

УДК 533.6 (075 8)

ПРЯМЫЕ СКАЧКИ УПЛОТНЕНИЯ В КОЛЕБАТЕЛЬНО-НЕРАВНОВЕСНОМ ГАЗЕ

Ю. Н. Ворошилова, М. А. Рыдалевская

Санкт-Петербургский государственный университет, 198504 Санкт-Петербург
E-mail: rydalevska@rambler.ru

Рассматриваются прямые скачки уплотнения в потоках высокотемпературного двухатомного газа с вращательными и колебательными степенями свободы. Исследуются значения газодинамических параметров и заселенности молекулярных колебательных уровней за скачком при нарушении колебательного равновесия в набегающем потоке.

Ключевые слова: ангармонические осцилляторы, колебательная неравновесность, ударная волна.

С повышением температуры в газе возбуждаются вращательные, а затем колебательные степени свободы молекул. Связанные с этим физические процессы могут оказывать существенное влияние на характер течений газа.

Известно, что изменения поступательной и вращательной энергий молекул при столкновениях происходят значительно чаще, чем колебательной [1, 2]. В этих условиях время релаксации колебательных степеней свободы значительно превосходит время релаксации поступательных и вращательных степеней свободы. В ряде случаев время колебательной релаксации может быть сравнимо и даже превосходить характерное газодинамическое время. В связи с этим в газовых потоках могут возникать зоны колебательной неравновесности. Например, экспериментальные и численные исследования показали, что при сверхзвуковых течениях газа в расширяющихся соплах распределение молекул по колебательным уровням может сильно отличаться от больцмановского [2–4]. Колебательная неравновесность газа отмечалась также на высотах порядка 60–70 км при входе космических аппаратов в атмосферу Земли. Этим объясняется интерес к исследованиям колебательно-неравновесных течений в последние десятилетия. Наибольшее внимание уделяется изучению так называемых квазистационарных режимов колебательной релаксации, когда в каждом физически бесконечно малом объеме газа формируются некоторые неравновесные квазистационарные распределения молекул по колебательным уровням на фоне равновесного максвелл-больцмановского распределения по поступательным и вращательным энергиям.

В высокотемпературном газе для описания колебательной энергии обычно используется модель ангармонического осциллятора. При этом колебательная энергия молекулы, отсчитываемая от нулевого уровня, имеет вид

$$\begin{aligned} \varepsilon_v &= v\varepsilon_1 - \Delta\varepsilon v(v-1), & \varepsilon_1 &= h\nu(1-2x), \\ \Delta\varepsilon &= xh\nu, & v &\in [0, v_d], \end{aligned} \quad (1)$$

где v — номер уровня колебательной энергии; h — постоянная Планка; ν — частота колебаний атомов в молекуле; x — постоянная ангармоничности ($x \ll 1$); v_d — колебательный уровень, соответствующий энергии диссоциации.

Вероятность колебательных переходов ангармонических осцилляторов

$$(v) + (v_1) \longleftrightarrow (v') + (v'_1) \quad (2)$$

зависит от отношения дефекта резонанса колебательной энергии к ее значению до столкновения, т. е. от величины

$$\alpha = |\varepsilon_{v'} + \varepsilon_{v'_1} - \varepsilon_v - \varepsilon_{v_1}| / (\varepsilon_v + \varepsilon_{v_1}).$$

Результаты ряда работ, приведенные в монографиях [2, 5], позволяют сделать вывод, что вероятность колебательного перехода (2) возрастает более чем на порядок при уменьшении величины α в два раза. При этом процесс колебательной релаксации можно разделить на несколько стадий [6, 7], соответствующих ситуациям, когда в процессе формирования локальных квазистационарных распределений наряду с поступательно-вращательными переходами молекул участвуют переходы (2), при которых относительный дефект резонанса α изменяется в определенных пределах. В частности, можно выделить стадии релаксации с $\alpha \approx 1$, $\alpha \leq 1/2$, $\alpha \leq 1/4$ и $\alpha \leq 1/8$. Наряду с локально-равновесными течениями, когда $\alpha \approx 1$, достаточно распространенными являются неравновесные квазистационарные течения при $\alpha \leq 1/2$.

В работах [6, 7] показано, что течение газа в рассматриваемых условиях можно считать равновесным по поступательным и вращательным энергиям, а распределение молекул по колебательным уровням можно записать в виде

$$n_v = \frac{n}{\tilde{Z}_{vibr}(T, T_1)} \exp \left\{ -\frac{\psi_{1/2}(v)\varepsilon_1}{kT_1} + \frac{\psi_{1/2}(v)\varepsilon_1 - \varepsilon_v}{kT} \right\}. \quad (3)$$

Здесь n_v — заселенность v -го колебательного уровня; n — общее число молекул в единице объема; k — постоянная Больцмана; ε_1 и ε_v — энергии 1-го и v -го колебательных уровней; T — температура газа, соответствующая распределению молекул по поступательным и вращательным энергиям; T_1 — температура, названная Тринором [8] температурой 1-го колебательного уровня;

$$\tilde{Z}_{vibr}(T, T_1) = \sum_{v=0}^{v_d} \exp \left\{ -\frac{\psi_{1/2}(v)\varepsilon_1}{kT_1} + \frac{\psi_{1/2}(v)\varepsilon_1 - \varepsilon_v}{kT} \right\}$$

— колебательная статистическая сумма в рассматриваемых неравновесных условиях; $\psi_{1/2}(v)$ — дополнительный аддитивный инвариант колебательных переходов (2) при $\alpha \leq 1/2$; зависимость инварианта $\psi_{1/2}$ от номера колебательного уровня v соответствует квазигармонической аппроксимации колебательной энергии (1) согласно модели, предложенной в работах [6, 7].

Относительные заселенности колебательных уровней $x(v) = n_v/n_0$, соответствующие неравновесному распределению (3), можно представить в виде [6, 7]

$$x(v) = \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_1}{kT_1} \left(\frac{\varepsilon_v}{\varepsilon_1} - \left(\psi_{1/2}(v) - \frac{\varepsilon_v}{\varepsilon_1} \right) \left(\frac{T_1}{T} - 1 \right) \right) \right\}. \quad (4)$$

На нижних уровнях при $v \in [0, v_1]$ они близки к больцмановским при температуре T_1 , хотя и несколько превосходят их (на этих уровнях инвариант $\psi_{1/2}(v) = v$ и распределение (3) совпадает с распределением Тринора [8]). На средних уровнях при $v \in [v_1, v_*]$ дополнительный инвариант $\psi_{1/2}(v)$ является кусочно-непрерывной линейной функцией, превосходящей колебательную энергию. На этом участке колебательного спектра заселенности (4) превосходят больцмановские с температурой T_1 тем больше, чем больше отношение T_1/T . При $T_1/T \approx 10$ на кривой относительных заселенностей $x(v)$ имеется ярко выраженный платообразный участок (см. [2–5]). Колебательная энергия (1) достигает максимального значения, когда $v = v_{\max}$. При этом на верхних уровнях, близких к v_{\max} , колебательная энергия практически не меняется. Соответственно, квазигармоническую аппроксимацию

$\psi_{1/2}(v)$ [6, 7] можно считать постоянной начиная с некоторого уровня v_* , удовлетворяющего уравнению

$$\psi_{1/2}(v_{\max}) - \psi_{1/2}(v_*) \approx \psi_{1/2}(v_*)/2.$$

В этих условиях на верхних уровнях при $v \in [v_*, v_d]$ инвариант $\psi_{1/2}(v) = \psi_{1/2}(v_*)$ и относительные заселенности (4) убывают в соответствии с больцмановским распределением при температуре газа T .

В приближении идеальной жидкости система газодинамических уравнений для таких течений может быть записана в виде [6, 7]

$$\begin{aligned} \rho \frac{d\mathbf{V}}{dt} &= \mathbf{F}n - \nabla p, & \frac{dn}{dt} + n \operatorname{div} \mathbf{V} &= 0, \\ \frac{de}{dt} &= -(p + e) \operatorname{div} \mathbf{V}, & \frac{d\langle \psi_{1/2} \rangle}{dt} &= \langle \Delta \psi_{1/2} \rangle. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь \mathbf{F} — внешняя сила, действующая на молекулы газа; ρ — массовая плотность газа; p — давление; n , e — плотности числа частиц и полной энергии; \mathbf{V} — массовая скорость газа; $\langle \psi_{1/2} \rangle$ — среднее значение приближенного дополнительного инварианта столкновений $\psi_{1/2}(v)$, о котором говорилось выше; $\langle \Delta \psi_{1/2} \rangle$ — изменение среднего значения этого инварианта за счет колебательных переходов при $\alpha > 1/2$.

При натекании сверхзвуковых потоков на преграду в газе формируются ударные волны. В классической газодинамике ударную волну моделируют тонким (по сравнению с характерным размером течения) переходным слоем между двумя состояниями термодинамического равновесия (см., например, [9]). В неравновесных условиях ударную волну можно по аналогии считать переходным слоем между двумя неравновесными квазистационарными состояниями и вывести обобщенные условия динамической совместности [10].

Настоящая работа посвящена изучению ударных волн в колебательно-неравновесном газе. Рассматриваются ударные волны в условиях, когда в набегающем потоке сформировалось неравновесное колебательное распределение (3) и действуют макроскопические уравнения (5). Если ограничиться исследованием прямых скачков уплотнения, то условия динамической совместности могут быть записаны в симметричной форме [11]

$$\begin{aligned} n^{(+)}V^{(+)} &= n^{(-)}V^{(-)}, & \rho^{(+)}V^{(+)^2} + p^{(+)} &= \rho^{(-)}V^{(-)^2} + p^{(-)}, \\ \frac{V^{(+)^2}}{2} + \left(\frac{e}{\rho}\right)^{(+)} + \left(\frac{p}{\rho}\right)^{(+)} &= \frac{V^{(-)^2}}{2} + \left(\frac{e}{\rho}\right)^{(-)} + \left(\frac{p}{\rho}\right)^{(-)}, & \langle \psi_{1/2} \rangle^{(+)} &= \langle \psi_{1/2} \rangle^{(-)}, \end{aligned} \quad (6)$$

где $\beta^{(-)}$ и $\beta^{(+)}$ — значения параметра β до и после ударной волны. Наряду с плотностью числа молекул газа n и скоростью \mathbf{V} в соотношениях (6) присутствуют величины, которые можно рассматривать как функции параметров n , T и T_1 . Для давления p и плотности ρ справедливы формулы $p = nkT$ и $\rho = nm$. Используя максвелл-больцмановское распределение по поступательным и вращательным энергиям и неравновесное квазистационарное распределение (3) по колебательным уровням, получим аналитическую зависимость среднего значения инварианта $\langle \psi_{1/2} \rangle$ и плотности энергии e от двух температур — T и T_1 :

$$\langle \psi_{1/2} \rangle = \frac{1}{n} \sum_{v=0}^{v_d} n_v \psi_{1/2}(v) = \frac{\sum_{v=0}^{v_d} \exp \left\{ -\frac{\psi_{1/2}(v)\varepsilon_1}{kT_1} + \frac{\psi_{1/2}(v)\varepsilon_1 - \varepsilon_v}{kT} \right\} \psi_{1/2}(v)}{\sum_{v=0}^{v_d} \exp \left\{ -\frac{\psi_{1/2}(v)\varepsilon_1}{kT_1} + \frac{\psi_{1/2}(v)\varepsilon_1 - \varepsilon_v}{kT} \right\}}; \quad (7)$$

$$e = (5/2)nkT + n\langle \varepsilon_{vibr} \rangle, \quad (8)$$

где поступательная и вращательная энергии рассчитаны в классическом приближении, а

$$\langle \varepsilon_{vibr} \rangle = \frac{1}{n} \sum_{v=0}^{v_d} n_v \varepsilon_v = \frac{\sum_{v=0}^{v_d} \exp \left\{ -\frac{\psi_{1/2}(v)\varepsilon_1}{kT_1} + \frac{\psi_{1/2}(v)\varepsilon_1 - \varepsilon_v}{kT} \right\} \varepsilon_v}{\sum_{v=0}^{v_d} \exp \left\{ -\frac{\psi_{1/2}(v)\varepsilon_1}{kT_1} + \frac{\psi_{1/2}(v)\varepsilon_1 - \varepsilon_v}{kT} \right\}}. \quad (9)$$

Подставляя выражения для плотности и давления, а также формулы (7)–(9) в условия совместности (6), будем иметь

$$\begin{aligned} n^{(+)}V^{(+)} &= n^{(-)}V^{(-)}, & mn^{(+)}V^{(+)^2} + n^{(+)}kT^{(+)} &= mn^{(-)}V^{(-)^2} + n^{(-)}kT^{(-)}, \\ \frac{V^{(+)^2}}{2} + \frac{7kT^{(+)}}{2m} + \frac{\langle \varepsilon_{vibr} \rangle^{(+)}}{m} &= \frac{V^{(-)^2}}{2} + \frac{7kT^{(-)}}{2m} + \frac{\langle \varepsilon_{vibr} \rangle^{(-)}}{m}, & \langle \psi_{1/2} \rangle^{(+)} &= \langle \psi_{1/2} \rangle^{(-)}. \end{aligned} \quad (10)$$

Если параметры набегающего потока известны, то соотношения (10) можно рассматривать как систему алгебраических уравнений относительно неизвестных параметров $n^{(+)}$, $V^{(+)}$, $T^{(+)}$ и $T_1^{(+)}$. Для решения соответствующих систем уравнений можно использовать метод Ньютона. В результате решения уравнений будут известны значения газодинамических параметров и относительные колебательные заселенности (4) за ударной волной.

Изучение процессов релаксации за фронтом ударной волны в колебательно-неравновесном газе осуществлялось ранее с помощью дифференциальных уравнений для колебательных заселенностей n_v , $v \in [0, v_d]$ (см., например, [12]). Предлагаемый в настоящей работе метод исследования, основанный на использовании обобщенных условий динамической совместности, не позволяет определять колебательные заселенности за ударной волной на разных расстояниях от ее фронта. Он лишь дает возможность найти все интересующие нас параметры непосредственно за скачком уплотнения (на границе рассматриваемой релаксационной зоны). Его преимуществом является то, что при этом более чем на порядок сокращается число уравнений и отпадает необходимость в знании вероятностей различных колебательных переходов (2).

Возможность определять состояние газа за фронтом ударных волн на границах зон частичной колебательной релаксации, решая алгебраические системы вида (10), была продемонстрирована в [11]. При этом рассматривались прямые скачки уплотнения в равновесном потоке. В настоящей работе на основе решения системы (10) предлагается исследовать состояния газа за ударными волнами, сформировавшимися в колебательно-неравновесном газе.

С использованием обобщенных условий совместности (10) нами были исследованы скачки уплотнения в молекулярном кислороде, азоте и оксиде углерода. Параметры набегающего потока $n^{(-)}$, $V^{(-)}$, $T^{(-)}$ и $T_1^{(-)}$ варьировались в следующих пределах: $n^{(-)} = 0,5n_L \div 5n_L$ (n_L — число Лошмидта), $V^{(-)} = 500 \div 3500$ м/с, $T^{(-)} = 500 \div 1000$ К, $T_1^{(-)} = 1000 \div 5000$ К.

Результаты расчетов показали, что в неравновесных условиях скачок температуры газа с точностью до нескольких градусов совпадает со скачком температуры в условиях равновесного набегающего потока. Неравновесные эффекты также слабо влияют на величины скачков плотности и скорости, а скачком температуры 1-го колебательного уровня T_1 можно пренебречь. В этих условиях при переходе через ударную волну уменьшается отношение T_1/T . Соответственно, понижается уровень плато на кривой $x(v)$, и относительные колебательные заселенности $x^{(+)}(v)$ на участке колебательного спектра $[0, v_*]$ становятся

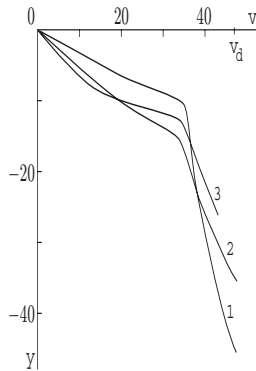


Рис. 1

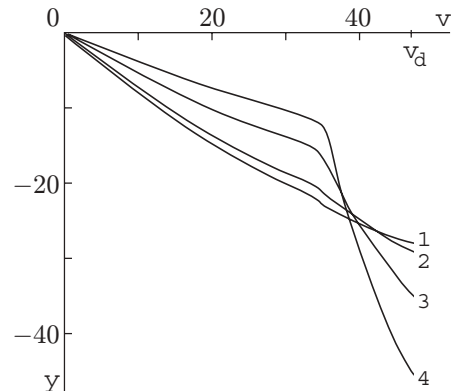


Рис. 2

ближе к больцмановским с температурой $T_1^{(-)}$, чем заселенности $x^{(-)}(v)$. Подобные эффекты отмечались за прямым скачком уплотнения в молекулярном азоте на некотором расстоянии от фронта волны в работе [12].

На рис. 1 показаны величины $y = \ln x(v)/(\varepsilon_1/(kT_1^{(-)}))$, где $x(v)$ — относительные колебательные заселенности (4) молекул азота до и после скачка уплотнения, сформировавшегося в неравновесном потоке со скоростью $V^{(-)} = 1000$ м/с, числовой плотностью молекул $n^{(-)} = n_L$, температурой газа $T^{(-)} = 500$ К и температурой 1-го колебательного уровня $T_1^{(-)} = 5000$ К. Кривая 1 соответствует заселенностям $x^{(-)}(v)$ до скачка; 2 — заселенностям $x^{(+)}(v)$ за скачком с параметрами, найденными из уравнений (10). Кривая 3, соответствующая заселенностям $x^{(+)}(v)$ на расстоянии 1100 длин свободного пробега от фронта волны [12], приведена для сравнения.

Как видно из рисунка, кривые 2 и 3, соответствующие заселенностям за скачком, в интервале $0 \leq v \leq v_*$ (v_* — колебательный уровень, начиная с которого действует больцмановское распределение с температурой T) лежат ниже кривой 1, соответствующей заселенностям до скачка. Платообразный участок на этих кривых выражен менее ярко.

Как известно, скачок температуры газа T возрастает с увеличением скорости набегающего потока $V^{(-)}$ (числа Маха). Если пренебречь скачком температуры T_1 , то при одном и том же отношении $T_1^{(-)}/T^{(-)}$ отношения $T_1^{(+)}/T^{(+)}$ за ударной волной при разных значениях скорости $V^{(-)}$ будут различны. С увеличением скорости $V^{(-)}$ уменьшается отношение $T_1^{(+)}/T^{(+)}$. Соответственно, значения относительных заселенностей $x^{(+)}(v)$ в промежутке $[0, v_*]$ убывают, а сами кривые приближаются к больцмановским с температурой $T_1^{(-)}$.

Это наглядно продемонстрировано на рис. 2, где также изображены величины $y = \ln x(v)/(\varepsilon_1/(kT_1^{(-)}))$ в ситуации, когда в набегающем потоке молекулярного азота сформировалось неравновесное квазистационарное распределение (3) при $n^{(-)} = n_L$, $T^{(-)} = 500$ К и $T_1^{(-)} = 4000$ К, а его скорость $V^{(-)}$ варьировалась. Относительным заселенностям $x^{(+)}(v)$ за скачком соответствуют кривые 1–3: 1 — $V^{(-)} = 2000$ м/с; 2 — $V^{(-)} = 1500$ м/с; 3 — $V^{(-)} = 1000$ м/с; кривая 4 соответствует заселенностям $x^{(-)}(v)$ до скачка.

Подобный эффект, названный уменьшением влияния ангармоничности, также отмечался в [12] при исследовании колебательной релаксации молекулярного азота за прямым скачком уплотнения.

Расчеты заселенностей колебательных уровней молекул азота, кислорода и оксида углерода за скачками уплотнения в разных неравновесных потоках, основанные на использовании обобщенных условий совместности (10), показывают, что увеличение скорости $V^{(-)}$ при неизменном отношении $T_1^{(-)}/T^{(-)}$ сказывается на заселенностях $x^{(+)}(v)$ подобно уменьшению $T_1^{(-)}/T^{(-)}$ при сохранении скорости $V^{(-)}$.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что при прохождении потоков двухатомного газа через ударную волну уменьшается степень их неравновесности, связанная с различием температур T и T_1 .

Отношение температур T_1/T при переходе через ударную волну убывает тем больше, чем больше скорость $V^{(-)}$ набегающего потока.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И.** Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965.
2. **Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А.** Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980.
3. **Caledonia G. E., Center R. E.** Vibrational distribution functions in anharmonic oscillators // J. Chem. Phys. 1971. V. 55, N 2. P. 552–561.
4. **Kustova E. V., Nagnibeda E. A., Alexandrova T. Yu., Chikhaoui A.** On the non-equilibrium kinetics and heat transfer in nozzles flows // Chem. Phys. 2001. V. 276. P. 139–154.
5. **Никитин Е. Е., Осипов А. И.** Колебательная релаксация в газах: Кинетика и катализ. М.: Химия, 1977. Т. 4.
6. **Rydalevskaya M. A.** Relaxing gas of anharmonic oscillators. Kinetics and gasdynamics // Rarefied Gas Dynamics-19. Oxford; N. Y.: Oxford Univ., 1995. P. 578–582.
7. **Рыдалевская М. А., Рябикова Т. В.** Разные стадии колебательной релаксации ангармонических осцилляторов // Аэродинамика. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 1997. С. 97–109.
8. **Treanor C. E., Rich J. W., Rehm R. G.** Vibrational relaxation of anharmonic oscillators with exchange-dominated collisions // J. Chem. Phys. 1968. V. 48, N 4. P. 1798–1806.
9. **Черный Г. Г.** Газовая динамика. М.: Наука, 1988.
10. **Рыдалевская М. А.** Модели описания ударных волн в химически реагирующих смесях газов // Моделирование в механике. 1988. Т. 2, № 5. С. 111–118.
11. **Рыдалевская М. А.** Газодинамические скачки в релаксирующем газе // ПМТФ. 1995. Т. 36, № 3. С. 92–97.
12. **Ковалев И. И., Нагнибеда Е. А.** О нарушении канонической инвариантности распределения молекул в релаксационной зоне за ударной волной // Динамические процессы в газах и твердых телах. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1990. С. 43–49.

*Поступила в редакцию 3/VII 2003 г.,
в окончательном варианте — 4/XI 2003 г.*