

Санкт-Петербургский государственный университет

Механика и математическое моделирование

Молекулярно-кинетическая теория жидкости и газа

Корниенко Ольга Валерьевна

Коэффициенты переноса в газе с внутренними степенями свободы: учет диаметров возбужденных молекул

Бакалаврская работа

Научный руководитель:

Профессор, д.ф.-м.н. Кустова Е.В.

Рецензент:

Научный сотрудник лаборатории вычислительной аэродинамики

Института теоретической и прикладной механики

им. С.А. Христиановича СО РАН

к.ф.-м.н. Шоев Г.В.

Санкт-Петербург

2016

SAINT-PETERSBURG STATE UNIVERSITY

Mechanics and Mathematical Modelling

Molecular Kinetic Theory of Fluids and Gases

Olga Kornienko

Transport coefficients in gas with internal degrees of freedom: accounting for  
diameter of excited molecules

Bachelor's Thesis

Scientific supervisor:  
PhD, Professor Elena Kustova

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

Saint-Petersburg

2016

# Содержание

Введение	4
<b>1 Алгоритм расчета коэффициента вязкости в поуровневом приближении</b>	<b>5</b>
<b>2 Модели потенциалов</b>	<b>8</b>
2.1 Модель Тица–Хуа . . . . .	8
2.2 Модель Морзе . . . . .	10
2.3 Модель Канга–Кунца . . . . .	11
2.4 Результаты сравнения диаметров, вычисленных по разным потенциалам . . . . .	11
<b>3 Влияние выбора потенциала на вращательную теплоемкость</b>	<b>16</b>
<b>4 Постановка задачи для расчета коэффициента вязкости</b>	<b>20</b>
4.1 Результаты . . . . .	22
<b>5 Заключение</b>	<b>28</b>
<b>Список литературы</b>	<b>29</b>

## Введение

Приближение поуровневой кинетики является одним из наиболее точных методов описания сильнонеравновесных течений газов с внутренними степенями свободы и химическими реакциями [1]. 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 [2]. 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 [2] не приводится строгого обоснования пределов его применимости. Более того, известно, что у возбужденных молекул сечение упругого столкновения заметно увеличивается [3, 4, 5, 6], что может влиять на интегралы столкновений и коэффициенты переноса.

В работе [7] был предложен простой метод для получения приближенных оценок влияния молекулярного диаметра на коэффициент сдвиговой вязкости. Однако для расчета диаметра колебательно возбужденной молекулы использовалась модель [3], существенно переоценивающая размер молекул на верхних колебательных уровнях. В связи с этим расчеты приходилось обрывать при достаточно низких колебательных энергиях, что заметно ухудшает точность оценок.

Целью настоящей работы является оценка вклада возбужденных состояний в коэффициент сдвиговой вязкости ряда двухатомных газов на основании более точных моделей потенциалов с учетом всех возможных колебательных состояний. Исследовано отношение коэффициента вязкости к соответствующему коэффициенту в основном колебательном состоянии для различных температур, равновесных и неравновесных распределений. Кроме того, проведено исследование влияния модели потенциала и вращательного возбуждения на удельную теплоемкость вращательных степеней свободы для компонентов воздуха в широком диапазоне температур.

# 1 Алгоритм расчета коэффициента вязкости в поуровневом приближении

Строгий алгоритм расчета поуровневого коэффициента сдвиговой вязкости  $\eta$  в первом приближении метода Энскога-Чепмена описан в работе [2]. 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 случае парных столкновений между двумя молекулами одного сорта с массами  $m$ , находящимися на  $v, w$  колебательном и  $j, l$  вращательном уровнях соответственно, коэффициент сдвиговой вязкости  $\eta$  выражается через скалярные коэффициенты  $b_v$  первого члена полиномиального разложения Сонина-Вальдмана-Трубенбахера, см. [1], [6].

$$\eta = \frac{kT}{2} \sum_v x_v b_v \quad (1)$$

Здесь  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $x_v$  — молярная доля молекул на колебательном уровне  $v$ . Сохраняя только первые отличные от нуля члены разложения, можем выписать систему алгебраических уравнений для вычисления  $b_v$ :

$$\sum_w H_{vw} b_w = \frac{2}{kT} x_v, \quad v, w = 0, \dots, v_{max} \quad (2)$$

Интегральные скобки  $H_{vw}$  находятся следующим образом:

$$H_{vw} = \frac{1}{2} \frac{x_v x_w}{\eta_{vw}} \left( 1 - \frac{5}{3A_{vw}} \right), \quad \forall v \neq w \quad (3)$$

$$H_{vv} = \frac{1}{2} \sum_{w \neq v} \frac{x_v x_w}{\eta_{vw}} \left( 1 + \frac{5}{3A_{vw}} \right) + \frac{x_v^2}{\eta_{vv}}, \quad (4)$$

$$(5)$$

$$\begin{aligned} \eta_{vw} &= \frac{5}{8} \frac{kT}{\Omega_{vw}^{2,2}}, & A_{vw} &= \frac{1}{2} \frac{\Omega_{vw}^{2,2}}{\Omega_{vw}^{1,1}}, \\ \Omega_{vw}^{1,1} &= \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} \sum_{jj' ll'} \frac{(2j+1)(2l+1)}{[Z^{rot}(T)]^2} \int e^{-\gamma^2 - \epsilon_j - \epsilon_l} (\gamma^2 - \gamma\gamma' \cos \chi) \\ &\times \sigma_{vjwl}^{j'l'} d^2\Omega \gamma^3 d\gamma, \\ \Omega_{vw}^{2,2} &= \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} \sum_{jj' ll'} \frac{(2j+1)(2l+1)}{[Z^{rot}(T)]^2} \int e^{-\gamma^2 - \epsilon_j - \epsilon_l} \left( \gamma^4 - \gamma^2 \gamma'^2 \cos \chi - \frac{(\Delta\epsilon^{rot})^2}{6} \right) \\ &\times \sigma_{vjwl}^{j'l'} d^2\Omega \gamma^3 d\gamma \end{aligned}$$

Здесь  $Z^{rot}(T) = \sum_j (2j+1) \exp(-\epsilon_j)$  — статсумма вращательных состояний для модели жесткого ротатора,  $\gamma = \sqrt{g^2/4kT}$  — безразмерная относительная скорость,  $\epsilon_j = E_j/kT$  — безразмерная молекулярная энергия для  $j$  вращательного уровня,  $\sigma_{vjwl}^{j'l'}$  — дифференциальное сечение столкновения частиц, находящихся на  $v, w$  колебательных и  $j, l$  вращательных уровнях, движущихся с относительной скоростью  $\gamma$ , переходящих на  $j', l'$  вращательные уровни, при этом вектор относительной скорости попадает в телесный угол  $d^2\Omega$ ,  $\Delta\epsilon^{rot} = \gamma'^2 - \gamma^2 = \epsilon_j - \epsilon_{j'} + \epsilon_l - \epsilon_{l'}$ .  $v_{max}$  — максимально допустимый для данного газа колебательный уровень, который рассчитывается из условия  $E_{v,j} < D$  при  $j = 0$ , где  $D$  — энергия диссоциации.

Главная проблема при расчете интегральных скобок состоит в нехватке знаний о сечениях упругих и неупругих столкновений. Широко распространенная практика — принять предположение, что сечение  $\sigma_{vjwl}^{j'l'}$  не зависит от квантового состояния сталкивающихся частиц. Однако пределы применимости этого предположения пока еще не исследованы.

В данной работе будем предполагать, что сечение упругого столкновения не зависит от вращательного возбуждения, но зависит от колебательного состояния. Будем использовать для него модель твердых сфер:

$$\sigma_{vjwl}^{j'l'} = \sigma_{vw} = \frac{\pi^2}{4}(d_v + d_w)^2,$$

где  $d_v, d_w$  — диаметр колебательно возбужденных молекул на уровнях  $v, w$ . При таких предположениях можно заметно упростить соотношения (3), (4):

$$H_{vw} = -\frac{4}{15}\sqrt{\frac{\pi kT}{m}} \cdot x_v x_w (d_v + d_w)^2,$$

$$H_{vv} = \frac{16}{15}\sqrt{\frac{\pi kT}{m}} x_v \left[ \sum_{w \neq v} x_w (d_v + d_w)^2 + 3x_v d_v^2 \right].$$

Следует отметить, что модель твердых сфер дает только грубую оценку столкновительных интегралов, однако в работе [7] для приближенной оценки вклада возбужденных частиц с увеличенным диаметром в коэффициент вязкости было предложено при использовании модели твердых сфер вычислять не сам коэффициент вязкости, а безразмерную величину отношения  $\eta$  к коэффициенту  $\eta_0$ , рассчитанному для основного колебательного состояния. Для однокомпонентного газа в [7] из точной системы уравнений была получена упрощенная система алгебраических уравнений. Отношение коэффициентов вязкости задано формулой

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \sum_v \left( \frac{d_0}{d_v} \right)^2 b_v, \quad (6)$$

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

$$b_v \left( \sum_{w \neq v} \left( 1 + \frac{d_w}{d_v} \right)^2 \frac{x_w}{x_v} + 3 \right) - \frac{1}{4} b_w \sum_{w \neq v} \left( 1 + \frac{d_w}{d_v} \right)^2 = 3, \quad (7)$$

Количество уравнений в системе (7) соответствует номеру колебательного уровня  $v_{max}$ .

Для оценки влияния диаметра молекулы на коэффициент вязкости необходимо явным образом задать зависимость  $d_v$  от номера колебательного уровня.

## 2 Модели потенциалов

Для расчета диаметра возбужденной молекулы в работе использовались три модели потенциала.

### 2.1 Модель Тица–Хуа.

Диаметр молекулы (в Ангстремах,  $1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ), находящейся на колебательном уровне  $v$  и вращательном уровне  $j$ , вычисляется по формуле

$$d_{v,j} = R_{v,j} + 2.3, \quad (8)$$

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, а  $c_h$  — малый параметр, служащий для оптимизации модели,

$$\phi_1 = 6a_{TH} + 3b_{TH} + c_{TH},$$

$$\phi_2 = -8a_{TH} - 3b_{TH} + d_{TH},$$

$$\phi_3 = 3a_{TH} + b_{TH} + e_{TH},$$



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

$E_{v,j}^{TH}$  — энергия осциллятора в зависимости от колебательного ( $v$ ) и вращательного ( $j$ ) уровня,

$$\begin{aligned}
E_{v,j}^{TH} &= D + L^2(A_{TH} - 3u^2 C_{TH} - u^2 B_{TH} - 2u C_{TH}) - \\
&\quad - \left[ \left( v + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar b_h}{(2\mu)^{1/2}} - F_1 - F_2 L^2 - F_3 L^4 \right]^2, \\
F_1 &= \frac{k_1 - 4\xi D \mu}{-4\mu \xi D^{1/2} + k_2}, \\
F_2 &= \frac{-2\mu}{-4\mu \xi D^{1/2} + k_2} \left[ \phi'_2 + F_1 \frac{\phi'_1}{\xi D^{1/2}} \right], \\
F_3 &= \frac{-\mu \phi'_1}{\xi D^{1/2} (-4\mu \xi D^{1/2} + k_2)} \left[ 2F_2 + F_1 \frac{\phi'_1}{2\xi^2 D} \right], \\
\phi'_1 &= 6u^2 C_{TH} + 3u^2 B_{TH} + 6u C_{TH} + 2u B_{TH} + C_{TH}, \\
\phi'_2 &= -(8u^2 C_{TH} + 3u^2 B_{TH} + 6u C_{TH} + B_{TH}), \\
k_1 &= u \hbar^2 \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 b_h^2, \\
k_2 &= 2u \hbar \left( v + \frac{1}{2} \right) b_h^2 (2\mu)^{1/2}.
\end{aligned}$$

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 Тица–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:

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

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

## 2.2 Модель Морзе

Модель Морзе можно рассматривать как частный случай модели Тица–Хуа при условии  $c_h = 0$ . Это модель наиболее часто применяется в литературе для расчета колебательно-вращательных спектров двухатомных молекул.

## 2.3 Модель Канга–Кунца

По модели Канга–Кунца диаметр частицы также можно рассчитать по формуле (8), 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,  $\mu$  здесь имеет размерность [а.е.м.]. Данная модель является самой простой, однако ее точность заметно ухудшается с ростом колебательного уровня.

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

Таблица 1: Использованные константы [5]

	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	NO	Cl <sub>2</sub>	HF	I <sub>2</sub>
$R_e$ , [Å]	0.741	1.207	1.097	1.151	1.987	0.917	2.666
$b_h$ , [Å <sup>-1</sup> ]	1.61890	2.59103	2.78585	2.71559	2.20354	1.94207	2.12343
$\beta$ , [Å <sup>-1</sup> ]	1.9506	2.6636	2.6986	2.7534	2.0087	2.2266	1.8643
$\omega_e$ , [см <sup>-1</sup> ]	4401.2	1580.2	2358.6	1904.2	559.7	4138.3	214.5
$\mu/10^{-26}$ , [кг]	0.084	1.337	1.171	1.249	2.9433	0.1589	10.5361
$c_h$	0.170066	0.027262	-0.032325	0.013727	-0.096988	0.127772	-0.139013
$D/10^{-18}$ , [Дж]	0.71795	0.82017	1.56459	1.04161	0.39750	0.98162	0.24941
$\Lambda$	0	0	0	1	0	0	0

## 2.4 Результаты сравнения диаметров, вычисленных по разным потенциалам

Рассмотрим диаметры возбужденных молекул водорода, фтороводорода, кислорода и азота, 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. Стоит также отметить, что для водорода различие между моделями Морзе и Тица-Хуа довольно существенно, в то время как для газов с большим количеством колебательных уровней, к примеру, для азота и кислорода, разница почти незаметна. Аналогичная картина наблюдается для хлора, оксида азота и йода. Для моделей Морзе и Тица-Хуа диаметр молекулы кислорода на последнем колебательном уровне увеличивается на 20–25%, а для азота — на 10–12%.

Отметим также, что рост вращательного уровня влияет на диаметр молекулы весьма незначительно. В качестве примера рассмотрим диаметры молекул хлора и азота для  $j = 0$  и  $j = 100$  (Рис. 2). Разница между диаметрами молекулы на нулевом и сотом вращательных уровнях составляет около  $0.5 \text{ \AA}$ . В молекуле  $HF$  можно ожидать серьезного влияния вращательного возбуждения, но количество вращательных уровней мало, и существенного влияния на диаметр не оказывается. (Рис. 3). Йод имеет значительно больше вращательных уровней, чем фтороводород, но даже для  $j = 200$  влияние вращательного возбуждения не становится существенным (около 5 %).

При рассмотрении аналогичных графиков для кислорода и оксида азота мы сталкиваемся с интересным эффектом: диаметр молекулы при высоких вращательных уровнях для потенциала Тица-Хуа оказывается меньше, чем при  $j = 0$ . (Рис. 4).

Для объяснения этого эффекта рассмотрим диаметр молекулы как функцию от  $j$  при различных  $v$ . (Рис. 5). На высоких вращательных уровнях модель Тица-Хуа дает убывание диаметра, что противоречит нашим представлениям о физике процесса. Следовательно, для кислорода и ок-

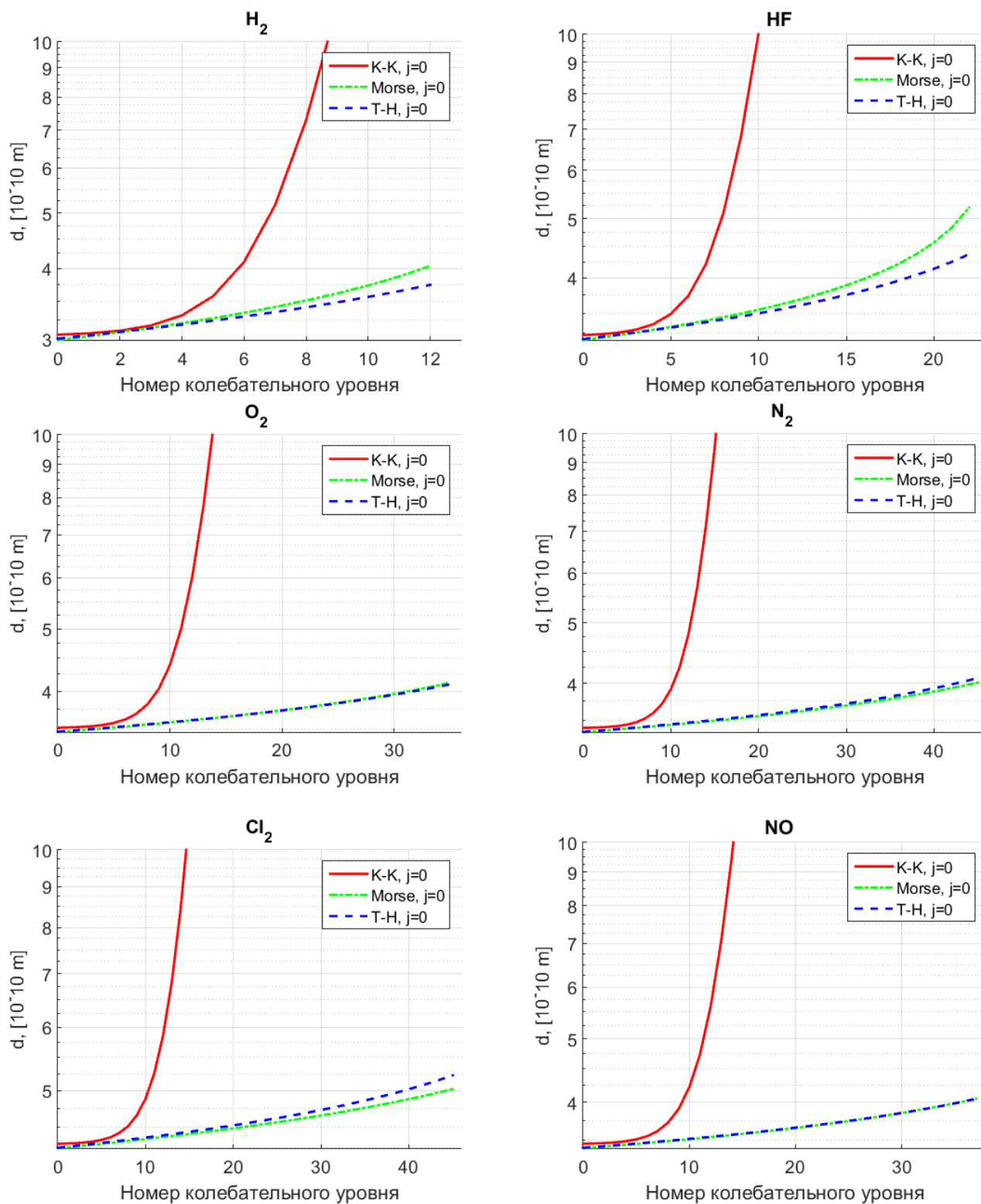


Рис. 1: Диаметр возбужденных молекул как функция от  $v$  при  $j = 0$  для потенциалов Тица–Хуа (Т-Н), Морзе и для модели Канга–Кунца (К-К).

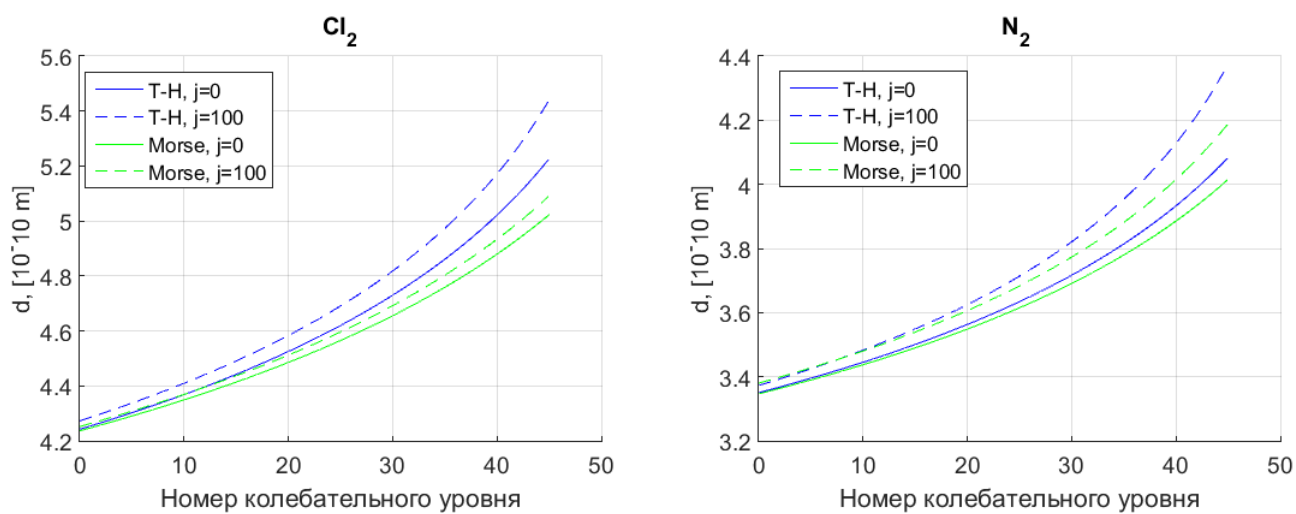


Рис. 2: Диаметр возбужденной молекулы хлора (а) и азота (б) как функция от  $v$  при  $j = 0$  и  $j = 100$  для потенциалов Тица–Хуа (Т-Н), Морзе.

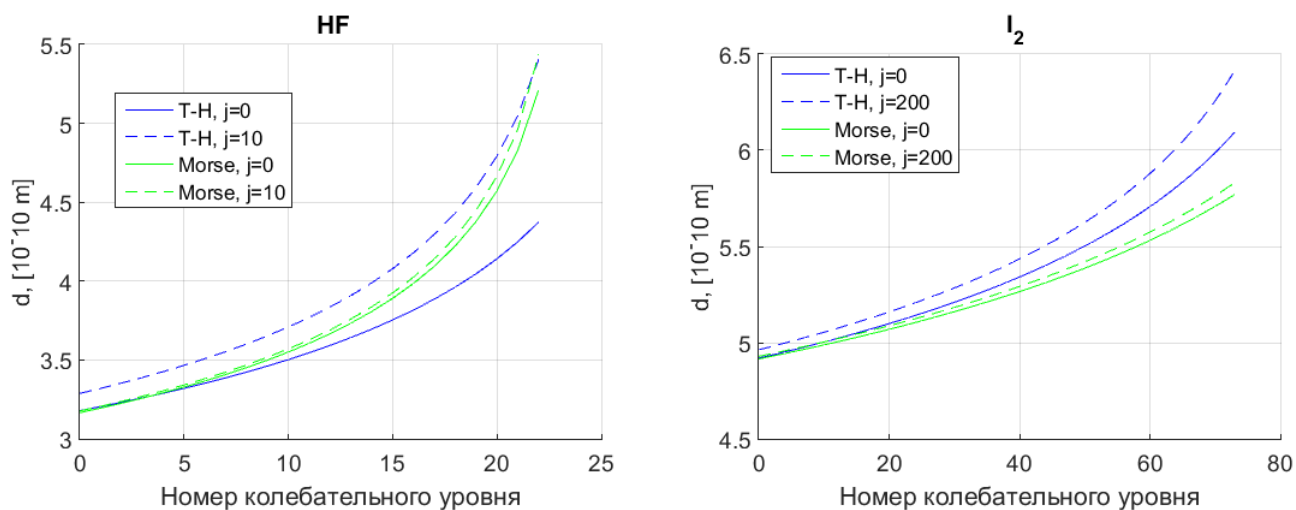


Рис. 3: Диаметр возбужденной молекулы фтороводорода и йода как функция от  $v$  при  $j = 0$  и  $j = 10$  ( $j = 200$ ) для потенциалов Тица–Хуа (Т-Н), Морзе.

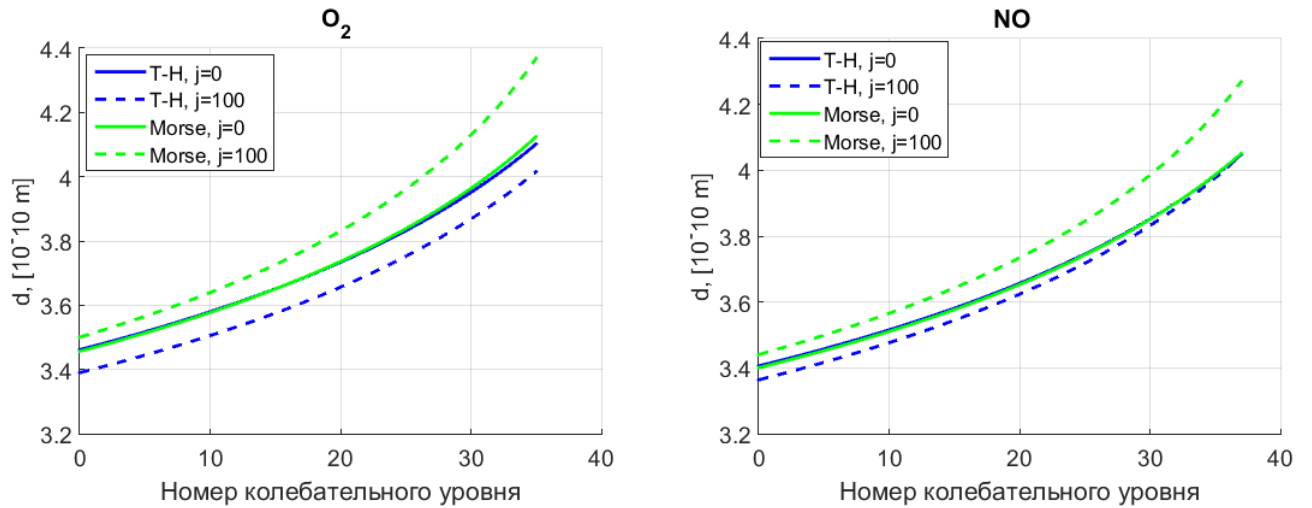


Рис. 4: Диаметр возбужденной молекулы кислорода и оксида азота как функция от  $v$  при  $j = 0$  и  $j = 100$  для потенциалов Тица–Хуа (Т-Н), Морзе.

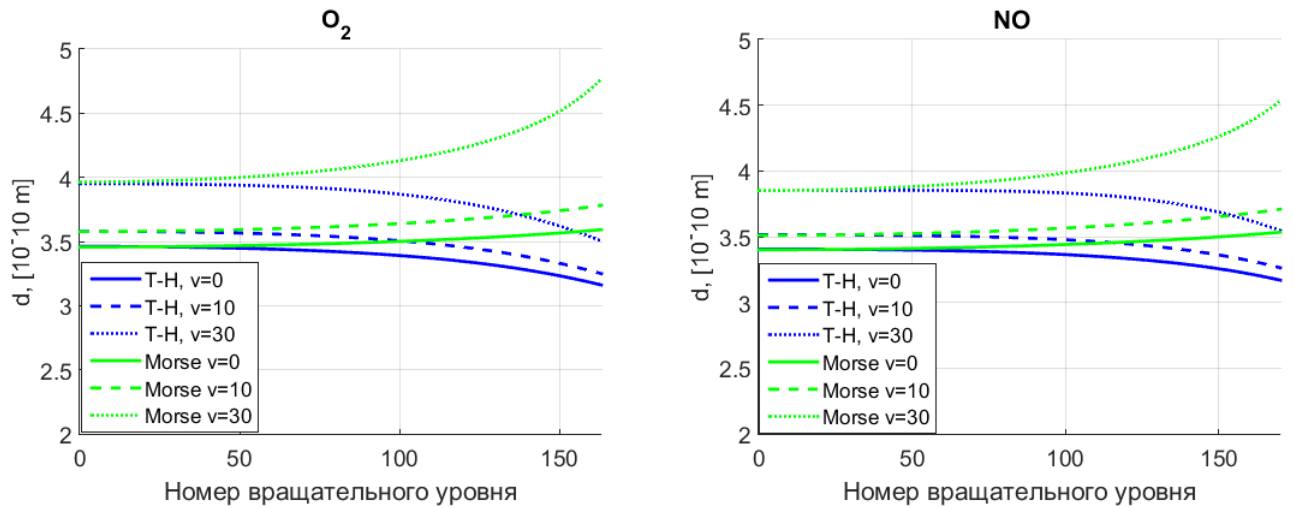


Рис. 5: Диаметр возбужденной молекулы кислорода и оксида азота как функция от  $v$  при  $j = 0$  и  $j = 100$  для потенциалов Тица–Хуа (Т-Н), Морзе.

оксида азота при сильном возбуждении целесообразно использовать модель Морзе. На основе анализа моделей можно сделать вывод о слабом влиянии вращательного уровня на размер молекулы, поэтому в дальнейших расчетах всюду полагаем  $j = 0$ .

### 3 Влияние выбора потенциала на вращательную теплоемкость

Интересно исследовать влияние потенциала не только на диаметр возбужденной частицы, но и на такую важную теплофизическую величину, как удельная теплоемкость при постоянном объеме. Вычислим теплоемкость вращательных степеней свободы, которая необходима для вычисления коэффициента теплопроводности в поуровневом приближении.

Вращательная теплоемкость колебательного уровня  $v$  определяется теоретической формулой

$$c_{rot,v} = \frac{\partial U_{rot,v}}{\partial T},$$

где  $U_{rot,v}$  — удельная вращательная энергия для колебательного уровня  $v$ .

$$\rho U_{rot,v} = \sum_j E_{v,j} n_j,$$

$n_j$  — числовая плотность молекул на вращательном уровне  $j$ ,  $E_{v,j}$  — энергия для  $v$  колебательного и  $j$  вращательного уровня,  $\rho$  — плотность. С учетом равновесного больцмановского распределения формула принимает вид

$$c_{rot,v} = \frac{\overline{E_{v,j}^2} - \overline{E_{v,j}}^2}{mkT^2}, \quad (9)$$

где чертой обозначена операция осреднения:

$$\overline{E_{v,j}} = \frac{\sum_j E_{v,j} \cdot (2j + 1) \cdot \exp\left(\frac{-E_{v,j}}{kT}\right)}{\sum_j (2j + 1) \exp\left(\frac{-E_{v,j}}{kT}\right)}$$

Для сравнения были выбраны модели жесткого ротатора, для которой энергия и, соответственно, вращательная теплоемкость не зависит от ко-



лебательного уровня

$$E_j = \frac{j(j+1)\hbar^2}{2\mu d^2}, \quad (10)$$

и Морзе при условии  $v = 0$ .

$$E_{v,j}^M = D + \hbar^2 A j(j+1) - \left[ \frac{\beta \hbar (v + 0.5)}{(2\mu)^{1/2}} - \frac{2D - \hbar^2 B j(j+1)}{2(D - \hbar^2 C j(j+1))^{1/2}} \right]^2$$

$$A = \frac{1}{2\mu R_e^2} \left[ 1 - \frac{3}{\beta R_e} \left( 1 - \frac{1}{\beta R_e} \right) \right],$$

$$B = \frac{2}{\mu \beta R_e^3} \left( 1 - \frac{3}{2\beta R_e} \right),$$

$$C = \frac{1}{2\mu \beta R_e^3} \left( 1 - \frac{3}{\beta R_e} \right).$$

Отметим, что в большинстве расчетов при температурах выше комнатной вращательную теплоемкость считают постоянной,  $c_{rot} = k/m$ . Однако, как показали наши расчеты, при высоких температурах, реализующихся, например, за фронтом сильной ударной волны, данное предположение не выполняется.

Проанализируем поведение безразмерной вращательной теплоемкости, отнесенной к величине  $k/m$ :

$$\bar{c}_{rot,v=0} = \bar{c}_{rot} = c_{rot}/(k/m).$$

На Рис. 6 показано сравнение наших результатов с данными, приведенными в статье [10]. К сожалению, данные статьи представлены только в графическом варианте, а потому точное определение величины  $\bar{c}_{rot}$  не представляется возможным. Однако, можно увидеть качественное поведение функции  $\bar{c}_{rot}(T)$ , подтверждающее наши результаты. Похожая картина прослеживается для азота и для оксида азота (Рис. 7).

Интересно отметить убывание теплоемкости с ростом температуры. Это

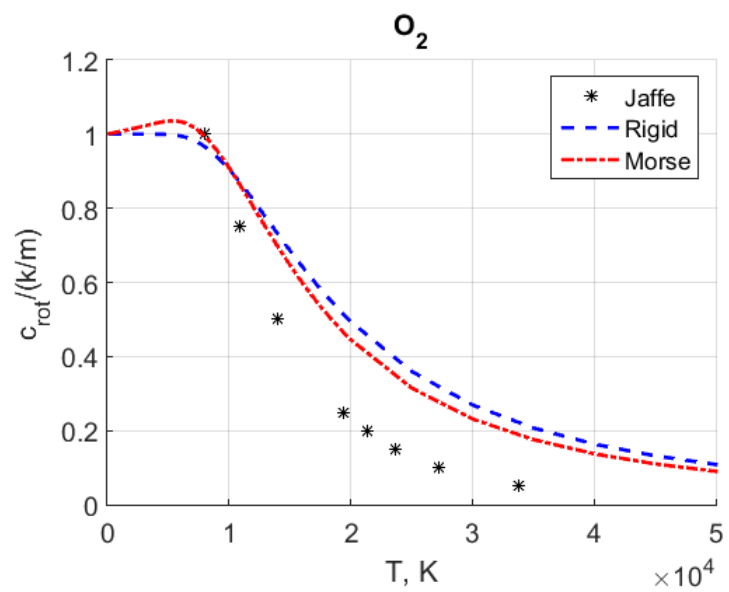


Рис. 6: Теплоемкость кислорода

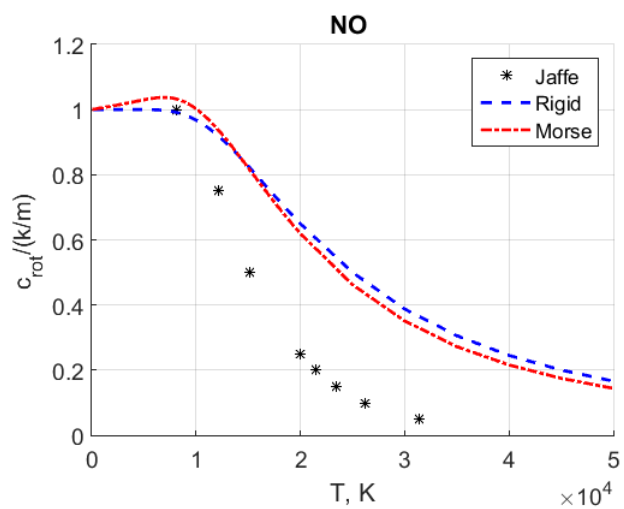
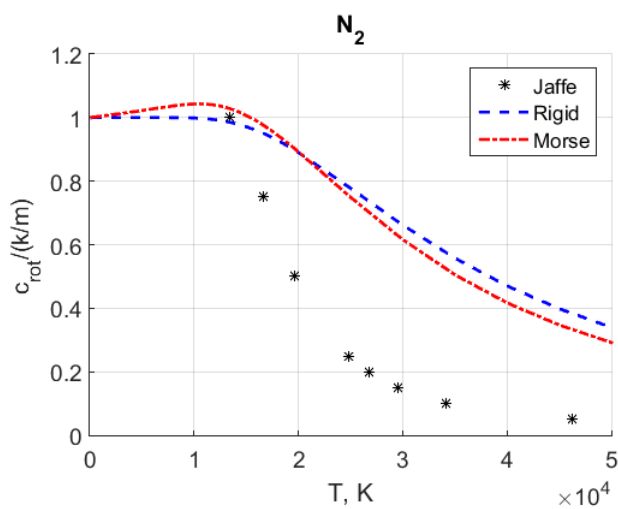


Рис. 7: Теплоемкость азота и оксида азота

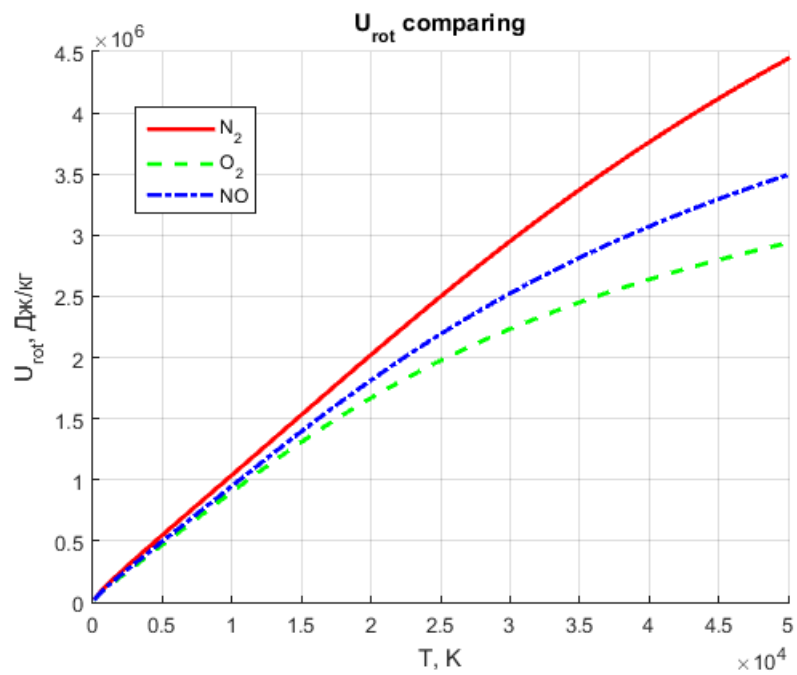


Рис. 8: Сравнение  $U_{rot}$

вызвано замедлением роста  $U_{rot,v}$  с увеличением температуры (см. Рис. 8).

## 4 Постановка задачи для расчета коэффициента вязкости

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 и кислороде для различных температур газа приведены на Рис. 9. Видно, что с ростом температуры заселенности верхних колебательных уровней заметно возрастают, поэтому при высоких температурах следует ожидать более заметного эффекта от учета переменного диаметра. Для остальных газов картина абсолютно аналогична.

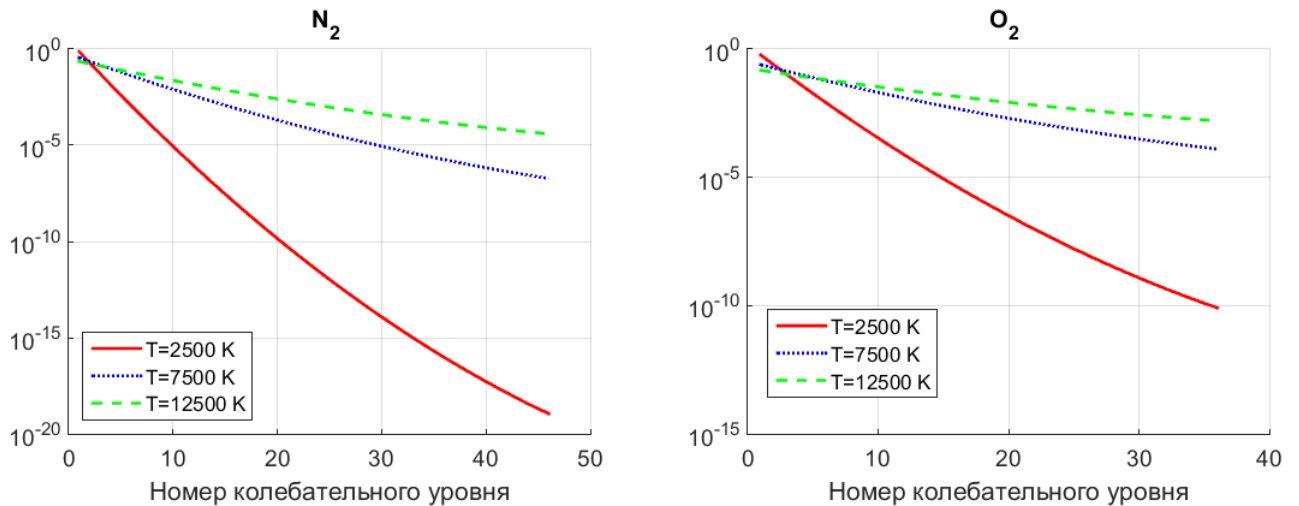


Рис. 9: Равновесное распределение  $x_v$  при разных температурах газа.

В неравновесном случае рассматривались две задачи: о течении азота за ударной волной и в сопле. В ударно нагретом газе коэффициент вязкости рассматривался в различных точках на расстоянии  $x$  от фронта ударной

волны. Результаты для распределений и температуры взяты из работы [8], начальные условия в невозмущенном потоке:  $M_0 = 15$ ,  $T_0 = 271$  К,  $p_0 = 100$  Па. На Рис. 10 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.

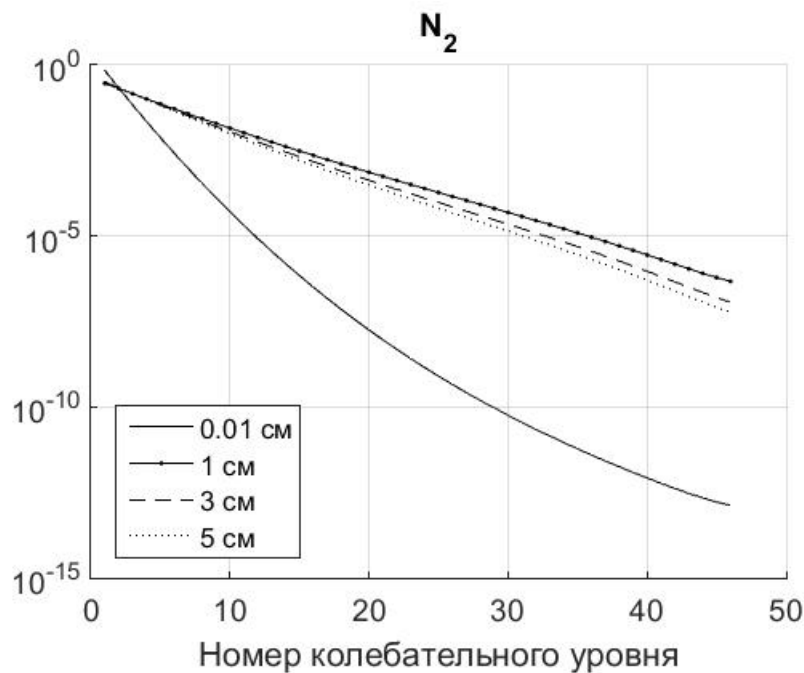


Рис. 10: Неравновесные распределения за ударной волной для различных значений  $x$ .

Течение в сопле исследовано в работе [9]. На Рис. 11 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.

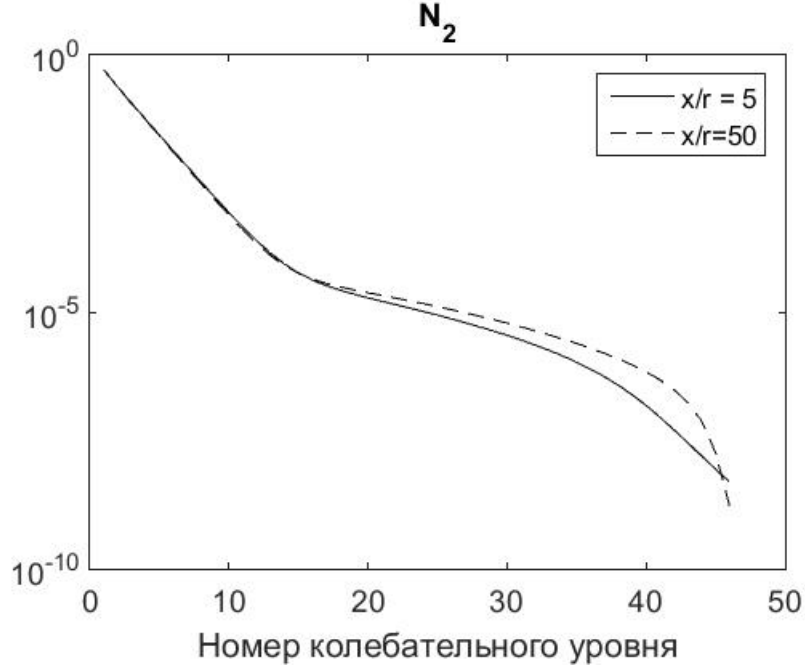


Рис. 11: Неравновесные распределения в сопле для различных значений  $x/r$ .

#### 4.1 Результаты

Система линейных алгебраических уравнений (7) 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 для невозбужденной молекулы:

$$\Delta = \left(1 - \frac{\eta}{\eta_0}\right) \times 100\%. \quad (11)$$

Для равновесного случая, когда молярные доли  $x_v$  описываются бoльцмановским распределением с температурой  $T$ , были проведены расчеты для всех газов при разных температурах, для разных потенциалов и для разных значений максимального колебательного уровня  $v_{max}$ . Результаты для азота, кислорода и NO приведены в таблицах 2–8. В таблицы не включены 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  $\Delta \approx 40\%$ , 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 таблицах 2–8, можно отметить, что разница между значениями, полученными при использовании потенциалов Морзе и Тица–Хуа, весьма незначительна и не превышает 3%. 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 (7). Наибольшее влияние выбора  $v_{max}$  обнаружено у йода, из атмосферных газов — у водорода, меньшее — у азота.

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 наибольшие значения  $\Delta$  не превышают 12%. С ростом температуры эффект оказывается более существенным, 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.

Таблица 2: Отклонение  $\Delta$ , [%] для  $\text{H}_2$  для различных температур и потенциалов в случае равновесных распределений.

$T$ , [K]	$\Delta$ , Т-Н, $v_{max} = 13$	$\Delta$ , Т-Н, $v_{max} = 3$	$\Delta$ , Morse, $v_{max} = 13$
2500	0.3262	0.3098	0.3882
5000	1.4983	1.0174	1.8010
7500	3.1560	1.4638	3.8550
10000	4.9850	1.7314	6.1681
12500	6.6747	1.9042	8.3252
15000	8.1068	2.0237	10.1600
17500	9.2829	2.1108	11.6683
20000	10.2429	2.1769	12.8996

Таблица 3: Отклонение  $\Delta$ , [%] для  $\text{N}_2$  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, $v_{max} = 46$
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 4: Отклонение  $\Delta$ , [%] для  $\text{O}_2$  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, $v_{max} = 35$
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 5: Отклонение  $\Delta$ , [%] для NO для различных температур и потенциалов в случае равновесных распределений.

$T$ , [K]	$\Delta$ , Т-Н, $v_{max} = 37$	$\Delta$ , Т-Н, $v_{max} = 10$	$\Delta$ , Morse, $v_{max} = 37$
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

Таблица 6: Отклонение  $\Delta$ , [%] для Cl<sub>2</sub> 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, $v_{max} = 46$
2500	1.6481	1.2815	1.4806
5000	4.0970	1.8418	3.6328
7500	6.4459	2.0618	5.6617
10000	8.2240	2.1760	7.1872
12500	9.5063	2.2456	8.2843
15000	10.4444	2.2923	9.0858
17500	11.1502	2.3258	9.6684
20000	11.6963	2.3510	10.1545

Таблица 7: Отклонение  $\Delta$ , [%] для HF для различных температур и потенциалов в случае равновесных распределений.

$T$ , [K]	$\Delta$ , Т-Н, $v_{max} = 23$	$\Delta$ , Т-Н, $v_{max} = 10$	$\Delta$ , Morse, $v_{max} = 23$
2500	0.2154	0.2154	0.2439
5000	0.9317	0.9231	1.0601
7500	1.9718	1.7900	2.2802
10000	3.4150	2.6246	4.0558
12500	5.1335	3.3349	6.2411
15000	6.8907	3.9117	8.5137
17500	8.5245	4.3757	10.6430
20000	9.9690	4.7508	12.5315

Таблица 8: Отклонение  $\Delta$ , [%] для  $I_2$  для различных температур и потенциалов в случае равновесных распределений.

$T$ , [K]	$\Delta$ , Т-Н, $v_{max} = 74$	$\Delta$ , Т-Н, $v_{max} = 10$	$\Delta$ , Morse $v_{max} = 74$
2500	3.0795	1.1649	2.6359
5000	6.7833	1.3220	5.6703
7500	9.1929	1.3758	7.6125
10000	10.6540	1.4029	8.7848
12500	11.5990	1.4192	9.5416
15000	12.2516	1.4300	10.0637
17500	12.7267	1.4378	10.4436
20000	13.0870	1.4436	10.7315

Таблица 9: Отклонение  $\Delta$ , [%] для  $N_2$  для различных потенциалов в случае неравновесных распределений за ударной волной.

$x$ , [см]	$T$ , [K]	$\Delta$ , Т-Н	$\Delta$ , 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

Результаты расчетов для ударной волны представлены в таблице 9. 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 эффекта диаметров на коэффициент вязкости. Результаты, полученные по двум потенциалам, практически не различаются.

В связи с этим интересно проанализировать противоположный случай

Таблица 10: Отклонение  $\Delta$ , [%] для  $N_2$  для различных потенциалов в случае неравно-  
весных 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

— расширяющееся течение. Для течения в сопле характерна высокая заселенность средних и верхних уровней (см. Рис. 11), 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. таблицу 10. Для данной задачи отличия между результатами для двух потенциалов не обнаружилось.

Таким образом, для всех рассмотренных в работе условий влияние диаметра возбужденной частицы на коэффициент сдвиговой вязкости оказалось незначительным. Это подтверждает применимость предположения о том, что сечение упругого столкновения слабо зависит от колебательного уровня, и тем самым обеспечивает применимость упрощенных алгоритмов расчета коэффициентов переноса в поуровневом приближении, предложенных в [2].

Исследование выполнено при поддержке СПбГУ (НИР 6.37.206.2016) и РФФИ (грант 15-08-03371). Результаты данного исследования частично опубликованы в работе [11].

## 5 Заключение

В работе исследовано влияние размера возбужденной молекулы на коэффициент сдвиговой вязкости в поуровневом приближении. Проведено сравнение нескольких энергетических потенциалов, обоснованно использование потенциала Морзе в качестве оптимального для исследования теплофизических свойств молекул. Рассмотрено влияние возбуждения на коэффициент сдвиговой вязкости для ряда двухатомных газов в широком спектре температур. Численный расчет показал, что как для равновесных, так и для неравновесных условий влияние незначительно и не превышает 12%, следовательно, вкладом возбужденных состояний при подсчете коэффициента сдвиговой вязкости можно пренебречь. Данный результат заметно упрощает алгоритм расчета коэффициента вязкости в неравновесных течениях с колебательной релаксацией. Изучено изменение вращательной теплоемкости с ростом температуры. Показано, что при  $T \gtrsim 10^4 K$  она начинает убывать. Результаты работы могут представлять интерес для исследования потоков газа при высоких температурах.

## Список литературы

- [1] *Нагнибеда Е. А., Кустова Е. В.* Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов. СПб.: Издательство С.-Петербургского университета, 2003. 272 с.
- [2] *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.
- [3] *Kang S. H., Kunc J. A.* Molecular diameters in high-temperature gases // *J. Phys. Chem.* 1991. Vol. 95. P. 6971–6973.
- [4] *Gorbachev Yu. E., Gordillo-Vazques F. J., Kunc J. A.* Diameters of rotationally and vibrationally excited diatomic molecules // *Physica A.* 1997. Vol. 247. P. 108–120.
- [5] *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.
- [6] *Gordillo-Vazquez F. J., Kunc J. A.* Radial probability of atoms in diatomic molecules represented by the rotating Morse and Tietz-Hua oscillators // *J. Theo. Chem.* 1998. Vol. 425. P. 263–270.
- [7] *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.

- [8] *Kunova O., Kustova E., Mekhonoshina M., Nagnibeda E.* Non-equilibrium kinetics, diffusion and heat transfer in shock heated flows of  $N_2/N$  and  $O_2/O$  mixtures // Chem. Phys. 2015. Vol. 463. P. 70–81.
- [9] *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.
- [10] *Richard L. Jaffe* The calculation of high-temperature equilibrium and nonequilibrium specific heat data for  $N_2$ ,  $O_2$  and  $NO$  // AIAA Paper 87-1633, AIAA 22nd Thermophys. Conference, 1987.
- [11] *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). Принято к публикации.