

## ВЛИЯНИЕ ПЕРЕМЕННОГО ДИАМЕТРА МОЛЕКУЛ НА КОЭФФИЦИЕНТ ВЯЗКОСТИ В ПОУРОВНЕВОМ ПРИБЛИЖЕНИИ\*

*О. В. Корниенко, Е. В. Кустова*

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

В работе изучается влияние переменного диаметра колебательно возбужденной молекулы на коэффициент сдвиговой вязкости в приближении поуровневой кинетики. Рассматриваются три модели для расчета диаметра молекул: Канга—Кунца, Морзе, Тица—Хуа. По ним рассчитываются диаметры молекул  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $NO$  для разных колебательно-вращательных состояний. Показывается, что модель Канга—Кунца дает экспоненциальный рост диаметра молекулы для колебательных уровней выше 10, поэтому ее применение целесообразно только при низких температурах. Модели Тица—Хуа и Морзе дают близкие значения диаметров. Показывается также, что вкладом вращательного возбуждения в диаметр рассмотренных молекул можно пренебречь. Для разных значений потенциалов, температур, равновесных и неравновесных колебательных распределений рассчитывается отношение поуровневого коэффициента сдвиговой вязкости к коэффициенту вязкости для газа, состоящего из невозбужденных молекул. Во всех рассмотренных случаях эффект увеличения молекулы с ростом колебательного уровня практически не влияет на вязкость, отклонение не превышает 7%. Таким образом доказывается справедливость предположения о том, что при расчете поуровневых коэффициентов переноса зависимость сечения упругого столкновения от колебательного состояния можно не учитывать. Это позволяет обоснованно применять упрощенные алгоритмы расчета коэффициентов переноса в приближении поуровневой кинетики, заметно сокращающие требования к вычислительным ресурсам при решении задач неравновесной газовой динамики. Библиогр. 16 назв. Ил. 5. Табл. 6.

*Ключевые слова:* диаметр молекулы, возбужденное колебательное состояние, поуровневый коэффициент сдвиговой вязкости.

**1. Введение.** Приближение поуровневой кинетики является одним из наиболее точных методов описания сильнонеравновесных течений газов с внутренними степенями свободы и химическими реакциями [1–9]. Для моделирования вязких течений необходим расчет коэффициентов переноса, входящих в выражения для тензора напряжений и теплового потока. Алгоритм расчета коэффициентов переноса в поуровневом приближении впервые был предложен в работе [6]. Одно из предположений, лежащих в основе алгоритма, состоит в том, что сечения упругих столкновений считаются независимыми от колебательного состояния молекулы. Это предположение значительно упрощает расчеты поуровневых коэффициентов переноса, однако в [6] не приводится строгого обоснования пределов его применимости. Более того, известно, что сечение упругого столкновения возбужденных молекул заметно увеличивается [10–13], что может влиять на интегралы столкновений и коэффициенты переноса.

В работе [14] был предложен простой метод для получения приближенных оценок влияния молекулярного диаметра на коэффициент сдвиговой вязкости. Однако для расчета диаметра колебательно возбужденной молекулы использовалась модель [10], существенно переоценивающая размер молекул на верхних колебательных уровнях. В связи с этим расчеты приходилось обрывать при достаточно низких значениях коле-

\*Работа выполнена при поддержке СПбГУ (тема НИР 6.37.206.2016) и РФФИ (грант 15-08-03371).

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2016

бательной энергии, что заметно ухудшает точность оценок. Целью настоящей работы является оценка вклада возбужденных состояний в коэффициент сдвиговой вязкости компонентов воздуха на основании более точных моделей потенциалов с учетом всех возможных колебательных состояний. Исследуется отношение коэффициента вязкости к соответствующему коэффициенту в основном колебательном состоянии для различных значений температуры, равновесных и неравновесных распределений.

**2. Модели потенциалов.** Для расчета диаметра возбужденной молекулы в работе использовались три модели потенциала.

**2.1. Модель Туца—Хуа [12].** Диаметр молекулы, находящейся на колебательном уровне  $v$  и вращательном уровне  $j$ , вычисляется (в ангстремах,  $1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ) по формуле

$$d_{v,j} = R_{v,j} + 2.3, \quad (1)$$

где

$$R_{v,j} = R_e + b_h^{-1} \ln \left( \frac{\phi_2 + 2\sqrt{\phi_1 \phi_3}}{-4\phi_3 \text{sign}(\phi_2)} \right).$$

Здесь  $R_e$  — равновесное межъядерное расстояние,  $b_h = \beta(1 - c_h)$ ,  $\beta$  — константа Морзе для данного газа,  $c_h$  — малый параметр, служащий для оптимизации модели,

$$\begin{aligned} \phi_1 &= 6a_{th} + 3b_{th} + c_{th}, & \phi_2 &= -8a_{th} - 3b_{th} + d_{th}, & \phi_3 &= 3a_{th} + b_{th} + e_{th}, \\ a_{th} &= c_h^2 \xi^2 \cdot C_{th} L^2, \\ b_{th} &= B_{th} L^2 \cdot c_h^2 \xi^2 + 2C_{th} L^2 c_h \xi, \\ c_{th} &= 2B_{th} L^2 \cdot c_h \xi + C_{th} L^2 - \xi^2 D, \\ d_{th} &= 2\xi D - B_{th} \cdot L^2, \\ e_{th} &= E_{v,j}^{th} - A_{th} L^2 - D, \end{aligned}$$

$D$  — энергия диссоциации,  $E_{v,j}^{th}$  — энергия осциллятора в зависимости от колебательного ( $v$ ) и вращательного ( $j$ ) уровней:

$$E_{v,j}^{th} = D + L^2(A_{th} - 3u^2 C_{th} - u^2 B_{th} - 2u C_{th}) - \left[ \left( v + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar b_h}{(2\mu)^{1/2}} - F_1 - F_2 L^2 - F_3 L^4 \right]^2,$$

$$F_1 = \frac{k_1 - 4\xi D \mu}{-4\mu \xi D^{1/2} + k_2},$$

$$F_2 = \frac{-2\mu}{-4\mu \xi D^{1/2} + k_2} \left[ \phi'_2 + F_1 \frac{\phi'_1}{\xi D^{1/2}} \right],$$

$$F_3 = \frac{-\mu \phi'_1}{\xi D^{1/2} (-4\mu \xi D^{1/2} + k_2)} \left[ 2F_2 + F_1 \frac{\phi'_1}{2\xi^2 D} \right],$$

$$\phi'_1 = 6u^2 C_{th} + 3u^2 B_{th} + 6u C_{th} + 2u B_{th} + C_{th},$$

$$\phi'_2 = -(8u^2 C_{th} + 3u^2 B_{th} + 6u C_{th} + B_{th}),$$

$$k_1 = u\hbar^2 \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 b_h^2, \quad k_2 = 2u\hbar \left( v + \frac{1}{2} \right) b_h^2 (2\mu)^{1/2}.$$

Здесь  $u = c_h \xi$ ,  $\mu$  — приведенная масса молекулы,  $\hbar = h/(2\pi)$ ,  $h$  — постоянная Планка,  $\Lambda$  — квантовое число, определяющее компоненту электронного орбитального момента,

$b_h$  — константа функции Гица—Хуа,

$$\begin{aligned}\xi &= e^{-b_h(R_{0,j}-R_e)}, \\ C_{th} &= \left(1 - \frac{3}{b_h R_{0,j}}\right) \frac{1}{2\mu b_h R_{0,j}^3}, \\ B_{th} &= 2 \left[1 + \frac{b_h R_{0,j}}{b_h R_{0,j} - 3}\right] C_{th}, \\ A_{th} &= \left[1 + \frac{3}{b_h R_{0,j}(b_h R_{0,j} - 3)}\right] b_h R_{0,j} C_{th}, \\ L^2 &= (j(j+1) - \Lambda^2) \hbar^2,\end{aligned}$$

$R_{0,j}$  — равновесное межъядерное расстояние для двухатомной молекулы в зависимости от вращательного уровня, на котором находится молекула:

$$\begin{aligned}R_{0,j} &= \frac{y_*}{b_h}, \quad y_* = y_e + B_h C_j + D_h C_j^2, \quad y_e = b_h R_e, \\ C_j &= \frac{b_h^2 L^2}{2\mu D}, \\ B_h &= \frac{(1 - c_h)^2}{y_e^3}, \\ D_h &= \frac{3}{2} B_h^2 - \frac{3B_h^2}{y_e} + \frac{3B_h c_h (1 - c_h)}{(y_e)^3}.\end{aligned}$$

Данная модель является наиболее точной из рассмотренных, однако расчет по ней оказывается достаточно трудоемким.

**2.2. Модель Морзе [13].** Модель Морзе можно рассматривать как частный случай модели Гица—Хуа при условии  $c_h = 0$ . Она наиболее часто применяется в литературе для расчета колебательно-вращательных спектров двухатомных молекул.

**2.3. Модель Канга—Кунца [10].** По модели Канга—Кунца диаметр частицы также можно рассчитать по формуле (1), при этом функция  $R_{v,j}$  значительно упрощается:

$$R_{v,j} = R_e + \frac{9}{2} \beta l_a^2 e^{2(\beta l_a)^{1/2} (v-1)} + \frac{4l_a^4}{R_e^3} j^2,$$

$l_a^2 = \frac{16.863}{\omega_e \mu}$  — вращательный момент молекулы,  $\omega_e$  — спектроскопическая постоянная, определяющая частоту колебаний,  $\mu$  имеет размерность [а.е.м.] (в отличие от предыдущих моделей). Данная модель является самой простой, однако ее точность заметно ухудшается с ростом колебательного уровня.

Для расчета диаметров возбужденных молекул использовался набор постоянных, приведенный в табл. 1.

**2.4. Результаты сравнения потенциалов.** Рассмотрим диаметры возбужденных молекул азота и кислорода, рассчитанные по трем моделям потенциалов (рис. 1). Хорошо заметно, что на низких уровнях модель Канга—Кунца дает правдоподобную картину, однако с ростом  $v$  начинается экспоненциальный рост диаметра молекулы, и использование модели становится нецелесообразным. Для моделей Морзе и Гица—Хуа диаметр молекулы кислорода на последнем колебательном уровне увеличивается на 20–25%, а для азота — на 10–12%.

Таблица 1. И использованные константы [12]

	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	NO
$R_e$ [Å]	0.741	1.207	1.097	1.151
$b_h$ [Å <sup>-1</sup> ]	1.61890	2.59103	2.78585	2.71559
$\beta$ [Å <sup>-1</sup> ]	1.9506	2.6636	2.6986	2.7534
$\omega_e$ [см <sup>-1</sup> ]	4401.2	1580.2	2358.6	1904.2
$\mu/10^{-26}$ [кГ]	0.084	1.337	1.171	1.249
$c_h$	0.170066	0.027262	-0.032325	0.013727
$D/10^{-18}$ [Дж]	0.71795	0.82017	1.56459	1.04161
$\Lambda$	0	0	0	1

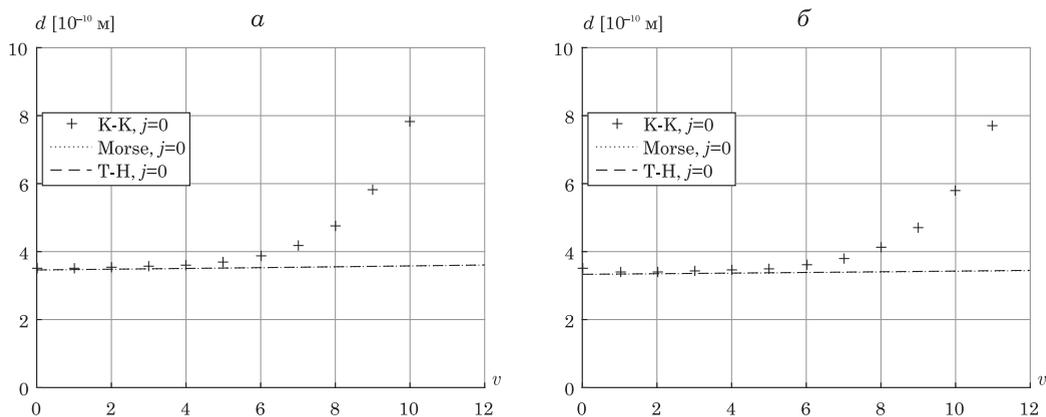


Рис. 1. Диаметр возбужденной молекулы кислорода (а) и азота (б) как функция  $v$  при  $j = 0$  для потенциалов Тица—Хуа (Т-Н), Морзе и для модели Канга—Кунца (К-К).

Оценка влияния вращательного возбуждения показала, что рост  $j$  влияет на диаметр молекулы весьма незначительно. Рассмотрим диаметры молекул кислорода и азота для  $j = 0$  и  $j = 100$  (рис. 2).

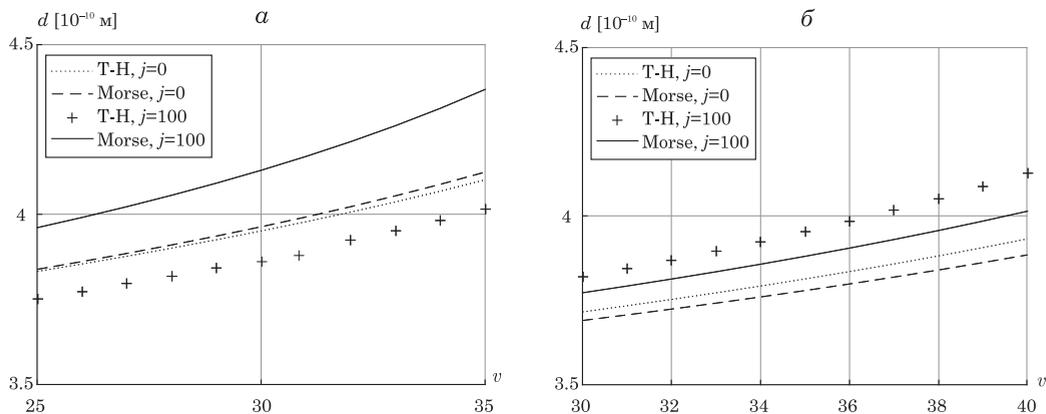


Рис. 2. Диаметр возбужденной молекулы кислорода (а) и азота (б) как функция  $v$  при  $j = 0$  и  $j = 100$  для потенциалов Тица—Хуа (Т-Н), Морзе.

Различие между диаметрами молекулы на нулевом и сотом вращательных уровнях составляет около 0.5 Å. Интересно отметить, что в кислороде для потенциала

Тица—Хуа диаметр молекулы при  $j = 100$  оказывается меньше, чем при  $j = 0$ . Расчеты показывают, что и для молекулы азота при  $j > 150 - 200$  диаметр молекулы начинает убывать. Такого эффекта не наблюдается для потенциала Морзе. На основе анализа моделей можно сделать вывод о слабом влиянии вращательного уровня на размер молекулы, поэтому в дальнейших расчетах всюду полагаем  $j = 0$ . Более подробно модели потенциалов анализируются в работах [12, 13].

**3. Расчет коэффициента вязкости.** Строгий алгоритм расчета поуровневого коэффициента сдвиговой вязкости  $\eta$  в первом приближении метода Энскога—Чепмена описан в работе [6]. Для его вычисления решается система линейных алгебраических уравнений, коэффициентами которых являются интегральные скобки. Число уравнений в системе равно числу колебательных состояний в смеси, к которому прибавляется число атомарных компонентов. Интегральные скобки сводятся к стандартным  $\Omega$ -интегралам, вид которых определяется потенциалом молекулярного взаимодействия. Для большинства потенциалов  $\Omega$ -интегралы не удается вычислить аналитически. Однако существует простая (и достаточно грубая) модель взаимодействия твердых сфер, для которой получены явные выражения для  $\Omega$ -интегралов, зависящие от квадрата диаметра молекул.

В работе [14] для оценки вклада возбужденных частиц с увеличенным диаметром в коэффициент вязкости было предложено использовать модель твердых сфер. При этом, чтобы избежать ошибки, связанной с неточностью модельного потенциала, предлагается вычислять не сам коэффициент вязкости, а безразмерную величину отношения  $\eta$  к коэффициенту  $\eta_0$ , рассчитанному для основного колебательного состояния. Для однокомпонентного газа в [14] из точной системы уравнений была получена упрощенная система алгебраических уравнений. Отношение коэффициентов вязкости задано формулой

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \sum_v \left( \frac{d_0}{d_v} \right)^2 b_v, \quad (2)$$

$d_v$  — диаметр молекулы на  $v$ -м колебательном уровне, а коэффициенты  $b_v$  определяются из системы линейных уравнений

$$b_v \left( \sum_{w \neq v} \left( 1 + \frac{d_w}{d_v} \right)^2 \frac{x_w}{x_v} + 3 \right) - \frac{1}{4} b_w \sum_{w \neq v} \left( 1 + \frac{d_w}{d_v} \right)^2 = 3, \quad (3)$$

где  $x_v$  — молярная доля молекул на  $v$ -м колебательном уровне. Количество уравнений в системе (3) соответствует максимально допустимому для данного газа номеру колебательного уровня  $v_{\max}$ , который рассчитывается из условия  $E_{v,j}^{th} < D$  при  $j = 0$ .

**4. Постановка задачи.** Для оценки вклада возбужденных молекул с увеличенным диаметром в поуровневый коэффициент сдвиговой вязкости были рассмотрены три типа распределений: (1) равновесные Больцмановские распределения; (2) неравновесные распределения, характерные для ударно нагретого газа; (3) неравновесные распределения, характерные для сверхзвуковых расширяющихся течений.

Примеры равновесных распределений в азоте для различных значений температуры газа приведены на рис. 3. Видно, что с ростом температуры заселенности верхних колебательных уровней заметно возрастают, поэтому при высоких температурах следует ожидать более заметного эффекта от учета переменного диаметра.

В неравновесном случае рассматривались две задачи: о течении азота за ударной волной и о течении азота в сопле. В ударно нагретом газе коэффициент вязкости

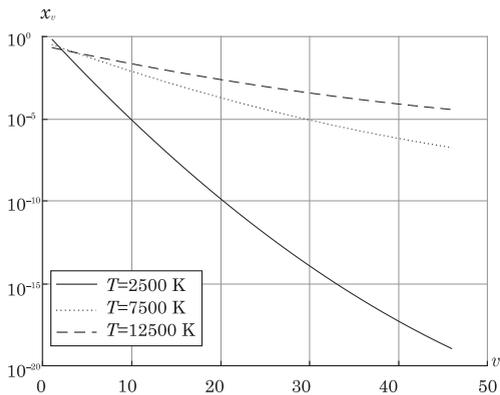


Рис. 3. Равновесные распределения  $x_v$  для  $N_2$  при разных температурах газа.

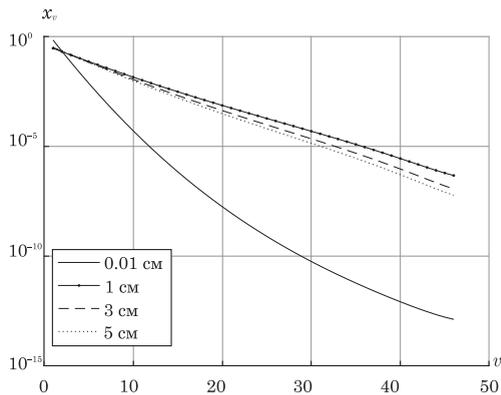


Рис. 4. Неравновесные распределения для  $N_2$  за ударной волной при различных значениях  $x$ .

рассматривался в различных точках на расстоянии  $x$  от фронта ударной волны. Результаты для распределений и температуры взяты из работы [15], начальные условия в невозмущенном потоке таковы:  $M_0 = 15$ ,  $T_0 = 271$  К,  $p_0 = 100$  Па. На рис. 4 представлены поуровневые распределения для разных расстояний от фронта. Форма распределений в данном случае мало отличается от Больцмановских, при этом распределения расположены ниже соответствующих Больцмановских распределений, вычисленных при той же температуре газа.

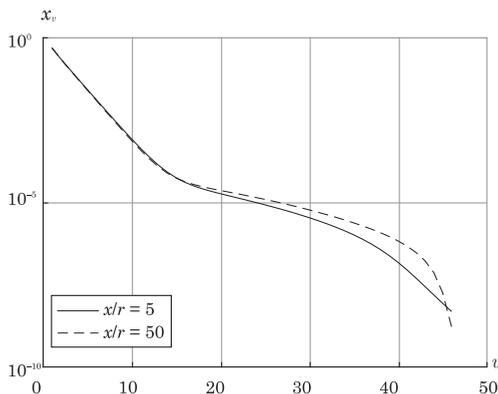


Рис. 5. Неравновесные распределения для  $N_2$  в сопле при различных значениях  $x/r$ .

Течение в сопле исследовано в работе [16]. На рис. 5 приведены колебательные распределения для различных сечений сопла  $x/r$  ( $r$  — радиус критического сечения) при следующих параметрах в критическом сечении:  $T_* = 7000$  К,  $p_* = 100$  атм. Видно заметное нарушение Больцмановского распределения, в частности, образование плато на средних колебательных уровнях.

**5. Результаты.** Система линейных алгебраических уравнений (3) для двухатомных компонентов воздуха ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $NO$ ) решалась численно с помощью LU-разложения. В данном параграфе обсуждается величина  $\Delta$  отклонения коэффициента вязкости  $\eta$ , вычисленного с учетом переменного диаметра молекулы, от

коэффициента вязкости  $\eta_0$ , вычисленного в газе из невозбужденных молекул:

$$\Delta = \left(1 - \frac{\eta}{\eta_0}\right) \times 100\%. \quad (4)$$

Для равновесного случая, когда молярные доли  $x_v$  описываются больцмановским распределением с температурой  $T$ , были проведены расчеты для  $N_2$ ,  $O_2$  и  $NO$  при разных температурах газа, для разных потенциалов и для разных значений максимального колебательного уровня  $v_{\max}$ . Результаты для азота, кислорода и  $NO$  приведены в табл. 2–4. Мы не стали включать в таблицы данные, полученные по модели Канга–Кунца, поскольку при  $v > 10$  она дает завышенные значения диаметров молекул, что ведет к резкому росту величины  $\Delta$  при  $T > 4000$  К. Так, в азоте при  $T = 5000$  К для модели Канга–Кунца оказывается  $\Delta \approx 40\%$ , что противоречит результатам, полученным на основе более точных моделей. Это позволяет сделать вывод о том, что простая модель Канга–Кунца может применяться для расчета молекулярных диаметров лишь при невысоких температурах.

Анализируя данные, представленные в табл. 2–4, можно отметить, что разница между значениями, полученными при использовании потенциалов Морзе и Тица–Хуа, весьма незначительна и не превышает 1%. Следовательно, использование более сложного потенциала Тица–Хуа не уточняет результат, и достаточно ограничиться более простым потенциалом Морзе. Влияние высоковозбужденных колебательных состояний на коэффициент вязкости становится заметным лишь при высоких температурах, когда верхние уровни достаточно заселены. При  $T < 7000$  К вклад уровней  $v > 10$  оказывается пренебрежимо малым, и их можно не учитывать, что позволяет упростить решение системы (3). Наибольшее влияние выбора  $v_{\max}$  обнаружено для кислорода, наименьшее — для азота.

**Таблица 2. Отклонение  $\Delta$  [%] для  $N_2$  для различных температур и потенциалов в случае равновесных распределений**

$T$ [K]	$\Delta$ , Т-Н, $v_{\max} = 46$	$\Delta$ , Т-Н, $v_{\max} = 10$	$\Delta$ , Morse
2500	0.1918	0.1918	0.1842
5000	0.5835	0.5710	0.5601
7500	1.0258	0.9188	0.9839
10000	1.5152	1.1864	1.4519
12500	2.0571	1.3841	1.9685
15000	2.6473	1.5318	2.5294
17500	3.2694	1.6446	3.1189
20000	3.9016	1.7329	3.7167

**Таблица 3. Отклонение  $\Delta$  [%] для  $O_2$  для различных температур и потенциалов в случае равновесных распределений**

$T$ [K]	$\Delta$ , Т-Н, $v_{\max} = 35$	$\Delta$ , Т-Н, $v_{\max} = 10$	$\Delta$ , Morse
2500	0.4548	0.4526	0.4635
5000	1.2505	1.1032	1.2754
7500	2.2086	1.5502	2.2556
10000	3.2751	1.8345	3.3498
12500	4.3305	2.0235	4.4348
15000	5.2911	2.1563	5.4234
17500	6.1275	2.2541	6.2849
20000	6.8423	2.3288	7.0214

Таблица 4. Отклонение  $\Delta$  [%] для NO для различных температур и потенциалов в случае равновесных распределений

$T$ [K]	$\Delta$ , T-H, $v_{\max} = 37$	$\Delta$ , T-H, $v_{\max} = 10$	$\Delta$ , Morse
2500	0.3170	0.3166	0.3186
5000	0.9054	0.8493	0.9102
7500	1.5962	1.2706	1.6051
10000	2.3856	1.5607	2.400
12500	3.2279	1.7617	3.2487
15000	4.0596	1.9061	4.0872
17500	4.8358	2.0138	4.8700
20000	5.5361	2.0968	5.5764

В целом можно отметить, что при температурах ниже 15000 К влиянием диаметра возбужденной частицы на коэффициент сдвиговой вязкости можно пренебречь для всех рассмотренных газов, поскольку наибольшее значение  $\Delta$  составляет 3%. С ростом температуры эффект оказывается более существенным и достигает 7% при  $T = 20000$  К в кислороде. Однако при таких температурах молекулы обычно уже диссоциированы. Исключение составляет узкий слой газа за фронтом ударной волны, в котором температуры могут достигать очень высоких значений, а процессы диссоциации еще не начались.

Результаты расчетов для ударной волны представлены в табл. 5. Как видим, вблизи фронта температура превышает 13000 К, однако в этой точке влияние диаметра молекулы на коэффициент вязкости оказывается нулевым. Это связано с тем, что колебательная релаксация во фронте ударной волны в поуровневом приближении предполагается замороженной, и распределения  $x_v$  непосредственно за фронтом соответствуют низкой температуре набегающего потока. Заселенности верхних состояний оказываются пренебрежимо малыми, что ведет к полному отсутствию влияния диаметров на коэффициент вязкости. Результаты, полученные по двум потенциалам, практически не различаются.

Таблица 5. Отклонение  $\Delta$  [%] для N<sub>2</sub> для различных потенциалов в случае неравновесных распределений за ударной волной

$x$ [см]	$T$ [K]	$\Delta$ , T-H	$\Delta$ , Morse
$6.4 \cdot 10^{-13}$	13095	0.0000	0.0000
0.001	13051	0.0257	0.0247
0.01	12681	0.2439	0.2342
0.10	10919	1.3332	1.2779
1.00	9725	1.3834	1.3260
1.99	9144	1.2778	1.2250
2.99	8763	1.2087	1.1590
3.99	8489	1.1592	1.1116
5.00	8281	1.1218	1.0758

В связи с этим интересно проанализировать противоположный случай — расширяющееся течение. Для течения в сопле характерна высокая заселенность средних и верхних уровней (см. рис. 5), которые могут давать заметный вклад в коэффициент вязкости. Однако температура газа в данной ситуации быстро падает и оказывается недостаточной для проявления эффекта молекулярных диаметров (см. табл. 6). Для данной задачи отличия между результатами для двух потенциалов не обнаружилось.

Таблица 6. Отклонение  $\Delta$  [%] для  $N_2$  для различных потенциалов в случае неравновесных распределений в сопле

$x/r$	$T$ [K]	$\Delta$ , T-H	$\Delta$ , Morse
0	7000	0.9179	0.8806
5	2686	0.4941	0.4743
10	1759	0.4814	0.4621
20	1082	0.4795	0.4602
50	540	0.4794	0.4602

Таким образом, для всех рассмотренных в работе условий влияние диаметра возбужденной частицы на коэффициент сдвиговой вязкости оказалось незначительным. Это подтверждает предположение о слабой зависимости сечения упругого столкновения от колебательного уровня, и тем самым обеспечивает применимость упрощенных алгоритмов расчета коэффициентов переноса в поуровневом приближении, предложенных в [6].

**6. Заключение.** Проведенный в работе расчет диаметров молекул  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $NO$  для разных колебательно-вращательных состояний по трем моделям потенциалов позволил определить, что простая модель Канга—Кунца дает экспоненциальный рост диаметра молекулы для уровней выше 10, поэтому ее применение целесообразно только при низких температурах, а модели Тица—Хуа и Морзе дают близкие значения диаметров. При этом вкладом вращательного возбуждения в диаметр рассмотренных молекул можно пренебречь.

Анализ результатов расчета отношения поуровневого коэффициента сдвиговой вязкости к коэффициенту вязкости для газа, состоящего из невозбужденных молекул, показал, что во всех рассмотренных случаях, включая сильнонеравновесные, эффект увеличения молекулы практически не влияет на вязкость, в среднем отклонение составляет лишь 1–2%. Некоторый эффект наблюдается только при очень высоких температурах для близких к равновесным колебательных распределений. Однако такие условия на практике реализовать достаточно сложно, поскольку в околоравновесном высокотемпературном течении доля недиссоциирующих молекул пренебрежимо мала. Таким образом, нам удалось для широкого диапазона условий показать справедливость предположения о том, что при расчете поуровневых коэффициентов переноса зависимость сечения упругого столкновения от колебательного уровня можно не учитывать. Это позволяет обоснованно применять упрощенные алгоритмы расчета коэффициентов переноса.

## Литература

1. *Montroll E., Shuler K.* Studies in nonequilibrium rate processes. I. The relaxation of a system of harmonic oscillators // *J. Chem. Phys.* 1957. Vol. 26. P. 454–464.
2. *Adamovich I., Macheret S., Rich J., Treanor C.* Vibrational relaxation and dissociation behind shock waves // *AIAA Journal.* 1995. Vol. 33. P. 1064–1075.
3. *Armenise I., Capitelli M., Colonna G., Gorse C.* Nonequilibrium vibrational kinetics in the boundary layer of re-entering bodies // *J. Thermophys. Heat Transfer.* 1996. Vol. 10. P. 397–405.
4. *Candler G., Olejniczak J., Harrold D.* Detailed simulation of nitrogen dissociation in stagnation regions // *Phys. Fluids.* 1997. Vol. 9. P. 2108–2117.
5. *Giordano D., Bellucci V., Colonna G., Capitelli M., Armenise I., Bruno C.* Vibrationally relaxing flow of N past an infinite cylinder // *J. Thermophys. Heat Transfer.* 1997. Vol. 11. P. 27–35.
6. *Kustova E. V., Nagnibeda E. A.* Transport properties of a reacting gas mixture with strong vibrational and chemical nonequilibrium // *Chem. Phys.* 1998. Vol. 233. P. 57–75.

7. Colonna G., Capitelli M., Tuttafesta M., Giordano D. Non-arrhenius NO formation rate in one-dimensional nozzle airflow // *J. Thermophys. Heat Transfer*. 1999. Vol. 13. P. 372–375.
8. Capitelli M., Ferreira C., Gordiets B., Osipov A. *Plasma Kinetics in Atmospheric Gases*. Vol. 31 of Springer series on atomic, optical and plasma physics, Springer-Verlag, Berlin, 2000.
9. Kim J., Boyd I. State-resolved master equation analysis of thermochemical nonequilibrium of nitrogen // *Chem. Phys.* 2013. Vol. 415. P. 237–246.
10. Kang S. H., Kunc J. A. Molecular diameters in high-temperature gases // *J. Phys. Chem.* 1991. Vol. 95. P. 6971–6973.
11. Gorbachev Yu. E., Gordillo-Vazquez F. J., Kunc J. A. Diameters of rotationally and vibrationally excited diatomic molecules // *Physica A*. 1997. Vol. 247. P. 108–120.
12. Gordillo-Vazquez F. J., Kunc J. A. Rotational–vibrational levels of diatomic molecules represented by the Tietz–Hua rotating oscillator // *J. Phys. Chem.* 1997. Vol. 101. P. 1595–1602.
13. Gordillo-Vazquez F. J., Kunc J. A. Radial probability of atoms in diatomic molecules represented by the rotating Morse and Tietz–Hua oscillators // *J. Mol. Structure*. 1998. Vol. 425. P. 263–270.
14. Kustova E. V., Kremer G. M. Effect of molecular diameters on state-to-state transport properties: the shear viscosity coefficient // *Chem. Phys. Lett.* 2015. Vol. 636. P. 84–89.
15. Kunova O., Kustova E., Mekhonoshina M., Nagnibeda E. Non-equilibrium kinetics, diffusion and heat transfer in shock heated flows of N<sub>2</sub>/N and O<sub>2</sub>/O mixtures // *Chem. Phys.* 2015. Vol. 463. P. 70–81.
16. Kustova E., Nagnibeda E., Alexandrova T., Chikhaoui A. On the non-equilibrium kinetics and heat transfer in nozzle flows // *Chem. Phys.* 2002. Vol. 276. P. 139–154.

Статья поступила в редколлегию 2 февраля 2016 г.

#### Сведения об авторах

Корниенко Ольга Валерьевна — студент; ragazzina5@yandex.ru

Кустова Елена Владимировна — профессор; e.kustova@spbu.ru

### INFLUENCE OF VARIABLE MOLECULAR DIAMETER ON THE VISCOSITY COEFFICIENT IN THE STATE-TO-STATE APPROACH

*Olga V. Kornienko, Elena V. Kustova*

St. Petersburg State University, Universitetskaya nab., 7–9, St. Petersburg, 199034, Russian Federation; ragazzina5@yandex.ru, e.kustova@spbu.ru

The influence of variable diameter of vibrationally excited molecules on the shear viscosity coefficient in the state-to-state approach is studied. Three models for molecular diameters are considered: Kang–Kunc, Morse, and Tietz–Hua. On the basis of these models, diameters of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO molecules for different vibrational–rotational states are calculated. The Kang and Kunc model yields exponential increasing of the molecular diameter for vibrational levels higher than 10, and therefore its use is reasonable only at low temperatures. Tietz–Hua and Morse models provide similar values for diameters. It is shown that contribution of rotational excitation to the diameters of considered molecules can be neglected. For various potentials, temperatures, and both equilibrium and non-equilibrium vibrational distributions the ratio of state-to-state shear viscosity coefficient to that for the molecule in the ground state is calculated. For all cases considered, rising of molecular size with the vibrational state does not affect the viscosity coefficient; the deviation does not exceed 7%. Thus we prove the validity of the assumption that dependence of elastic collision cross section on the vibrational state can be neglected while calculating state-to-state transport coefficients. This gives justification for applying simplified algorithms for simulation of state-specific transport coefficients which reduce considerably computational resources required for the solution of modern non-equilibrium fluid dynamic problems. Refs 16. Figs 5. Tables 6.

*Keywords:* molecular diameter, vibrational excited state, state-to-state shear viscosity coefficient.

#### References

1. Montroll E., Shuler K., “Studies in nonequilibrium rate processes. I. The relaxation of a system of harmonic oscillators”, *J. Chem. Phys.* **26**, 454–464 (1957).
2. Adamovich I., Macheret S., Rich J., Treanor C., “Vibrational relaxation and dissociation behind shock waves”, *AIAA Journal* **33**, 1064–1075 (1995).

3. Armenise I., Capitelli M., Colonna G., Gorse C., “Nonequilibrium vibrational kinetics in the boundary layer of re-entering bodies”, *J. Thermophys. Heat Transfer* **10**, 397–405 (1996).
4. Candler G., Olejniczak J., Harrold D., “Detailed simulation of nitrogen dissociation in stagnation regions”, *Phys. Fluids* **9**, 2108–2117 (1997).
5. Giordano D., Bellucci V., Colonna G., Capitelli M., Armenise I., Bruno C., “Vibrationally relaxing flow of N past an infinite cylinder”, *J. Thermophys. Heat Transfer* **11**, 27–35 (1997).
6. Kustova E. V., Nagnibeda E. A., “Transport properties of a reacting gas mixture with strong vibrational and chemical nonequilibrium”, *Chem. Phys.* **233**, 57–75 (1998).
7. Colonna G., Capitelli M., Tuttafesta M., Giordano D., “Non-arrhenius NO formation rate in one-dimensional nozzle airflow”, *J. Thermophys. Heat Transfer* **13**, 372–375 (1999).
8. Capitelli M., Ferreira C., Gordiets B., Osipov A., *Plasma Kinetics in Atmospheric Gases*. Vol. 31 of Springer series on atomic, optical and plasma physics (Springer-Verlag, Berlin, 2000).
9. Kim J., Boyd I., “State-resolved master equation analysis of thermochemical nonequilibrium of nitrogen”, *Chem. Phys.* **415**, 237–246 (2013).
10. Kang S. H., Kunc J. A., “Molecular diameters in high-temperature gases”, *J. Phys. Chem.* **95**, 6971–6973 (1991).
11. Gorbachev Yu. E., Gordillo-Vazquez F. J., Kunc J. A., “Diameters of rotationally and vibrationally excited diatomic molecules”, *Physica A*. **247**, 108–120 (1997).
12. Gordillo-Vazquez F. J., Kunc J. A., “Rotational–vibrational levels of diatomic molecules represented by the Tietz–Hua rotating oscillator”, *J. Phys. Chem.* **101**, 1595–1602 (1997).
13. Gordillo-Vazquez F. J., Kunc J. A., “Radial probability of atoms in diatomic molecules represented by the rotating Morse and Tietz–Hua oscillators”, *J. Mol. Structure* **425**, 263–270 (1998).
14. Kustova E. V., Kremer G. M., “Effect of molecular diameters on state-to-state transport properties: the shear viscosity coefficient”, *Chem. Phys. Lett.* **636**, 84–89 (2015).
15. Kunova O., Kustova E., Mekhonoshina M., Nagnibeda E., “Non-equilibrium kinetics, diffusion and heat transfer in shock heated flows of N<sub>2</sub>/N and O<sub>2</sub>/O mixtures”, *Chem. Phys.* **463**, 70–81 (2015).
16. Kustova E., Nagnibeda E., Alexandrova T., Chikhaoui A., “On the non-equilibrium kinetics and heat transfer in nozzle flows”, *Chem. Phys.* **276**, 139–154 (2002).

**Для цитирования:** Корниенко О.В., Кустова Е.В. Влияние переменного диаметра молекул на коэффициент вязкости в поуровневом приближении // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 1. Математика. Механика. Астрономия. 2016. Т. 3 (61). Вып. 3. С. 457–467. DOI: 10.21638/11701/spbu01.2016.314

**For citation:** Kornienko O. V., Kustova E. V. Influence of variable molecular diameter on the viscosity coefficient in the state-to-state approach. *Vestnik of Saint Petersburg University. Series 1. Mathematics. Mechanics. Astronomy*, 2016, vol. 3 (61), issue 3, pp. 457–467. DOI: 10.21638/11701/spbu01.2016.314