

## Моделирование поуровневой кинетики кислорода за отраженными ударными волнами\*

*Д. С. Кравченко, Е. В. Кустова, М. Ю. Мельник*

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

**Для цитирования:** *Кравченко Д. С., Кустова Е. В., Мельник М. Ю.* Моделирование поуровневой кинетики кислорода за отраженными ударными волнами // Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия. 2022. Т. 9 (67). Вып. 3. С. 426–439. <https://doi.org/10.21638/spbu01.2022.304>

Исследуется связанная задача газовой динамики, колебательной релаксации и диссоциации при течении кислорода за отраженными ударными волнами. Использовано приближение детальной поуровневой кинетики, основанное на совместном решении уравнений сохранения импульса и энергии с уравнениями баланса заселенностей колебательных состояний молекул и концентраций атомов кислорода. Рассмотрены условия, реализованные в недавних экспериментах в ударных трубах. Для разных моделей физико-химических процессов проводится сравнение с экспериментальными данными; варьируя параметры моделей, удается добиться удовлетворительного согласия всех газодинамических параметров с результатами измерений. Ключевой особенностью использованного подхода является учет частичной колебательно-химической релаксации в промежутке времени между прохождением падающей и отраженной ударных волн. Отказ от предположения о замороженной релаксации приводит к тому, что отраженная ударная волна распространяется по колебательно неравновесному газу, что существенно влияет на кинетику и газовую динамику. Учет частичной релаксации обеспечивает хорошее согласие рассчитанного за фронтом отраженной ударной волны давления с давлением, измеренным в эксперименте. С другой стороны, сравнение с колебательной температурой, вычисленной косвенно по спектроскопическим экспериментальным данным в предположении замороженной релаксации, показывает заметные различия вблизи фронта волны. Сделан вывод о целесообразности усовершенствования методики пересчета газодинамических параметров с учетом колебательного возбуждения перед фронтом отраженной ударной волны.

*Ключевые слова:* колебательная релаксация, диссоциация, поуровневая кинетика, кислород, отраженная ударная волна.

**1. Введение.** При движении спускаемого космического аппарата или сверхзвукового летательного аппарата в атмосфере планеты около корпуса возникают сильные ударные волны (УВ). Газ за скачком уплотнения мгновенно нагревается, однако перераспределение энергии между поступательными и внутренними степенями свободы происходит за конечное время. При таких неравновесных условиях химические реакции и колебательная релаксация газа тесно связаны и взаимно влияют на изменение макропараметров течения. В этом случае при моделировании обтекания

---

\*Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (ID проекта 84912260).

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2022

аппарата возникает необходимость использования детальных моделей неравновесной физико-химической кинетики.

Одним из наиболее подходящих континуальных подходов для моделирования подобных условий является поуровневый подход, основанный на совместном решении уравнений газовой динамики и уравнений баланса заселенностей каждого колебательного состояния молекул [1]. Данный подход отлично зарекомендовал себя в качестве точного инструмента для описания неравновесных течений [2], однако он требует больших вычислительных затрат и поэтому должен заранее пройти тщательную валидацию на простых задачах. Наиболее распространенными для этой цели являются задачи о пространственно однородной релаксации [3, 4] и об одномерном установившемся течении за фронтом ударной волны [2, 5–7]. Последняя задача особенно удобна тем, что для нее возможно сравнение результатов с данными экспериментов в ударных трубах. В последние годы большинство новых моделей кинетики кислорода тестировалось на основе экспериментов [8]. Следует отметить, что результаты в целом были недостаточно удовлетворительными: при хорошем совпадении профилей колебательной температуры обычно не удавалось получить согласие по профилям концентраций и наоборот [2, 9]. В работе [10] было предложено скорректировать подход для пересчета измеренных величин, что привело к пересмотру погрешности параметров, представленных в [8]. В более поздней работе [11] проведено экспериментальное исследование релаксации кислорода за отраженными ударными волнами, расширяющее диапазоны начальных условий, в том числе до более высоких температур. Эксперименты в [11] проведены с использованием комбинации непрерывного и импульсного пикосекундного ультрафиолетовых лазеров для измерения с высоким разрешением поглощения при длинах волны 223.237 и 236.9 нм, что соответствует пятому и шестому колебательным уровням молекулы кислорода. Данные по поглощению использованы для оценки колебательной температуры, а затем, косвенно, других параметров газа, включая эволюцию заселенностей соответствующих состояний. Высокая точность измерений позволяет считать результаты [11] по высокотемпературной кинетике кислорода одними из наиболее достоверных в современной литературе.

Целью настоящей работы являются моделирование течения кислорода за отраженной ударной волной в условиях [11], сравнение с экспериментальными данными, анализ влияния релаксации за падающей ударной волной на параметры течения и выбор модели, дающей лучшее согласие с экспериментом.

**2. Теоретическая модель.** В работе рассматривается течение невязкой нетеплопроводной бинарной газовой смеси  $O_2/O$  за фронтом отраженной ударной волны с учетом колебательной релаксации и химических реакций. Релаксация моделировалась на основе нулевого приближения метода Чепмена — Энского в точной поуровневой постановке [1], позволяющей детально описать сильнонеравновесную физико-химическую кинетику. Система уравнений для макропараметров включает уравнения баланса для числовых плотностей молекул и атомов

$$v \frac{dn_i}{dx} + n_i \frac{dv}{dx} = R_i^{\text{vibr}} + R_i^{\text{react}}, \quad i = 0, 1, \dots, l, \quad (1)$$

$$v \frac{dn_a}{dx} + n_a \frac{dv}{dx} = -2 \sum_i R_i^{\text{react}}, \quad (2)$$

а также уравнения сохранения массы, импульса и энергии

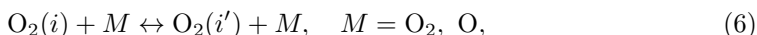
$$\rho v = \text{const}, \quad (3)$$

$$\rho v^2 + p = \text{const}, \quad (4)$$

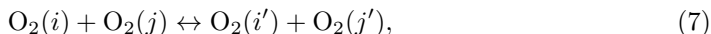
$$\frac{E + p}{\rho} + \frac{v^2}{2} = \text{const}, \quad (5)$$

где  $v$  — макроскопическая скорость газа,  $n_i$  — числовая плотность молекул кислорода на  $i$ -м колебательном уровне,  $n_a$  — числовая плотность атомов кислорода,  $R_i^{\text{vibr}}$  и  $R_i^{\text{react}}$  — релаксационные члены, описывающие изменение заселенности колебательных уровней молекул и числовой плотности атомов вследствие процессов колебательного энергообмена и химических реакций,  $l$  — максимальный колебательный уровень молекулы,  $\rho$  и  $p$  — плотность и давление газа,  $E$  — полная энергия на единицу объема.

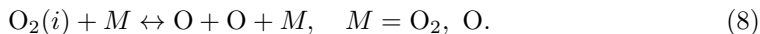
Релаксационные члены  $R_i^{\text{vibr}}$  и  $R_i^{\text{react}}$  определяются коэффициентами скорости физико-химических процессов, протекающих в газодинамическом масштабе времени. Используемая кинетическая схема аналогична рассмотренной в работах [2, 5] и включает в себя переходы колебательной энергии в поступательную и обратно при столкновении с частицей  $M$  (VT-обмены)



обмены колебательной энергией при столкновении молекул (VV-обмены)



а также реакцию диссоциации и обратную к ней реакцию рекомбинации при столкновении с молекулой или атомом



Здесь  $i, j$  — колебательные уровни молекул  $\text{O}_2$ . Колебательные энергообмены описывались с использованием обобщенной теории Шварца — Славского — Герцфельда (SSH-теория) [12] и модели нагруженного гармонического осциллятора (ФНО) [13] с учетом только одноквантовых переходов. Процессы диссоциации описывались с использованием модели Маррона — Тринора [14] с наиболее распространенными в литературе [2, 11] значениями параметра  $U = D/6k, 3T, \infty$ , а также параметрами, предложенными в работах [15, 16]. Здесь  $D$  — энергия диссоциации молекулы,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура газа. Параметры закона Аррениуса были взяты из работ [15, 17]. Колебательная энергия вычислялась по модели ангармонического осциллятора.

Ключевое отличие постановки задачи от работ [2, 5] состоит в следующем: рассматривается моделирование не только исходной падающей, но и отраженной ударных волн, что позволяет провести сравнение с недавним экспериментальным исследованием кинетики кислорода в ударной трубе [11]. Преимущество экспериментов за отраженными УВ состоит в том, что в них газ нагревается значительно сильнее, что дает возможность провести валидацию теоретических моделей при более высоких температурах, характерных для сверхзвуковых течений. Однако теоретическое описание течения вызывает заметные сложности. Так, отраженная волна проходит

через нагретый падающей УВ неравновесный газ, в котором не завершились процессы релаксации. В работе [6] предложены различные пути описания газа между прохождением исходной и отраженной ударных волн. Одним из них является предварительное моделирование частичной релаксации за падающей УВ в течение промежутка времени  $t_r$  между ее прохождением и прохождением и обратной УВ, а затем пересчет параметров за отраженной УВ и моделирование основной задачи о релаксации. Под «частичной» релаксацией авторы данного исследования понимают незавершенный процесс релаксации, когда газ еще не успевает выйти на равновесие; при этом в кинетическую схему включены все процессы. В то же время авторами эксперимента в [11] было использовано предположение о том, что релаксация за падающей УВ полностью заморожена. В настоящей работе проведено моделирование в обеих постановках. Для пересчета параметров непосредственно за фронтом ударной волны использовались законы сохранения (3)–(5). При этом предполагалось, что релаксация по поступательным и вращательным степеням свободы завершается во фронте УВ, а химическая и колебательная релаксация заморожена. Отличие для модели с учетом релаксации заключается в том, что в качестве начальных данных для расчета параметров за отраженной УВ используются неравновесные макропараметры, полученные при решении задачи о частичной релаксации до момента времени  $t_r$ .

Так как при учете релаксации макропараметры меняются после падающей УВ с течением времени, встает вопрос о корректности использования стационарной постановки для решения данной задачи. Детальные оценки по результатам расчетов, позволяющие подтвердить приемлемость предположения о стационарности течения, представлены в следующем разделе.

Рассмотрим алгоритм расчета времени  $t_r$ . На рис. 1 представлена  $x$ - $t$ -диаграмма, аналогичная рис. 2 работы [11]. Диаграмма позволяет наглядно понять движение газа в области экспериментальных наблюдений и иллюстрирует метод поиска  $t_r$ . В эксперименте спектроскопические детекторы были установлены на расстоянии  $x_d = 5$  мм от торцевой стенки трубы. Падающая УВ встречает некоторый объем невозмущенного газа в точке А, проходит расстояние  $x_g$  до линии детектора, затем расстояние  $x_d$  до торцевой стенки, отражается и проходит обратно расстояние  $x_d$  до зоны наблюдения в точке В. Это происходит за время  $t_r$ . За это же время находившийся в точке А объем газа проходит расстояние  $x_g$  до точки В на линии детектора и встречается с отраженной УВ в области наблюдения. Скорость спутного течения  $U_g$  за падающей УВ меняется незначительно. Находя ее из законов сохранения и предполагая постоянной, а также взяв значения скорости исходной  $U_{is}$  и отраженной  $U_{rs}$  ударных волн из эксперимента, определяем длину релаксации.

Время  $t_r = x_g/U_g$  складывается из времени  $t_{in1} = x_g/U_{is}$ , за которое падающая УВ проходит расстояние от точки А до линии детектора, времени  $t_{in2} = x_d/U_{is}$ , за которое она же проходит от линии детектора до торцевой стенки, и времени  $t_{rf} = x_d/U_{rs}$ , за которое отраженная УВ проходит от торцевой стенки до линии детектора:

$$\frac{x_g}{U_g} = t_r = t_{in1} + t_{in2} + t_{rf} = \frac{x_g}{U_{is}} + \frac{x_d}{U_{is}} + \frac{x_d}{U_{rs}}. \quad (9)$$

Приравняв левую и правую части равенства, получим выражение

$$x_g \left( \frac{1}{U_g} - \frac{1}{U_{is}} \right) = x_d \left( \frac{1}{U_{is}} + \frac{1}{U_{rs}} \right) \quad (10)$$

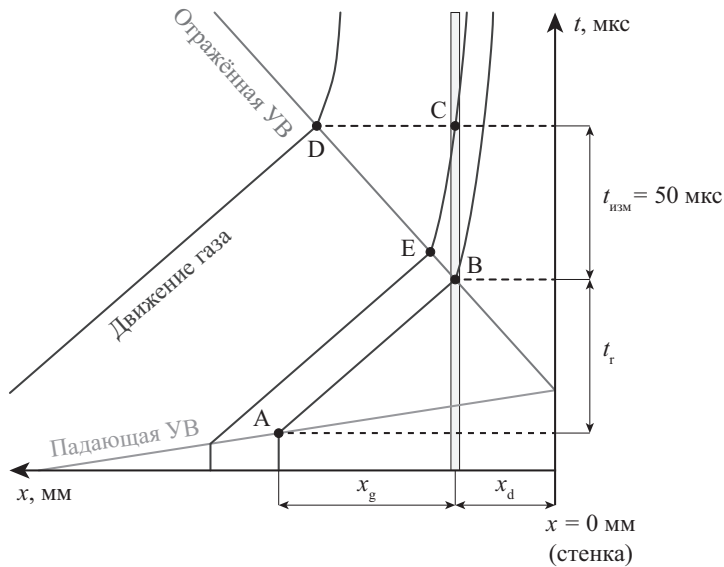


Рис. 1.  $x$ - $t$ -диаграмма, демонстрирующая движение ударных волн и газа около зоны наблюдения в экспериментальной установке.

и определим расстояние  $x_g$ :

$$x_g = \frac{U_{is} + U_{rs}}{U_{is} - U_g} \frac{U_g}{U_{rs}} x_d. \quad (11)$$

Таким образом, для  $t_r$  получаем формулу

$$t_r = \frac{U_{is} + U_{rs}}{U_{is} - U_g} \frac{1}{U_{rs}} x_d. \quad (12)$$

Так как течение считается установившимся и интегрирование системы уравнений (1), (2), (4), (5) проводится по расстоянию  $x$  от фронта УВ, то для падающей волны промежуток интегрирования находится как  $x_{is}^{int} = t_r U_{is}$ .

Авторами эксперимента было также показано, что пренебрежение движением газа относительно детекторов после прохождения отраженной волны (точки В и С на рис. 1) не вносит заметной ошибки в результаты измерений (см. [11, § II.C.2; рис. 2, 3]).

**3. Результаты и обсуждение.** Численное моделирование жесткой системы обыкновенных дифференциальных уравнений (1)–(5) осуществлялось методом Рунге–Кутты с переменным размером шага (ode15s, MATLAB) для условий экспериментов в чистом кислороде из работы [11]. Начальные условия и параметры за фронтом отраженной УВ представлены в табл. 1. В настоящей работе подробное сравнение выполнено для экспериментальных случаев № 1 и 6, поскольку для них в оригинальной работе [11] предоставлены наиболее полные данные о результатах измерений.

С целью оценить корректность стационарной постановки задачи и понять, насколько сильно меняются макропараметры в набегающем на отраженную УВ по-

токе, было дополнительно проведено более длительное моделирование течения за падающей УВ, без взаимодействия с отраженной. Сравнение было проведено для момента времени  $t_r$  и момента времени  $t_r + 50$  мкс (50 мкс — время экспериментальных измерений). Такое сравнение показывает, насколько изменился встреченный отраженной УВ газ за время измерений (точки В и D на  $x-t$ -диаграмме рис. 1). Наибольшее изменение макропараметров составило 7%. В реальной задаче разница еще меньше, так как моделируется проход отраженной УВ через газ на отрезке В–Е рис. 1. Также стоит отметить, что скорость падающей УВ в трубе изменялась незначительно. Так, авторы работы [11] приводят оценку ее изменения меньше 1% для рабочей части длиной 10 м. Для сравнения, расстояние  $x_g$  по нашим оценкам не превышает 10 см. Это дает основание считать, что за время измерений параметры газа изменяются незначительно, и предложенная в работе стационарная постановка подходит для моделирования задачи и качественной оценки влияния учета релаксации между ударными волнами.

Таблица 1. Экспериментальные данные [11]

№	$p_{\text{fill}}$ , Торр	$p^0$ , Торр	$T_{\text{tr}}^0$ , К	$U_{\text{is}}$ , м/с	$U_{\text{rs}}$ , м/с
1	<b>0.13</b>	<b>57</b>	<b>6230</b>	<b>2220</b>	<b>770</b>
2	0.19	89	6300	2230	760
3	0.13	63	6800	2320	800
4	0.08	37	6890	2340	810
5	0.05	30	7340	2410	830
6	<b>0.07</b>	<b>41</b>	<b>7940</b>	<b>2510</b>	<b>870</b>
7	0.04	26	8750	2640	910
8	0.05	34	9560	2760	950

Здесь:  $p_{\text{fill}}$  — начальное давление в трубе,  $p^0$ ,  $T_{\text{tr}}^0$  — давление и температура сразу за фронтом отраженной УВ,  $U_{\text{is}}$  — скорость падающей УВ,  $U_{\text{rs}}$  — скорость отраженной УВ. Начальная температура газа во всех тестовых задачах  $T_{\text{fill}} = 296$  К.

В эксперименте в [11] проводились непосредственные измерения давления и скорости волны с помощью пьезоэлектрических датчиков давления, расположенных по длине трубы и в зоне измерений, а значения колебательной температуры и концентрации  $O_2$  были получены косвенным образом из обработки спектроскопических измерений в предположении о замороженной релаксации. Поступательная температура вычислялась из законов сохранения, а числовая плотность для 5-го и 6-го колебательных уровней высчитывалась согласно распределению Больцмана, исходя из предположения, что на низких уровнях влияние неравновесности невелико.

Представляет интерес оценка влияния релаксационных процессов за падающей ударной волной на макропараметры смеси за отраженной УВ. Так как давление измерялось непосредственно в эксперименте, а не вычислялось путем последующей обработки данных, целесообразно именно для него в первую очередь провести сравнение. Результаты сравнения измеренного и рассчитанного давления  $p^0$  за фронтом отраженной УВ представлены в табл. 2. Сравнение произведено для двух случаев: с учетом неравновесности потока при прохождении отраженной УВ и без учета релаксации за падающей ударной волной. Также в таблице приведены значения времени  $t_r$ , использованные при решении задачи о частичной релаксации за исходной УВ. Расчеты были проведены с использованием различных значений параметра  $U$  обобщенной модели Маррона—Тринора (МТ), однако значения  $p^0$  практически не

Таблица 2. Давление  $p^0$  за отраженной ударной волной и время  $t_r$

№	Без учета релаксации		С учетом релаксации		[11] $p^0$ , Торр	Время между волнами $t_r$ , мкс
	$p^0$ , Торр	Отклонение от [11], %	$p^0$ , Торр	Отклонение от [11], %		
1	50	12	56	2	57	47
2	72	19	85	5	89	48
3	55	13	64	2	63	46
4	34	10	39	5	37	45
5	23	23	25	17	30	44
6	35	15	41	0	41	43
7	22	15	26	0	26	41
8	31	9	37	9	34	40

зависят от выбора параметра. Это связано с тем, что, в отличие от колебательной релаксации, диссоциация за падающей УВ оказывается замороженной ввиду низкой температуры. Анализ таблицы показывает, что значения давления  $p^0$ , полученные с учетом релаксации, гораздо ближе к экспериментальным данным, нежели значения, полученные без учета релаксации. Таким образом, учет отклонения от равновесия при моделировании отраженной УВ является важным фактором при сопоставлении с экспериментом.

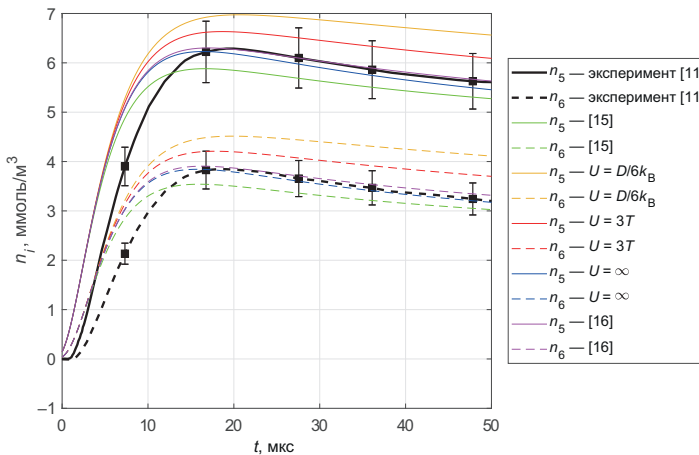


Рис. 2. Изменение концентрации молекул  $O_2$  на пятом и шестом колебательных уровнях с течением времени для начальных условий № 1 при учете релаксации до отраженной УВ.

На рис. 2 приведено изменение числовой плотности  $n_i$  для 5-го и 6-го колебательных уровней молекулы  $O_2$  в зависимости от времени в случае учета процессов релаксации после падающей ударной волны. Для вычисления коэффициентов скорости VT- и VV-обменов использовалась модель SSH [12]. Коэффициенты скорости диссоциации были рассчитаны с использованием пяти различных значений параметра  $U$  модели Маррона — Тринора. Наилучшее совпадение с экспериментом на временах, больших 10 мкс, обеспечивают модели с параметром  $U = \infty$  и значениями  $U$ , представленными в работах [15] и [16]. Вблизи фронта УВ (до 10 мкс) рассчитанные заселенности существенно выше, чем полученные на основе бoльцмановского распре-

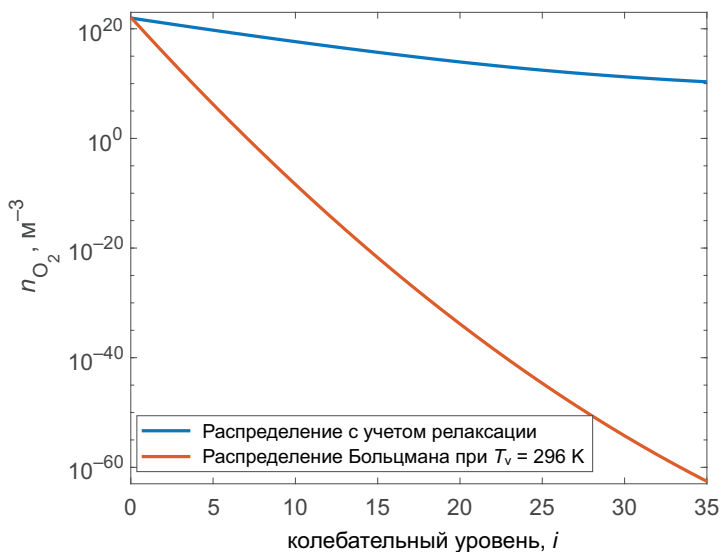


Рис. 3. Распределение по колебательным уровням в момент времени перед прохождением отраженной ударной волны.

деления экспериментальные данные из [11], даже с учетом погрешности измерений. Это можно объяснить различием в начальных распределениях (см. рис. 3). Релаксация за падающей УВ существенно заселяет верхние колебательные состояния по сравнению со случаем замороженной релаксации; к моменту прихода отраженной УВ газ становится гораздо более возбужденным, и это оказывает заметное влияние на процессы за отраженной УВ.

На рис. 4 приведена зависимость колебательной температуры  $T_v$  от времени в сравнении с экспериментальными данными для случаев с учетом и без учета частичной релаксации за падающей УВ. Колебательная температура в поуровневом приближении вычисляется по формуле  $T_v = \varepsilon_1 / (k \ln(n_0/n_1))$  ( $\varepsilon_1$  — колебательная энергия первого уровня). Модель ФНО предсказывает слишком быструю колебательную релаксацию по сравнению с экспериментом. Возможно, что это связано с применением упрощенной модификации модели, не учитывающей трехмерный характер столкновения и влияние вращательного возбуждения; более точная модель ФНО-FR, предложенная в работе [18], будет использована в дальнейших исследованиях. Модель SSH в целом хорошо описывает процесс релаксации. Что касается модели диссоциации, то во всех случаях наилучшее согласие с экспериментом дает модель МТ с параметром  $U = 3T$ . Отметим, что результаты, полученные для случая без учета частичной релаксации до отраженной УВ, находятся в лучшем согласии с данными из [11] для колебательной температуры, причем в этом случае хорошо описываются и величина, и положение максимума  $T_v$ . Однако это не означает, что частичной релаксацией следует пренебрегать, а просто показывает, что при одинаково заданных начальных условиях мы можем получить хорошее совпадение с [11]. При этом для оценки роли релаксации за падающей УВ мы рекомендуем опираться на сравнение с давлением, непосредственно измеренным в эксперименте, а не с другими параметрами, полученными из экспериментальных данных косвенно при различных предположениях.



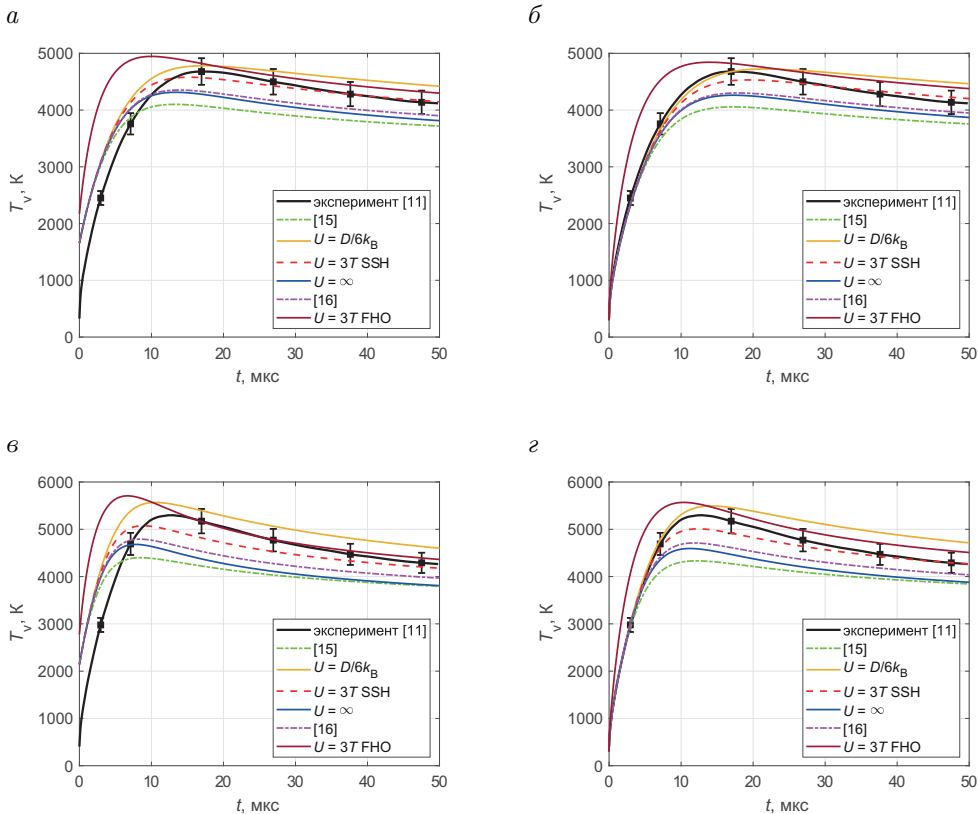


Рис. 4. Изменение колебательной температуры газа за фронтом отраженной ударной волны с течением времени для начальных условий №1 (а, б) и №6 (в, г) с учетом релаксации после падающей ударной волны (а, в) и без учета (б, г).

На рис. 5 приведено изменение концентрации молекул кислорода за фронтом отраженной УВ. В случае, учитывающем частичную релаксацию за падающей УВ (рис. 5, а, в), удовлетворительное согласие с экспериментом дают значения  $U = D/6k$  и  $U = 3T$ . Если не учитывать релаксацию (рис. 5, б, г), то лучшее совпадение с экспериментом дает значение модифицированного параметра  $U$  [15, 16] и  $U = \infty$ . Интересно отметить, что начальная концентрация молекул кислорода за отраженной УВ отличается для случаев с учетом и без учета частичной релаксации. Это объясняется различием давлений (см. табл. 2). При учете релаксации давление хорошо согласуется с экспериментальным, поэтому и начальные концентрации совпадают. Однако для колебательной температуры наблюдается противоположная тенденция: начальные значения лучше согласуются в случае замороженной релаксации за падающей УВ. Такая противоречивая картина подчеркивает два аспекта: 1) целесообразность доработки методики пересчета параметров из спектроскопических данных с учетом частичной релаксации; 2) важную роль процессов релаксации после исходной ударной волны. Следует отметить, что для случаев с замороженной и частичной релаксацией рекомендации по выбору модели диссоциации могут заметно различаться.

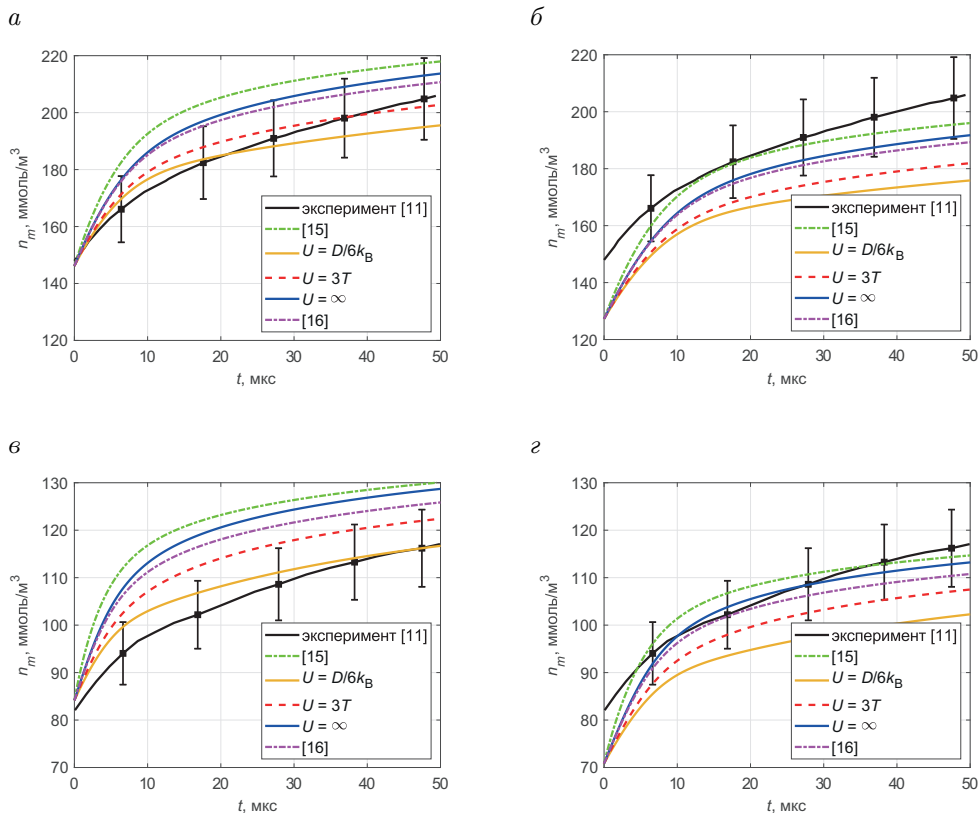


Рис. 5. Изменение концентрации молекул кислорода за фронтом отраженной ударной волны с течением времени для начальных условий №1 (а, б) и №6 (в, г) с учетом релаксации после падающей ударной волны (а, в) и без учета (б, г).

**4. Заключение.** В рамках поуровневой модели проведено численное моделирование течения кислорода за фронтом отраженной ударной волны в условиях, реализованных экспериментально в ударной трубе. Расчеты проводились с учетом и без учета частичной релаксации газа в промежутке времени между прохождением падающей и отраженной волн. Использовались две модели описания колебательной кинетики и пять значений параметра  $U$  в модели Маррона — Тринора; проведено сравнение с экспериментом. В целом наиболее удовлетворительное согласие с экспериментальными данными для всех газодинамических параметров получено для модели SSH в сочетании с моделью Маррона — Тринора с параметром  $U = 3T$ . Показано, что учет частичной релаксации за падающей ударной волной существенно влияет на профили колебательной температуры, давления и числовых плотностей кислорода и заселенности его колебательных состояний за отраженной УВ. В частности, давления, полученные с учетом частичной релаксации, значительно лучше совпадают с измеренными по сравнению со случаем замороженной релаксации; такой же вывод сделан для начального значения концентрации за отраженной волной. С другой стороны, учет частичной релаксации приводит к начальным значениям колебательной температуры, отличающимся от  $T_v$ , рассчитанной в [11] по

данным спектроскопических измерений в предположении замороженных физико-химических процессов между падающей и отраженной УВ. Таким образом, полезно провести дополнительный анализ спектроскопических данных, полученных в эксперименте, с целью разработки методики вычисления колебательной температуры, учитывающей тот факт, что отраженная волна проходит через колебательно возбужденный газ. В дальнейшей работе мы планируем провести такой анализ, а также добавить в кинетическую схему электронное возбуждение и реакции с участием атомов аргона.

## Литература

1. Нагнибеда Е. А., Кустова Е. В. *Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов*. Санкт-Петербург, Изд-во С.-Петерб. ун-та (2003).
2. Campoli L., Kunova O., Kustova E., Melnik M. Models validation and code profiling in state-to-state simulations of shock heated air flows. *Acta Astronautica* **175**, 493–509 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.06.008>
3. Gimelshein S.F., Wysong I.J., Fangman A.J., Andrienko D.A., Kunova O.V., Kustova E.V., Garbacz C., Fossati M., Hanquist K. Kinetic and Continuum Modeling of High-Temperature Oxygen and Nitrogen Binary Mixtures. *J. Thermophys. Heat Transf.* **36** (2), 399–418 (2022). <https://doi.org/10.2514/1.T6258>
4. Мишина А. И., Кустова Е. В. Пространственно однородная релаксация молекул CO с учетом резонансных VE-обменов. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **4** (62), вып. 2, 310–322 (2017). <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2017.215>
5. Кунова О. В., Кустова Е. В., Мельник М. Ю., Савельев А. С. Валидация моделей поуровневой кинетики кислорода за фронтом ударной волны. *Физико-химическая кинетика в газовой динамике* **19** (3) (2018). <http://doi.org/10.33257/PhChGD.19.3.765>
6. Gimelshein S.F. Particle Modeling of Reflected Shock Waves. *J. Thermophys. Heat Transf.* **35** (2), 362–371 (2021). <https://doi.org/10.2514/1.T6103>
7. Алексеев И. В., Кустова Е. В. Численное моделирование ударной волны в вязком углекислом газе методом конечных объемов. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **7** (65), вып. 3, 500–510 (2020). <https://doi.org/10.21638/spbu01.2020.312>
8. Ibraguimova L. B., Sergievskaya A. L., Levashov V. Yu., Shatalov O. P., Tunik Yu. V., Zabelinskii I. E. Investigation of oxygen dissociation and vibrational relaxation at temperatures 4000–10800 K. *J. Chem. Phys.* **139**, 034317 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4813070>
9. Luo H., Sebastião I. B., Alexeenko A. A., Macheret S. O. Classical impulsive model for dissociation of diatomic molecules in direct simulation Monte Carlo. *Phys. Rev. Fluids* **3**, 113401 (2018). <https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.3.113401>
10. Gimelshein S.F., Wysong I. J., Bykova N. G., Shatalov O. P., Zabelinskii I. E. Improved Analysis of O<sub>2</sub> Ultraviolet Absorption Spectra Under Nonequilibrium Shock Conditions. *AIAA Journal* **58** (10), 4451–4460 (2020). <https://doi.org/10.2514/1.J058961>
11. Streicher J. W., Krish A., Hanson R. K. Coupled vibration-dissociation time-histories and rate measurements in shock-heated, nondilute O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> – Ar mixtures from 6000 to 14000 K. *Phys. Fluids* **33**, 056107 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0048059>
12. Schwartz R. N., Slawsky Z. I., Herzfeld K. F. Calculation of vibrational relaxation times in gases. *J. Chem. Phys.* **20** (10), 1591–1599 (1952). <https://doi.org/10.1063/1.1700221>
13. Adamovich I., Macheret S., Rich J., Treanor C. Vibrational energy transfer rates using a forced harmonic oscillator model. *J. Thermophys. Heat Transf.* **12** (1), 57–65 (1998). <https://doi.org/10.2514/2.6302>
14. Marrone P., Treanor C. Chemical relaxation with preferential dissociation from excited vibrational levels. *Phys. Fluids* **6** (9), 1215–1221 (1963). <https://doi.org/10.1063/1.1706888>
15. Kunova O., Kustova E., Savelev A. Generalized Treanor – Marrone model for state-specific dissociation rate coefficients. *Chemical Physics Letter* **659**, 80–87 (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2016.07.006>
16. Погосбекян М. Ю., Сергиевская А. Л. Моделирование реакции диссоциации кислорода в термически неравновесных условиях: модели, траекторные расчеты, эксперимент. *Химическая физика* **37** (4), 20–31 (2018). <https://doi.org/10.7868/S0207401X18040039>

17. Park C., Howe J.T., Jaffe R.L., Candler G.V. Review of Chemical-Kinetic Problems of Future NASA Missions, II: Mars Entries. *J. Thermophys. Heat Tran.* **8** (1), 9–23 (1994). <https://doi.org/10.2514/3.496>

18. Adamovich I. Three-dimensional analytic probabilities of coupled vibrational-rotational translational energy transfer for DSMC modeling of nonequilibrium flows. *Phys. Fluids* **26** (4), 046102 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4872336>

Статья поступила в редакцию 14 февраля 2022 г.;  
доработана 1 марта 2022 г.;  
рекомендована к печати 3 марта 2022 г.

Контактная информация:

Кравченко Денис Сергеевич — студент; st076295@student.spbu.ru

Кустова Елена Владимировна — д-р физ.-мат. наук, проф.; e.kustova@spbu.ru

Мельник Максим Юрьевич — аспирант; melnik.mxm@gmail.com

## Modeling of state-to-state oxygen kinetics behind reflected shock waves\*

*D. S. Kravchenko, E. V. Kustova, M. Yu. Melnik*

St Petersburg State University, 7–9, Universitetskaya nab., St Petersburg, 199034, Russian Federation

**For citation:** Kravchenko D. S., Kustova E. V., Melnik M. Yu. Modeling of state-to-state oxygen kinetics behind reflected shock waves. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy*, 2022, vol. 9 (67), issue 3, pp. 426–439. <https://doi.org/10.21638/spbu01.2022.304> (In Russian)

A coupled problem of gasdynamics, vibrational relaxation, and dissociation in the flow of oxygen behind reflected shock waves is studied. The detailed state-to-state kinetic approach is used, which is based on a coupled solution of the momentum and energy conservation equations with the balance equations for molecular vibrational state populations and concentrations of oxygen atoms. Initial conditions corresponding to recent experiments in shock tubes are considered. For different models of physicochemical processes, a comparison is made with experimental data; varying the model parameters yields satisfactory agreement of all gas-dynamic parameters with the measured ones. The key feature of the proposed approach is the allowance for partial vibrational-chemical relaxation in the time interval between the incident and reflected shock waves. When relaxation between the shocks is not frozen, the reflected shock wave propagates through a vibrationally nonequilibrium gas, which significantly affects kinetics and gas dynamics. Accounting for partial relaxation ensures good agreement between the pressure calculated behind the front of the reflected shock wave and the pressure measured in the experiment. On the other hand, comparison with the vibrational temperature calculated indirectly from spectroscopic experimental data under the assumption of frozen relaxation shows noticeable differences near the shock wave front. We conclude that the technique for extracting gas-dynamic parameters from spectroscopic data has to be improved by taking into account vibrational excitation before the reflected shock wave.

*Keywords:* vibrational relaxation, dissociation, state-to-state kinetics, oxygen, reflected shock wave.

---

\*The work is supported by Saint Petersburg State University (project ID 84912260).

## References

1. Nagnibeda E. A., Kustova E. V. *Kineticheskaja teorija processov perenosa i relaksacii v potokah neravnovesnyh reagirujushih gazov*. St Petersburg, St Petersburg University Press (2009). (In Russian) [Eng. transl.: Nagnibeda E., Kustova E. *Nonequilibrium Reacting Gas Flows. Kinetic Theory of Transport and Relaxation Processes*. In Ser.: Heat and Mass Transfer. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag (2009)].
2. Campoli L., Kunova O., Kustova E., Melnik M. Models validation and code profiling in state-to-state simulations of shock heated air flows. *Acta Astronautica* **175**, 493–509 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.06.008>
3. Gimelshein S. F., Wysong I. J., Fangman A. J., Andrienko D. A., Kunova O. V., Kustova E. V., Garbacz C., Fossati M., Hanquist K. Kinetic and Continuum Modeling of High-Temperature Oxygen and Nitrogen Binary Mixtures. *J. Thermophys. Heat Transf.* **36** (2), 399–418 (2022). <https://doi.org/10.2514/1.T6258>
4. Mishina A. I., Kustova E. V. Spatially homogeneous relaxation of CO molecules with resonant VE transitions. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **4** (62), iss. 2, 310–322 (2017). <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2017.215> (In Russian) [Eng. transl.: *Vestnik St Petersburg Univ. Math.* **50**, 188–197 (2017). <https://doi.org/10.3103/S1063454117020108>].
5. Kunova O. V., Kustova E. V., Melnik M. Yu., Savelev A. S. Validation of models of state-to-state oxygen kinetics behind shock waves *Phys. Chem. Kinetics Gas Dynam.* **19** (3) (2018). <http://doi.org/10.33257/PhChGD.19.3.765> (In Russian)
6. Gimelshein S. F. Particle Modeling of Reflected Shock Waves. *J. Thermophys. Heat Transf.* **35** (2), 362–371 (2021). <https://doi.org/10.2514/1.T6103>
7. Alekseev I. V., Kustova E. V. Numerical simulations of shockwaves in viscous carbon dioxide flows using finite volume method. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **7** (65), iss. 3, 500–510 (2020). <https://doi.org/10.21638/spbu01.2020.312> (In Russian) [Eng. transl.: *Vestnik St Petersburg Univ. Math.* **53**, 344–350 (2020). <https://doi.org/10.1134/S1063454120030024>].
8. Ibraguimova L. B., Sergievskaya A. L., Levashov V. Yu., Shatalov O. P., Tunik Yu. V., Zabelinskii I. E. Investigation of oxygen dissociation and vibrational relaxation at temperatures 4000–10800 K. *J. Chem. Phys.* **139**, 034317 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4813070>
9. Luo H., Sebastião I. B., Alexeenko A. A., Macheret S. O. Classical impulsive model for dissociation of diatomic molecules in direct simulation Monte Carlo. *Phys. Rev. Fluids* **3**, 113401 (2018). <https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.3.113401>
10. Gimelshein S. F., Wysong I. J., Bykova N. G., Shatalov O. P., Zabelinskii I. E. Improved Analysis of O<sub>2</sub> Ultraviolet Absorption Spectra Under Nonequilibrium Shock Conditions. *AIAA Journal* **58** (10), 4451–4460 (2020). <https://doi.org/10.2514/1.J058961>
11. Streicher J. W., Krish A., Hanson R. K. Coupled vibration-dissociation time-histories and rate measurements in shock-heated, nondilute O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> – Ar mixtures from 6000 to 14000 K. *Phys. Fluids* **33**, 056107 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0048059>
12. Schwartz R. N., Slawsky Z. I., Herzfeld K. F. Calculation of vibrational relaxation times in gases. *J. Chem. Phys.* **20** (10), 1591–1599 (1952). <https://doi.org/10.1063/1.1700221>
13. Adamovich I., Macheret S., Rich J., Treanor C. Vibrational energy transfer rates using a forced harmonic oscillator model. *J. Thermophys. Heat Transf.* **12** (1), 57–65 (1998). <https://doi.org/10.2514/2.6302>
14. Marrone P., Treanor C. Chemical relaxation with preferential dissociation from excited vibrational levels. *Phys. Fluids* **6** (9), 1215–1221 (1963). <https://doi.org/10.1063/1.1706888>
15. Kunova O., Kustova E., Savelev A. Generalized Treanor – Marrone model for state-specific dissociation rate coefficients. *Chemical Physics Letter* **659**, 80–87 (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2016.07.006>
16. Pogosbekyan M., Sergievskaya A. Simulation of the oxygen dissociation reaction under thermally nonequilibrium conditions: models, trajectory calculations, and the experiment. *Himicheskaja fizika* **37** (4), 20–31 (2018). <https://doi.org/10.7868/S0207401X18040039> (In Russian) [Eng. transl.: *Russ. J. Phys. Chem. B* **12**, 208–218 (2018). <https://doi.org/10.1134/S1990793118020239>].
17. Park C., Howe J. T., Jaffe R. L., Candler G. V. Review of Chemical-Kinetic Problems of Future NASA Missions, II: Mars Entries. *J. Thermophys. Heat Tran.* **8** (1), 9–23 (1994). <https://doi.org/10.2514/3.496>

18. Adamovich I. Three-dimensional analytic probabilities of coupled vibrational-rotational translational energy transfer for DSMC modeling of nonequilibrium flows. *Phys. Fluids* **26** (4), 046102 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4872336>

Received: February 14, 2022

Revised: March 1, 2022

Accepted: March 3, 2022

Authors' information:

*Denis S. Kravchenko* — [st076295@student.spbu.ru](mailto:st076295@student.spbu.ru)

*Elena V. Kustova* — [e.kustova@spbu.ru](mailto:e.kustova@spbu.ru)

*Maksim Yu. Melnik* — [melnik.mxm@gmail.com](mailto:melnik.mxm@gmail.com)

## ХРОНИКА

16 февраля 2022 г. на заседании секции теоретической механики им. проф. Н. Н. Поляхова в Санкт-Петербургском Доме ученых им. М. Горького выступили канд. физ.-мат. наук С. М. Ковалев (АНИИ) и канд. физ.-мат. наук Г. В. Павилайнен (СПбГУ) с докладом на тему «Математические модели локальной прочности льда и задачи упругопластического изгиба опор гидротехнических сооружений».

Краткое содержание доклада:

В докладе предлагаются математические модели локальной прочности льда на основе многочисленных наблюдений и экспериментальных исследований с помощью скважинного зонд-индентора, а также использование значений локальной прочности для оценки воздействия ледовых образований на опоры вертикальных опор гидротехнических сооружений из современных конструкционных сплавов. Проведен анализ влияния скорости внедрения индентора и анизотропии льда, а также анализ упругопластического изгиба опор аналитически и с помощью софт-пакетов ANSYS и COMSOL.