Vol. 2, № 2. P. 266-277
- [2] *Kustova E., Nagnibeda E., Oblapenko G., Savelev A., Sharafutdinov I.* Advanced models for vibrational–chemical coupling in multi-temperature flows // Chemical Physics, 2016. Vol. 464, P. 1-13. Article number 7106778.
- [3] *Kunova O., Kustova E., Savelev A.* Generalized Treanor–Marrone model for state-specific dissociation rate coefficients // Chemical Physics Letters, 2016. Vol. 659, P. 80-87
- [4] *E.V. Kustova, A.S. Savelev, I.Z. Sharafutdinov.* Improvement of Simple Models for State-to-state and Multi-temperature Reaction Rate Coefficients // AIP Conference Proceedings, 2016. Vol. 1786, № 150007 (2016). P. 150007-1–150007-8

## Другие публикации:

- [5] *А.С. Савельев, Е.В. Кустова.* О выборе параметров модели Тринора-Маррона для поуровневых коэффициентов скорости диссоциации // Международная научная конференция по механике Седьмые Поляховские чтения. Тезисы докладов — г. Москва, — 2015.
- [6] *Савельев А.С., Кунова О.В.* Оптимальный выбор параметров модели Тринора-Маррона для поуровневых коэффициентов скорости диссоциации и его влияние на течение за ударной волной // Струйные, отрывные и нестационарные течения. Тезисы докладов XXIV Всероссийского семинара с международным участием — г. Новосибирск, 2015. С. 140-141
- [7] *О.В. Кунова, Е.В. Кустова, А.С. Савельев, И.З. Шарафутдинов.* Уточнение простых моделей коэффициентов скорости неравновесной диссоциации // Материалы XI Международной конференции по неравновесным процессам в соплах и струях, 2016.
- [8] *Савельев А. С.* Оптимизация выбора параметров модели Тринора-Маррона для описания неравновесной диссоциации // Двадцать первая Санкт-Петербургская Ассамблея молодых ученых и специалистов: Сборник тезисов — г. Санкт-Петербург, 2016. С. 74.
- [9] *E.V. Kustova and A.S. Savelev.* State-resolved models of chemical reactions for non-equilibrium flow simulations // EUCASS 2017 proceedings, 2017.
- [10] *Istomin V., Karpenko A., Kornienko O., Kosareva A., Kustova E., Mekhonoshina M., Nabokova M., Oblapenko G., Papina K., Puzyreva L., Savelev A.* KAPPA: an object-oriented C++ library for kinetic theory computations // EUCASS 2017 proceedings, 2017.
- [11] *Савельев А. С.* Оптимизация выбора параметров модели Тринора-Маррона для описания неравновесной диссоциации в воздухе // Сборник тезисов участников форума «Наука будущего – наука молодых», Нижний Новгород, 2017 — г. Москва, 2017. С. 175-176.
- [12] *Е.В. Кустова, А.С. Савельев.* Коэффициенты скорости обменных реакций с учетом колебательного возбуждения реагентов и продуктов // Восьмые Поляховские чтения: Тезисы докладов Международной научной конференции по механике, Санкт-Петербург, 30 января – 2 февраля 2018 г. – СПб.: Издательство СПбГУ, 2018. С. 168-169.