

ДИССОЦИАЦИЯ И КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ПРОСТРАНСТВЕННО ОДНОРОДНОЙ СМЕСИ $CO_2/CO/O^*$

А. А. Косарева, Е. А. Нагнибеда

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

В работе исследована колебательная релаксация и диссоциация молекул CO_2 в пространственно однородной смеси $CO_2/CO/O$. На основе трехтемпературного, двухтемпературного и одготемпературного описаний неравновесной кинетики получено численное решение систем уравнений для макропараметров. Показано влияние кинетических моделей на временное изменение состава, температуры смеси и скорости диссоциации. Проведено сравнение результатов, полученных при использовании двух разных аналитических представлений времени колебательной релаксации. Изучено влияние начального возбуждения симметрично-деформационной и антисимметричной мод молекул CO_2 на изменение температур и скорость диссоциации. Обнаружено, что диссоциация протекает значительно быстрее в случае сильного возбуждения объединенной моды, чем при таком же возбуждении третьей моды. Полученные в работе результаты могут быть полезными при выборе адекватных моделей кинетики для численного моделирования смесей, содержащих молекулы углекислого газа. Библиогр. 16 назв. Ил. 6.

Ключевые слова: колебательная и химическая кинетика, углекислый газ, трехтемпературное приближение, колебательная релаксация, диссоциация, рекомбинация.

Введение. Исследование колебательной и химической кинетики в смесях, содержащих молекулы углекислого газа, является одной из важных современных проблем неравновесной газодинамики. Учет влияния неравновесной кинетики на газодинамические параметры таких смесей необходим при моделировании входа гиперзвуковых аппаратов в атмосферу Марса [1, 2], а также процессов, происходящих в активной среде молекулярных лазеров [3–5], в химических технологиях. В течение последних нескольких десятилетий разработке теоретических моделей неравновесной кинетики в потоках углекислого газа уделялось большое внимание. Первые такие модели были основаны на введении одной колебательной температуры для трех типов колебаний молекул CO_2 [6]. Однако при таком подходе не учитываются важные эффекты взаимодействия между разными модами колебаний, в частности, ферми-резонанс между частотами симметричной и деформационной мод и быстрый обмен колебательными энергиями этих мод. Более строгими являются многотемпературные модели, учитывающие сложную колебательную кинетику молекул углекислого газа [7–11]. Трехтемпературная модель, разработанная для смесей $CO_2/CO/O$ и $CO_2/O_2/CO/C/O$, использовалась при численном моделировании течений в ударном слое около космических аппаратов MRSO и MARS EXPRESS [12, 13]. Детальное поуровневое описание неравновесной кинетики в углекислом газе [14] применялось для расчетов течений в пограничном слое.

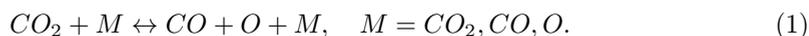
В настоящей работе исследуется влияние разных кинетических моделей на параметры пространственно-однородной смеси $CO_2/CO/O$. Колебательная релаксация и диссоциация молекул углекислого газа рассматриваются в рамках трехтемпературного, двухтемпературного и одготемпературного описаний [9]. Расчеты проводились

*Работа выполнена при поддержке СПбГУ (проект № 6.37.163.2014) и РФФИ (проект № 15-01-02373).

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2016

при разных начальных условиях и разных аппроксимациях скорости переходов колебательной энергии и диссоциации молекул углекислого газа. Показано влияние на параметры смеси следующих эффектов: 1) выбора кинетической модели, 2) начального колебательного возбуждения молекул CO_2 и 3) разных аналитических представлений времени колебательной релаксации и скорости диссоциации.

1. Колебательные распределения. Макропараметры. Основные уравнения. Линейная трехатомная молекула углекислого газа имеет три типа колебаний: симметричные, дважды вырожденные деформационные и антисимметричные. Каналы колебательной релаксации в углекислом газе включают внутримодовые обмены колебательными энергиями в каждом типе колебаний VV_m ($m = 1, 2, 3$), переходы поступательной энергии в колебательную энергию каждой моды VT_m ($m = 1, 2, 3$) и межмодовые обмены. Кроме этого, в рассматриваемой смеси $CO_2/CO/O$ учитываются диссоциация молекул CO_2 и рекомбинация:



Распределение молекул CO по внутренним энергиям считается равновесным и их диссоциация не учитывается.

1.1. Трехтемпературное приближение. Из экспериментальных и расчетных данных известно, что при высоких температурах релаксация поступательных и вращательных степеней свободы протекает намного быстрее, чем изменение колебательной энергии и химические реакции [4]. Поэтому при изучении колебательной и химической кинетики распределение молекул по поступательным и вращательным степеням свободы часто предполагается равновесным. Кроме того, известно, что в углекислом газе VV_m -обмены колебательными энергиями внутри каждой моды и VV_{1-2} -обмен между симметричной и деформационной модами протекают значительно быстрее, чем остальные межмодовые обмены колебательной энергией, VT_m -обмены поступательной энергии с колебательными энергиями разных мод и диссоциация (1). Для характерных времен релаксации рассматриваемых процессов выполнено соотношение

$$\tau_{VV_m} \sim \tau_{VV_{1-2}} \ll \tau_{VV_{1-2-3}} \sim \tau_{VV_{2-3}} \sim \tau_{VT_m} < \tau_{diss} \sim \theta, \quad (2)$$

где θ — характерное время изменения макропараметров.

При условии (2) в работе [9] выведены уравнения, описывающие неравновесные течения смеси $CO_2/CO/O$ в трехтемпературном приближении. Быстрые внутримодовые VV_m -обмены ($m = 1, 2, 3$) дают возможность ввести колебательные температуры трех типов колебаний: симметричных T_1 , деформационных T_2 и антисимметричных T_3 . Наличие быстрого VV_{1-2} -обмена позволяет рассматривать объединенную симметрично-деформационную моду CO_2 с общей температурой T_{12} (вместо двух температур T_1 и T_2). Относительно VT_m -переходов энергии следует отметить, что переход поступательной энергии в симметричную моду VT_1 является маловероятным из-за значительного различия квантов симметричной и деформационной мод, а переход в антисимметричную моду VT_3 оказывает малое влияние на общую релаксацию [10]. Поэтому обычно считается, что обмен поступательной и колебательной энергиями молекул CO_2 происходит в основном за счет VT_2 -обмена. Также, следуя [13], не учитывается обмен колебательными энергиями между молекулами CO_2 и CO .

Заселенности колебательных уровней молекул углекислого газа (в случае гармонических осцилляторов) при условии (2) описываются двухтемпературными распре-

делениями [9]

$$n_{i_1 i_2 i_3}(T_{12}, T_3) = \frac{n_{CO_2} s_{i_1, i_2, i_3}^{CO_2}}{Z_{vibr}^{CO_2}(T_{12}, T_3)} \exp\left(-\frac{i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010}}{kT_{12}} - \frac{i_3 \varepsilon_{001}}{kT_3}\right). \quad (3)$$

Здесь i_1, i_2, i_3 — номера колебательных уровней трех мод молекул CO_2 , n_{CO_2} — числовая плотность молекул углекислого газа, $s_{i_1, i_2, i_3}^{CO_2} = i_2 + 1$ — колебательный статистический вес молекул CO_2 , $\varepsilon_{100}, \varepsilon_{010}, \varepsilon_{001}$ — колебательные энергии первого уровня каждой моды, k — постоянная Больцмана, $Z_{vibr}^{CO_2}(T_{12}, T_3)$ — колебательная статистическая сумма:

$$Z_{vibr}^{CO_2}(T_{12}, T_3) = Z_{12}(T_{12})Z_3(T_3),$$

$$Z_{12}(T_{12}) = \sum_{i_1, i_2} (i_2 + 1) \exp\left(-\frac{i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010}}{kT_{12}}\right), \quad Z_3(T_3) = \sum_{i_3} \exp\left(-\frac{i_3 \varepsilon_{001}}{kT_3}\right).$$

Набор макропараметров, описывающих релаксацию смеси $CO_2/CO/O$, включает числовые плотности компонентов смеси n_{CO_2}, n_{CO}, n_O , температуру газа T и колебательные температуры T_{12}, T_3 [9]. Система уравнений для макропараметров пространственно-однородной смеси содержит уравнения химической и колебательной кинетики, а также уравнение сохранения полной энергии:

$$\frac{dn_{CO_2}}{dt} = \sum_M n_M (k_{rec}^M(T) n_{CO} n_O - k_{diss}^M(T, T_{12}, T_3) n_{CO_2}), \quad M = CO_2, CO, O, \quad (4)$$

$$\frac{dn_{CO}}{dt} = -\frac{dn_{CO_2}}{dt}, \quad (5)$$

$$\frac{dn_O}{dt} = \frac{dn_{CO}}{dt}, \quad (6)$$

$$\rho_{CO_2} \frac{dE_{12}}{dt} = R_{12} - m_{CO_2} E_{12} R_{CO_2}^{diss}, \quad (7)$$

$$\rho_{CO_2} \frac{dE_3}{dt} = R_3 - m_{CO_2} E_3 R_{CO_2}^{diss}, \quad (8)$$

$$\frac{3}{2}(n_{CO_2} + n_{CO} + n_O)kT + (n_{CO_2} + n_{CO})kT + \rho_{CO} E_{vibr}^{CO}(T) + \rho_{CO_2} E_{vibr}^{CO_2}(T_{12}, T_3) + n_{CO_2} \varepsilon_{CO_2} + n_{CO} \varepsilon_{CO} + n_O \varepsilon_O = \text{const.} \quad (9)$$

Здесь $k_{diss}^M(T, T_{12}, T_3), k_{rec}^M(T)$ — коэффициенты скорости диссоциации и рекомбинации. Правые части уравнений (6), (7) характеризуют изменения колебательной энергии в объединенной и антисимметричной модах за счет энергообменов $VT_2, VV_{2-3}, VV_{1-2-3}$, диссоциации и рекомбинации. Выражения для релаксационных членов R_{12}, R_3 выведены из кинетической теории в [9]:

$$R_{12} = R_{12}^{VT_2} + R_{12}^{VV_{2-3}} + R_{12}^{VV_{1-2-3}} + R_{12}^{diss}, \quad (10)$$

$$R_3 = R_3^{VT_2} + R_3^{diss}, \quad (11)$$

$$R_{12}^{diss} = \sum_{i_1, i_2, i_3} (i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010}) R_{i_1 i_2 i_3}^{diss},$$

$$R_3^{diss} = \sum_{i_1, i_2, i_3} i_3 \varepsilon_{001} R_{i_1 i_2 i_3}^{diss},$$

$$R_{i_1, i_2, i_3}^{diss} = \sum_M n_M (k_{rec, i_1 i_2 i_3}^M n_{CO} n_O - k_{i_1 i_2 i_3, diss}^M n_{i_1 i_2 i_3}),$$

здесь $k_{rec, i_1 i_2 i_3}^M$, $k_{i_1 i_2 i_3, diss}^M$ — поуровневые коэффициенты скорости диссоциации и рекомбинации. Формулы, определяющие релаксационные члены $R_{12}^{VT_2}$, $R_{12}^{VV_{2-3}}$, $R_{12}^{VV_{1-2-3}}$, $R_3^{VT_2}$, приведенные в [9], содержат зависящие от колебательных уровней коэффициенты скорости переходов энергии.

Энергии E_{12} , E_3 , $E_{vibr}^{CO_2}$, E_{vibr}^{CO} определяются формулами

$$\rho_{CO_2} E_{12}(T_{12}) = \frac{n_{CO_2}}{Z_{vibr}^{CO_2}(T_{12})} \sum_{i_1, i_2} (i_2 + 1) (i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010}) \exp\left(-\frac{i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010}}{kT_{12}}\right),$$

$$\rho_{CO_2} E_3(T_3) = \frac{n_{CO_2}}{Z_{vibr}^{CO_2}(T_3)} \sum_{i_3} i_3 \varepsilon_{001} \exp\left(-\frac{i_3 \varepsilon_{001}}{kT_3}\right),$$

$$\rho_{CO_2} E_{vibr}^{CO_2}(T_{12}, T_3) = \frac{n_{CO_2}}{Z_{vibr}^{CO_2}(T_{12}, T_3)} \times$$

$$\times \sum_{i_1, i_2, i_3} (i_2 + 1) (i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010} + i_3 \varepsilon_{001}) \exp\left(-\frac{i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010}}{kT_{12}} - \frac{i_3 \varepsilon_{001}}{kT_3}\right),$$

$$\rho_{CO} E_{vibr}^{CO}(T) = n_{CO} \frac{h\nu_{CO}}{\exp\left(\frac{h\nu_{CO}}{kT} - 1\right)},$$

ε_{CO_2} , ε_{CO} , ε_O — энергии образования, ν_{CO} — частота колебаний молекул CO .

1.2. Двухтемпературное и одготемпературное приближения. В случае, если все межмодовые обмены происходят в молекулах CO_2 быстрее, чем переходы поступательной энергии в колебательную, характерные времена релаксации удовлетворяют условию

$$\tau_{VV_m} \sim \tau_{VV_{1-2}} \sim \tau_{VV_{1-2-3}} \sim \tau_{VV_{2-3}} \ll \tau_{VT_2} < \tau_{diss} \sim \theta. \quad (12)$$

При условии (9) можно ввести общую колебательную температуру для трех мод молекул углекислого газа: $T_v = T_{12} = T_3$ и перейти к упрощенному двухтемпературному описанию рассматриваемой смеси в рамках макропараметров n_{CO_2} , n_{CO} , n_O , T , T_v [9].

При этом заселенности колебательных уровней и колебательная энергия молекул CO_2 принимают вид

$$n_{i_1, i_2, i_3}(T_v) = \frac{n_{CO_2} (i_2 + 1)}{Z_{vibr}^{CO_2}(T_v)} \exp\left(-\frac{i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010} + i_3 \varepsilon_{001}}{kT_v}\right),$$

$$Z_{vibr}^{CO_2}(T_v) = \sum_{i_1, i_2, i_3} (i_2 + 1) \exp\left(-\frac{i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010} + i_3 \varepsilon_{001}}{kT_v}\right),$$

$$\rho_{CO_2} E_{vibr}^{CO_2}(T_v) = \frac{n_{CO_2}}{Z_{vibr}^{CO_2}(T_v)} \times$$

$$\times \sum_{i_1, i_2, i_3} (i_2 + 1) (i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010} + i_3 \varepsilon_{001}) \exp\left(-\frac{i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010} + i_3 \varepsilon_{001}}{kT_v}\right).$$

Уравнения для макропараметров содержат уравнения (3), (4), (5), в которых коэффициенты скорости диссоциации зависят от двух температур: $k_{diss}^{CO_2}(T, T_v)$, а также уравнение сохранения полной энергии (8) и уравнения, описывающие изменения энергии молекул CO_2 за счет медленных VT_2 -обменов, диссоциации и рекомбинации:

$$\rho_{CO_2} \frac{dE_{vibr}^{CO_2}}{dt} = R_{CO_2} - m_{CO_2} E_{vibr}^{CO_2} R_{CO_2}^{diss}. \quad (13)$$

Здесь, релаксационный член R_{CO_2} описывает изменение колебательной энергии за счет VT_2 -обмена, диссоциации и рекомбинации:

$$R_{CO_2} = R^{VT_2} + \sum_{i_1, i_2, i_3} (i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010} + i_3 \varepsilon_{001}) R_{i_1, i_2, i_3}^{diss}.$$

В однотемпературном приближении все обмены энергиями считаются быстрыми по сравнению с диссоциацией и рекомбинацией:

$$\tau_{VV_m} \sim \tau_{VV_{1-2}} \sim \tau_{VV_{1-2-3}} \sim \tau_{VV_{2-3}} \sim \tau_{VT_2} \ll \tau_{diss} \sim \theta.$$

В этом случае неравновесная химическая кинетика рассматривается при сохраняющихся бoльцмановских распределениях по внутренней энергии молекул CO_2 и CO с температурой $T_v = T$. Уравнения для макропараметров n_{CO_2} , n_{CO} , n_O , T получаются из (3)–(5), (8) при $T = T_{12} = T_3$.

2. Коэффициенты скорости диссоциации и время релаксации. Коэффициенты скорости диссоциации в трехтемпературном приближении вычислялись на основе обобщенной модели Гринора–Маррона для молекул CO_2 [9]:

$$k_{diss}^M(T, T_{12}, T_3) = Z(T, T_{12}, T_3) \times k_{diss,eq}^M(T), \quad (14)$$

$$Z(T, T_{12}, T_3) = \frac{Z_{vibr}^{CO_2}(T)}{Z_{vibr}^{CO_2}(-U) Z_{vibr}^{CO_2}(T_{12}, T_3)} \times \\ \times \sum_{i_1, i_2, i_3} (i_2 + 1) \exp\left(\frac{i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010}}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{12}}\right) + \frac{i_3 \varepsilon_{001}}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_3}\right) + \frac{i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010} + i_3 \varepsilon_{001}}{kU}\right)$$

— фактор неравновесности, U — параметр модели (в расчетах выбиралось $U = D/6k$), $k_{diss,eq}^M(T)$ — равновесный коэффициент скорости диссоциации, который определялся по формуле Аррениуса с коэффициентами, взятыми из [2].

В двухтемпературном приближении фактор неравновесности имеет вид

$$Z(T, T_v) = \frac{Z_{vibr}^{CO_2}(T)}{Z_{vibr}^{CO_2}(-U) Z_{vibr}^{CO_2}(T_v)} \times \\ \times \sum_{i_1, i_2, i_3} (i_2 + 1) \exp\left(\frac{i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010} + i_3 \varepsilon_{001}}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_v} + \frac{1}{U}\right)\right).$$

На рис. 1 представлена температурная зависимость коэффициентов скорости диссоциации $k_{diss,eq}(T)$, $k_{diss}(T, T_v)$, $k_{diss}(T, T_{12}, T_3)$, рассчитанных в трех приближениях (а), а также трех- и двухтемпературных факторов неравновесности (б).

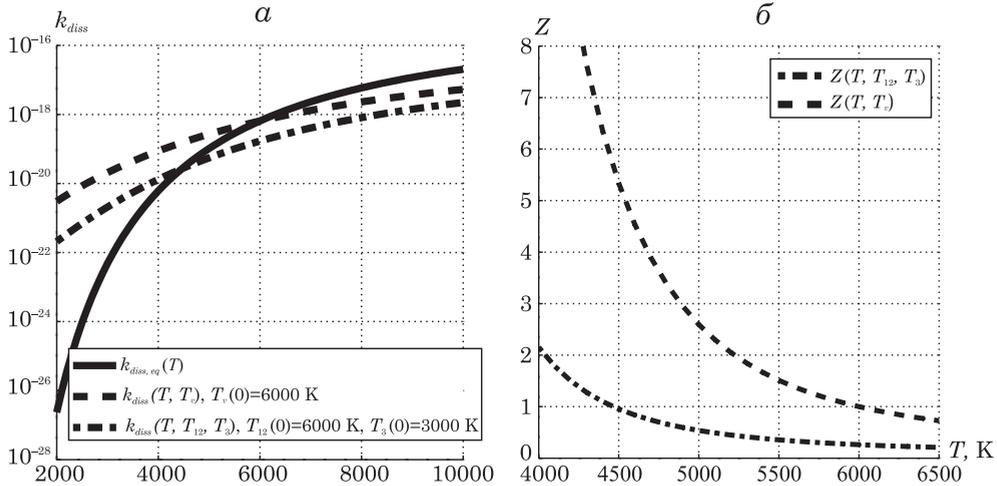


Рис. 1. Коэффициенты скорости диссоциации k_{diss}^M ($M = CO_2$) в трех приближениях в зависимости от T при фиксированных значениях T_v и T_{12}, T_3 (а); факторы неравновесности в зависимости от T (б).

При $T < T_v$ двухтемпературный коэффициент $k_{diss}(T, T_v)$ превышает равновесный $k_{diss,eq}(T)$, при этом $Z(T, T_v) > 1$. При $T > T_v$ значение $k_{diss,eq}(T)$ оказывается большим по величине по сравнению с $k_{diss}(T, T_v)$. Трехтемпературный коэффициент $k_{diss}(T, T_{12}, T_3)$ превышает равновесный при тех значениях температуры, при которых выполняется $Z(T, T_{12}, T_3) > 1$ и становится меньше равновесного, когда справедливо $Z(T, T_{12}, T_3) < 1$. Факторы неравновесности в трехтемпературном приближении также были рассчитаны в [15]. Сравнение показало соответствие значений, полученных при одинаковых условиях.

Коэффициенты скорости рекомбинации в трех приближениях вычислялись на основе принципа детального баланса [9].

Далее рассмотрим уравнения (6), (7), характеризующие изменение колебательной энергии за счет медленных процессов VV_{1-2-3} , VV_{2-3} , VT_2 и диссоциации в трехтемпературном приближении. Правые части этих уравнений включают коэффициенты скорости переходов энергии, зависящие от колебательных уровней молекул CO_2 . Вычисление этих коэффициентов для всех рассматриваемых переходов энергии трех мод молекул углекислого газа требует больших вычислительных затрат. Поэтому в расчетах было использовано рекомендованное в [10, 12] приближенное представление правых частей через времена релаксации медленных процессов $\tau_{\gamma,M}$:

$$R_{12}^{VT_2} + R_{12}^{VV_{2-3}} + R_{12}^{VV_{1-2-3}} = \sum_{\gamma,M} \frac{E_{12,eq}^{CO_2}(T) - E_{12}^{CO_2}(T_{12})}{\tau_{\gamma,M}},$$

$$R_3^{VT_2} = \sum_{\gamma,M} \frac{E_{3,eq}^{CO_2}(T) - E_3^{CO_2}(T_3)}{\tau_{\gamma,M}}.$$

В результате уравнения (6), (7) запишутся в виде

$$\rho_{CO_2} \frac{dE_{12}}{dt} = \rho_{CO_2} \sum_{\gamma,M} \frac{E_{12,eq}^{CO_2}(T) - E_{12}^{CO_2}(T_{12})}{\tau_{\gamma,M}} + \rho_{CO_2} R_{12}^{diss} - m_{CO_2} E_{12} R_{CO_2}^{diss},$$

$$\rho_{CO_2} \frac{dE_3}{dt} = \rho_{CO_2} \sum_{\gamma, M} \frac{E_{3,eq}^{CO_2}(T) - E_3^{CO_2}(T_3)}{\tau_{\gamma, M}} + \rho_{CO_2} R_3^{diss} - m_{CO_2} E_3 R_{CO_2}^{diss}.$$

Времена $\tau_{\gamma, M}$, $\gamma = VT_2, VV_{2-3}, VV_{1-2-3}$ вычислялись на основе аналитических аппроксимаций экспериментальных данных [2, 16]:

$$\tau_{\gamma, M} = \frac{1}{p} \exp \left(a + by + cy^2 + \frac{d}{y} \right), \quad (15)$$

где $y = T^{-1/3}$, давление p вычисляется в атм, значения коэффициентов a, b, c, d для столкновений с разными партнерами взяты из [2].

В двухтемпературном приближении правая часть уравнения (13) записывалась в аналогичном виде через характерные времена VT_2 релаксации при столкновениях с разными партнерами

$$\rho_{CO_2} \frac{dE_{vibr}^{CO_2}}{dt} = \rho_{CO_2} \sum_{\tau_{VT_2, M}} \frac{E_{vibr, eq}^{CO_2}(T) - E_{vibr}^{CO_2}(T_v)}{\tau_{VT_2, M}} + \rho_{CO_2} R_{CO_2}^{diss} - m_{CO_2} E_{vibr}^{CO_2} R_{CO_2}^{diss}.$$

3. Результаты. Далее приведены результаты численного решения систем уравнений, описывающих релаксацию смеси $CO_2/CO/O$ в трехтемпературном, двухтемпературном и одностемпературном приближениях. Для решения систем уравнений для макропараметров был использован метод Гира, который основывается на неявных многошаговых разностных методах высокого порядка точности и наиболее эффективен при решении жестких систем уравнений. В начальный момент времени $t = 0$ задавались состав смеси $n_{CO_2}(0) = n(0)$, $n_{CO}(0) = n_O(0) = 0$, давление $p(0) = 1$ атм, а также значения температур $T(0)$, $T_v(0)$ в двухтемпературном приближении и $T_{12}(0)$, $T_3(0)$ в трехтемпературном приближении. Результаты представлены на рис. 2–6.

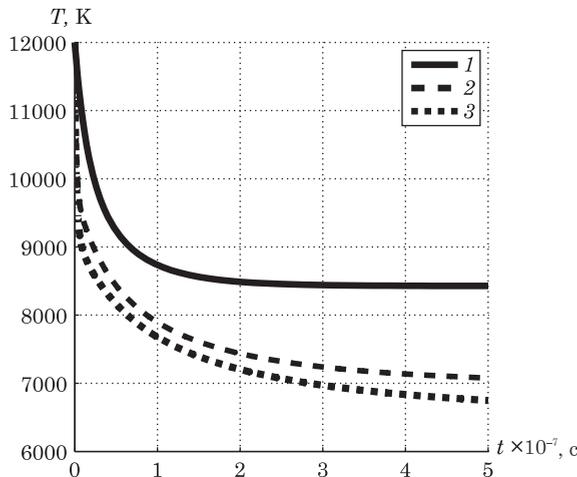


Рис. 2. Температура газа T в зависимости от t ; 1 — одностемпературное, 2 — двухтемпературное, 3 — трехтемпературное приближения.

Сначала рассмотрим влияние колебательных распределений на параметры смеси. Рис. 2, 3 показывают изменение со временем температуры и состава смеси, найденных

в трех приближениях, при следующих начальных условиях: $T(0) = 12000$ К, $T_v(0) = 6000$ К, $T_{12}(0) = 6000$ К, $T_3(0) = 3000$ К.

Рис. 2 показывает, что в термически равновесном газе температура смеси выходит на равновесное значение раньше, чем в двух- и трехтемпературном приближениях, поскольку однетемпературное приближение описывает только химическую релаксацию, а распределение молекул по колебательным уровням считается равновесным. Использование однетемпературной модели приводит к значительной переоценке температуры смеси. Различие между значениями T , найденными в трехтемпературном и однетемпературном приближениях, достигает в рассмотренных условиях 29%. При использовании двухтемпературного приближения значения температуры оказываются ближе к найденным в трехтемпературном приближении: различие не превосходит 7%.

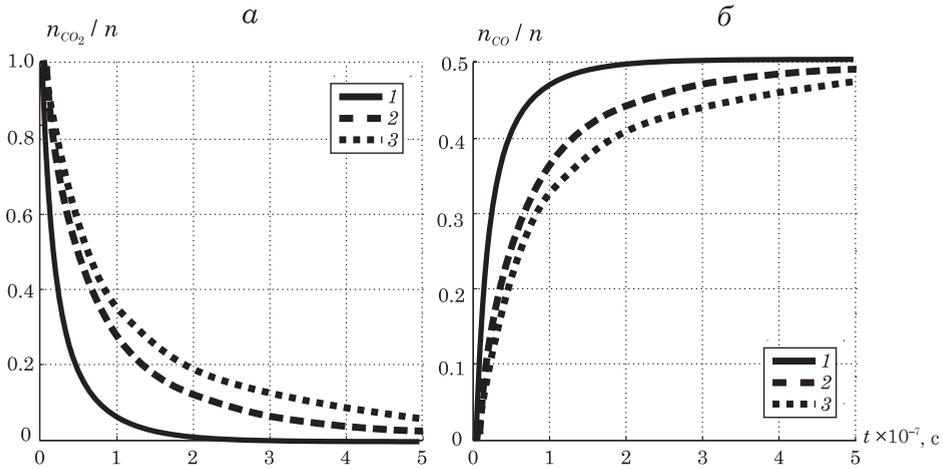


Рис. 3. Относительные числовые плотности молекул CO_2 (а), CO (б) в зависимости от t ; 1 — однетемпературное, 2 — двухтемпературное, 3 — трехтемпературное приближения.

Рис. 3 иллюстрирует эволюцию во времени относительных числовых плотностей молекул CO_2 , CO . Видно, что в равновесном газе реакция диссоциации происходит значительно интенсивнее: плотность n_{CO_2} убывает, а n_{CO} возрастает быстрее, чем при учете колебательной неравновесности. Использование упрощенной равновесной модели ведет к различию числовых плотностей молекул углекислого газа примерно в два раза, а для двухтемпературной модели — в полтора раза по сравнению с трехтемпературной моделью.

Влияние модели колебательной релаксации на изменение параметров смеси в двухтемпературном приближении было изучено при использовании двух разных выражений для времени VT_2 -релаксации. Расчеты проводились на основе выражения (15) и по аппроксимации, рассмотренной в работе [3]:

$$\tau_{VT_2} = \left(10^9 p \frac{\exp(-107.3T^{-1/3} + 5.69)}{T} \right)^{-1}, \quad (16)$$

где p вычисляется в кПа.

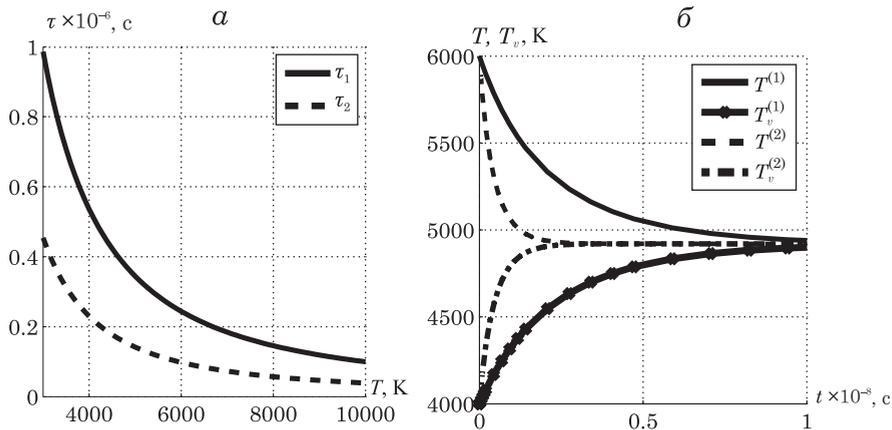


Рис. 4. Время релаксации τ_{VT_2} в зависимости от температуры T (а), температура газа и колебательная температура в зависимости от t (б): $T^{(1)}, T_v^{(1)}$ рассчитаны по формуле (15), $\tau_2, T^{(2)}, T_v^{(2)}$ — (16).

На рис. 4, а представлены результаты расчетов времени колебательной релаксации τ на основе выражений (15) (см. [16]) и (16) (см. [3]). Видно, что различие между значениями времен релаксации невелико и с увеличением температуры уменьшается. Сравнение значений температуры газа и колебательных температур, рассчитанных с использованием двух различных моделей времени релаксации (см. рис. 4, б), показывает, что при использовании модели (16) температуры T, T_v быстрее выходят на равновесное значение, чем в случае (15).

Далее показано влияние сильного начального колебательного возбуждения на параметры газа в трехтемпературном приближении. Рассматривались следующие условия: а) сильное начальное возбуждение объединенной моды: $T_{12}(0) = 8000 \text{ K} > T(0) = 6000 \text{ K} > T_3(0) = 3000 \text{ K}$; б) высокая начальная температура газа: $T(0) = 6000 \text{ K} > T_{12}(0) = 4000 \text{ K} > T_3(0) = 3000 \text{ K}$; в) сильное начальное возбуждение антисимметричной моды: $T_3(0) = 8000 \text{ K} > T(0) = 6000 \text{ K} > T_{12}(0) = 4000 \text{ K}$. Значения температур T, T_{12}, T_3 и числовой плотности n_{CO_2}/n в зависимости от t представлены на рис. 5.

На рис. 5, а видно быстрое уменьшение колебательной температуры объединенной моды из-за перехода энергии в третью моду и диссоциации. На рис. 5, б показано возбуждение объединенной и антисимметричной мод за счет перехода поступательной энергии. В этом случае наблюдается наиболее активная диссоциация (см. рис. 5, в). На рис. 5, г показано уменьшение T_3 и T и возрастание T_{12} . Можно заметить (см. рис. 5, в), что при высокой начальной температуре $T_{12}(0)$ (случай а) молекулы углекислого газа диссоциируют гораздо интенсивнее, чем при таком же значении начальной температуры $T_3(0)$ (случай в). Это связано с тем, что энергия симметрично-деформационной моды вносит больший вклад в полную колебательную энергию молекул углекислого газа по сравнению с энергией антисимметричной моды. Сравнение энергий E_{12} и E_3 показано на рис. 6.

Расчеты были проведены также при более низких значениях температур $T(0) = 1000 \text{ K}, T_{12}(0) = 2000 \text{ K}, T_3(0) = 1000 \text{ K}$, рассмотренных в [15]. Результаты показали отсутствие диссоциации вследствие низкой температуры газа и значения температур T_{12}, T_3 , близкие к полученным в [15].

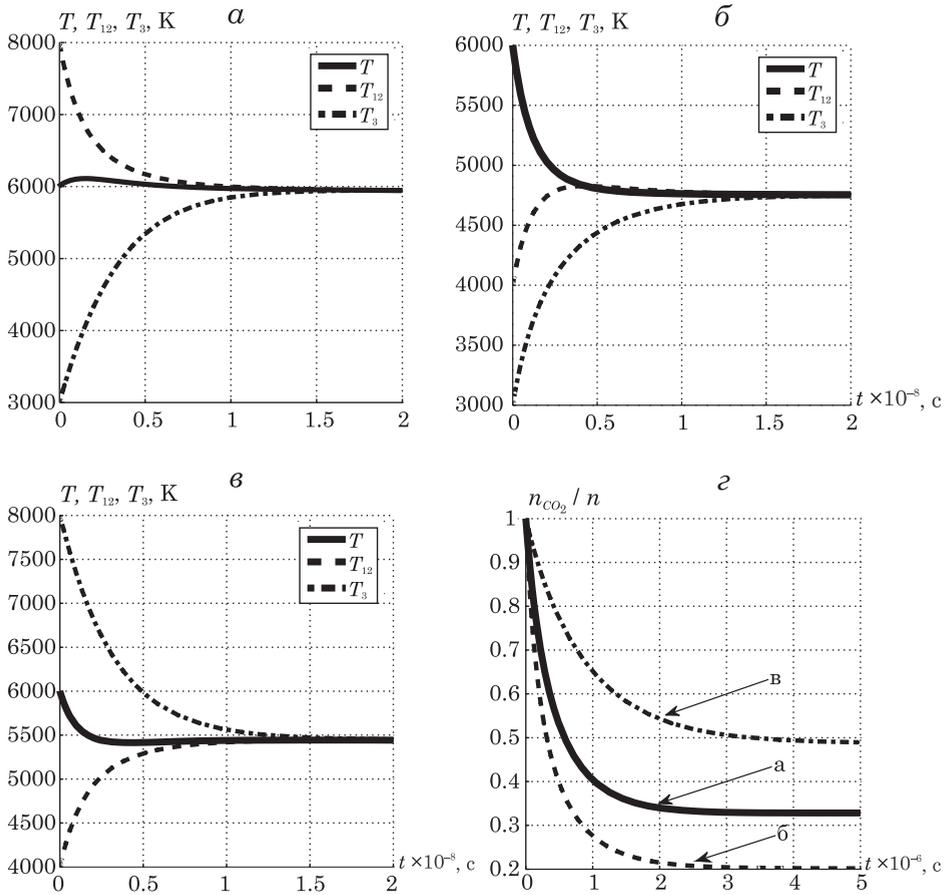


Рис. 5. Температуры T , T_{12} , T_3 (а, б, в) и числовые плотности n_{CO_2}/n (г).

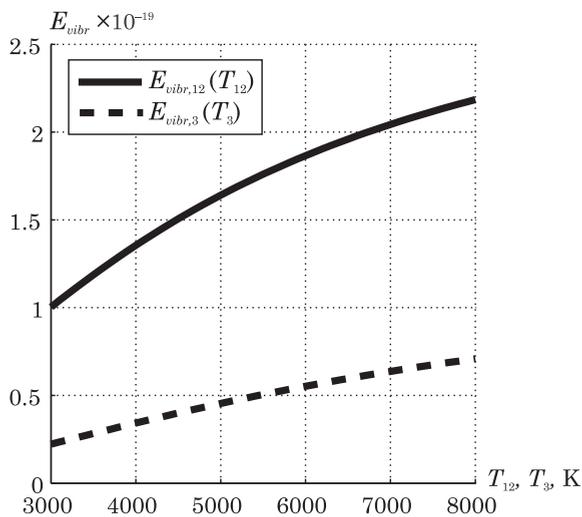


Рис. 6. Колебательные энергии E_{12} и E_3 в зависимости от температуры T .

Заключение. Проведенное в работе численное исследование колебательной релаксации и диссоциации молекул CO_2 в пространственно однородной смеси $CO_2/CO/O$ на основе трехтемпературного, двухтемпературного и однотемпературного описаний неравновесной кинетики позволило изучить влияние кинетических моделей на временное изменение состава, температуры смеси и скорость диссоциации, а также влияние начального возбуждения симметрично-деформационной и антисимметричной мод молекул CO_2 на изменение температур и скорость диссоциации. Обнаружено, что диссоциация протекает значительно быстрее в случае сильного возбуждения объединенной моды, чем при таком же возбуждении третьей моды. Полученные в работе результаты могут быть полезными при выборе адекватных моделей кинетики для численного моделирования смесей, содержащих молекулы углекислого газа.

Литература

1. Park C., Howe J., Howe R., Jaffe R., Candler G. Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions // J. Thermophys. Heat Transfer. Vol. 8, N1. 1994. P. 9–23.
2. Шевелев Ю. Д., Сызранова Н. Г. Влияние различных моделей химической кинетики на сверхзвуковое обтекание затупленных тел потоком углекислого газа // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2007. Т. 5. URL: <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2007-12-17-001.pdf> (дата обращения: 20.06.2016).
3. Taylor R. L., Bitterman S. Survey of vibrational relaxation data for processes important in the $CO_2 - N_2$ laser systems // Rev. Mod. Phys. 1969. Vol. 41, N1. P. 26–47.
4. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелестин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. 512 с.
5. Ликальтер А. А. Лазер на переходах между уровнями спаренных мод CO_2 // Квант. электрон. 1975. Т. 2, № 1. С. 2399–2402.
6. Brun R. Transport properties in reactive gas flows // AIAA. 1988. P. 88–2655.
7. Ликальтер А. А. О колебательном распределении многоатомных молекул // ПМТФ. 1976. Т. 4. P. 3–10.
8. Kustova E., Nagnibeda E. Nonequilibrium distributions in CO_2 and their influence on the transport and thermodynamic properties // Rarefied Gas Dynamics / ed. R. Brun. 1999. Vol. 2. P. 289–296.
9. Kustova E. V., Nagnibeda E. A. On a correct description of a multi-temperature dissociating CO_2 flow // Chem. Phys. 2006. Vol. 321. P. 293–310.
10. Кустова Е. В., Нагнибеда Е. А. Кинетическое описание неравновесной реагирующей смеси $CO_2/CO/C/O/O_2$ в пятитемпературном приближении // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 1. Математика. Механика. Астрономия. 2010. Вып. 2. С. 19–30.
11. Кожаненко А. М., Кустова Е. В. Пространственно однородная колебательная релаксация CO_2 в четырехтемпературном приближении // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 1. Математика. Механика. Астрономия. 2007. Вып. 4. С. 13–21.
12. Кустова Е. В., Нагнибеда Е. А., Шевелев Ю. Д., Сызранова Н. Г. Неравновесная кинетика и процессы переноса при сверхзвуковом обтекании тел потоком углекислого газа // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2008. Т. 6. С. 139–164.
13. Kustova E., Nagnibeda E., Shevelev Y., Syzranova N. Different models for CO_2 flows in a shock layer // Shock Waves. 2011. Vol. 21, N 3. P. 273–287.
14. Armenise I., Kustova E. State-to-state models for CO_2 molecules: from the theory to an application to hypersonic boundary layers // Chem. Phys. 2013. Vol. 415. P. 269–281.
15. Abbasov M. A., Kozhachenko A. M., Kustova E. V., Puzyreva L. A., Chikhaoui A. Self-consistent and simplified descriptions of vibrational non-equilibrium CO_2 flows // AIP Conference Proceedings. 2008. Vol. 1084, issue 1. P. 837.
16. Losev S. A., Kozlov P. V., Kuznezova L. A., Makarov V. N., Romanenko Yu. V., Surzhikov S. T., Zalogin G. N. Radiation of CO_2 - N_2 -Ar mixture in a shock wave: experiment and modeling // Proceedings of the Third European Symposium on Aerothermodynamics for Space Vehicles ESTEC, Noordwijk. ESA SP-426.1998. P. 437–444.

Статья поступила в редколлегию 15 февраля 2016 г.

Косарева Алёна Александровна — студент; kos-hellen@yandex.ru

Нагнибеда Екатерина Алексеевна — доктор физико-математических наук, профессор;
e_nagnibeda@mail.ru

DISSOCIATION AND VIBRATIONAL RELAXATION IN A SPATIALLY HOMOGENEOUS MIXTURE $CO_2/CO/O$

Alyona A. Kosareva, Ekaterina A. Nagnibeda

St. Petersburg State University, Universitetskaya nab., 7–9, St. Petersburg, 199034, Russian Federation;
kos-hellen@yandex.ru, e_nagnibeda@mail.ru

Vibrational relaxation and dissociation of CO_2 molecules is studied in a spatially homogeneous mixture $CO_2/CO/O$. Equations for macroscopic parameters based on three-temperature, two-temperature and one-temperature vibrational distributions are solved numerically for different initial conditions. The influence of kinetic models on the gas temperature variation, mixture composition and dissociation rate is studied. The comparison of the results obtained with the use of two analytical approximations for the vibrational relaxation time is discussed. The impact of initial excitation of the combined symmetric-bending and asymmetric modes on the gas temperature and dissociation rate is also studied in the paper. CO_2 dissociation is found to proceed much faster in the case of strongly initially excited the combined mode compared to the case of initial excitation of the asymmetric mode. The results obtained may be helpful for the choice of an appropriate kinetic model for numerical flow simulations of mixtures containing CO_2 molecules. Refs 16. Figs 6.

Keywords: vibrational and chemical kinetics, carbon dioxide, three-temperature approach, vibrational relaxation, dissociation, recombination.

References

1. Park C., Howe J., Howe R., Jaffe R., Candler G., “Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions”, II: *Mars entries*, *J. Thermophys. Heat Transfer* **8**(1), 9–23 (1994).
2. Shevelev Y., Syzranova N., “Influence of chemical reactions on heat transfer in boundary layer”, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics* **5** (2007). Available at: <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2007-12-17-001.pdf> (accessed 20.06.2016) [in Russian].
3. Taylor R. L., Bitterman S., “Survey of vibrational relaxation data for processes important in the $CO_2 - N_2$ laser systems”, *Rev. Mod. Phys.* **41**(1), 26–47 (1969).
4. Gordiets B. F., Osipov A. I., Shelepin L. A., *Kinetic Processes in Gases and Molecular Lasers* (Nauka, Moscow, 1980, 512 p.) [in Russian].
5. Likal'ter A. A., “Laser utilizing transitions between levels of paired CO_2 modes”, *Soviet Journal of Quantum Electronics* **5**(11), 1307 (1975).
6. Brun R., “Transport properties in reactive gas flows”, *AIAA*, 88-2655.
7. Likal'ter A. A., “About the vibrational distribution of polyatomic molecules”, *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics* **4**, 3–10 (1976).
8. Kustova E., Nagnibeda E., “Nonequilibrium distributions in CO_2 and their influence on the transport and thermodynamic properties”, *Rarefied Gas Dynamics* **2**, 289–296 (ed. R. Brun, 1999).
9. Kustova E. V., Nagnibeda E. A., “On a correct description of a multitemperature dissociating CO_2 flow”, *Chem. Phys.* **321**, 293–310 (2006).
10. Kustova E. V., Nagnibega E. A., “Kinetic description of non-equilibrium reacting flows of $CO_2/O_2/CO/C/O$ mixture in the five-temperature approach”, *Vestnik St. Petersburg University. Ser. 1. Mathematics. Mechanics. Astronomy* issue 2, 19–30 (2010).
11. Kozhachenko A. M., Kustova E. V., “Spatially homogeneous vibrational relaxation of CO_2 in the fourtemperature approximation”, *Vestnik St. Petersburg University. Ser. 1. Mathematics. Mechanics. Astronomy* issue 4, 13–21 (2007).
12. Kustova E., Nagnibeda E., Shevelev Y., Syzranova N., “Non-equilibrium kinetics and transport processes in supersonic carbon dioxide flows around blunt bodies”, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics* **6** (2008). Available at: <http://chemphys.edu.ru/issues/2008-6/articles/292/> (accessed 20.06.2016) [in Russian].
13. Kustova E., Nagnibeda E., Shevelev Y., Syzranova N., “Different models for CO_2 flows in a shock layer”, *Shock Waves* **21**(3), 273–287 (2011).

14. Armenise I., Kustova E., “State-to-state models for CO_2 molecules: from the theory to an application to hypersonic boundary layers”, *Chem. Phys.* **415**, 269–281 (2013).
15. Abbasov M. A., Kozhachenko A. M., Kustova E. V., Puzyreva L. A., Chikhaoui A. “Self-consistent and simplified descriptions of vibrational non-equilibrium CO_2 flows”, *AIP Conference Proceedings* **1084**, issue 1, 837 (2008).
16. Losev S. A., Kozlov P. V., Kuznezova L. A., Makarov V. N., Romanenko Yu. V., Surzhikov S. T., Zalogin G. N., “Radiation of $CO_2 - N_2 - Ar$ mixture in a shock wave: experiment and modeling”, *Proceedings of the Third European Symposium on Aerothermodynamics for Space Vehicles*, ESTEC, Noordwijk. ESA, 437–444 (SP-426, 1998).

Для цитирования: Косарева А. А., Нагнибеда Е. А. Диссоциация и колебательная релаксация в пространственно однородной смеси $CO_2/CO/O$ // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 1. Математика. Механика. Астрономия. 2016. Т. 3 (61). Вып. 3. С. 468–480. DOI: 10.21638/11701/spbu01.2016.315

For citation: Kosareva A. A., Nagnibeda E. A. Dissociation and vibrational relaxation in a spatially homogeneous mixture $CO_2/CO/O$. *Vestnik of Saint Petersburg University. Series 1. Mathematics. Mechanics. Astronomy*, 2016, vol. 3 (61), issue 3, pp. 468–480. DOI: 10.21638/11701/spbu01.2016.315