

Санкт-Петербургский государственный университет

Механика и математическое моделирование
Молекулярно-кинетическая теория жидкости и газа

Мишина Алена Игоревна

Колебательная релаксация молекул CO с учетом резонансного
 VE -обмена

Магистерская диссертация

Научный руководитель:
Профессор, д.ф.-м.н., Кустова Е.В.

Рецензент:
Научный сотрудник лаборатории вычислительной аэродинамики,
Институт теоретической и прикладной механики
им. С.А. Христиановича СО РАН
к.ф.-м.н. Шоев Г.В.

Санкт-Петербург
2016

SAINT-PETERSBURG STATE UNIVERSITY

Mechanics and Mathematical Modelling
Molecular Kinetic Theory of Fluids and Gases

Alena Mishina

Vibrational relaxation of CO molecules taking into account resonant
 VE -transition

Master's Thesis

Scientific supervisor:
PhD, Professor Elena Kustova

Reviewer:
PhD, Researcher, Laboratory of computational aerodynamics,
Institute of Theoretical and Applied Mechanics
Siberian Branch of RAS
Georgiy Shoev

Saint-Petersburg
2016

Оглавление

Введение	3
Молекулы газа CO. Энергия внутренних степеней свободы	5
Квазистационарные модели колебательной релаксации	8
2.1 Обобщённое распределение Больмана для молекул газа CO .	8
2.2 Вывод обобщенного распределения Тринора	10
2.3 Сильнонеравновесное квазистационарное распределение в га- зе с электронным возбуждением	13
Пространственно-однородная релаксация в поуровневом при- ближении	15
3.1 Система уравнений	15
3.1.1 Полная энергия	16
3.1.2 Релаксационные члены	17
3.1.3 Подготовка системы к решению	22
3.1.4 Результаты	22
Колебательная релаксация молекул газа CO с возбуждёнными электронными уровнями при неравновесном течении газа в соплах	31
4.1 Система уравнений	32
4.1.1 Подготовка системы к решению	33
4.1.2 Расчет параметров газа в критическом сечении сопла. Пересчёт начальных значений.	34
Влияние процессов рекомбинации и диссоциации на парамет- ры течений в соплах	38
5.1 Система уравнений	38
5.1.1 Подготовка системы к решению	41

5.1.2	Расчет параметров газа в критическом сечении сопла. Пересчёт начальных значений.	42
5.1.3	Результаты	45
Заключение		54

Введение

Изучение молекулы CO важно по многим причинам: CO является активной средой в газодинамических лазерах; свойства этих молекул важны при решении ряда экологических задач, например, для уменьшения содержания угарного газа в выхлопных трубах автомобиля; при входе космического аппарата в атмосферу Марса молекулы газа CO могут появляться в результате диссоциации CO_2 . Электронные уровни молекул CO могут влиять на плазмохимические процессы.

Изучению колебательной релаксации в двухатомных газах посвящено большое количество работ (Например: [1] (см. также библиографию в этой книге), [2], [3]). Однако наибольшее внимание в литературе уделяется компонентам воздуха: N_2 , O_2 , NO . Процессы обмена колебательной энергией в CO изучены довольно слабо; по этой теме можно указать лишь несколько работ [4], [5], [6].

Для описания процесса колебательной релаксации можно использовать различные модели. Наиболее простой моделью является многотемпературное описание, основанное на распределении Больцмана для модели гармонических осцилляторов. Более строгое описание даётся на основании распределения Тринора. Но наиболее точной и детальной моделью является поуровневое описание колебательной кинетики.

В работе исследуется колебательная релаксация молекул газа CO с возбуждёнными электронными уровнями; подробно рассматривается процесс пространственно-однородной релаксации молекул, находящихся в изолированной системе, а также неравновесное течение газа в соплах. При решении данных задач используется приближение поуровневой кинетики. Рассматриваемый подход позволяет получить наиболее строгую модель газовой динамики.

Пространственно-однородная задача предполагает начальное колебательное состояние молекул CO сильнонеравновесным. В ходе работы проводились расчёты для различных начальных колебательно-неравновесных

состояний газа CO . Примером такого начального положения может быть обобщенное равновесное максвелл-больцмановское распределение молекул газа по скоростям и уровням вращательной энергии и неравновесное распределение Тринора по колебательно-электронным уровням, которое подробно разбирается во второй главе. Неравновесное колебательное состояние обычно характеризуется перенаселённостью высших колебательных уровней, этот процесс может регулироваться VE обменами колебательной энергии между электронными термами.

В ходе колебательной релаксации молекул газа CO с возбуждёнными электронными уровнями при неравновесном течении газа в соплах также может возникать инверсная заселенность верхних колебательных уровней, а значит может просматриваться вклад VE процессов.

Содержание работы можно тематически разделить на три части. В третьей главе рассматривается задача о пространственно-однородной релаксации газа, находящегося в изолированной системе. Главы 4, 5 посвящены построению математической модели релаксации при сверхзвуковом течении газа в соплах. Первые две главы носят вспомогательный характер и служат опорой при решении описанных задач.

Молекулы газа CO . Энергия внутренних степеней свободы

В данной работе рассматривается колебательная релаксация молекул газа CO . Каждая молекула может совершать различные виды движений и обладает поступательными и внутренними степенями свободы. При соударениях частиц может происходить обмен энергией между молекулами. Общая энергия ε молекулы газа может быть записана в виде:

$$\varepsilon = \frac{m\vec{u}^2}{2} + \varepsilon_{cij}^{int},$$

где первое слагаемое описывает поступательное движение частицы (m — масса молекулы, \vec{u} — её скорость), а ε_{cij}^{int} — внутренняя энергия молекулы, находящейся на i -ом колебательном уровне, j -ом вращательном и c -ом электронном уровне, которая определяется следующим образом:

$$\varepsilon_{cij}^{int} = \varepsilon_{cij}^{vibr-el} + \varepsilon_{cij}^{rot}$$

где $\varepsilon_{cij}^{vibr-el}$ — колебательно-электронная и ε_{cij}^{rot} — вращательная энергии частицы.

Как известно, еще Нильс Бор предположил, что молекула не может существовать в состояниях с произвольной энергией, а может находиться только в некоторых дискретных энергетических состояниях. Поэтому значения для внутренней энергии частицы задаются дискретными величинами, определяющимися как набор собственных значений уравнения Шредингера. Более подробная информация о молекулярных энергетических спектрах дана, например, в [7, 8]. В настоящей работе для двухатомной молекулы CO будет использована простейшая модель вращательного движения — модель жесткого ротатора. Данная модель предполагает независимость вращательной и колебательной энергии, и выражение для нахождения энергии вращательных уровней энергии выглядит следующим

образом:

$$\varepsilon_{cij}^{rot} = \varepsilon_j^c = \frac{j(j+1)h^2}{8\pi^2 I_c},$$

где I_c — момент инерции молекулы, находящейся на электронном уровне c , относительно оси вращения, h — постоянная Планка ($h = 6,6261 \cdot 10^{-34}$ Дж · с).

Колебательно-электронная энергия молекулы обычно считается не зависящей от вращательного уровня:

$$\varepsilon_{cij}^{vibr-el} = \varepsilon_{ci}.$$

Для того, чтобы найти ε_{ci} необходимо рассмотреть строение молекулы CO , которое подробно описано в работе [9]. Ниже отмечены некоторые важные для рассматриваемой задачи детали. Основные электронные состояния атомов $C(^3P) + O(^3P)$ могут привести к 18 возможным электронным состояниям CO , но только 8 из них реализуются на практике, а именно: $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $d^3\Delta_i$, $e^3\Sigma^-$, $a'^3\Sigma^+$, $f^3\Sigma^+$, $A^1\Pi$ и $I^1\Sigma^-$. В дальнейшем рассматриваются три наиболее важных состояния: $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ и $A^1\Pi$, электронные термы которых представлены на рисунке 1.1.

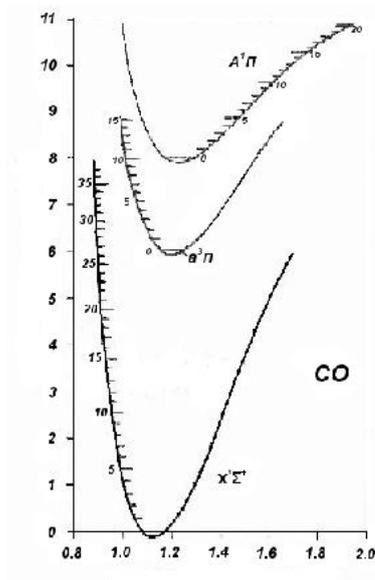


Рис. 1.1: Зависимость потенциальной энергии (эВ) молекулы от межъядерного расстояния атомов (10^{-10} м)

На рисунке для каждого электронного состояния нанесены штрихи, соответствующие отдельным колебательным уровням, а сами кривые моде-

лируются с помощью потенциала Морзе:

$$V(r) = D \left(1 - e^{-\beta(r-r_e)} \right)^2 + T_e,$$

где D — энергия диссоциации молекул, $(r - r_e)$ — изменение межъядерного расстояния от положения равновесия r_e , β — параметр потенциала, T_e — электронная энергия. Потенциал Морзе позволяет учесть ангармоничность колебаний, и колебательно-электронную энергию молекулы можно записать следующим образом:

$$\varepsilon_{ci} = \varepsilon_c + \varepsilon_i^c = \varepsilon_c + \omega_e^c (i + 1/2) - \omega_e^c x_e^c (i + 1/2)^2, \quad (1.1)$$

где i — номер колебательного уровня молекулы, находящейся на электронном уровне c , ω_e^c и x_e^c — спектроскопические постоянные, ε_c — энергия электронного уровня c .

В итоге выражение для полной внутренней энергии одной частицы перепишется в виде:

$$\varepsilon_{cij} = \varepsilon_{ci} + \varepsilon_j^c = \varepsilon_c + \varepsilon_i^c + \varepsilon_j^c, \quad (1.2)$$

$$c = 1 \cdots L, \quad i = 0 \cdots L_c, \quad j = 0 \cdots \mu_c \quad (1.3)$$

Число колебательных и вращательных уровней каждого электронного терма определяется так, чтобы суммарная энергия не превосходила энергию диссоциации. В данной работе:

$$L = 3, \quad L_1 = 68, \quad L_2 = 34, \quad L_3 = 18. \quad (1.4)$$

В дальнейшем для основного электронного состояния $X^1\Sigma^+$ будет использоваться индекс $c = 1$, а для возбужденных электронных уровней $a^3\Pi$ и $A^1\Pi$ соответственно $c = 2$ и $c = 3$.

Квазистационарные модели колебательной релаксации

В данной главе будут рассматриваться основные квазистационарные модели колебательной релаксации, которые необходимо обобщить на случай газа с электронным возбуждением. В дальнейшем при изучении колебательной релаксации для пространственно-однородной задачи и при рассмотрении неравновесного течения газа в соплах результаты текущей главы будут использоваться в качестве начальных данных (в частности, для нахождения начальных колебательно-электронных заселенностей).

2.1 Обобщённое распределение Больмана для молекул газа CO

Результаты экспериментов по измерению времен релаксации различных процессов показывают, что в широком диапазоне температур установление равновесия по поступательным и вращательным степеням свободы происходит быстрее, чем колебательная и химическая релаксация. При этом характерные времена релаксации удовлетворяют следующему условию:

$$\tau_{tr} \lesssim \tau_{rot} \ll \tau_{vibr} < \tau_{el} < \tau_{react} \sim \theta, \quad (2.1)$$

где τ_{tr} , τ_{rot} , τ_{vibr} , τ_{el} и τ_{react} — соответственно времена релаксации поступательных, вращательных, колебательных, электронных степеней свободы и время химической релаксации; θ — характерное время изменения макроскопических параметров газа.

Как известно, при условии (2.1) реализуется локально-равновесное максвелл-больцмановское распределение молекул по скоростям и уровням вращательной энергии и неравновесное распределение по химическим сортам и уровням колебательной энергии, которое, с учётом электронного возбуждения молекул, описывается следующей функцией распределения в ну-

левом приближении метода Энскога-Чепмена:

$$f_{cij}^{(0)} = \left(\frac{m}{2\pi k_b T} \right)^{3/2} s_j^{ci} \frac{n_{ci}}{Z_{ci}^{rot}(T)} \exp \left(-\frac{mc^2}{2k_b T} - \frac{\varepsilon_j^c}{k_b T} \right), \quad (2.2)$$

где T — температура газа; $\vec{c} = \vec{u} - \vec{v}$ — собственная скорость частицы (\vec{v} — скорость газа); n_{ci} — заселённость колебательного уровня i молекулы, находящейся на электронном уровне c ; k_b — постоянная Больцмана ($k_b = 1,3807 \cdot 10^{-23}$ Дж · К⁻¹); s_j^{ci} — статистический вес вращательных степеней свободы; $Z_{ci}^{rot}(T)$ — статистическая сумма вращательных степеней свободы:

$$Z_{ci}^{rot}(T) = \sum_j s_j^{ci} \exp \left(-\frac{\varepsilon_j^c}{k_b T} \right). \quad (2.3)$$

Для модели жесткого ротатора, когда вращательная и колебательная энергии независимы, вращательная статистическая сумма имеет следующий вид:

$$Z_{ci}^{rot} = Z_c^{rot} = \frac{8\pi^2 I_c k_b T}{\sigma h^2}.$$

Здесь σ — фактор симметрии ($\sigma = 1$ для гетероядерных молекул), I_c — момент инерции молекулы, находящейся на электронном уровне c , относительно оси вращения.

Задача данного параграфа — получить равновесное больцмановское распределение по колебательно-электронным состояниям. Проблема состоит в том, что в газе с электронным возбуждением не удастся представить статистическую сумму внутренних степеней свободы $Z^{int}(T)$ как произведение статистических сумм вращательной, колебательной и электронных мод. Для разрешения проблемы запишем функцию распределения, соответствующую однотемпературному подходу, которая представляется в виде распределения Максвелла по скорости и распределения Больцмана по всем типам внутренней энергии:

$$f_{cij}^{(0)} = \left(\frac{m}{2\pi k_b T} \right)^{3/2} s_{cij} \frac{n}{Z^{int}(T)} \exp \left(-\frac{mc^2}{2k_b T} - \frac{\varepsilon_{cij}}{k_b T} \right), \quad (2.4)$$

здесь n — числовая плотность молекул; ε_{cij} — внутренняя энергия молекулы (1.2); величина $s_{cij} = s_c s_i^c s_j^{ci}$ называется статистическим весом и характеризует вырождение состояния молекулы с внутренней энергией ε_{cij} ; s_c —

статистический вес электронных степеней свободы ($s_{X^1\Sigma^+} = 1$, $s_{a^3\Pi} = 6$, $s_{A^1\Pi} = 2$); s_i^c — колебательный статистический вес ($s_i^c = 1$ для двухатомных молекул); s_j^{ci} — вращательный статистический вес ($s_j^{ci} = s_j^c = 2j + 1$); $Z^{int}(T)$ — равновесная статистическая сумма внутренних степеней свободы:

$$Z^{int}(T) = \sum_{cij} s_{cij} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{cij}}{k_b T}\right). \quad (2.5)$$

С учётом уравнений (2.2), (2.4) для заселенностей колебательных уровней молекул получим:

$$n_{ci} = s_c s_i^c \frac{n Z_{ci}^{rot}(T)}{Z^{int}(T)} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ci}}{k_b T}\right). \quad (2.6)$$

Формула (2.6) задаёт значение колебательной заселенности каждого электронного уровня c и колебательного уровня i для квази-равновесного максвелл-больцмановского распределения, обобщенного на случай электронного возбуждения молекул.

2.2 Вывод обобщенного распределения Тринора

При изучении процессов колебательной релаксации могут быть использованы различные подходы к построению модели, описывающей процессы, происходящие в газе. Наиболее простыми являются многотемпературные модели, основанные на квазистационарных распределениях. При использовании таких моделей заселённости колебательных уровней выражаются через небольшое количество макропараметров. В этом параграфе рассматривается обобщённое распределение Тринора, которое является примером многотемпературной модели.

При выводе многотемпературных распределений предполагается, что часть обменов колебательной энергией идет быстрее, а часть медленнее. В настоящей работе будут учитываться следующие типы переходов: VV обмены колебательными квантами внутри каждого электронного терма,

VT (TRV) переходы колебательной энергии в поступательную и VE обмены колебательной энергией между электронными термами.

Как известно из экспериментов [10], в газах с колебательным возбуждением близкий к резонансному обмен колебательной энергией между молекулами происходит значительно быстрее, чем переходы колебательной энергии в другие виды энергии и химические реакции. И для характерных времён релаксации выполняется следующее условие:

$$\tau_{tr} \lesssim \tau_{rot} < \tau_{VV} \ll \tau_{TRV} < \tau_{VE} < \tau_{react} \sim \theta, \quad (2.7)$$

где τ_{VV} , τ_{TRV} — средние времена VV -обменов колебательной энергией и TRV -переходов колебательной энергии в другие виды энергии.

Для условия (2.7) Тринором было получено выражение для заселённости колебательных уровней основного электронного состояния молекул [11]. При учёте электронного возбуждения, в предположении, что VE обмены являются медленными, распределение Тринора можно обобщить. Для этого запишем выражения для функции распределения двумя способами, с помощью функции распределения (2.4) и обобщенного равновесного максвелл-больцмановского распределения молекул газа по скоростям и уровням вращательной энергии и неравновесного распределения Тринора по колебательно-электронным уровням:

$$f_{cij}^{(0)} = \left(\frac{m}{2\pi k_b T} \right)^{3/2} s_{cij} \frac{n}{Z^{int}} \exp \left(-\frac{mc^2}{2k_b T} - \frac{\varepsilon_{cij}}{k_b T} - \theta_c i_c \right), \quad (2.8)$$

где θ_c — дополнительный параметр, который характеризует рассматриваемые VV процессы; $Z^{int}(T)$ — неравновесная статистическая сумма внутренних степеней свободы:

$$Z^{int} = \sum_{cij} s_{cij} \exp \left(-\frac{\varepsilon_{cij}}{k_b T} - \theta_c i_c \right).$$

Здесь снова не работает свойство мультипликативности статистических сумм, поэтому не удастся выделить отдельно множитель Z_c^{rot} . Уравнения (2.4), (2.8) позволяют получить выражение для заселённости колебательно-электронного уровня i молекулы, находящейся на электронном уровне c :

$$n_{ci} = s_c s_i^c \frac{n Z_c^{rot}}{Z^{int}} \exp \left(-\frac{\varepsilon_{ci}}{k_b T} - \theta_c i_c \right),$$

Распишем более подробно выражения для заселённостей нулевого и первого колебательных уровней:

$$n_{c0} = s_c s_0^c \frac{n Z_c^{rot}}{Z^{int}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{c0}}{k_b T}\right),$$

$$n_{c1} = s_c s_1^c \frac{n Z_c^{rot}}{Z^{int}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{c1}}{k_b T} - \theta_c\right).$$

Можно ввести температуру первого колебательного уровня T_1^c для каждого электронного состояния c , аналогично тому, как это делалось для однокомпонентного газа без электронного возбуждения [11]. Положим:

$$\theta_c = \frac{\varepsilon_{c1} - \varepsilon_{c0}}{k_b} \left(\frac{1}{T_1^c} - \frac{1}{T}\right), \quad (2.9)$$

С учетом уравнения (2.9) выражение для колебательных заселённостей перепишется в виде:

$$n_{ci} = s_c s_i^c \frac{n Z_c^{rot}}{Z^{int}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ci}}{k_b T} - \frac{i_c \varepsilon_{c1} - i_c \varepsilon_{c0}}{k_b} \left(\frac{1}{T_1^c} - \frac{1}{T}\right)\right), \quad (2.10)$$

$$Z^{int} = \sum_{cij} s_{cij} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{cij}}{k_b T} - \frac{i_c \varepsilon_{c1} - i_c \varepsilon_{c0}}{k_b} \left(\frac{1}{T_1^c} - \frac{1}{T}\right)\right). \quad (2.11)$$

Формула (2.10) позволяет учитывать электронное возбуждение в неравновесном квазистационарном распределении Тринора. Отличием полученного выше распределения Тринора от аналогичного выражения, записанного без учета VE процессов, является необходимость рассчитывать колебательно-электронную энергию ε_{ci} от минимального значения, а не от энергии нулевого колебательного уровня [11]. При отсчете энергии от нулевого колебательного уровня возникает сложность с пересчетом электронной составляющей ε_c , неявно содержащейся в формуле (2.10). Также обобщенное на случай электронного возбуждения распределение Тринора позволяет ввести колебательную температуру T_1^c для каждого электронного терма.

2.3 Сильнонеравновесное квазистационарное распределение в газе с электронным возбуждением

В предыдущем параграфе мы рассмотрели функции распределения и уравнения для колебательных заселенностей при условии, что вероятность близких к резонансным VV переходов колебательной энергии между молекулами значительно превосходит вероятности VT и TRV процессов в газах. Но, при сильном колебательном возбуждении, этому условию удовлетворяют не все вероятности колебательных переходов, и на разных группах колебательных уровней механизм обмена энергией при столкновениях оказывается различным. Вследствие такой ситуации мы получаем разные условия для характерных времен колебательной релаксации в зависимости от номера колебательного уровня [10]:

$$\tau_{VV'} \ll \tau_{VT} \sim \theta, \quad 0 \leq i \leq i_*, \quad (2.12)$$

$$\tau_{VV''} \ll \tau_{VT} \sim \theta, \quad i_* < i \leq i_{**}, \quad (2.13)$$

$$\tau_{VV} \sim \tau_{VT} \ll \theta, \quad i_{**} < i \leq L_c, \quad (2.14)$$

где VV' — нерезонансный обмен колебательными квантами, который оказывается наиболее вероятным на нижних уровнях:

$$\begin{aligned} CO(i) + CO(k) &\Leftrightarrow CO(i') + CO(k'), \\ i' = i \pm m, \quad k' &= k \mp m. \end{aligned}$$

На средних уровнях наиболее вероятным становится VV'' обмен колебательными квантами между соседними уровнями:

$$CO(i) + CO(i \pm 1) \Leftrightarrow CO(i \pm 1) + CO(i).$$

Соответственно (2.12) задает уже известную нам функцию распределения (2.8) для нижних уровней, где i_* — номер колебательного уровня при котором распределение Тринора принимает минимальное значение. Уровень i_{**} определяется приближенно с учетом условия, что при $i > i_{**}$ вероятности VV и VT процессов сравнимы по порядку величин. Условие

(2.14), записанное для верхних колебательных уровней задает распределение Больцмана (2.6).

При соотношении характерных времен колебательной релаксации (2.12)-(2.14) функция распределения в нулевом приближении метода Энскога-Чепмена состоит из трех различных частей, соответствующих разным группам колебательных уровней. Такая форма записи функции распределения сложна в использовании, и для практических расчетов в [12] была приведена единая форма записи для всех уровней, которая с учетом электронного возбуждения молекул выглядит следующим образом:

$$f_{cij}^{(0)} = \left(\frac{m}{2\pi k_b T} \right)^{3/2} \frac{n s_{cij}}{Z^{int}} \exp \left(- \frac{m c^2}{2 k_b T} - \frac{\varepsilon_j^c}{k_b T} - \frac{\varepsilon_{c\alpha_c} + \varepsilon_{c\beta_c} - \beta_c \varepsilon_{c1}}{k_b T} - \frac{\beta_c \varepsilon_{c1}}{k_b T_1^c} + \ln \frac{i_*^c + 1}{\gamma_c + 1} \right), \quad (2.15)$$

здесь Z^{int} — неравновесная статистическая сумма внутренних степеней свободы:

$$Z^{int} = \sum_{cij} s_{cij} \exp \left(- \frac{\varepsilon_j^c}{k_b T} - \frac{\varepsilon_{c\alpha_c} + \varepsilon_{c\beta_c} - \beta_c \varepsilon_{c1}}{k_b T} - \frac{\beta_c \varepsilon_{c1}}{k_b T_1^c} + \ln \frac{i_*^c + 1}{\gamma_c + 1} \right),$$

$$\alpha_c = \begin{cases} i_{**}^c, & 0 \leq i < i_{**}^c, \\ i, & i_{**}^c \leq i < L_c, \end{cases} \quad \beta_c = \begin{cases} i, & 0 \leq i < i_*^c, \\ i_*^c, & i_*^c \leq i < L_c, \end{cases}$$

$$\gamma = \begin{cases} i_*^c, & 0 \leq i < i_*^c, \\ i, & i_*^c \leq i < i_{**}^c, \\ i_{**}^c, & i_{**}^c \leq i < L_c, \end{cases}$$

По аналогии с предыдущим параграфом, используя формулу (2.8), выразим уравнение для нахождения колебательной заселенности:

$$n_{ci} = \frac{n s_{ci} Z_c^{rot}}{Z^{int}} \exp \left(- \frac{\varepsilon_{c\alpha_c} + \varepsilon_{c\beta_c} - \beta_c \varepsilon_{c1}}{k_b T} - \frac{\beta_c \varepsilon_{c1}}{k_b T_1^c} + \ln \frac{i_*^c + 1}{\gamma_c + 1} \right), \quad (2.16)$$

где Z_c^{rot} — вращательная статистическая сумма (2.3). Тогда формула (2.16) даёт сильнонеравновесное квазистационарное распределение в газе с электронным возбуждением.

Пространственно-однородная релаксация в поуровневом прибли- жении

В данной главе исследуется колебательная релаксация молекул газа CO с возбуждёнными электронными уровнями, находящимися в изолированной системе. Начальное колебательное состояние газа является сильно неравновесным. Примерами такого начального состояния могут быть колебательные состояния, выведенные из равновесия электрическим разрядом или накачкой энергии CO -лазером. При неравновесном колебательном состоянии возможна перенаселённость высших колебательных уровней, этот процесс может регулироваться VE обменами колебательной энергией между электронными термами.

3.1 Система уравнений

Рассмотрим процесс пространственно-однородной релаксации молекул CO , находящихся в изолированной системе, в приближении поуровневой кинетики (2.1). Поуровневая модель справедлива, когда характерные времена VV , VT и VE процессов много меньше характерного времени изменения макроскопических параметров газа θ .

Для решения поставленной задачи необходимо разрешить систему уравнений для макропараметров, которая выводится из кинетического уравнения Больцмана и в нулевом приближении метода Энского-Чепмена запи-

сывается в следующем виде:

$$\begin{aligned}\frac{dn_{ci}}{dt} + n_{ci} \nabla \cdot \mathbf{v} &= R_{ci}^{vibr}, \\ c = 1, \dots, L, \quad i = 0, \dots, L_c, \\ \rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \nabla p &= 0, \\ \rho \frac{dE}{dt} + p \nabla \cdot \mathbf{v} &= 0,\end{aligned}$$

где n_{ci} , \mathbf{v} и E — макропараметры системы: заселённость колебательно-го уровня i электронного состояния c , макроскопическая скорость газа и полная энергия единицы массы соответственно. R_{ci}^{vibr} — релаксационные члены, характеризующие изменение заселённостей колебательных уровней молекул за счёт VV , VT и VE обменов.

Так как в нашем случае система изолированная, а релаксация пространственно однородная, то система уравнений примет вид:

$$\frac{dn_{ci}}{dt} = R_{ci}^{vibr}, \quad c = 1, \dots, L, \quad i = 0, \dots, L_c, \quad (3.1)$$

$$\frac{dE}{dt} = 0, \quad (3.2)$$

$$\rho = \rho_0. \quad (3.3)$$

Для того, чтобы разрешить эту систему уравнений необходимо знание релаксационных членов R_{ci}^{vibr} , находящихся в правой части уравнения (3.1), и полную энергию частиц.

3.1.1 Полная энергия

Полная средняя энергия частиц в расчёте на единицу массы E выражается соотношением:

$$E = E_{tr} + E_{rot} + E_{vibr-el} + E_f,$$

где E_{tr} , E_{rot} , $E_{vibr-el}$, E_f — удельная поступательная, вращательная, колебательно-электронная энергия и энергия образования частиц соответственно.

Для данной задачи справедливы формулы:

$$\begin{aligned}\rho E_{tr} &= \frac{3}{2} n k_b T, \\ \rho E_{rot} &= n k_b T, \\ \rho E_{vibr-el} &= \sum_{i,c} \varepsilon_{ci} n_{ci}, \\ \rho E_f &= n \varepsilon_m,\end{aligned}$$

где $\rho = n \cdot m$ — массовая плотность, ε_m — энергия образования молекулы ($\varepsilon_m = -1,8353 \cdot 10^{19}$ Дж). В газе без химических реакций энергия образования $\varepsilon_m = const$ и поэтому не появляется в уравнении (3.2).

В итоге выражение для полной энергии будет иметь вид:

$$\rho E = \rho E_{tr} + \rho E_{rot} + \rho E_{vibr-el} + \rho E_f = \frac{5}{2} n k_b T + \sum_{i,c} \varepsilon_{ci} n_{ci} + n \varepsilon_m \quad (3.4)$$

В дальнейшем уравнение (3.4) будет использоваться в следующей форме:

$$E = \frac{5}{2} \frac{k_b T}{m} + \frac{1}{\rho} \sum_c \sum_i \varepsilon_{ci} n_{ci} + \frac{\varepsilon_m}{m}. \quad (3.5)$$

3.1.2 Релаксационные члены

Релаксационные члены характеризуют изменение заселённости колебательных уровней молекул за счёт процессов, которые могут изменить колебательное состояние молекул. Такие процессы могут происходить вследствие неупругих соударений молекул. В данной работе учитываются VV , VT и VE обмены. Правая часть уравнения (3.1) при учёте VV , VT , VE переходов запишется следующим образом:

$$R_{ci}^{vibr} = R_{ci}^{VV} + R_{ci}^{VT} + R_{ci}^{VE}. \quad (3.6)$$

При VV обменах происходит изменение колебательного состояния частицы при столкновениях молекул, приводящих к обмену колебательными энергиями. В данной работе рассматриваются одноквантовые VV обмены, описывающие следующие столкновения:



где $i, l - 1$ — номера колебательных уровней молекул до столкновения.

Изменение колебательного состояния молекул за счёт столкновений, при которых одна молекула изменяет свою колебательную энергию, а у её партнёра меняется поступательная энергия, происходят при VT обменах. В дальнейшем будут рассматриваться VT обмены, описывающие столкновения следующего вида:



где партнер по столкновению M — молекула, которая может находиться в любом колебательно-электронном состоянии.

VE обмен описывает изменение состояния молекулы вследствие столкновений, при которых происходит одновременное изменение электронного и колебательного состояния молекулы:



c — начальное электронное состояние молекулы, i — начальный колебательный уровень. В дальнейшем для каждого колебательно-электронного состояния частицы будут учитываться три различных VE обмена: резонансный VE процесс, который характеризуется минимумом ΔE , и два близких к резонансному. Приведем пример таких обменов: рассмотрим колебательное состояние $i = 26$ основного электронного уровня $X^1\Sigma^+$. Для данного колебательно-электронного состояния молекулы CO резонансным переходом является переход на нулевой колебательный уровень электронного состояния $a^3\Pi$, что хорошо видно на рисунке (1.1). Значения колебательно-электронной энергии ε_{ci} для $c = X^1\Sigma^+, i = 26$ и $c = a^3\Pi, i = 0$ оказываются близкими, и ΔE , характеризующая столкновения молекул, приводящих к рассматриваемому переходу, оказывается минимальной. С увеличением ΔE вероятность VE обменов резко уменьшается, что позволяет нам учитывать лишь ближайшие к резонансным обмены.

Здесь и в дальнейшем, в записи релаксационных членов для VV и VT обменов индекс c будет опущен, так как данные процессы происходят внутри каждого электронного терма и не описывают переходы между ними. Релаксационные члены для описанных выше процессов выглядят следующим

образом:

$$\begin{aligned}
R_{ci}^{VV} &= \sum_l \left(k_{i+1,i}^{l,l+1} n_{i+1} n_l + k_{i-1,i}^{l,l-1} n_{i-1} n_l \right) - \sum_l \left(k_{i,i+1}^{l+1,l} n_i n_{l+1} + k_{i,i-1}^{l-1,l} n_i n_{l-1} \right), \\
R_{ci}^{VT} &= n (k_{i+1,i} n_{i+1} + k_{i-1,i} n_{i-1} - k_{i,i+1} n_i - k_{i,i-1} n_i), \\
R_{ci}^{VE} &= n \sum_d \left(k_{l-1 \rightarrow i}^{d \rightarrow c} n_{d(l-1)} + k_{l \rightarrow i}^{d \rightarrow c} n_{dl} + k_{l+1 \rightarrow i}^{d \rightarrow c} n_{d(l+1)} - \right. \\
&\quad \left. - k_{i \rightarrow l-1}^{c \rightarrow d} n_{ci} - k_{i \rightarrow l}^{c \rightarrow d} n_{ci} - k_{i \rightarrow l+1}^{c \rightarrow d} n_{ci} \right), \tag{3.7}
\end{aligned}$$

где $k_{i,i-1}^{l,l+1}$, $k_{i,i-1}$ и $k_{i \rightarrow l}^{c \rightarrow d}$ — коэффициенты скорости соответствующих обменов, которые будут рассматриваться ниже.

Коэффициенты скорости VV , VT и VE обменов

Обычно в теории релаксационных процессов используются коэффициенты скорости переходов и реакций в нулевом приближении, соответствующем максвелл-больцмановскому распределению по скоростям и вращательным уровням. Эти коэффициенты определяются числом переходов в единицу времени и могут быть выражены через вероятности переходов при одном столкновении. При вычислении коэффициентов скорости различных обменов нередко используются полуэмпирические формулы, расчёт по которым даёт удовлетворительное согласие с экспериментом благодаря введению дополнительных параметров.

Для нахождения коэффициентов скорости VV и VT обменов были использованы формулы модели Де Леона [4], которая является полуэмпирической моделью, относящейся только к молекулам CO .

Коэффициент скорости VV обмена состоит из двух слагаемых, первое из них характеризует влияние близкодействующего взаимодействия, а второе — влияние дальнедействующих сил, обусловленных взаимодействием между диполями.

$$k_{i,i-1}^{l-1,l} = Z \left(S_{i,i-1}^{l-1,l} + L_{i,i-1}^{l-1,l} \right) \exp \left(- \frac{\Delta E}{2k_b T} \right),$$

где Z — характеризует число столкновений ($Z = 3 \cdot 10^{-10} \cdot (T/300) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$).

Влияние близкодействующего взаимодействия описывается следующим

образом:

$$S_{i,i-1}^{l-1,l} = S \cdot T \frac{i}{1-x_e} \frac{l}{1-x_e} F(\lambda_{i,i-1}^{l-1,l}),$$

$$\lambda_{i,i-1}^{l-1,l} = 2^{-3/2} \sqrt{\frac{c}{T}} \frac{|\Delta E|}{k_b}, \quad c = 0,456 K^{-1},$$

$$F(\lambda) = \frac{1}{2} \left(3 - e^{-\frac{2\lambda}{3}} \right) e^{-\frac{2\lambda}{3}}.$$

Выражение для дальнодействующего взаимодействия:

$$L_{i,i-1}^{l,l-1} = \frac{L}{T} \left(\frac{g^{i,i-1}}{g^{1,0}} \right)^2 \left(\frac{g^{l-1,l}}{g^{1,0}} \right)^2 \exp \left(-\frac{(\Delta E)^2}{k_b^2 b T} \right),$$

$$\left(\frac{g^{i,i-1}}{g^{1,0}} \right)^2 = \left(\frac{a+1}{a+3-2i} \right)^2 \frac{i(a+2-2i)(a+4-2i)}{a(a+3-i)},$$

$$\left(\frac{g^{l-1,l}}{g^{1,0}} \right)^2 = \left(\frac{a+1}{a+3-2l} \right)^2 \frac{l(a+2-2l)(a+4-2l)}{a(a+3-l)},$$

$$a = \frac{1}{x_e}.$$

Здесь S , L , b определяются из эксперимента:

$$S = 1,64 \cdot 10^{-6} K^{-1}, \quad L = 1,614 K, \quad b = 40,36 K.$$

ΔE находится в следующем виде:

$$\Delta E = 2\omega_e x_e (i - l).$$

Коэффициент скорости VT обмена:

$$k_{i,i-1} = P(T) \frac{i}{1-x_e} F(\lambda^{i,i-1}),$$

$$P(T) = \frac{(1-x_e)k_b T}{(\tau_{cdp})F(\lambda^{1,0})(1-\exp(-\omega_e/T))},$$

где τ_{cdp} — время колебательной релаксации.

$$\ln(\tau_{cdp}) = A_{cd} + B_{cd} T^{-1/3} + C_{cd} T^{-2/3}.$$

A_{cd} , B_{cd} и C_{cd} определяются экспериментально:

$$A_{cd} = -15,23, \quad B_{cd} = 280,5, \quad C_{cd} = -549,6.$$

Изменение энергии в данном случае считается по следующей формуле:

$$\Delta E = \omega_e(1 - 2x_e i).$$

Коэффициент скорости VE обмена моделируется с помощью функции Гаусса от изменения энергии, его выражение можно найти в работе [5]:

$$k_{i \rightarrow l}^{c \rightarrow d} = S_{VE} \cdot \exp \left(- \left(\frac{\Delta E}{c_{VE} \omega_e} \right)^2 \right) \exp \left(- \frac{\Delta E}{2k_b T} \right),$$

где S_{VE} и c_{VE} находятся экспериментально (данные приведены в табл.3.1); $\omega_e = \max(\omega_e^c, \omega_e^d)$, а изменение энергии имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \Delta E = & T_e^d + \omega_e^d \left(l + \frac{1}{2} \right) - \omega_e^d x_e^d \left(l + \frac{1}{2} \right)^2 - \\ & - \left(T_e^c + \omega_e^c \left(i + \frac{1}{2} \right) - \omega_e^c x_e^c \left(i + \frac{1}{2} \right)^2 \right). \end{aligned} \quad (3.8)$$

Таблица 3.1

	$S_{VE}, \text{см}^3 \text{с}^{-1}$	C_{VE}
$CO (X^1\Sigma^+) \rightarrow CO (a^3\Pi)$	$5 \cdot 10^{-13}$	$13,58 \cdot 10^{-2}$
$CO (X^1\Sigma^+) \rightarrow CO (A^1\Pi)$	$9,94 \cdot 10^{-13}$	$5,49 \cdot 10^{-2}$

Выражения, связывающие коэффициенты скорости прямых и обратных процессов, следуют из соотношений детального баланса после их осреднения с учётом максвелл-больцмановского распределения по скоростям и вращательным энергиям.

Коэффициенты скоростей обратных VV обменов имеют вид:

$$k_{i-1,i}^{l,l-1} = k_{i,i-1}^{l-1,l} \exp \left(\frac{\varepsilon_l + \varepsilon_{i-1} - \varepsilon_{l-1} - \varepsilon_i}{k_b T} \right).$$

Для коэффициентов скорости обратных VT и VE обменов записываются аналогичные выражения:

$$\begin{aligned} k_{i-1,i} &= k_{i,i-1} \exp \left(\frac{\varepsilon_{i-1} - \varepsilon_i}{k_b T} \right), \\ k_{l \rightarrow i}^{d \rightarrow c} &= k_{i \rightarrow l}^{c \rightarrow d} \frac{Z_{ci}^{rot}}{Z_{dl}^{rot}} \frac{s_c}{s_d} \exp \left(\frac{\varepsilon_{dl} - \varepsilon_{ci}}{k_b T} \right). \end{aligned}$$

3.1.3 Подготовка системы к решению

Используя найденное в пункте 3.1.1 выражение для полной энергии, можно преобразовать уравнение (3.2) следующим образом:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{5k_b}{2m} \frac{dT}{dt} + \frac{1}{\rho} \sum_c \sum_i \varepsilon_{ci} \frac{dn_{ci}}{dt} = 0. \quad (3.9)$$

С учётом уравнений (3.9) и (3.6) система (3.1)-(3.3) примет вид:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{2m}{5k_b\rho} \sum_c \sum_i \varepsilon_{ci} (R_{ci}^{VV} + R_{ci}^{VT} + R_{ci}^{VE}), \quad (3.10)$$

$$\frac{dn_{ci}}{dt} = R_{ci}^{VV} + R_{ci}^{VT} + R_{ci}^{VE}, \quad (3.11)$$

$$c = 1, \dots, L, \quad i = 0, \dots, L_c, \quad (3.12)$$

$$\rho = \rho_0. \quad (3.13)$$

Для численных расчётов удобно использовать уравнения (3.10), (3.11) в безразмерном виде:

$$\frac{d\hat{T}}{d\hat{t}} = -\frac{t^*}{T^*} \frac{2m}{5k_b\rho} \sum_c \sum_i \varepsilon_{ci} (R_{ci}^{VV} + R_{ci}^{VT} + R_{ci}^{VE}), \quad (3.14)$$

$$\frac{d\hat{n}_{ci}}{d\hat{t}} = \frac{t^*}{n^*} (R_{ci}^{VV} + R_{ci}^{VT} + R_{ci}^{VE}), \quad (3.15)$$

$$c = 0, \dots, L, \quad i = 0, \dots, L_c. \quad (3.16)$$

Здесь t^* , n^* , T^* — характерные значения временного интервала, числовой плотности и температуры газа соответственно.

Для численного решения системы была написана программа в среде Matlab, для интегрирования использовался встроенный метод переменного порядка с адаптивным шагом интегрирования.

3.1.4 Результаты

В этом параграфе будут приведены результаты численного расчета для макропараметров системы (3.1)-(3.3) при процессе пространственно-одно родной релаксации молекул CO , находящихся в изолированной системе, в приближении поуровневой кинетики. Начальное колебательное состояние

газа является сильно неравновесным. Примерами такого начального состояния могут быть колебательные состояния, выведенные из равновесия электрическим разрядом или накачкой энергии CO -лазером. Подробную информацию о принципе работы газовых лазеров можно посмотреть, например, в [13]. Для нас же наиболее важным является то, что в основе их работы лежит инверсия заселённостей. Таким образом неравновесное колебательное состояние молекул газа CO может характеризоваться перенаселённостью высших колебательных уровней. Также инверсия заселённостей возникает при прохождении потока газа через сопло.

Колебательные распределения электронных состояний CO при учёте VE обменов

В качестве начальных данных и обезразмеривающих параметров для системы (3.14)-(3.15) выбраны:

$$\begin{aligned} T_0 &= T^* = 4000K, \\ p_0 &= p^* = 10^5 Pa, \\ n_0 &= n^* = \frac{p^*}{k_b T^*} \frac{1}{m^3}, \\ t^* &= \tau^* = \frac{k_b}{p^* \pi d^2} \sqrt{\frac{\mu T^*}{6R}}, \end{aligned}$$

где τ^* — время свободного пробега, μ — молярная масса молекулы CO , R — универсальная газовая постоянная ($R = 8,3144621 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$). В качестве начального распределения n_{ci} используется распределение Тринора с колебательными температурами электронных уровней $T_1 = T_2 = T_3 = 1000K$.

Расчёт проводился с учётом только резонансных VE обменов. На графиках представлена зависимость изменения колебательной заселённости от номера колебательного уровня в начальный момент времени и в моменты времени, когда система достигла квазиравновесия (относительное изменение параметров на каждом шаге не превышает $1 \cdot 10^{-4}$) с учётом VE процессов и без них. Полученные распределения сравниваются с равновесным бoльцмановским распределением с температурой T , равной температуре газа на последнем рассчитанном шаге.

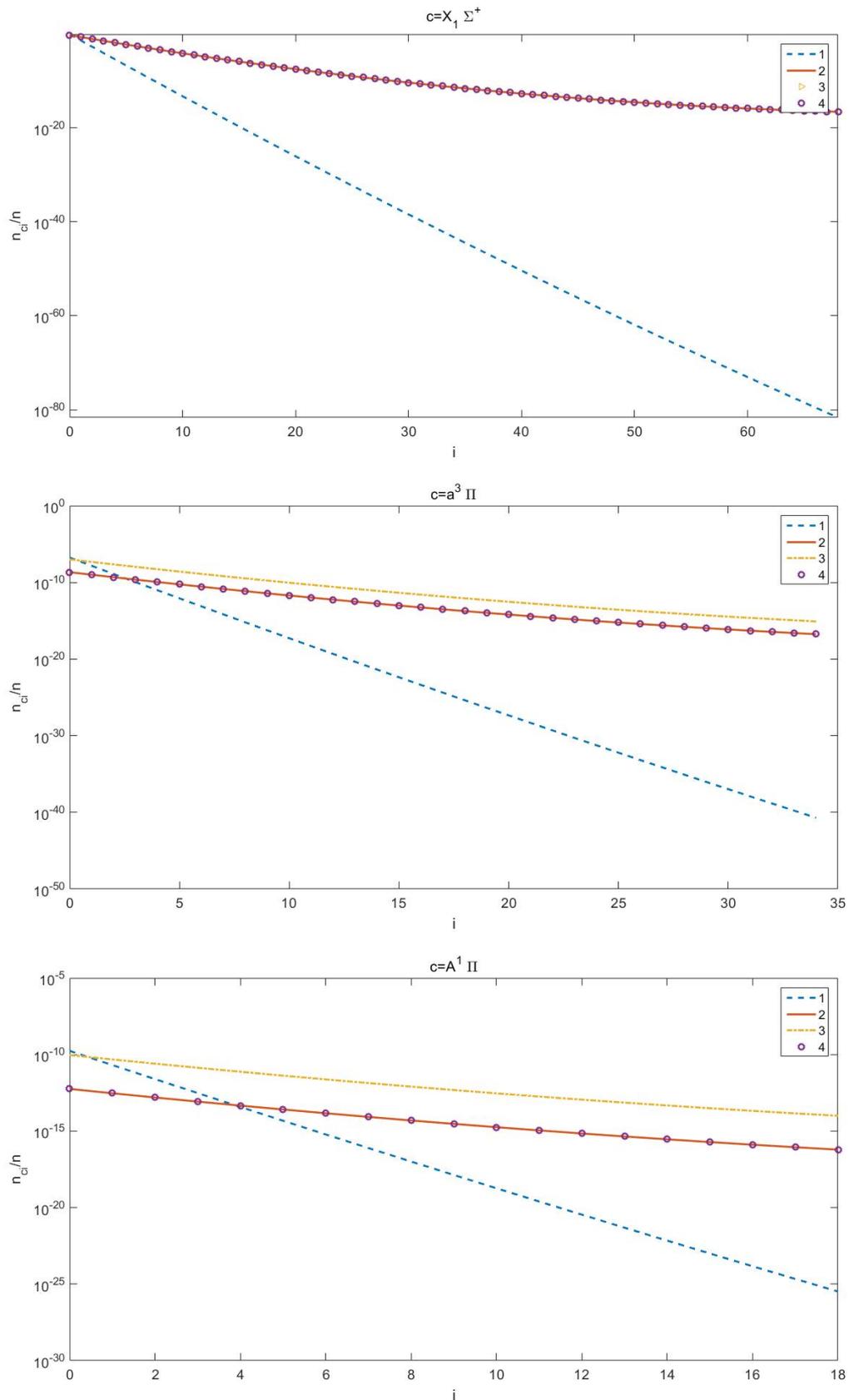


Рис. 3.1: Колебательное распределение каждого электронного терма. 1 — в начальный момент времени; 2 — с учетом VV , VT и резонансных VE обменов; 3 — при учете только VV и VT процессов; 4 — локально-равновесное максвелл-болцмановское распределение (2.6) с температурой газа T .

Как можно заметить из графиков, равновесные колебательные заселённости, рассчитанные с учётом VE процессов, совпадают с распределением Больцмана. Если же VE процессы не учитывать, то разница заселённостей колебательных состояний $a^3\Pi$ и $A^1\Pi$ значительна, хотя внешний вид графиков совпадает. Такая ситуация логична, VE процессы регулируют переход молекул из одного электронного состояния в другое, и общее количество молекул, находящихся на определённом электронном уровне n_c , может меняться. Не учитывая столкновения, приводящие к смене электронного состояния, мы фиксируем определённое начальным состоянием заселённостей количество молекул, находящихся на каждом электронном уровне, что и приводит к ошибке. Для основного электронного состояния $X^1\Sigma^+$ эта ошибка мала, и относительная разница между числом молекул для распределения Больцмана и числом молекул, полученным с помощью расчёта без учёта VE процессов, составляет $10^{-5}\%$. Но для $a^3\Pi$ и $A^1\Pi$ разница становится значительной, она достигает нескольких порядков, что можно увидеть на рисунке (3.2).

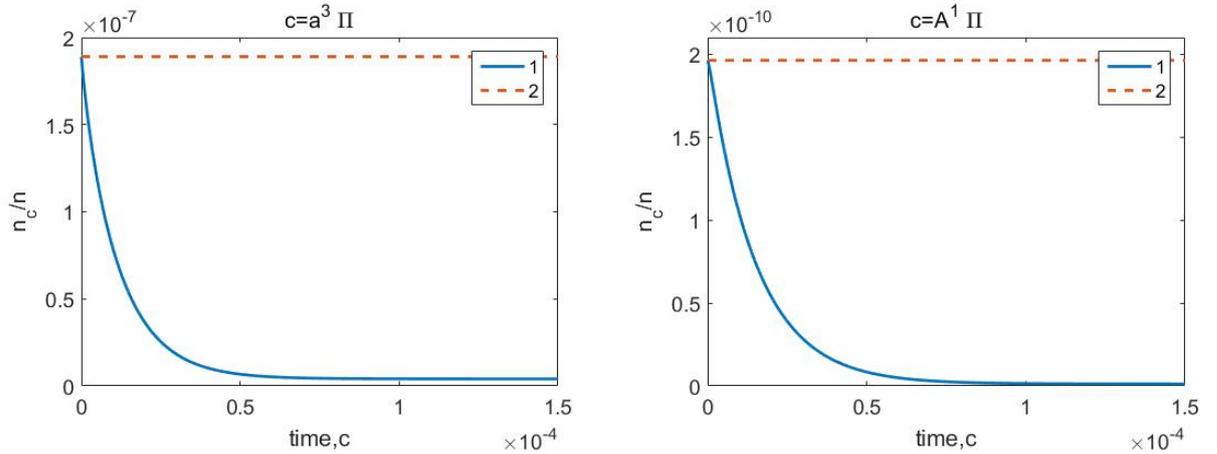


Рис. 3.2: Зависимость n_c/n от времени: 1 — с учетом VV , VT и резонансных VE обменов, 2 — при учете только VV и VT процессов.

На рисунке (3.3) представлен общий вид результатов, полученных для каждого электронного терма. Отметим, что резонансные VE обмены заметно влияют на колебательную заселенность возбужденных электронных состояний и довольно слабо — на заселенность основного состояния $X^1\Sigma^+$.

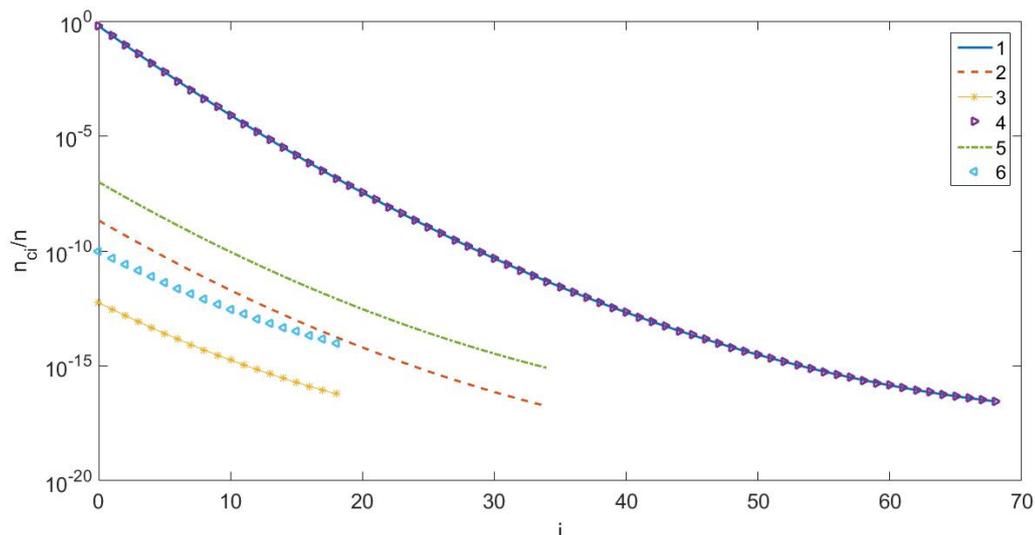


Рис. 3.3: Колебательные распределения. 1, 2, 3 — с учетом VV , VT и резонансных VE обменов для электронных уровней $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ и $A^1\Pi$ соответственно; 4, 5 и 6 — при учете только VV и VT процессов для электронных уровней $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ и $A^1\Pi$ соответственно.

При учёте резонансных VE обменов система приходит в равновесие, и колебательные заселённости описываются с помощью распределения Больцмана с температурой газа на конечном этапе расчётов. Но если не учитывать соударений, меняющих электронное состояние молекулы, мы получаем неверное количество молекул, находящихся на уровнях $a^3\Pi$ и $A^1\Pi$, хотя при соответствующей нормировке вид графиков для колебательных распределений данных уровней совпадает с больцмановским распределением при той же температуре газа.

На рисунке (3.4) представлены графики зависимости температуры газа T и колебательных температур T_1^c для каждого электронного уровня в зависимости от времени, где колебательная температура вычисляется по формуле:

$$T_1^c = \varepsilon_{c1} / [k_b \ln(n_{c0}/n_{c1})]. \quad (3.17)$$

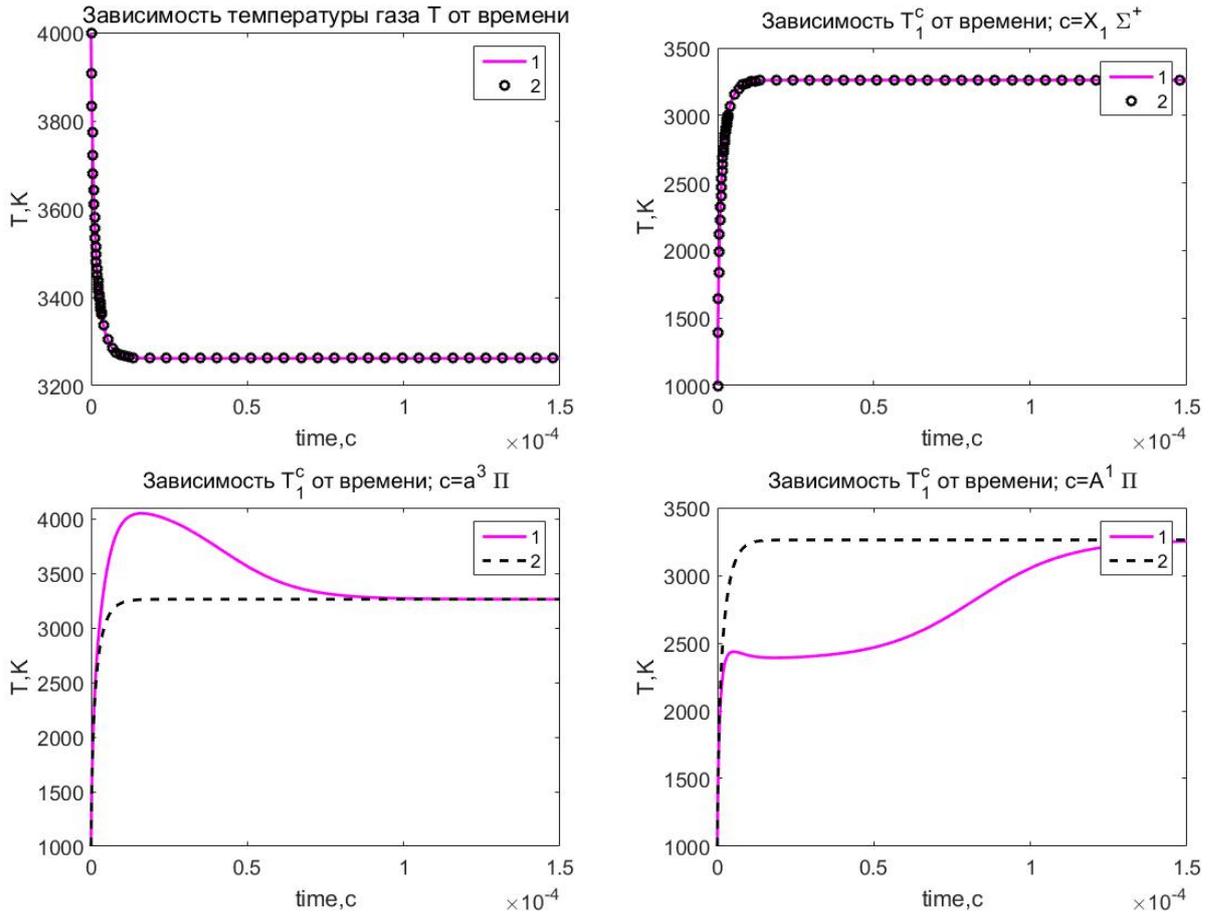


Рис. 3.4: Температура как функция t . 1 — с учетом VV , VT и резонансных VE обменов, 2 — при учете только VV и VT процессов.

Можно заметить, что колебательная температура T_1^c для электронных состояний $a^3\Pi$ и $A^1\Pi$ с течением времени ведет себя по разному в случае учета резонансных VE обменов и без них. Если переходы из одного электронного состояния в другое не учитываются, то T_1^c плавно растет до равновесной температуры, равной температуре газа T . При учете VE обменов происходит переходы молекул с электронных состояний $a^3\Pi$ и $A^1\Pi$ на основной электронный уровень $X^1\Sigma^+$, что и повлияло на вид графика зависимости колебательной температуры T_1^c . Также отметим, что VE процессы значительно замедляют процесс релаксации, что явно прослеживается по графикам (3.2) и (3.4).

На рисунках (3.5) и (3.6) представлен общий вид результатов, полученных с учетом VE обменов, и в отсутствии переходов между электронными термами. Влияние VE процессов на поведение колебательной температуры возбужденных электронных состояний проявляется в появлении немоно-

тонной зависимости $T_1^c(t)$, однако на колебательную температуру основного электронного состояния $X^1\Sigma^+$ и на температуру газа резонансные VE практически не влияют.

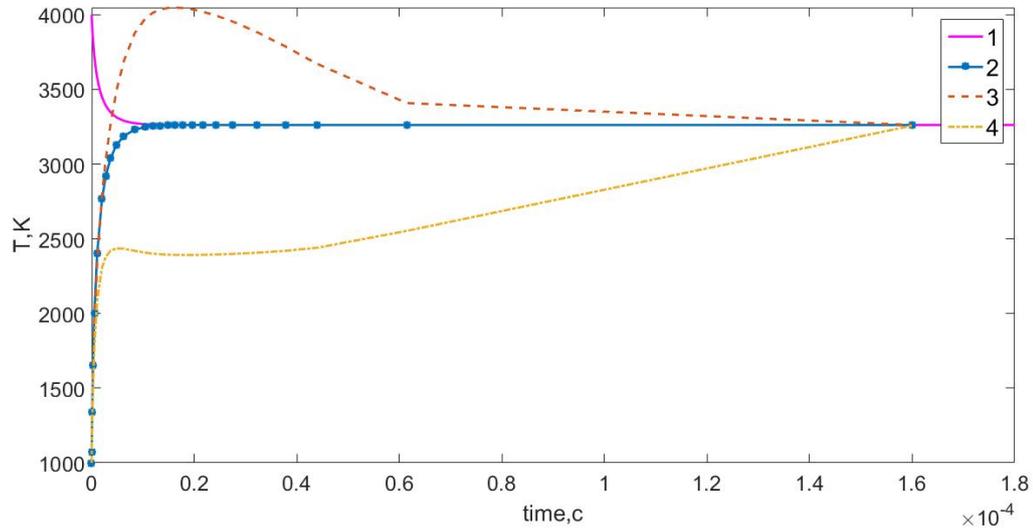


Рис. 3.5: Температуры, рассчитанные с учетом VV , VT и резонансных VE обменов: 1 — T ; 2 — $T_1^{X^1\Sigma^+}$; 3 — $T_1^{a^3\Pi}$; 4 — $T_1^{A^1\Pi}$

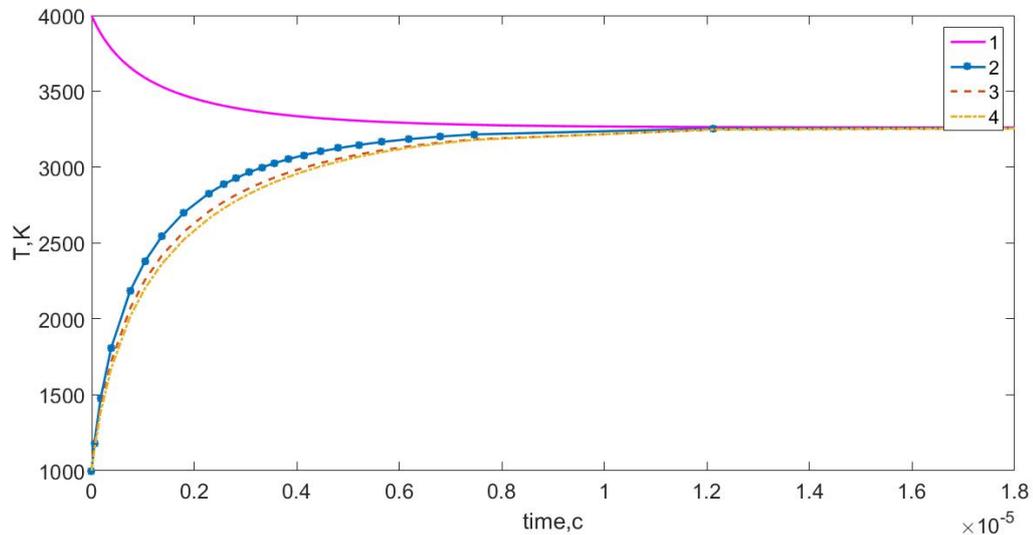


Рис. 3.6: Температуры, рассчитанные при учете только VV и VT процессов: 1 — T ; 2 — $T_1^{X^1\Sigma^+}$; 3 — $T_1^{a^3\Pi}$; 4 — $T_1^{A^1\Pi}$

Рассмотрим как ведёт себя колебательное распределение при других начальных данных. Например, при выборе в качестве начального распределения составного сильнонеравновесного квазистационарного распределе-

ния (2.16):

$$T_0 = T^* = 1000K, \quad (3.18)$$

$$p_0 = p^* = 10^5 Pa, \quad (3.19)$$

$$n_0 = n^* = \frac{p^*}{k_b T^*} \frac{1}{m^3}, \quad (3.20)$$

$$\tau^* = \frac{k_b}{p^* \pi d^2} \sqrt{\frac{\mu T^*}{6R}}, \quad (3.21)$$

$$T_1 = 5000K, \quad T_2 = 5500K, \quad T_3 = 6000K. \quad (3.22)$$

На рисунках (3.7) и (3.8) представлены графики для колебательных заселённостей каждого электронного состояния. Можно заметить, что мы получили ситуацию аналогичную той, что наблюдалась в первом случае. Вид графиков колебательных заселенностей находящихся на уровнях $a^3\Pi$ и $A^1\Pi$ похож в случае учета резонансных VE обменов, и без переходов между электронными термами, но числовые плотности n_c неверно оцениваются во втором случае.

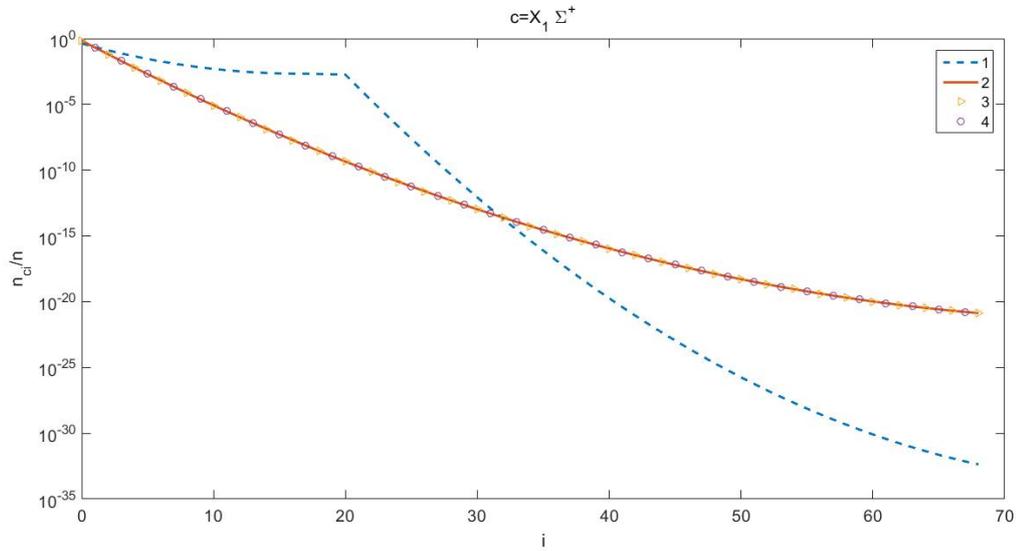


Рис. 3.7: Колебательные распределения. 1 — график распределения в начальный момент времени; 2 — с учетом VV , VT и резонансных VE обменов; 3 — при учете только VV и VT процессов; 4 — локально-равновесное максвелл-больцмановское распределение (2.6) с температурой газа T .

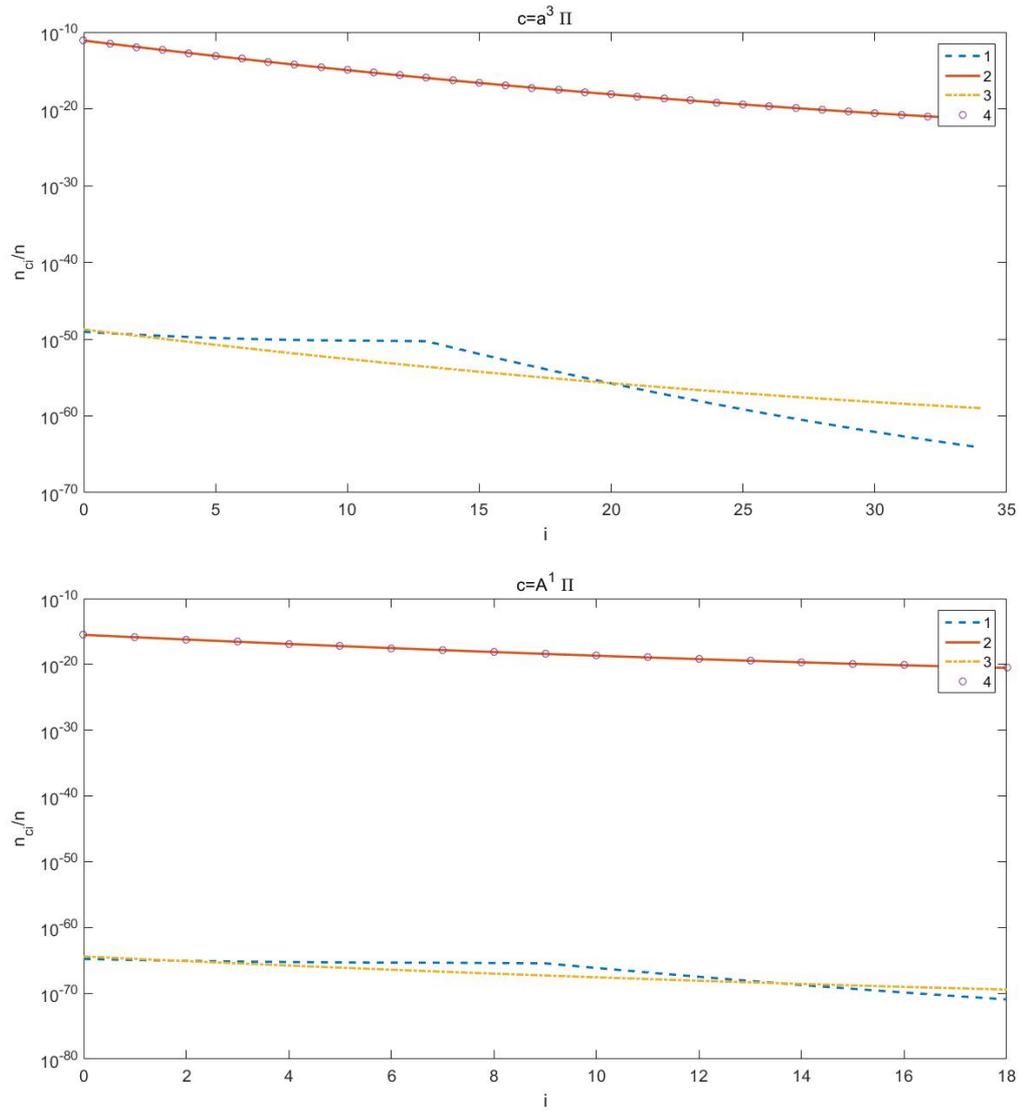


Рис. 3.8: Колебательные распределения. 1 — график распределения в начальный момент времени; 2 — с учетом VV , VT и резонансных VE обменов; 3 — при учете только VV и VT процессов; 4 — локально-равновесное максвелл-больцмановское распределение (2.6) с температурой газа T .

Колебательная релаксация молекул газа CO с возбуждёнными электронными уровнями при неравновесном течении газа в соплах

Быстрое расширение газа, проходящего через сопло, моделируется с помощью квазиодномерного подхода, при этом параметры потока газа изменяются только вдоль оси сопла x . Газ предварительно нагревается, и за критическим сечением сопла скорость потока становится больше скорости звука, а температура и давление газа уменьшаются. Как известно, при течениях в соплах происходит смена нескольких режимов. Находящийся в форкамере газ обычно считают равновесным. В сужающейся части сопла также делаются упрощения, и предполагается химическое и термическое равновесие. Как показывают расчеты, состояние газа, движущегося до критического сечения сопла, действительно оказывается близким к равновесному. При расширении потока за критическим сечением газ резко охлаждается. Энергия колебательных степеней свободы изменяется значительно медленнее, чем поступательная энергия молекул, и не успевает достичь значения, соответствующего равновесному состоянию при установившейся температуре газа. Вследствие этого мы наблюдаем режим сильной колебательной неравновесности, который характеризуется инверсной заселённостью верхних колебательных состояний. Перенаселённость верхних колебательных уровней может регулироваться VE переходами.

4.1 Система уравнений

Рассмотрим течение молекул газа CO в сопле. Наиболее общая постановка данной задачи описана, например в [14], здесь же будут учитываться следующие упрощения: газ будем предполагать невязким и нетеплопроводным; течение будем считать стационарным. В системе будем учитывать VV обмены колебательной энергией внутри каждого электронного терма, VT переходы колебательной энергии в поступательную и VE обмены колебательной энергией между электронными термами. Запишем уравнения, характеризующие неравновесное течение молекул газа CO в приближении поуровневой кинетики:

$$\frac{d(n_{ci}vS)}{dx} = SR_{ci}^{vibr}, \quad (4.1)$$

$$c = 1, \dots, L, \quad i = 0, \dots, L_c, \quad (4.2)$$

$$\rho v \frac{dv}{dx} + \frac{dp}{dx} = 0, \quad (4.3)$$

$$\frac{dh}{dx} + v \frac{dv}{dx} = 0, \quad (4.4)$$

где x — расстояние от критического сечения вдоль оси сопла; $S(x)$ — площадь сечения сопла; n_{ci} , ρ , p , v и h — макропараметры системы: заселённость колебательного уровня i электронного состояния c , плотность, давление, макроскопическая скорость газа и энтальпия единицы массы соответственно. R_{ci}^{vibr} — релаксационные члены, характеризующие изменение заселённостей колебательных уровней молекул за счёт VV , VT и VE обменов. Система замыкается с помощью уравнения состояния и выражения для энтальпии, которые записываются следующим образом:

$$h = \frac{7k_b}{2m}T + \frac{1}{\rho} \sum_{c,i} \varepsilon_{ci} n_{ci} + \frac{\varepsilon_m}{m}, \quad (4.5)$$

$$p = nkT. \quad (4.6)$$

Подставив уравнения (4.5), (4.6) в систему (4.1)- (4.4) и выполнив некоторые преобразования, можно получить систему в более простом для рас-

чётов виде:

$$vS \frac{dn_{ci}}{dx} + S n_{ci} \frac{dv}{dx} = S R_{ci}^{vibr} - v n_{ci} \frac{dS}{dx}, \quad (4.7)$$

$$k_b T \sum_{c,i} \frac{dn_{ci}}{dx} + \rho v \frac{dv}{dx} + k_b n \frac{dT}{dx} = 0, \quad (4.8)$$

$$\sum_{c,i} \frac{dn_{ci}}{dx} \left(\frac{\varepsilon_{ci}}{\rho} - \frac{\sum_{d,k} \varepsilon_{dk} n_{dk}}{m n^2} \right) + v \frac{dv}{dx} + \frac{7k_b}{2m} \frac{dT}{dx} = 0. \quad (4.9)$$

Уравнения (4.7)-(4.9) содержат следующие неизвестные: n_{ci} , T , v . Уравнения вида (4.7) описывают неравновесную колебательную кинетику в потоке газа. В этих уравнениях релаксационные члены R_{ci}^{vibr} характеризуют изменение заселённости колебательных уровней молекул в результате различных видов энергообмена. Выражения для R_{ci}^{vibr} приведены в (3.1.2). Расчёт колебательно-электронной энергии ε_{ci} молекулы CO производится по формуле (1.1). $S(x)$ является характеристикой геометрии сопла. В данной работе рассматривается коническое сопло с углом полураствора 21° ; площадь сечения в расширяющейся части сопла задаётся уравнением:

$$S(x) = \pi(R^* + x \tan \theta)^2, \quad (4.10)$$

где R^* — радиус критического сечения.

4.1.1 Подготовка системы к решению

Для численных расчётов удобно использовать систему уравнений (4.7)-(4.9) в безразмерном виде. Для этого введём обезразмеривающие параметры: p^* , T^* , v^* , n^* , соответствующие значениям макропараметров газа в критическом сечении сопла; R^* , S^* - радиус и площадь минимального сечения сопла. Тогда:

$$n_{ci} = \hat{n}_{ci} n^*, \quad v = \hat{v} v^*, \quad (4.11)$$

$$T = \hat{T} T^*, \quad \varepsilon_{ci} = \hat{\varepsilon}_{ci} k_b T^*, \quad (4.12)$$

$$S = \hat{S} S^*, \quad x = \hat{x} R^*, \quad (4.13)$$

где:

$$S^* = \pi R^{*2}. \quad (4.14)$$

С учётом введенных безразмерных величин систему (4.7)-(4.9) можно привести в следующий вид:

$$\hat{v}\hat{S}\frac{d\hat{n}_{ci}}{d\hat{x}} + \hat{S}\hat{n}_{ci}\frac{d\hat{v}}{d\hat{x}} = \frac{R^*}{v^*n^*}\hat{S}R_{ci}^{vibr} - \hat{v}\hat{n}_{ci}\frac{d\hat{S}}{d\hat{x}}, \quad (4.15)$$

$$\hat{T}\sum_{c,i}\frac{d\hat{n}_{ci}}{d\hat{x}} + \frac{\rho v^{*2}}{k_b T^* n^*}\hat{v}\frac{d\hat{v}}{d\hat{x}} + \hat{n}\frac{d\hat{T}}{d\hat{x}} = 0, \quad (4.16)$$

$$\sum_{c,i}\frac{d\hat{n}_{ci}}{d\hat{x}}\left(\frac{\hat{\varepsilon}_{ci}}{\hat{n}} - \frac{\sum_{d,k}\hat{\varepsilon}_{dk}\hat{n}_{dk}}{\hat{n}^2}\right) + \frac{mv^{*2}}{k_b T^*}\hat{v}\frac{d\hat{v}}{d\hat{x}} + \frac{7}{2}\frac{d\hat{T}}{d\hat{x}} = 0, \quad (4.17)$$

$$\hat{S}(x) = (1 + \hat{x} \tan \theta)^2. \quad (4.18)$$

В процессе выполнения работы была написана программа для численного разрешения системы (4.15)-(4.17). С помощью данной программы можно находить различные газодинамические параметры потока газа CO в различных сечениях сопла.

Заметим, что результаты численных расчётов для течений различных газов в соплах показывают, что процессы рекомбинации и диссоциации играют важную роль в формировании неравновесных колебательных распределений, и при высоких температурах в критическом сечении сопла содержание атомов достаточно высоко. Здесь мы не учитывали данные процессы, в следующей же главе будет рассмотрена бинарная смесь молекул CO и атомов C , O , в которой происходят диссоциация, рекомбинация, а также VV , VT и резонансные VE обмены колебательной энергии. Также в следующей главе будет произведено сравнение графиков различных газодинамических параметров потока с учётом рекомбинации и диссоциации и без включения этих процессов.

4.1.2 Расчет параметров газа в критическом сечении сопла. Пересчёт начальных значений.

В предыдущем параграфе была получена система для расчета газодинамических параметров течения газа в сопле. Наиболее точный метод решения данной системы состоит в численном интегрировании данных уравнений все параметры которых изменяются вдоль оси сопла: в сужающейся

и расширяющейся его частях. Как известно, при таком расчете мы сталкиваемся с проблемой, связанной с сингулярностью в критическом сечении сопла. В сужающейся части сопла и в критическом сечении течение газа, обычно, предполагается равновесным, и из уравнения постоянства расхода и уравнения сохранения импульса можно получить следующее равенство:

$$\frac{dv}{v} = \frac{1}{M^2 - 1} \frac{dS}{S}. \quad (4.19)$$

Скорость потока в критическом сечении сопла близка к скорости звука, а значит $M = 1$, и в формуле (4.19) мы сталкиваемся с особенностью. Существует метод, позволяющий производить расчёт необходимых параметров, избегая данную особенность (см. [15]). Для этого в качестве начальных данных берутся значения p_1, n_1, T_1, v_1 - давление, числовая плотность, температура и скорость в сечении близком к критическому. Параметр v_1 предполагается близким к скорости звука:

$$v_1 = a + \epsilon, \quad (4.20)$$

остальные параметры находятся, в предположении, что поток остаётся равновесным до точки, находящейся за критическим сечением сопла, где число Маха $M = \frac{v_1}{a}$ немного больше 1.

Параметры потока в минимальном сечении сопла обозначим индексом “*”, для макропараметров газа в резервуаре воспользуемся индексом “0”. Будем считать газодинамические параметры в резервуаре известными, пересчет их значений в критическом сечении будет производиться с помощью уравнений равновесного потока. А именно: температура газа T^* находится из уравнения сохранения энтальпии (4.22); скорость газа v^* в минимальном сечении совпадает с местной скоростью звука и задаётся формулой (4.21); значение p^* получается путём интегрирования уравнения (4.23) с начальными данными p^0, T^0 до критического сечения, где температура T^* уже известна; числовая плотность n^* вычисляется с помощью уравнения состояния (4.24); начальные значения для колебательных заселённостей рассчитываются по формуле (2.6) для квази-равновесного максвелл-

больцмановского распределения с температурой T^* .

$$a = \sqrt{\frac{7k_b T}{2m}}, \quad (4.21)$$

$$h_0 = \frac{7k_b}{2m}T + E_{vibr}(T) + \frac{v^2}{2}, \quad (4.22)$$

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{p(7R + 2\frac{\partial E_{vibr}^{eq}}{\partial T})}{2RT}, \quad (4.23)$$

$$p = nk_b T. \quad (4.24)$$

Пересчёт параметров, которые подаются в качестве начальных данных для интегрирования системы (4.15)-(4.17), производится аналогичным образом: задаётся скорость газа в точке сразу за критическим сечением сопла — (4.20); производится расчёт температуры T^1 — (4.22); интегрируя уравнение (4.23) до найденного ранее значения температуры T^1 , получаем давление газа p^1 ; числовая плотность молекул и колебательные заселённости вычисляются по формулам (4.24), (2.6) с соответствующей температурой.

Таким образом, интегрирование параметров системы производится не от самого критического сечения, а от некоторой точки x^1 , которой соответствуют найденные выше параметры p_1, n_1, T_1, v_1 . Значение x^1 задаёт площадь сечения S^1 , которая может быть вычислена спомощью уравнения постоянства расхода:

$$Q = \rho v S = const, \quad (4.25)$$

отсюда:

$$x^1 = \frac{R^*}{\tan \theta} \left(\sqrt{\frac{n^* v^*}{n^1 v^1}} - 1 \right). \quad (4.26)$$

Рассмотрим более подробно уравнение (4.22). Оно зависит от температуры нелинейным образом, численное решение данного уравнения можно осуществить, например, с помощью итерационного метода Ньютона, который в общем виде записывается следующим образом:

$$f(x) = 0, \quad (4.27)$$

$$x^{n+1} = x^n - \frac{f(x^n)}{f'(x^n)}. \quad (4.28)$$

В данном случае $x = T$, $f(x) = f(T) = \frac{7k_b}{2m}T + E_{vibr}(T) + \frac{v^2}{2} - h_0$. Тогда итерационный процесс для расчёта T^1 , с учётом уравнения (4.20), запишется в виде:

$$T^{n+1} = T^n - \frac{\frac{7k_b}{2m}T^n + E_{vibr}(T^n) + \frac{v^2}{2} - h_0}{\frac{7k_b}{2m} + \frac{\partial E_{vibr}}{\partial T}}. \quad (4.29)$$

Для решения уравнений (4.23), (4.29) нам необходимо знать $\frac{\partial E_{vibr}^{eq}}{\partial T}$, выражение для данной производной можно получить в следующем виде:

$$\frac{\partial E_{vibr}^{eq}}{\partial T} = \frac{k_b}{m} \left(\left\langle \left(\frac{\hat{\varepsilon}_{ci}}{\hat{T}} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{\hat{\varepsilon}_{ci}}{\hat{T}} \right\rangle^2 \right), \quad (4.30)$$

где $\langle \alpha \rangle$ — оператор осреднения, который задаётся видом формулы (2.6) для локально-равновесного максвелл-больцмановского распределения, с учётом электронного возбуждения:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\sum_{c,i} \alpha s_i^c s_c \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ci}}{kT}\right) Z_c^{rot}(T)}{Z^{int}(T)}. \quad (4.31)$$

Также можно определить удельную теплоёмкость колебательно-электронных степеней свободы $c_{vibr-el}$:

$$c_{vibr-el} = \frac{\partial E_{vibr}^{eq}}{\partial T}. \quad (4.32)$$

После того, как будут произведены вычисления всех макропараметров газа в резервуаре, критическом сечении и в сечении сопла, которое мы будем принимать в качестве начального положения для численного интегрирования системы (4.15)-(4.17), можно запускать программу на расчёт.

Влияние процессов рекомбинации и диссоциации на параметры течений в соплах

Как мы уже знаем, возникновение колебательной неравновесности в потоках молекулярных газов в соплах связано с быстрым охлаждением газа сразу за критическим сечением. В результате существенного различия времен релаксации поступательных и внутренних степеней свободы, в газе устанавливается режим сильной неравновесности. Также неравновесные распределения молекул по колебательным уровням могут возникать вследствие процессов рекомбинации и диссоциации. Известно, что наибольший вклад вносит рекомбинация, роль которой возрастает с уменьшением температуры.

5.1 Система уравнений

При учёте процессов рекомбинации и диссоциации молекул CO , система уравнений (4.7)-(4.9) примет более сложный вид:

$$\frac{d(n_{ci}vS)}{dx} = S(R_{ci}^{vibr} + R_{ci}^{diss-rec}), \quad (5.1)$$

$$c = 1, \dots, L, \quad i = 0, \dots, L_c, \quad (5.2)$$

$$\frac{d(n_{a_1}vS)}{dx} = -S \sum_{c,i} R_{ci}^{diss-rec}, \quad (5.3)$$

$$\frac{d(n_{a_2}vS)}{dx} = -S \sum_{c,i} R_{ci}^{diss-rec}, \quad (5.4)$$

$$\rho v \frac{dv}{dx} + \frac{dp}{dx} = 0, \quad (5.5)$$

$$\frac{dh}{dx} + v \frac{dv}{dx} = 0, \quad (5.6)$$

где энтальпия единицы массы газа h вычисляется по формуле:

$$h = h_m Y_m + h_{a_1} Y_{a_1} + h_{a_2} Y_{a_2}, \quad (5.7)$$

здесь h_m и h_{a_α} — энтальпии молекул и атомов соответственно; Y_m и Y_{a_α} — массовые доли молекул и атомов:

$$Y_m = \frac{\rho_m}{\rho}, \quad Y_{a_1} = \frac{\rho_{a_1}}{\rho}, \quad Y_{a_2} = \frac{\rho_{a_2}}{\rho}, \quad (5.8)$$

$$h_m = \frac{7k_b}{2m_m} T + \frac{1}{\rho_m} \sum_{c,i} \varepsilon_{c,i} n_{c,i} + \frac{\varepsilon_m}{m_m}, \quad (5.9)$$

$$h_{a_1} = \frac{5k_b}{2m_{a_1}} T + \frac{\varepsilon_{a_1}}{m_{a_1}}, \quad (5.10)$$

$$h_{a_2} = \frac{5k_b}{2m_{a_2}} T + \frac{\varepsilon_{a_2}}{m_{a_2}}, \quad (5.11)$$

$$\rho = \rho_m + \rho_{a_1} + \rho_{a_2} = n_m m_m + n_{a_1} m_{a_1} + n_{a_2} m_{a_2}, \quad (5.12)$$

n_m, n_{a_α} — числовые плотности молекул и атомов; ρ_m и ρ_{a_α} — плотность молекул CO и атомов C, O в смеси; ε_{a_α} — энергия образования атомов.

Подставив уравнения (5.7), (4.6) в систему (5.1)- (5.6) и выполнив некоторые преобразования, можно получить систему в более простом для расчётов виде:

$$vS \frac{dn_{ci}}{dx} + S n_{ci} \frac{dv}{dx} = S (R_{ci}^{vibr} + R_{ci}^{diss-rec}) - v n_{ci} \frac{dS}{dx}, \quad (5.13)$$

$$vS \frac{dn_{a_1}}{dx} + S n_{a_1} \frac{dv}{dx} = -S \sum_{c,i} R_{ci}^{diss-rec} - v n_{a_1} \frac{dS}{dx}, \quad (5.14)$$

$$\frac{dn_{a_2}}{dx} = \frac{dn_{a_1}}{dx}, \quad (5.15)$$

$$k_b T \sum_{c,i} \frac{dn_{ci}}{dx} + k_b T \sum_{\alpha=1,2} \frac{dn_{a_\alpha}}{dx} + \rho v \frac{dv}{dx} + k_b n \frac{dT}{dx} = 0, \quad (5.16)$$

$$\sum_{c,i} \frac{\partial h}{\partial n_{ci}} \frac{dn_{ci}}{dx} + \sum_{\alpha=1,2} \frac{\partial h}{\partial n_{a_\alpha}} \frac{dn_{a_\alpha}}{dx} + \frac{\partial h}{\partial T} \frac{dT}{dx} + v \frac{dv}{dx} = 0, \quad (5.17)$$

где частные производные энтальпии находятся из формул:

$$\frac{\partial h}{\partial n_{ci}} = \frac{\varepsilon_{ci}}{\rho} - \frac{m_m}{\rho \rho_m} \sum_{d,k} \varepsilon_{dk} n_{dk} + \sum_l \frac{\rho_{a_l} m_m}{\rho^2} (h_m - h_{a_l}), \quad (5.18)$$

$$\frac{\partial h}{\partial n_{a_\alpha}} = \sum_{l=1,2} \frac{\rho_m m_{a_l}}{\rho^2} (h_{a_l} - h_m), \quad (5.19)$$

$$\frac{\partial h}{\partial T} = \frac{7k_b \rho_m}{2m_m \rho} + \sum_l \frac{5k_b \rho_{a_l}}{2m_{a_l} \rho}, \quad (5.20)$$

В правых частях данной системы встречаются релаксационные члены R_{ci}^{vibr} , введённые ранее, и скорость изменения заселенностей колебательных уровней молекул — $R_{ci}^{diss-rec}$, описывающая реакции диссоциации и рекомбинации:



Выражение для релаксационных членов, возникающих вследствие процессов диссоциации и рекомбинации имеет следующий вид:

$$R_{ci}^{diss-rec} = \sum_{d=m, a_1, a_2} n_d \left(k_d^{rec, ci} n_{a_1} n_{a_2} - k_d^{ci, diss} n_i \right), \quad (5.22)$$

здесь $k_d^{rec, ci}$ и $k_d^{ci, diss}$ — коэффициенты скорости данных процессов. При расчетах коэффициентов скорости рекомбинации и диссоциации чаще всего используют две модели: модель, предполагающую диссоциацию только с последнего колебательного уровня для каждого электронного состояния (лестничная модель, см. [3]) и модель Тринора-Маррона [16], допускающую диссоциацию с любого колебательно-электронного уровня. В данной работе используется вторая модель, модель Тринора-Маррона.

В случае, когда диссоциация может происходить с любого колебательного уровня, коэффициент скорости диссоциации молекулы с электронного уровня c и колебательного уровня i можно представить как:

$$k_d^{ci, diss} = Z_{ci}^d(T) k_d^{diss, eq}(T), \quad (5.23)$$

где Z_{ci}^d — фактор неравновесности, а $k_d^{diss, eq}$ — коэффициент скорости диссоциации, осредненный с учетом локально-равновесного бoльцмановского распределения.

При вычислении осредненного коэффициента скорости диссоциации может быть использован закон Аррениуса:

$$k_d^{diss,eq} = AT^n \exp\left(-\frac{D}{k_b T}\right), \quad (5.24)$$

здесь коэффициенты A , n получаются на основе экспериментальных данных. В данной работе используются следующие значения: $A = 2.5 \cdot 10^{28}$ и $n = -3.5$.

Фактор неравновесности, Z_{ci}^d , находится с помощью модели Тринора-Маррона, с учётом предположений, введенных в работе [16] и записывается в виде:

$$Z_{ci}^d(T) = Z_{ci}^d(T, U) = \frac{Z_c^{vibr}(T)}{Z_c^{vibr}(-U)} \exp\left[\frac{\varepsilon_{ci}}{k_b} \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{U}\right)\right], \quad (5.25)$$

здесь U — параметр модели, характеризующий убывание скорости диссоциации при уменьшении номера колебательного уровня и имеющий размерность температуры; Z_c^{vibr} — колебательная статистическая сумма:

$$Z_c^{vibr} = \sum_{ci} s_i^c \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ci}}{k_b T}\right). \quad (5.26)$$

Коэффициенты скорости рекомбинации $k_d^{rec,ci}$ связаны с коэффициентами $k_d^{ci,diss}$ и выражаются с помощью соотношений детального баланса:

$$k_d^{rec,ci} = k_d^{ci,diss} K_{ci}(T), \quad (5.27)$$

$$K_{ci}(T) = \left(\frac{m_m}{m_{a_1} m_{a_2}}\right)^{3/2} h^3 (2\pi k_b T)^{-3/2} Z_{ci}^{rot} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ci} - D}{k_b T}\right). \quad (5.28)$$

5.1.1 Подготовка системы к решению

По аналогии с прошлой главой приведем систему (5.13)-(5.17) в безразмерный вид. Для этого воспользуемся выражениями (4.11)-(4.13) и введем дополнительно:

$$n_{a_\alpha} = \hat{n}_{a_\alpha} n^*, \quad h = \hat{h} \frac{k_b T^*}{m_m}, \quad (5.29)$$

$$\varepsilon_m = \hat{\varepsilon}_m k_b T^*, \quad \varepsilon_{a_\alpha} = \hat{\varepsilon}_{a_\alpha} k_b T^*. \quad (5.30)$$

С учётом полученных безразмерных величин, систему (5.13)-(5.17) можно привести в следующий вид:

$$\hat{v}\hat{S}\frac{d\hat{n}_{ci}}{d\hat{x}} + \hat{S}\hat{n}_{ci}\frac{d\hat{v}}{d\hat{x}} = \frac{R^*}{v^*n^*}\hat{S}(R_{ci}^{vibr} + R_{ci}^{diss-rec}) - \hat{v}\hat{n}_{ci}\frac{d\hat{S}}{d\hat{x}}, \quad (5.31)$$

$$\hat{v}\hat{S}\frac{d\hat{n}_{a_1}}{d\hat{x}} + \hat{S}\hat{n}_{a_1}\frac{d\hat{v}}{d\hat{x}} = -\frac{R^*}{v^*n^*}\hat{S}\sum_{c,i}R_{ci}^{diss-rec} - \hat{v}\hat{n}_{a_1}\frac{d\hat{S}}{d\hat{x}}, \quad (5.32)$$

$$\frac{d\hat{n}_{a_2}}{d\hat{x}} = \frac{d\hat{n}_{a_1}}{d\hat{x}}, \quad (5.33)$$

$$\hat{T}\sum_{c,i}\frac{d\hat{n}_{ci}}{d\hat{x}} + \hat{T}\sum_{\alpha=1,2}\frac{d\hat{n}_{a_\alpha}}{d\hat{x}} + \frac{\rho v^{*2}}{kT^*n^*}\hat{v}\frac{d\hat{v}}{d\hat{x}} + \hat{n}\frac{d\hat{T}}{d\hat{x}} = 0, \quad (5.34)$$

$$\sum_{c,i}\frac{\partial\hat{h}}{\partial\hat{n}_{ci}}\frac{d\hat{n}_{ci}}{d\hat{x}} + \sum_{\alpha=1,2}\frac{\partial\hat{h}}{\partial\hat{n}_{a_\alpha}}\frac{d\hat{n}_{a_\alpha}}{d\hat{x}} + \frac{\partial\hat{h}}{\partial\hat{T}}\frac{d\hat{T}}{d\hat{x}} + \frac{m_m v^{*2}}{k_b T^*}\hat{v}\frac{d\hat{v}}{d\hat{x}} = 0. \quad (5.35)$$

Заметим, что при численном расчете системы (5.31)-(5.35) мы также сталкиваемся с проблемой, связанной с сингулярностью в критическом сечении сопла. Чтобы избежать особенность, которая явно прослеживается в уравнении (4.19) нам необходимо произвести перерасчёт значений, которые при интегрировании будут подаваться в качестве начальных данных для нашей дифференциальной системы. Также требуется найти равновесный состав смеси молекул и атомов в критическом сечении и в сечении сопла, которое мы будем принимать в качестве начального положения для численного интегрирования системы (5.31)-(5.35). Только после нахождения данных макропараметров программу можно запускать на расчёт.

5.1.2 Расчет параметров газа в критическом сечении сопла. Пересчёт начальных значений.

Введём обозначения: “*” — для параметров потока в критическом сечении сопла и “0” — для макропараметров газа в резервуаре. Газодинамические параметры в минимальном сечении сопла будем считать известными. В сужающейся части сопла и в критическом сечении течение газа, обычно, предполагается равновесным. В дальнейшем сужающаяся часть рассматриваться не будет, то есть мы будем предполагать, что газ из резервуара попадает сразу в критическое сечение сопла. Пересчет параметров потока в

резервуаре и сразу за критическим сечением сопла производится упрощенно, в предположении, что отношение теплоемкости газа при постоянном давлении $C_p = \partial h / \partial T$ к величине теплоемкости газа при постоянном объеме $C_v = \partial E / \partial T$ меняется слабо в равновесной области, и $\kappa = C_p / C_v$ может считаться постоянной от резервуара до критического сечения сопла и сразу за ним. Такое предположение возможно, так как из имеющихся данных для сопел известно, что изменение параметра κ в сужающейся части несущественно [17].

Для расчета κ используется значение h , которое находится по формуле (5.7), и после некоторых преобразований показатель адиабаты κ может быть переписан в виде:

$$\kappa = \frac{\frac{5}{2} + \xi_m + Y_m c_{v,vibr-el}}{\frac{3}{2} + \xi_m + Y_m c_{v,vibr-el}}, \quad (5.36)$$

здесь $c_{v,vibr-el}$ — удельная теплоёмкость колебательно-электронных степеней свободы (4.32); ξ_m, ξ_a — молярные доли молекул и атомов соответственно:

$$\xi_m = \frac{n_m}{n}, \quad \xi_a = \frac{n_a}{n}. \quad (5.37)$$

Чтобы использовать формулу (5.36), необходимо найти равновесный состав смеси молекул и атомов в критическом сечении сопла, для его расчета используется закон действующих масс и закон Дальтона:

$$\frac{\xi_a^2}{\xi_m} = \frac{k_b T}{p} \left(\frac{m_{a_1} m_{a_2}}{m_m} \right)^{3/2} h^{-3} (2\pi k_b T)^{3/2} (Z_{int}(T))^{-1} \exp\left(-\frac{D}{k_b T}\right) \quad (5.38)$$

$$\xi_a + \xi_m = 1, \quad (5.39)$$

где Z_{int} — статистическая сумма внутренних степеней свободы, которая задается формулой (2.5). Подставив в выражение (5.38) значения T^*, p^* мы получим значения n_m^* и n_a^* , колебательные заселенности для критического значения находятся по формуле (2.6) для квази-равновесного распределения Больцмана. Скорость газа v^* в минимальном сечении совпадает с местной скоростью звука и задается формулой (5.40). Таким образом значения для газодинамических параметров в критическом сечении сопла заданы.

$$v^{*2} = \kappa^* \frac{p^*}{\rho^*}. \quad (5.40)$$

Значение давления и температуры газа в резервуаре при $\kappa^* = \kappa^0$ определяются из следующих соотношений:

$$\frac{p^*}{p^0} = \left(\frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}, \quad \frac{T^*}{T^0} = \frac{2}{\kappa + 1}. \quad (5.41)$$

Числовая плотность n^0 вычисляется с помощью уравнения состояния (4.24), и основные макропараметры в резервуаре определены.

Пересчёт параметров, которые подаются в качестве начальных данных для интегрирования системы (5.31)-(5.35) производится следующим образом: делается отступ от критического сечения сопла x^1 , и с учетом данного отступа производится интегрирование уравнения (5.42), в результате чего мы получаем скорость газа в точке сразу за критическим сечением сопла; используя формулу (5.43) для энтальпии и уравнение Бернулли (5.44) производится расчёт температуры T^1 — (5.45); плотность газа находится из уравнения постоянства расхода (4.25); используя уравнение состояния можно найти p^1 ; колебательные заселённости вычисляются по формуле (2.6) с соответствующей температурой. Используя предположение о том, что сразу за критическим сечением поток является равновесным, будем считать равновесный состав известным, а значения долей атомов и молекул в единице объема равными значениям в минимальном сечении сопла. Интегрирование параметров системы производится от некоторой точки x^1 , которой соответствуют найденные выше параметры p_1, n_1, T_1, v_1 . Значение x^1 задаёт площадь сечения S^1 .

$$\frac{dv}{dx} = \frac{1}{S} \cdot \frac{dS}{dx} \cdot \frac{1}{v} \left(\frac{v^2}{v^{*2}} - 1 \right)^{-1}, \quad (5.42)$$

$$h = \frac{\kappa}{\kappa - 1} RT, \quad (5.43)$$

$$h^1 + \frac{v^{12}}{2} = h^* + \frac{v^{*2}}{2}, \quad (5.44)$$

$$T^1 = \frac{\kappa^* - 1}{\kappa^* R} \left(\frac{\kappa}{\kappa^* - 1} RT^* + \frac{v^{*2} - v^{12}}{2} \right). \quad (5.45)$$

Уравнение (5.42) получено из уравнения сохранения импульса и уравнения постоянства расхода. При интегрировании (5.42) можно использовать различные численные методы, например метод Рунге-Кутты.

5.1.3 Результаты

В этом параграфе будут приведены результаты численного расчета для макропараметров системы (5.31)-(5.35). Рассмотрим коническое сопло с углом полураствора 21° и радиусом критического сечения $R^* = 1mm$. В качестве обезразмеривающих параметров для системы выбраны значения макропараметров, соответствующие критическому сечению сопла:

$$T^* = 7000K,$$

$$p^* = 10^7 Pa,$$

остальные значения газодинамических параметров получаются согласно формулам, приведенным в 4.1.2 и 5.1.2.

На рисунке (5.1) приведена зависимость n_{ci}/n от номера колебательного уровня в сечении $x/R = 70$, расчет проведен без учета процессов рекомбинации и диссоциации.

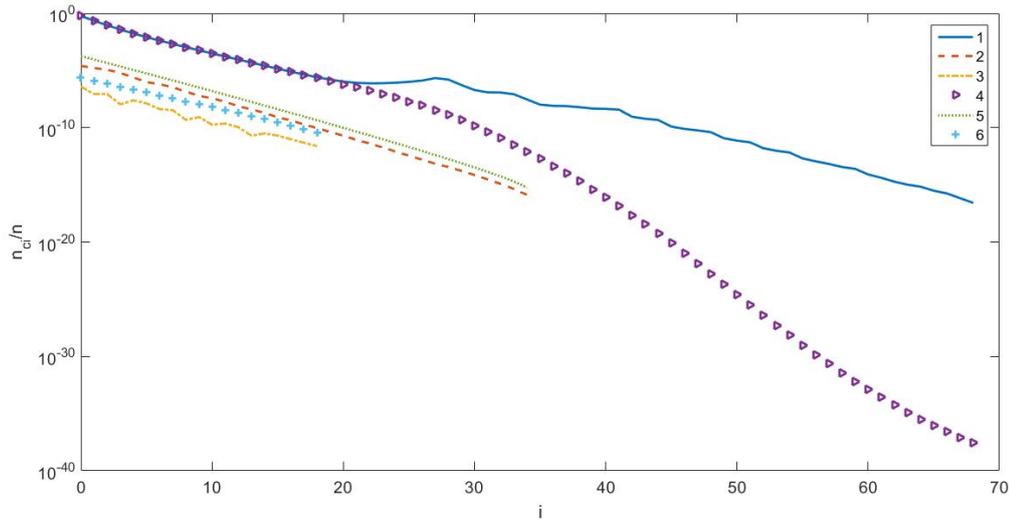


Рис. 5.1: Колебательные распределения. 1, 2, 3 — с учетом VV , VT и VE обменов для электронных уровней $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ и $A^1\Pi$ соответственно; 4, 5 и 6 — при учете только VV и VT процессов для электронных уровней $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ и $A^1\Pi$ соответственно.

Как можно заметить, вклад VE обменов в процессе формирования неравновесных распределений в сопле значителен и, при учете переходов молекул между колебательными термами, инверсность заселенностей верхних колебательных уровней каждого электронного состояния становится

более выраженной.

Представим также графики зависимости заселенностей колебательных уровней от номера i рассчитанные с учетом рекомбинации и диссоциации:

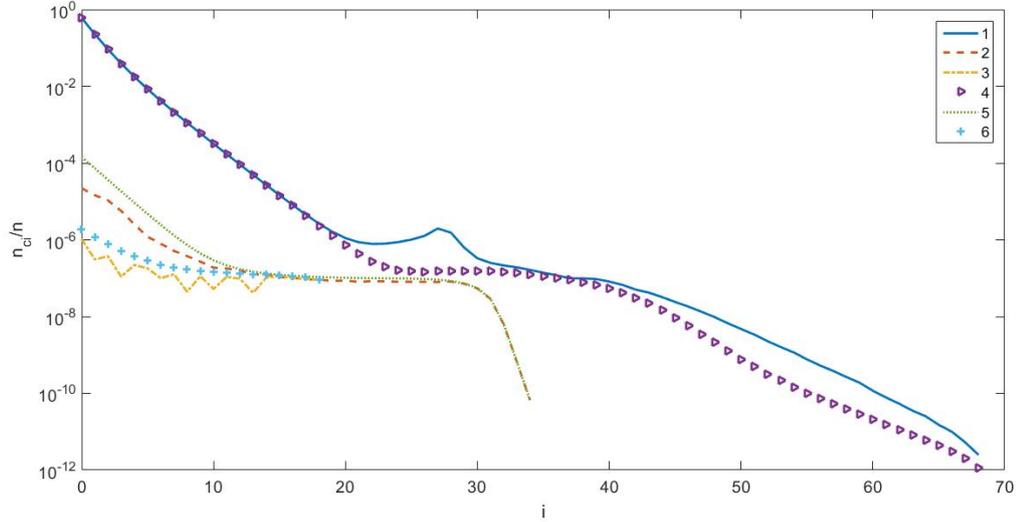


Рис. 5.2: Колебательные распределения. 1, 2, 3 — с учетом VV , VT и резонансных VE обменов для электронных уровней $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ и $A^1\Pi$ соответственно; 4, 5 и 6 — при учете только VV и VT процессов для электронных уровней $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ и $A^1\Pi$ соответственно.

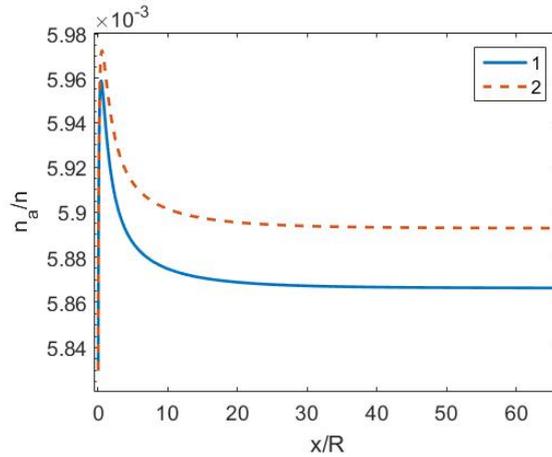


Рис. 5.3: Молярная доля атомов как функция x/R . 1 — с учетом VV , VT , VE процессов; 2 — с учетом VV , VT процессов.

Рисунок (5.3) показывает изменение количества атомов в зависимости от x/R . При высоких температурах, соответствующих участку сразу за критическим сечением сопла, в результате процесса диссоциации значение

числовой плотности n_a возрастает. Но резкое охлаждение газа приводит к активации реакций рекомбинации, что характеризуется промежутком, на котором график $n_a(x/R)$ начинает убывать. Заметим, что при учете VE обменов вклад процессов рекомбинации становится более существенным. Интересно сравнить заселенности колебательных уровней, полученные с учетом происходящих в системе VE процессов, при включении реакций диссоциации и рекомбинации и без них:

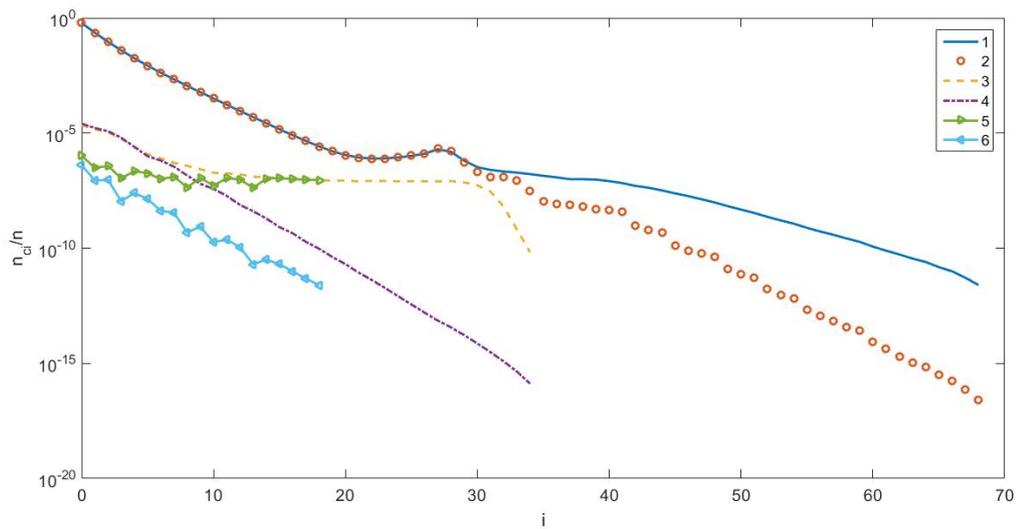


Рис. 5.4: Колебательные распределения. 1, 2, 3 — с учетом реакций диссоциации и рекомбинации для электронных уровней $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ и $A^1\Pi$ соответственно; 4, 5 и 6 — без учета реакций диссоциации и рекомбинации для электронных уровней $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ и $A^1\Pi$ соответственно.

На рисунке (5.4) видно, что роль процессов диссоциации и рекомбинации важна. Ниже приведем графики зависимости $n_{ci}(i)$ для каждого электронного состояния, полученные при включении различных процессов при $x/R = 70$:

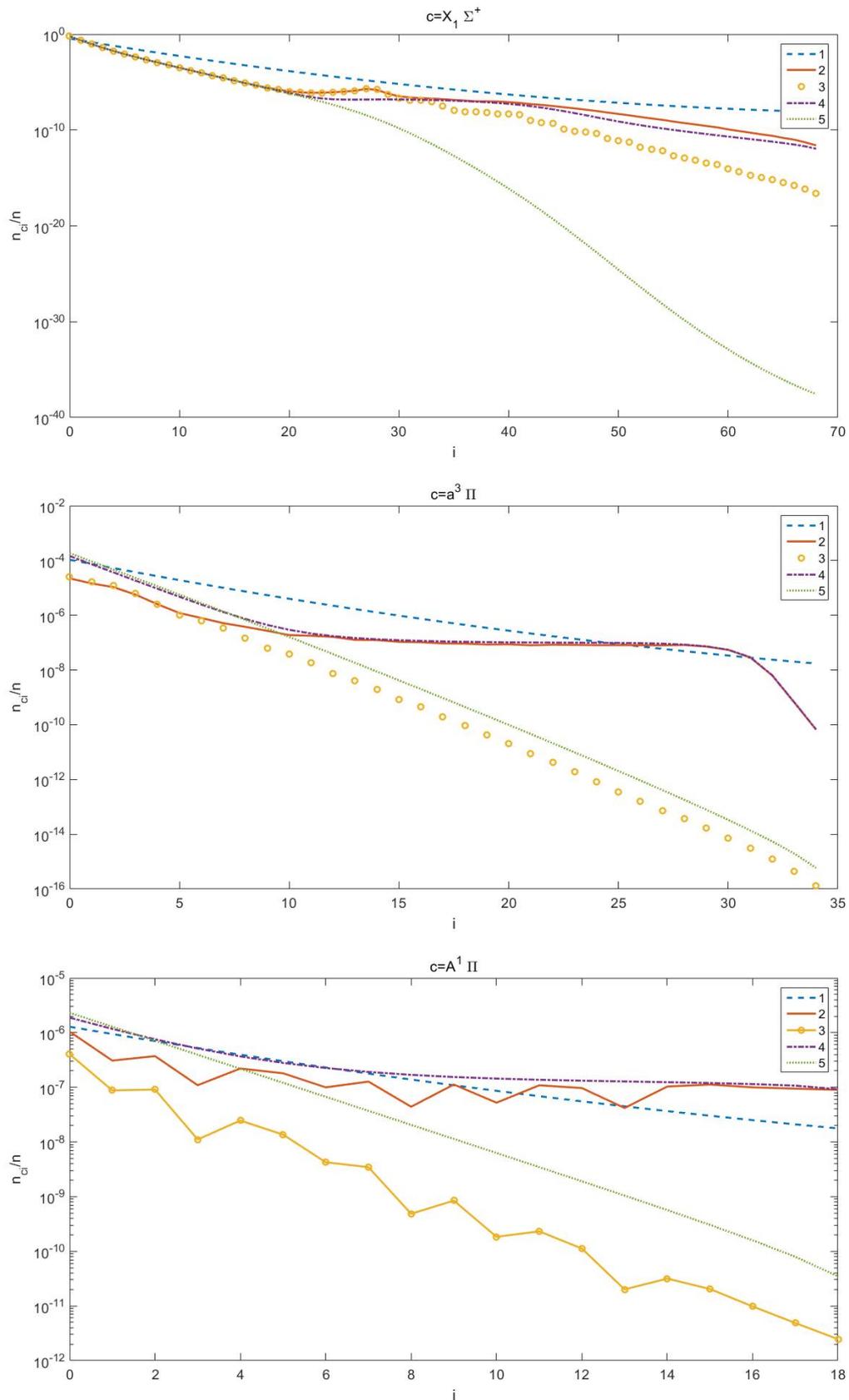


Рис. 5.5: Колебательные распределения. 1 — в начальный момент времени; 2 — с учетом VV , VT , VE процессов, реакций диссоциации и рекомбинации; 3 — без реакций диссоциации и рекомбинации; 4 — без VE обменов, реакций диссоциации и рекомбинации; 5 — с учетом VV , VT процессов.

В случаях колебательной неравновесности поведение колебательной температуры T_1^c представляет интерес. Рассмотрим рисунок (5.6): в левом верхнем углу отображены результаты расчета, учитывающие VT , VV и резонансные VE обмены колебательной энергии; в правом верхнем углу — VT , VV , VE переходы и реакции рекомбинации и диссоциации; в нижнем ряду представлены аналогичные графики, но без учета VE переходов между термами.

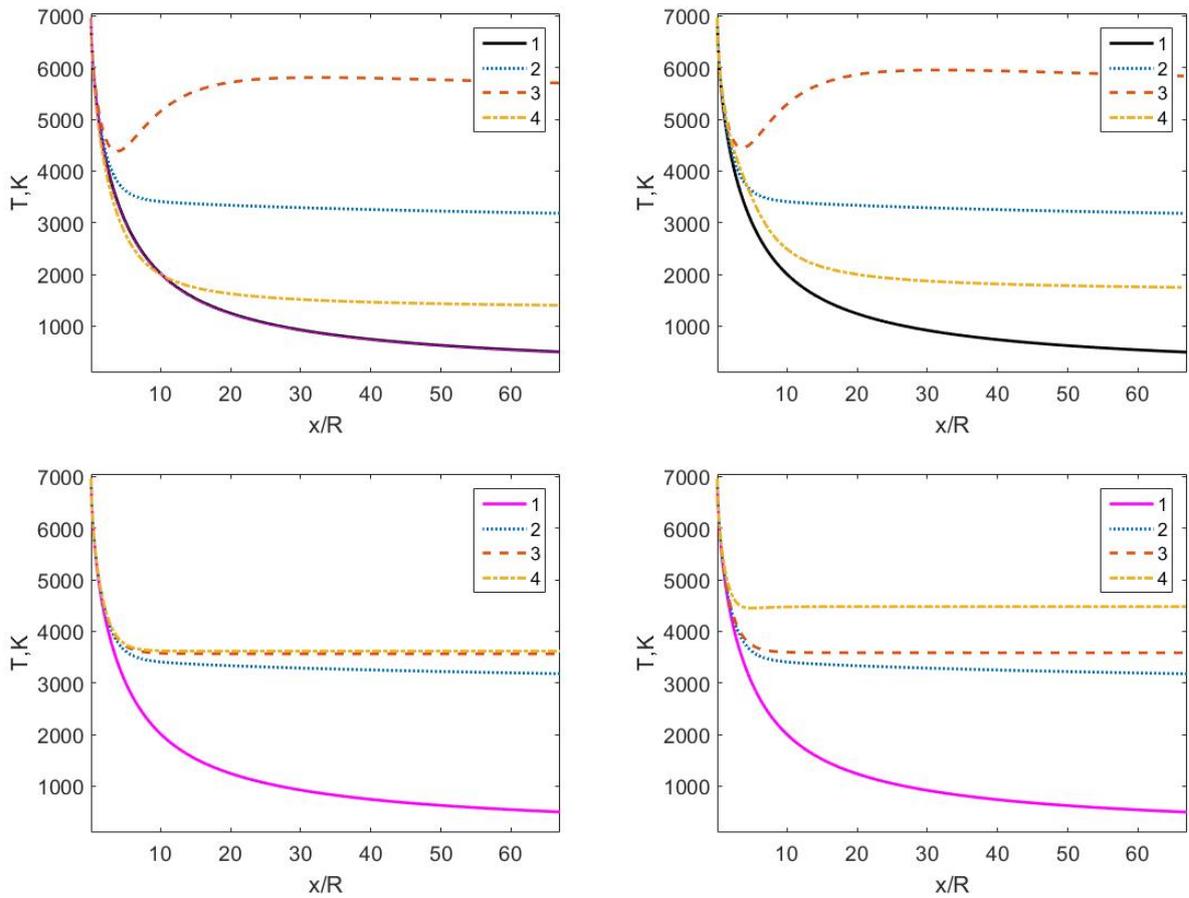


Рис. 5.6: Температура как функция x/R . 1 — T ; 2 — $T_1^{X^1\Sigma^+}$; 3 — $T_1^{a^3\Pi}$ 4 — $T_1^{A^1\Pi}$

Заметим, что так же, как в пункте 3.1.4 зависимость $T_1^c(x/R)$ может проявлять немонотонный характер, что объясняется различием в поведении колебательных заселенностей n_{c0} , n_{c1} без учета VE процессов и при введении в рассмотрение резонансных VE обменов. Покажем это различие графически для электронного состояния $a^3\Pi$:

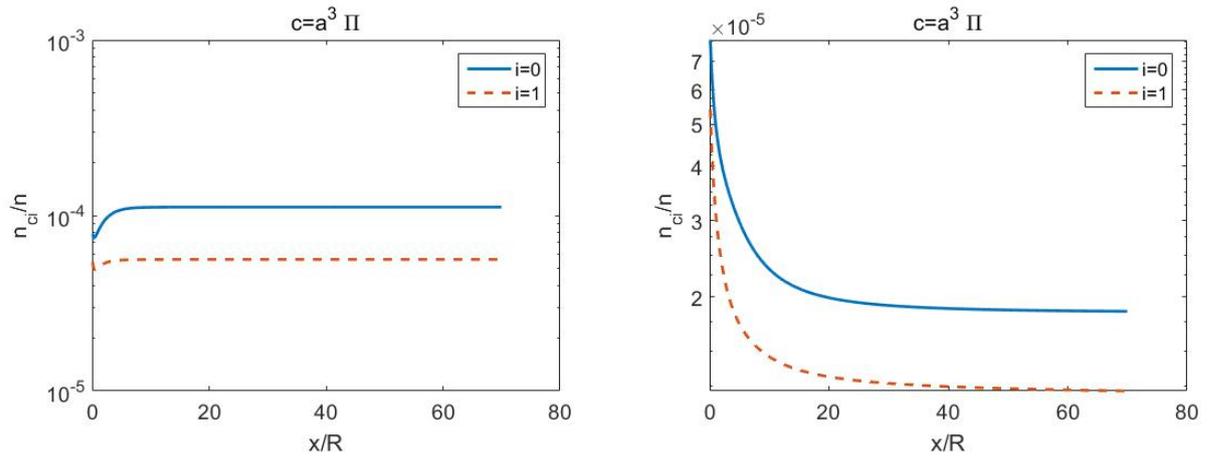


Рис. 5.7

На рисунке (5.7): слева представлены зависимости $n_{c0}(x/R)$ и $n_{c1}(x/R)$, полученные при расчете, не учитывающем резонансные VE обмены; справа учет VE процессов был произведен. Заметим, что на рисунке справа графики $n_{c0}(x/R)$ и $n_{c1}(x/R)$ на промежутке $x/R = 0..20$ убывают, но отношение этих величин ведет себя немонотонным образом, а именно данное отношение регулирует вид зависимости $T_1^c(x/R)$ (см. уравнение (3.17)). Ниже приведем графики зависимости колебательной температуры от x/R при включении различных процессов:

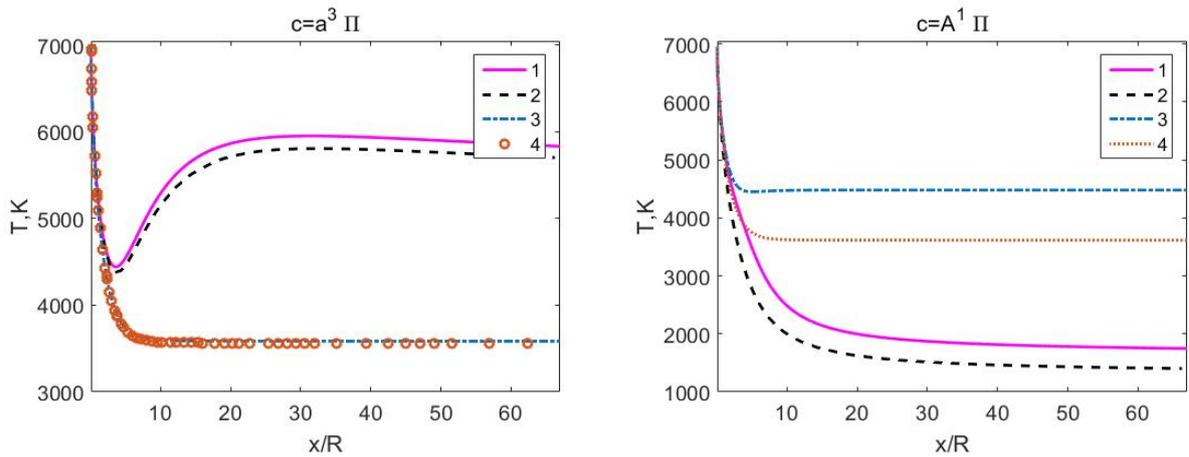


Рис. 5.8: Колебательная температура термов $a^3\Pi$ и $A^1\Pi$ 1 — с учетом VV , VT , VE процессов, реакций диссоциации и рекомбинации; 2 — с учетом VV , VT , VE процессов; 3 — с учетом VV , VT процессов, реакций диссоциации и рекомбинации; 4 — с учетом VV , VT процессов.

Рассмотрим другие условия в критическом сечении сопла:

$$T^* = 7000K,$$

$$p^* = 10^5 Pa.$$

Для заданных величин можно построить аналогичные графики, приведем некоторые из них:

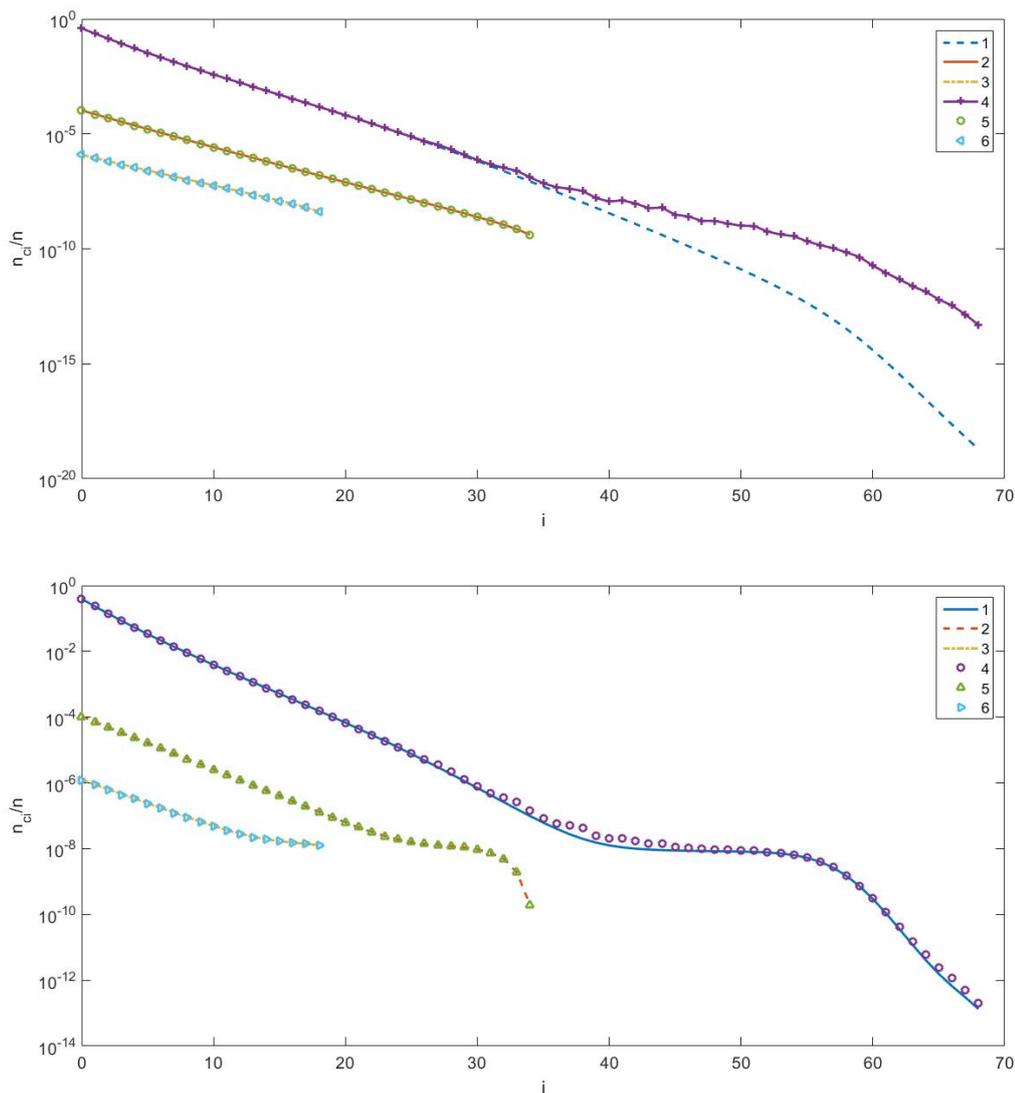


Рис. 5.9: Колебательные распределения. 1, 2 и 3 — при учете только VV и VT процессов для электронных уровней $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ и $A^1\Pi$ соответственно; 4, 5, 6 — с учетом VV , VT и резонансных VE обменов для электронных уровней $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ и $A^1\Pi$ соответственно.

На рисунке (5.9): верхний график получен без учета диссоциации и рекомбинации; нижний — учитывает данные процессы. Заметим, что влияние

VE процессов уже менее заметно, но различие колебательных заселенностей основного электронного состояния $X^1\Sigma^+$ остается ощутимым. Менее выражен вклад VE процессов в зависимость $T_1^c(x/R)$:

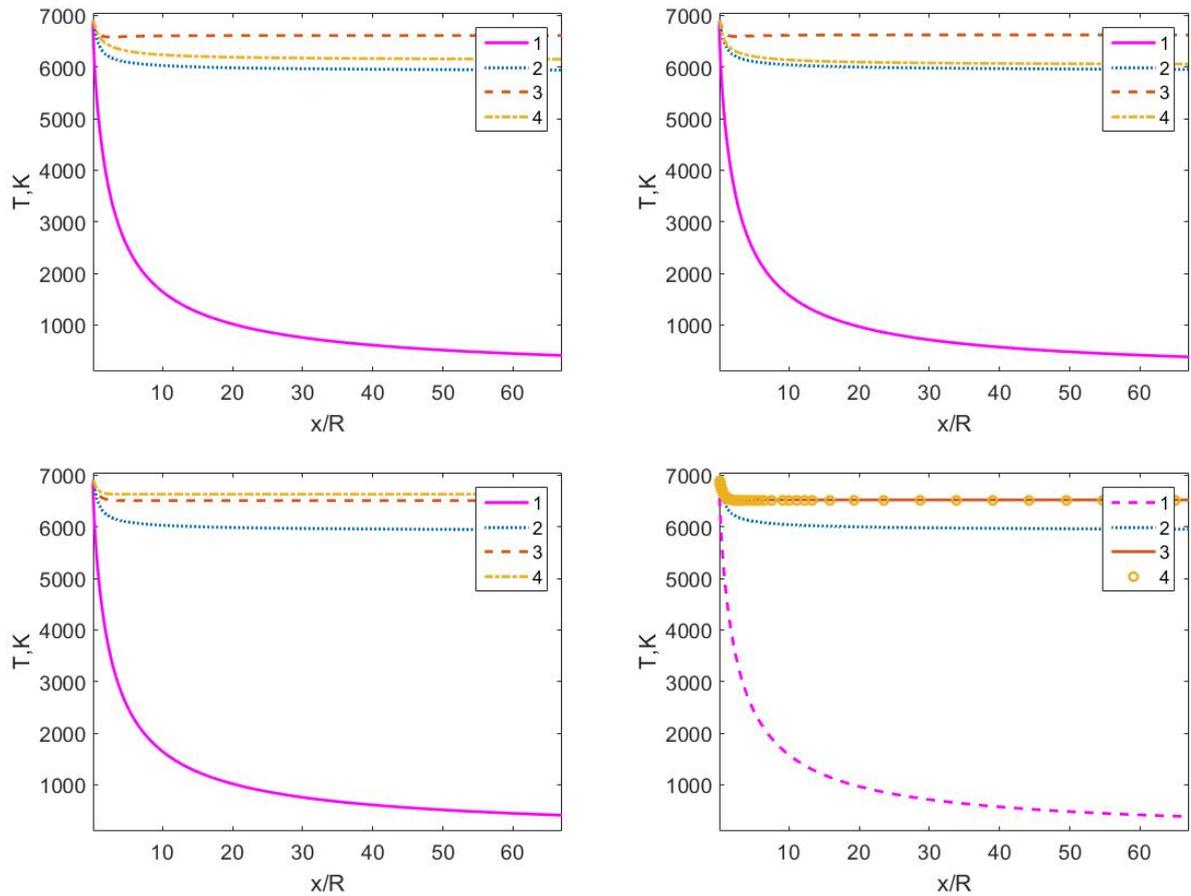


Рис. 5.10: Температура как функция x/R . 1 — T ; 2 — $T_1^{X^1\Sigma^+}$; 3 — $T_1^{a^3\Pi}$ 4 — $T_1^{A^1\Pi}$

На рисунке (5.10): в левом верхнем углу отображены результаты расчета, учитывающие VT , VV и резонансные VE обмены колебательной энергии; в правом верхнем углу — VT , VV , VE переходы и реакции рекомбинации и диссоциации; в нижнем ряду представлены аналогичные графики, но без учета VE переходов между термами. Обратим внимание, при учете VE процессов мы получаем различие в температурах T_1^c для электронных состояний $a^3\Pi$ и $A^1\Pi$, в то время как без учета резонансных VE обменов эти колебательные температуры близки. Немонотонность поведения $T_1^c(x/R)$ сохраняется, хотя становится менее заметной.

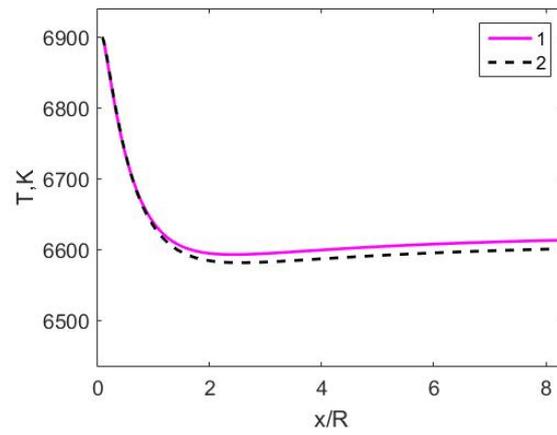


Рис. 5.11: Колебательная температура электронного уровня $a^3\Pi$. 1 — с учетом VV , VT , VE процессов; 2 — с учетом VV , VT , VE процессов, реакций диссоциации и рекомбинации;

Заключение

В данной работе исследовалось влияние VE обменов колебательной энергией между электронными термами на процесс колебательной релаксации молекул газа CO для различных задач газовой динамики. При решении системы (3.10)-(3.11), соответствующей пространственно-однородной релаксации газа с электронным возбуждением, находящегося в изолированной системе, были сделаны следующие выводы: если не учитывать VE процессы, то происходит неверная оценка числовых плотностей n_c для каждого электронного уровня, однако для основного электронного состояния $X^1\Sigma^+$ ошибка незначительна; также VE обмены влияют на зависимость колебательной температуры T_1^c от времени, при учете переходов молекул между электронными термами графики $T_1^c(t)$ становятся немонотонными.

Также в работе было рассмотрено неравновесное течение газа в соплах; в рамках данной задачи было проведено исследование влияния резонансных VE процессов, реакций диссоциации и рекомбинации на формирование неравновесных распределений в сопле и поведение колебательной температуры T_1^c . Отметим, что без учета процессов диссоциации и рекомбинации влияние VE обменов на колебательные заселенности оказалось велико; при учете рекомбинации и диссоциации вклад резонансных VE переходов становится менее значимым. Зависимость колебательной температуры $T_1^c(x/R)$, рассчитанной при учете VE процессов, может проявлять немонотонный характер.

Литература

- [1] Е.А. Нагнибеда, Е.В. Кустова, “*Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов.*” // СПб.: Изд. С.-Петербург. ун-та, 2003. 272 с.
- [2] Billing G.D., Fisher E.R. *VV- and VT-rate coefficients in N₂ by a quantum-classical model* // Chem. Phys. 1979. Vol. 43. P. 395-401.
- [3] 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. P. 570-578.
- [4] R.DeLeon, J.W.Rich, “*Vibrational Energy Exchange Rates in Carbon Monoxide.*” // Chem.Phys, Vol.107, No.2,pp.283-292,1986.
- [5] A.Chiroux de Gavelle de Roany, C.Flament, J.W.Rich et al. “*Strong Vibrational Nonequilibrium in Supersonic Nozzle Flows*” // AIAA Journal, Vol.31, No.1, pp.119-128, 1993.
- [6] A.ALIAT, “*MODÉLISATION D’UN ÉCOULEMENT HYPERSONIQUE D CO EN DÉSÉQUILIBRE PHYSICO-CHIMIQUE RADIATIF ET DERRIÈRE UNE ONDE DE CHOC*” //UNIVERSITÉ DE PROVENCE(AIX-MARSEILLE I) Département de Mécanique Energétique de l’École Polytechnique Universitaire de Marseille CNRS UMR 6595 ,2002.
- [7] Г. Герцберг, “*Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул.*” // М.: ИЛ, 1949. 648 с.
- [8] Г. Герцберг, “*Спектры и строение двухатомных молекул.*” // М.: ИЛ, 1949. 403 с.
- [9] Paul H. Krupenie, “*The Band Spectrum of Carbon Monoxide.*” // Institute for Basic Standards National Bureau of Standards Washington, D.C., p.95,1966.

- [10] Б.Ф.Гордиец, Ш.С. Мамедов, “*Функция распределения и скорость релаксации колебательной энергии в системе ангармонических осцилляторов.* // Прикл. мех. и техн. физ. 1974. N 3. С. 13-22.
- [11] С.Е. Treanor, J.W. Rich, R.G. Rehm, “*Vibrational relaxation of anharmonic oscillators with exchange dominated collisions.*” // J.Chem.Phys, Vol.48, pp 1798-1807,1968.
- [12] Е.В. Кустова, “*Кинетическая модель динамики молекулярного газа в сильнонеравновесных условиях.*” // Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 1 : Математика, механика, астрономия. 1995. Вып. 2. N. 9. С. 60-65.
- [13] E.W. McDaniel, W.L. Nighan (Eds.), Applied Atomic Collision Physics, vol. 3: Gas Lasers, Academic Press, New York, 1982, p. 99.
- [14] У. Г. Пирумов, Г. С. Росляков, “*Течения газа в соплах.*” // М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1978. 288 с.
- [15] B. Shizgal, F. Lordet, “*Vibrational nonequilibrium in a supersonic expansion with reactions: Application to O₂ - O.*” // J.Chem.Phys, Vol.104(10), pp 3579-3597,1996.
- [16] P. V. Marrone, C. E. Treanor, “*Chemical relaxation with preferential dissociation from excited vibrational levels.*” // Phys. Fluids. 1963. Vol. 6. N 9. P. 1215-1221.
- [17] V. P. Agaphonov, V. K. Vertushkin, A. A. Gladkov, O. Yu. Polyanski, “*Nonequilibrium physical-chemical processes in aerodynamics.*” // М.: Mashinistroyeniye, 1972. p. 334.