УДК 533.5

УЧЕТ VV-ОБМЕНА В ПРЯМОМ СТАТИСТИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ РАЗРЕЖЕННЫХ ГАЗОВЫХ ТЕЧЕНИЙ

Е. А. Бондарь[1], С. Ф. Гимельшейн[2], А. Н. Молчанова[3], $\boxed{\text{М. С. Иванов}^4}$

Рассмотрен вопрос об учете колебательно-колебательного (VV) обмена при расчетах разреженных газовых течений методом прямого статистического моделирования Монте-Карло. Предложены две простые модели, описывающие этот процесс в столкновениях молекул в приближении простого гармонического осциллятора: модель с одноквантовыми переходами и обобщение модели Ларсена–Боргнакке, широко используемой для учета вращательно-поступательного (RT) и колебательно-поступательного (VT) обменов. Проведены расчеты колебательной релаксации как для однородных тестовых условий, так и для условий эксперимента по исследованию эволюции заселенности колебательных уровней в азоте, возбужденном лазерным излучением. Результаты численного моделирования с использованием обеих моделей находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Ключевые слова: метод прямого статистического моделирования, VV-обмен, RT-обмен, VT-обмен, модель Ларсена–Боргнакке.

1. Введение. Метод прямого статистического моделирования Монте-Карло (ПСМ, DSMC — Direct Simulation Monte Carlo) [1] в настоящее время является основным численным методом для расчетов разреженных неравновесных течений на кинетическом уровне. В методе ПСМ газовое течение представляется $\sim 10^5$–10^9 модельными молекулами. Процесс непрерывного движения и столкновений молекул на временно́м шаге Δt расщепляется на два последовательных этапа — свободномолекулярный перенос и столкновительную релаксацию. Метод ПСМ может рассматриваться как стохастический численный метод решения кинетического уравнения Больцмана.

Одной из основных областей применения метода ПСМ является высотная аэротермодинамика космических аппаратов. Образование высокотемпературной области за головной ударной волной и связанные с ней возбуждение колебательных степеней свободы и поступательно-вращательная неравновесность существенно влияют на аэротермодинамику космических аппаратов на высотах полета ниже 90 км. В связи с этим необходимо моделировать процессы энергообмена между различными модами молекул (поступательной, вращательной и колебательной).

Простая модель Ларсена–Боргнакке [2] в течение долгого времени успешно используется для моделирования вращательно-поступательного (RT, Rotation-Translation) и колебательно-поступательного (VT, Vibration-Translation) обменов в методе ПСМ. В данной модели послестолкновительные энергии разыгрываются в соответствии с больцмановским распределением. Модель Ларсена–Боргнакке позволяет точно воспроизводить решения релаксационных уравнений для удельной вращательной и колебательной энергий в однородном случае [3, 4]. Отметим, что для RT- и VT-обменов хорошо известны температурные зависимости времен релаксации, что позволяет определить температурно-зависимые вероятности этих столкновительных процессов. Основными преимуществами рассматриваемой модели по сравнению с более сложными и точными моделями является применимость к моделированию многокомпонентных смесей, состоящих из молекул различных типов (в том числе многоатомных), простота в реализации и численная эффективность.

Обмен колебательной энергией между сталкивающимися молекулами (VV-обмен, Vibration-Vibration exchange) является процессом, играющим важную роль в аэротермодинамике космических аппаратов,

[1] Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, ул. Институтская, 4/1, 630090, Новосибирск; зав. лабораторией, e-mail: bond@itam.nsc.ru
[2] Новосибирский национальный исследовательский государственный университет (НГУ), ул. Пирогова, 2, 630090, Новосибирск; зав. лабораторией НИЧ НГУ, e-mail: gimelshe@usc.edu
[3] Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, механико-математический факультет, ул. Пирогова, 2, 630090, Новосибирск; аспирант, e-mail: shumakova@itam.nsc.ru
[4] Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, ул. Институтская, 4/1, 630090, Новосибирск

газодинамических лазерах, газовом разряде и др. Данный процесс интенсивно изучался теоретически в последние несколько десятилетий (см., например, работы [5–9]).

Известны несколько работ, в которых проводилось моделирование VV-переходов для двухатомных молекул в рамках метода ПСМ. Отметим модель [10], в рамках которой проводилось моделирование как VT-, так и VV-обменов, причем рассматривались многоквантовые VT-переходы и VV-переходы на основе теоретических моделей [5, 6]. Отметим здесь также работу [11], в которой рассмотрены VT-переходы и VV-переходы для простых гармонических осцилляторов, работу [12], где рассматривался околорезонансный VV-обмен для ангармонических осцилляторов (там же отмечалось, что модель не удовлетворяет принципу детального баланса), и простую статистическую модель [13] с одноквантовыми VT-переходами и VV-переходами. Модель с многоквантовыми VT-переходами и VV-переходами для ангармонического осциллятора, основанная на квазиклассической теории, была предложена в работах [14, 15]. Эта модель подробно анализировалась в [16], где было показано сильное влияние VV-обмена на функцию распределения колебательной энергии в гиперзвуковых околоконтинуальных течениях.

Отметим, что до сих пор не существует простой, численно эффективной и универсальной модели для описания VV-обмена в методе ПСМ. Кроме того, открытым остается вопрос о применимости существующих моделей, так как валидация ПСМ моделей VV-обмена путем сравнения с экспериментальными данными до настоящего времени не проводилась.

В настоящей статье предлагается обобщение модели Ларсена–Боргнакке для моделирования резонансного VV-обмена молекул, описываемых в приближении простого гармонического осциллятора (SHO, Simple Harmonic Oscillator). Температурно-зависимые релаксационные числа определяются на основе трехмерной столкновительной модели Адамовича [9], которая хорошо описывает экспериментальные данные по VV-обмену в азоте [17]. Ниже обсуждаются расчеты методом ПСМ для условий эксперимента [17] с целью валидации модели Ларсена–Боргнакке для описания VV-обмена. Дополнительно в расчетах использовалась простая модель с одноквантовыми переходами, вероятности которых также рассчитывались с использованием теории, рассмотренной в [9].

2. Модели VV-обмена для метода ПСМ. Рассмотрим столкновение двух молекул одного сорта A_2 с дискретным описанием колебательной энергии в приближении простого гармонического осциллятора. Колебательная энергия E_n молекулы, находящейся на колебательном уровне n, дается соотношением

$$E_n = k\theta_v(n + 0.5),$$

где k — постоянная Больцмана, а θ_v — характеристическая колебательная температура. Предположим, что в каждом столкновении, моделируемом в методе ПСМ (сечение столкновений определяется используемой моделью упругих столкновений), с некоторой вероятностью может произойти VV-обмен. Для построения модели VV-обмена для метода ПСМ необходимо определить эту вероятность. Отметим, что если молекула A_2 моделируется простым гармоническим осциллятором, то VV-обмен вида

$$A_2(n) + A_2(m) \longrightarrow A_2(n+i) + A_2(m-i)$$

является резонансным и обмен между поступательной и колебательной энергией в таком столкновении не происходит.

В рассматриваемых ниже моделях предполагается, что в каждом отдельном столкновении вероятность VV-обмена зависит от поступательной температуры и не зависит от относительной скорости молекул. Поступательная температура вычисляется в каждой ячейке расчетной области стандартным для метода ПСМ образом на основе осреднения молекулярных признаков по временно́му интервалу, малому по сравнению с характерным временем изменения параметров течения. Отметим, что такое предположение часто используется и при моделировании VT-обмена в методе ПСМ [4], при этом оно не является принципиальным ограничением моделей, которые могут быть обобщены на случай вероятностей, зависящих от относительной скорости молекул.

2.1. Модель с одноквантовыми переходами. Предположим, что скорости многоквантовых переходов существенно ниже скоростей одноквантовых и, следовательно, ими можно пренебречь. В предположениях модели SSH (Schwartz–Slawsky–Herzfeld model) [18] для резонансного VV-обмена молекул в приближении простого гармонического осциллятора справедлива следующая формула связи между константами скорости переходов [19]:

$$K_{m\ m-1}^{n\ n+1}(T) = (n+1)mK_{1\ 0}^{0\ 1}(T).$$

Такая же формула справедлива и для вероятностей:

$$P_{m\ m-1}^{n\ n+1}(T) = (n+1)mP_{1\ 0}^{0\ 1}(T). \tag{1}$$

Следовательно, в таких предположениях для построения модели метода ПСМ достаточно знать температурную зависимость константы скорости или вероятности перехода $0,1 \to 1,0$. В настоящей работе вероятность $P_{1\,0}^{0\,1}(T)$ определяется по модели [9] и имеет следующий вид [17]:

$$P_{1\,0}^{0\,1}(T) = C_{\mathrm{DSMC}}\,\frac{\alpha^2 kT}{64\omega_v^2 m_R}. \tag{2}$$

Здесь $\alpha = 4 \times 10^{-10}$ м, а ω_v — частота осциллятора:

$$\omega_v = 2\pi k\theta_v/h,$$

где h — постоянная Планка. Множитель C_{DSMC} введен специально для того, чтобы учесть разницу в частотах столкновений модели, применяемой в [9] и в вычислениях методом ПСМ. Заметим, что при использовании модели переменных твердых сфер VHS (Variable Hard Sphere model) [1] для молекулы N_2 имеем $C_{\mathrm{DSMC}} = 1.095$.

В настоящем исследовании VV-обмен реализуется в рамках столкновительного алгоритма [4] с запретом релаксационных событий с участием одновременно нескольких мод. Если сталкивающиеся частицы являются молекулами сорта A_2 и находятся на уровнях n и m, то вероятность VV-обмена определяется по формуле

$$P_{VV}(n,m,T) = P_{m\;m-1}^{n\;n+1}(T) + P_{m\;m+1}^{n\;n-1}(T) = \big[(n+1)m + n(m+1)\big]P_{1\,0}^{0\,1}(T).$$

Если происходит VV-обмен, то переход $n,m \to n+1, m-1$ происходит с вероятностью

$$\frac{(n+1)m}{(n+1)m + n(m+1)},$$

а иначе происходит переход $n,m \to n-1, m+1$.

2.2. Обобщение модели Ларсена–Боргнакке. Рассмотрим модель Ларсена–Боргнакке [2] с температурно-зависимым релаксационным числом $Z_{\mathrm{VV}}(T)$. В этом случае вероятность VV-обмена двух молекул не зависит ни от их колебательных и вращательных состояний, ни от относительной скорости столкновения. Таким образом, для построения модели нам необходимо

— определить закон перераспределения энергии в столкновении;

— определить $Z_{\mathrm{VV}}(T)$ (или вероятность VV-обмена $P_{\mathrm{VV}}(T) = 1/Z_{\mathrm{VV}}(T)$).

Рассмотрим столкновение с VV-обменом молекул, находящихся на колебательных уровнях n и m. Основным предположением, используемым в модели Ларсена–Боргнакке, является то, что послестолкновительные энергии молекул определяются в соответствии с локальными равновесными распределениями. Обозначим послестолкновительные колебательные состояния штрихом: n' и m'. Равновесное больцмановское распределение дается соотношением

$$F_v(E_{n'}) = \frac{\exp\big(-E_{n'}/kT\big)}{Q(T)},$$

где $Q(T)$ — статистическая сумма:

$$Q(T) = \sum_{n'=0}^{N_{\max}(E_d)} \exp\biggl(-\frac{E_{n'}}{kT}\biggr).$$

Здесь $N_{\max}(E_d)$ — максимальный номер уровня, определяемый энергией диссоциации E_d. Тогда, учитывая, что функция распределения второго партнера по столкновению имеет такой же вид, запишем функцию распределения $F_{v2}(E_{n'}, E_{m'})$, имеющую смысл вероятности нахождения двух произвольных столкнувшихся молекул после VV-обмена в колебательных состояниях n' и m':

$$F_{v2}(E_{n'}, E_{m'}) = F_v(E_{n'})F_v(E_{m'}) = \frac{\exp\big(-(E_{n'} + E_{m'})/kT\big)}{Q^2(T)}.$$

Обозначив суммарную колебательную энергию партнеров по столкновению (сохраняется в каждом отдельном столкновении с VV-обменом) через $E_v = E_{n'} + E_{m'}$, определим следующую функцию распределения:

$$\bar{F}_{v2}(E_{n'}, E_v) = F_{v2}(E_{n'}, E_{m'}) = F_{v2}(E_{n'}, E_v - E_{n'}) = \frac{\exp\big(-(E_{n'} + E_v - E_{n'})/kT\big)}{Q^2(T)} = \frac{\exp\big(-E_v/kT\big)}{Q^2(T)}.$$

Функция распределения, по которой в модели Ларсена–Боргнакке моделируется послестолкновительная колебательная энергия, по определению условной вероятности может быть записана в виде

$$F_{LB}(E_{n'}|E_v) = \frac{\bar{F}_{v2}(E_{n'}, E_v)}{\bar{F}_v(E_v)},$$

где

$$\bar{F}_v(E_v) = \sum_{n'=0}^{N_{\max}(E_v)} \bar{F}_{v2}(E_{n'}, E_v) = \big(N_{\max}(E_v) + 1\big)\,\frac{\exp\big(-E_v/kT\big)}{Q^2(T)}.$$

Здесь $N_{\max}(E_v) = n+m = n'+m'$ — максимальный номер уровня, определяемый суммарной колебательной энергией сталкивающихся молекул.

Таким образом, функция распределения F_{LB} имеет вид

$$F_{LB}(E_{n'}|E_v) = \frac{1}{N_{\max}(E_v) + 1} = \frac{1}{n+m+1},$$

т.е. в процедуре столкновения колебательный уровень n' выбирается равновероятно из всех возможных послестолкновительных состояний $0, \dots, N_{\max}(E_v)$, а состояние второй молекулы определяется из сохранения колебательной энергии $m' = N_{\max}(E_v) - n'$.

Из выписанных соотношений непосредственно следует формула связи для вероятностей переходов:

$$P_{m\ m-i}^{n\ n+i}(T) = \frac{1}{n+m+1}\,P_{\mathrm{VV}}(T) = \frac{1}{(n+m+1)Z_{\mathrm{VV}}(T)}. \tag{3}$$

Будем, как и в случае с моделью с одноквантовыми переходами, определять P_{VV} на основе модели [9]. Так как переход $0,1 \longrightarrow 1,0$ в случае одинаковых молекул не ведет к изменению заселенности колебательных уровней, то наиболее очевидным является привязка P_{VV} к вероятности перехода $0,2 \longrightarrow 1,1$. Эту вероятность вычисляем по формулам (1) и (2). Таким образом, из (3) получаем соотношение

$$P_{2\ 1}^{0\ 1}(T) = 2C_{\mathrm{DSMC}}\,\frac{\alpha^2 kT}{64\omega_v^2 m_R} = \frac{1}{3}\,P_{\mathrm{VV}}(T);$$

следовательно,

$$P_{\mathrm{VV}}(T) = 6C_{\mathrm{DSMC}}\,\frac{\alpha^2 kT}{64\omega_v^2 m_R}.$$

Достаточно легко показать, что обе модели удовлетворяют принципу детального равновесия, что следует из микроскопической обратимости упругих столкновений (VV-обмен происходит между молекулами, принятыми для упругого столкновения), неизменности модуля относительной скорости в столкновениях с резонансным VV-обменом и равенства вероятностей прямых и обратных переходов в обеих моделях (см. формулы (1) и (3)).

3. Тестирование моделей. Представленные далее результаты получены с использованием программного комплекса SMILE [20]. Для моделирования упругих столкновений применялась модель переменных твердых сфер с параметрами, соответствующими [1]. RT- и VT-обмены моделировлись по модели Ларсена–Боргнакке с температурно-зависимыми релаксационными числами (точные выражения приведены в [20]), скорректированными в соответствии с [3] и [4].

Обе модели VV-обмена, представленные выше, были реализованы в комплексе SMILE. Была проведена верификация кода, в том числе продемонстрировано выполнение детального равновесия и проведено сравнение скоростей процессов с известными макроскопическими значениями. В качестве более сложного теста в следующем разделе представлены результаты моделирования однородной адиабатической колебательной релаксации.

Рассмотрим однородный двухатомный газ N_2, в начальный момент времени находящийся при фиксированных (в общем случае различных) поступательной, вращательной и колебательной температурах. Предположим, что функции распределения каждой из мод равновесны. В соответствии с этими распределениями моделируются начальные скорости, а также вращательные и колебательные состояния системы модельных молекул (в наших расчетах использовалось 100 000 модельных молекул). Так как задача является однородной, перемещение молекул в пространстве не рассматривается. В результате межмолекулярных столкновений система молекул релаксирует к равновесному состоянию с равновесными распределениями и одинаковой температурой всех мод. Шаг по времени выбран существенно меньше характерного времени между столкновениями.

Было рассмотрено два случая. Первый представляет собой однородную аналогию релаксации за фронтом ударной волны в предположении, что поступательно-вращательная релаксация завершилась, а колебания не возбуждены (т.е. $T_v < T$). Во втором случае рассмотрена ситуация, когда колебательная температура существенно превосходит поступательную и вращательную.

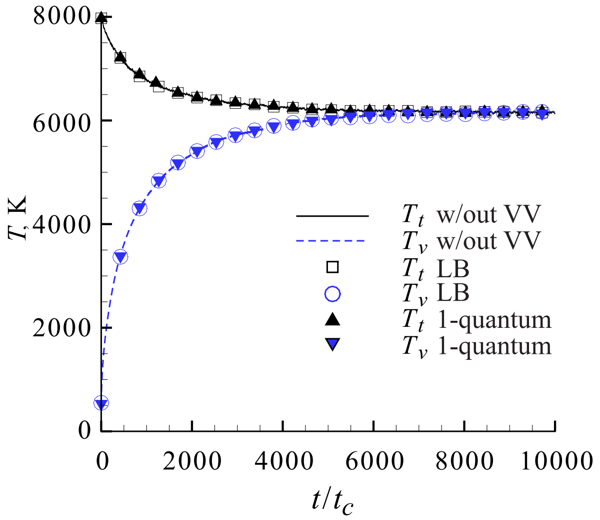

Рис. 1. Случай 1. Временна́я зависимость поступательной и колебательной температур: w/out VV — без VV-обмена, LB — VV-обмен по модели Ларсена–Боргнакке, 1-quantum — VV-обмен по модели с одноквантовыми переходами

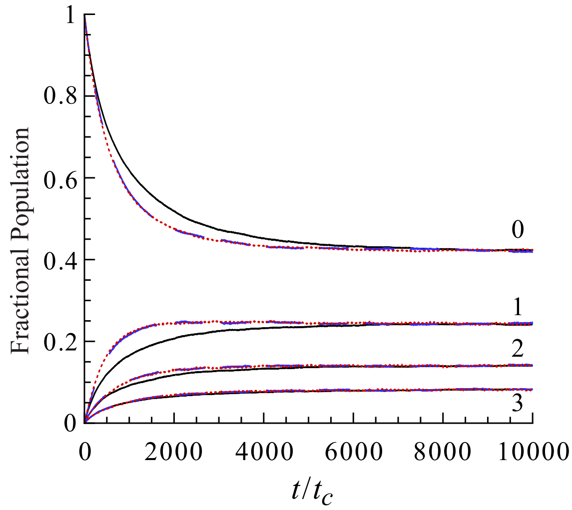

Рис. 2. Случай 1. Временна́я зависимость заселенностей колебательных уровней 0–3: черная сплошная линия — без VV-обмена, синяя пунктирная линия — VV-обмен по модели Ларсена–Боргнакке, красная точечная линия — VV-обмен по модели с одноквантовыми переходами

Случай 1: $T_t = T_r = 8000^\circ$ K, $T_v = 0^\circ$ K. Временны́е зависимости поступательной и колебательной температур представлены на рис. 1. Время нормировано на среднее время свободного пробега при температуре 8000° K в начальный момент времени t_c. Из этого рисунка следует, что для выравнивания поступательной и колебательной температур требуется примерно 7000 столкновений на одну молекулу. При этом равновесное значение температуры приблизительно равно 6000° K. Зависимость вращательной температуры от времени не показана на графике. Вращательная температура с хорошей точностью совпадает с поступательной, что связано с быстрым RT-обменом при данных условиях. На рисунке представлены результаты моделирования методом ПСМ как без VV-обмена, так и с использованием обеих моделей VV-обмена. Как и следовало ожидать, VV-обмен не влияет на распределения колебательной и поступательной температур, так как обмена энергии между модами не происходит.

На рис. 2 и 3 показаны временны́е зависимости заселенностей колебательных уровней. В начальный момент времени все молекулы находятся на нижнем колебательном уровне (уровень 0). В процессе колебательной релаксации заселяются остальные колебательные состояния, а их заселенности выходят на постоянные равновесные значения начиная примерно с $t = 7000\, t_c$. Видно, что колебательный обмен существенно влияет на заселенности колебательных уровней в процессе релаксации, но при этом не влияет на равновесные значения заселенности. Отметим, что обе модели описания VV-обмена дают практически идентичный результат.

Случай 2: $T_t = T_r = 4000^\circ$ K, $T_v = 20\,000^\circ$ K. Временны́е зависимости температур представлены на рис. 4 (в данном случае время тоже нормировано на среднее время между столкновениями в начальный момент, т.е. при температуре 4000° K). Примерно 5500 столкновений требуется в данном случае для выравнивания поступательной и колебательной температур. Как и в случае 1, VV-обмен не влияет на временны́е зависимости температур.

В рассматриваемом случае колебательная релаксация ведет к переходу колебательной энергии во вращательную и поступательную моды, что приводит к росту заселенностей нижних колебательных уровней и уменьшению заселенностей верхних уровней (см. рис. 5 и 6). Аналогично случаю 1, начиная с $t = 5500\, t_c$ все заселенности выходят на постоянное равновесное значение. Как и в случае 1, VV-обмен влияет на за-

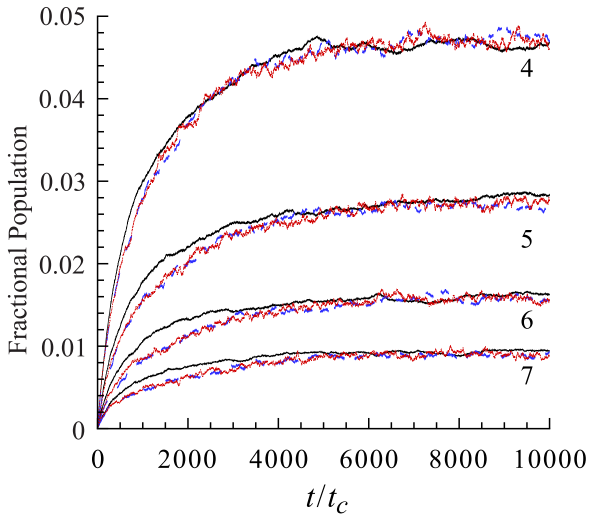

Рис. 3. Случай 1. Временна́я зависимость заселенностей колебательных уровней 4–7: черная сплошная линия — без VV-обмена, синяя пунктирная линия — VV-обмен по модели Ларсена–Боргнакке, красная точечная линия — VV-обмен по модели с одноквантовыми переходами

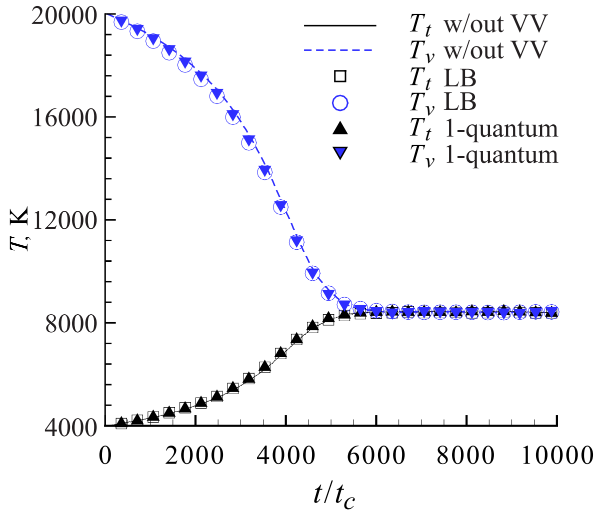

Рис. 4. Случай 2. Временна́я зависимость поступательной и колебательной температур: w/out VV — без VV-обмена, LB — VV-обмен по модели Ларсена–Боргнакке, 1-quantum — VV-обмен по модели с одноквантовыми переходами

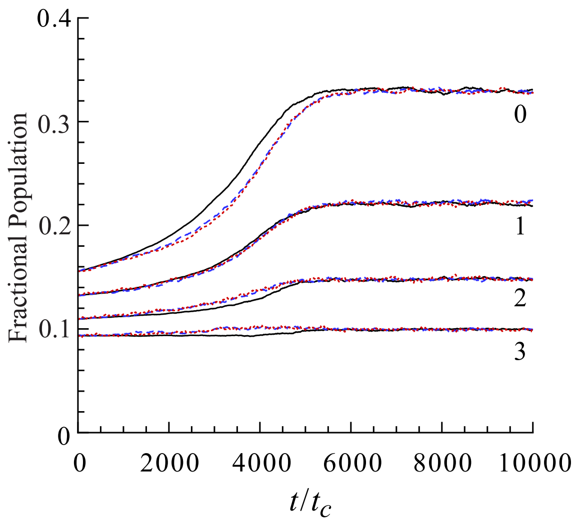

Рис. 5. Случай 2. Временна́я зависимость заселенностей колебательных уровней 0–3: черная сплошная линия — без VV-обмена, синяя пунктирная линия — VV-обмен по модели Ларсена–Боргнакке, красная точечная линия — VV-обмен по модели с одноквантовыми переходами

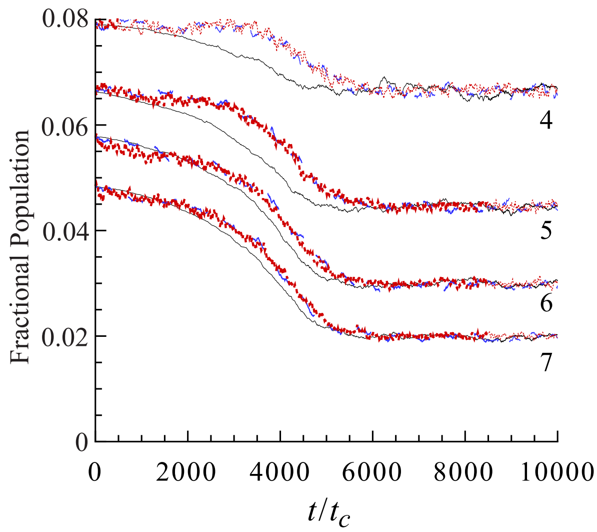

Рис. 6. Случай 2. Временна́я зависимость заселенностей колебательных уровней 4–7: черная сплошная линия — без VV-обмена, синяя пунктирная линия — VV-обмен по модели Ларсена–Боргнакке, красная точечная линия — VV-обмен по модели с одноквантовыми переходами

селенности уровней в процессе релаксации и не влияет на равновесные заселенности, при этом обе модели VV-обмена дают очень близкий результат.

4. Валидация моделей. В этом разделе представлено сравнение результатов расчетов методов ПСМ с измерениями [17] заселенностей колебательных уровней в азоте, колебательные степени свободы которого возбуждены методом вынужденного рамановского рассеяния. В таких условиях при комнатной температуре вращательной и поступательной моды средняя энергия колебательной моды в центре лазерного импульса соответствует температуре около 3000° K. Часть молекул находятся на нулевом колебательном уровне, а остальные — на первом уровне. В работе [17] были измерены заселенности колебательных уровней как функции времени для давления 670 мм ртутного столба. Отметим, что при этих значениях поступательной температуры скорость VT-обмена пренебрежимо мала по сравнению со скоростью VV-обмена. Таким образом, при данных условиях основным процессом, изменяющим заселенности колебательных уровней, является VV-обмен, в ходе которого заселяются верхние колебательные уровни, а распределение стремится к больцмановскому. Отметим также, что важным процессом здесь является диффузия молекул, находящихся на высоких колебательных уровнях, за пределы объема, изначально возбужденного лазерным излучением.

В нашем исследовании расчеты проводились в двух постановках.

Однородная адиабатическая релаксация. Постановка задачи соответствует изложенной в предыдущем разделе за исключением начальных данных. В этой задаче в начальный момент времени вращательная и поступательная моды молекул находятся в равновесии при температуре 300° K, при этом 62 % молекул не возбуждены колебательно, а 38 % находятся на первом колебательном уровне. Около 1 000 000 модельных частиц использовалось в типичном расчете.

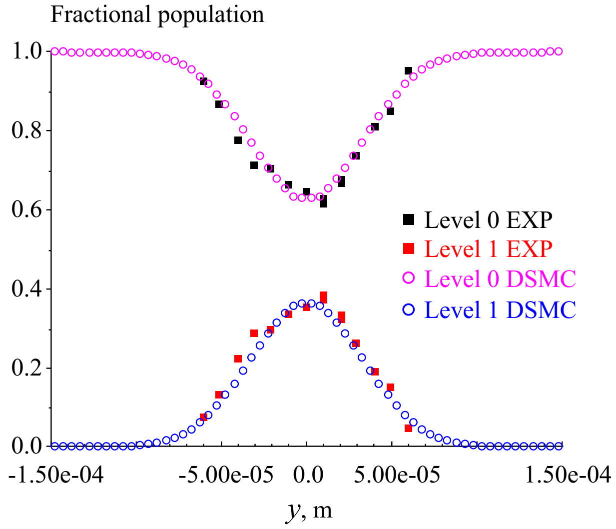

Рис. 7. Радиальные распределения заселенностей колебательных уровней

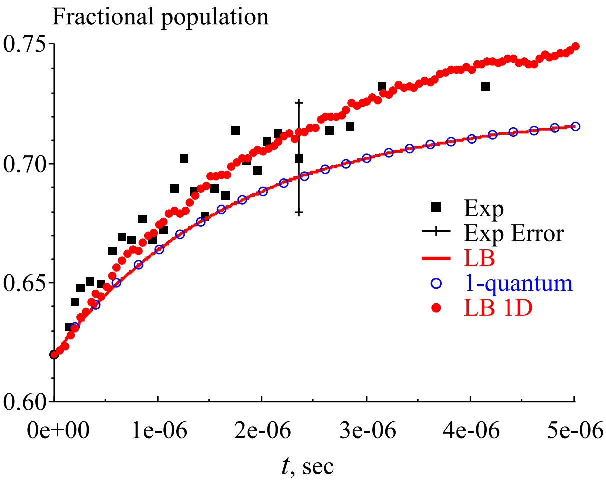

Рис. 8. Заселенность колебательного уровня 0

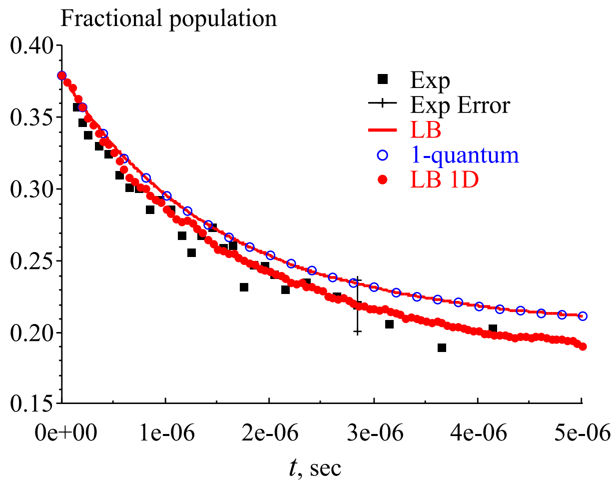

Рис. 9. Заселенность колебательного уровня 1

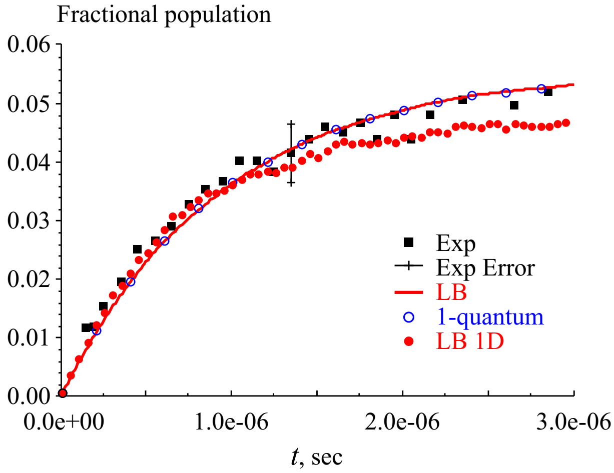

Рис. 10. Заселенность колебательного уровня 2

Одномерная постановка с учетом диффузии в радиальном направлении. Диффузия и неоднородность начального колебательного возбуждения в направлении оси x не учитывалась (предполагалась однородность в направлении оси) на основании оценок [17]. Рассматривалась диффузия в радиальном направлении y при неоднородном по y начальном колебательном возбуждении. Начальное распределение доли колебательно возбужденных молекул по пространству моделировалось в соответствии с [17]. На рис. 7 показано распределение заселенностей нулевого и первого уровней в радиальном направлении в момент времени 150 нс. Результаты расчетов хорошо соответствуют экспериментальным данным. Размер расчетной области по y равен 0.2 мм. Были использованы радиальные весовые функции для модельных частиц в соответствии с алгоритмом, описанным в [20]. На границе расчетной области вбрасывались молекулы в основном колебательном состоянии в соответствии с равновесными распределениями для $T_t = T_r = 300^\circ$ K. В типичном расчете использовалось около 4000 столкновительных ячеек (размер ячейки по y был меньше длины свободного пробега) и около 4 000 000 модельных частиц.

На рис. 8–14 представлено сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными для заселенностей колебательных уровней 0–6. На рисунках экспериментальные данные показаны черными символами; результаты расчетов однородной адиабатической релаксации — красной линией (модель Ларсена–Боргнакке) и синими открытыми символами (модель с одноквантовыми переходами), а результаты одномерных расчетов с моделью Ларсена–Боргнакке — красными символами (представлено значение в ближайшей к оси ячейке). Расчеты без VV-обмена также были проведены для однородного случая, заселенность колебательных уровней на рассматриваемых временны́х масштабах (менее 10 мкс) оставалась постоянной. Эти результаты не представлены на графиках. Отметим, что обе используемые модели VV-обмена дают идентичный результат в однородном случае для всех рассмотренных колебательных уровней. Естественно ожидать, что и в одномерном случае результат должен быть тем же самым.

На рис. 8 представлена заселенность основного состояния, которая увеличивается со временем в результате колебательной релаксации и диффузии невозбужденных молекул из окружающего пространства. Как видно, результаты всех расчетов находятся в пределах погрешности измерений, однако в самом лучшем соответствии с экспериментом находятся одномерные расчеты, в которых учитывается процесс диффузии. Сравнение этого результата с результатами однородных вычислений показывает, что диффузия существенна при данных условиях.

Заселенность первого уровня, показанная на рис. 9, падает со временем тоже в результате колебательной релаксации и диффузии. Точно так же, как и в случае уровня 0, результаты вычислений находятся в пределах погрешности измерений, а одномерные результаты лучше соответствуют экспериментальным данным.

На более высоких уровнях (см. рис. 8–14) колебательная релаксация VV-обмена увеличивает заселенность, а диффузия, наоборот, ведет к снижению заселенности. На уровне 2 численные результаты, как и для нижних уровней, лежат в пределах погрешности измерений. Это же наблюдается и на уровне 3, однако на этом уровне результаты одномерных расчетов, которые являются более точными, чем результаты однородных расчетов, в основном лежат несколько ниже экспериментальных точек.

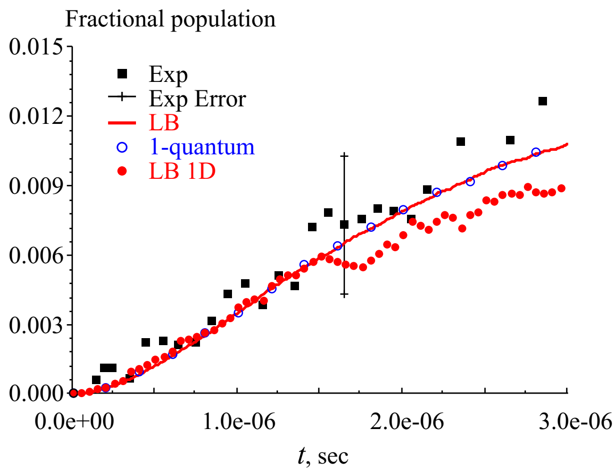

Рис. 11. Заселенность колебательного уровня 3

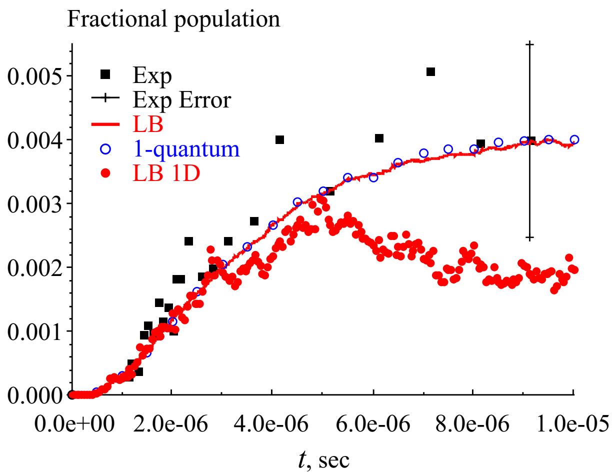

Рис. 12. Заселенность колебательного уровня 4

На уровне 4 (см. рис. 12) эта тенденция становится более выраженной, в частности начиная с момента времени 5 мкс; заселенность в одномерном случае начинает падать и выходит за пределы погрешности измерений. Отметим, что экспериментальные результаты для уровней 4, 5, 6 представлены на большем временно́м интервале (10 мкс), чем для нижних уровней, но при этом погрешность измерений на высоких уровнях существенно больше. На уровнях 5 и 6 (см. рис. 13 и 14) результаты расчетов лежат в основном ниже экспериментальных данных, но не выходят за рамки погрешности измерений.

5. Выводы. Впервые простая и универсальная модель Ларсена–Боргнакке, широко используемая для моделирования RT- и VT-обменов, применена к моделированию резонансного VV-обмена в методе ПСМ. Предложены температурно-зависимые релаксационные числа $Z_{\mathrm{VV}}(T)$ для данной модели на основе столкновительной модели VV-обмена Адамовича [9]. Предложена простая модель с одноквантовыми

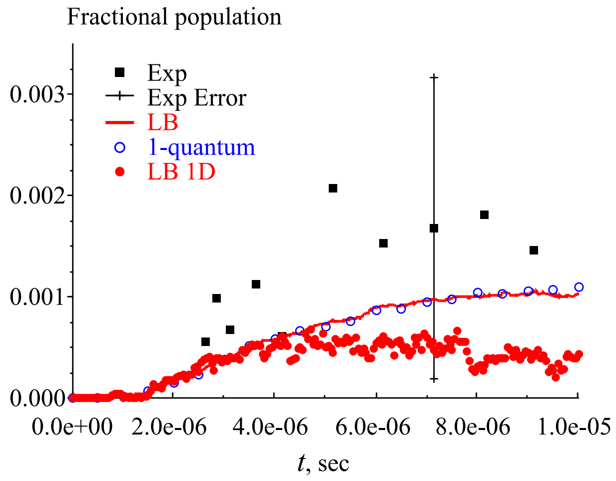

Рис. 13. Заселенность колебательного уровня 5

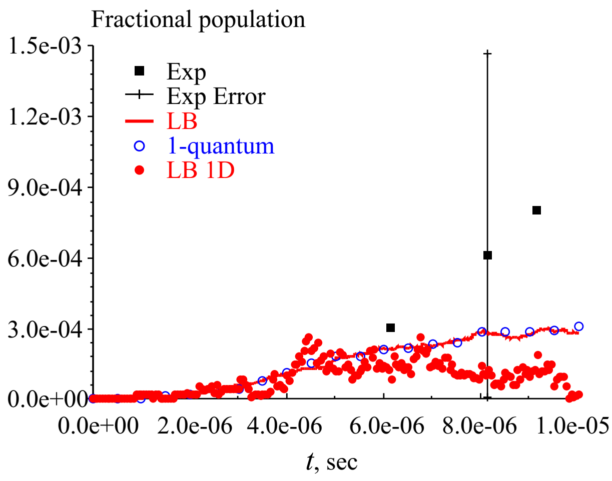

Рис. 14. Заселенность колебательного уровня 6

переходами для простого гармонического осциллятора, тоже основанная на модели [9]. Выполнены тестовые расчеты однородной колебательной релаксации с использованием рассмотренных моделей; показано, что эти модели дают близкие результаты. Отметим, что модель Ларсена–Боргнакке предпочтительнее с вычислительной точки зрения по сравнению с моделью с одноквантовыми переходами, поскольку

— численно более эффективна (требует меньшего числа операций);

— вероятность VV-обмена не зависит от колебательных уровней сталкивающихся молекул;

— даже при высоких температурах отсутствуют трудности, связанные с превышением единицы вероятностью VV-обмена (см. [21]), что может наблюдаться на высоких уровнях одноквантовой модели, так как $P_{VV}(n,m,T) \sim (n+1)m + n(m+1)$.

Впервые проведена валидация моделей VV-обмена для метода ПСМ путем сравнения с экспериментальными данными и показано, что данные модели хорошо описывают VV-обмен в азоте при поступательной температуре $T \sim 300°$ K и колебательной температуре $T_v \sim 3000°$ K. Некоторые отличия от экспериментальных данных на высоких колебательных уровнях могут объясняться тем, что представленные модели не учитывают ангармоничность колебаний.

Необходимы дальнейшие исследования в этом направлении. Прежде всего, интересен случай более высоких поступательных температур, характерных для задач высотной аэродинамики. Отметим, что при высоких температурах появляется ряд факторов, существенно осложняющих анализ по сравнению со случаем комнатной температуры, а именно протекание VV- и VT-обменов со сравнимыми скоростями, существенное влияние ангармоничности колебаний, существенная роль многоквантовых переходов и др.

Кроме того, существенный интерес представляет вопрос о влиянии VV-обмена на скорость неравновесных химических реакций. В связи с этим необходим совместный анализ моделей релаксации внутренней энергии (RT-, VT- и VV-обмены) с моделями химических реакций метода ПСМ. В дальнейшем также планируется обобщение предложенных моделей на случай вероятностей VV-обмена, не зависящих от температуры, а зависящих от только от параметров сталкивающихся молекул.

Работа выполнена при поддержке Правительства РФ (Договор № 14.Z50.31.0019) и Сибирского отделения РАН (междисциплинарные интеграционные проекты № 39 и № 130).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bird G.A.* Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows. Oxford: Clarendon Press, 1994.
2. *Borgnakke C., Larsen P.S.* Statistical collision model for Monte Carlo simulation of polyatomic gas mixture // J. Comput. Phys. 1975. **18**, N 4. 405–420.
3. *Haas B.L., Hash D.B., Bird G.A., Lumpkin F.E., Hassan H.A.* Rates of thermal relaxation in direct simulation Monte Carlo methods // Phys. Fluids. 1994. **6**, N 6. 2191–2201.
4. *Gimelshein N.E., Gimelshein S.F., Levin D.A.* Vibrational relaxation rates in the direct simulation Monte Carlo method // Phys. Fluids. 2002. **14**, N 12. 4452–4455.
5. *Rapp D., Englander-Golden P.* Resonant and near-resonant vibrational-vibrational energy transfer between molecules in collisions // J. Chem. Phys. 1964. **40**, N 2. 573–575.
6. *Morse R.I.* Semiclassical transition probabilities for collinear diatom–diatom collisions // J. Chem. Phys. 1972. **56**, N 5. 2329–2332.

7. *Billing G.D., Fisher E.R.* V-V and V-T rate. Coefficients in N_2 by a quantum-classical model // J. Chem. Phys. 1979. **43**, N 3. 395–401.
8. *Bogdanov A.V., Dubrovskii G.V., Gorbachev Yu.E., Strelchenya V.M.* Theory of vibrational and rotational excitation of polyatomic molecules // Phys. Rep. 1989. **181**, N 3. 121–206.
9. *Adamovich I.V.* Three-dimensional analytic model of vibrational energy transfer in molecule–molecule collisions // AIAA J. 2001. **39**, N 10. 1916–1925.
10. *Koura K.* Improved null-collision technique in the direct simulation Monte Carlo method: application to vibrational relaxation of nitrogen // Comp. Math. Appl. 1998. **35**, N 1/2. 139–154.
11. *Abe T.* Inelastic collision model for vibrational-translational and vibrational-vibrational energy transfer in the direct simulation Monte Carlo method // Phys. Fluids. 1994. **6**, N 9. 3175–3179.
12. *Haas B.L.* Thermochemistry models applicable to a vectorized particle simulation. Ph.D. thesis. Stanford University. Stanford, 1990.
13. *Bruno D., Capitelli M., Longo S., Minelli P., Taccogna F.* Particle kinetic modelling of rarefied gases and plasmas // Plasma Sources Sci. Technol. 2003. **12**, N 4. S89–S97.
14. *Gimelshein S.F., Ivanov M.S., Markelov G.N., Gorbachev Yu.E.* Quasiclassical VRT transitional models in the DSMC computations of reacting flows // Proc. 20th Int. Symp. on Rarefied Gas Dynamics. Beijing: Peking Univ. Press, 1997. 711–717.
15. *Gimelshein S.F., Ivanov M.S., Markelov G.N., Gorbachev Yu.E.* Statistical simulation of nonequilibrium rarefied flows with quasiclassical energy transfer models // J. Thermophys. Heat Transfer. 1998. **12**, N 4. 2079–2086.
16. *Gimelshein S.F., Boyd I.D., Sun Q., Ivanov M.S.* DSMC modeling of vibration–translation energy transfer in hypersonic rarefied flows // AIAA Paper 99-3451. 1999.
17. *Ahn T., Adamovich I.V., Lempert W.R.* Determination of nitrogen V-V transfer rates by stimulated Raman pumping // Chem. Phys. 2004. **298**, N 1–3. 233–240.
18. *Scwartz R.N., Slawsky Z.I., Herzfeld K.F.* Calculation of vibrational relaxation times in gases // J. Chem. Phys. 1952. **20**, N 10. 1591–1599.
19. *Chernyi G.G., Losev S.A., Macheret S.O., Potapkin B.V.* Physical and chemical processes in gas dynamics: cross sections and rate constants. Vol. I. Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2002.
20. *Ivanov M.S., Markelov G.N., Gimelshein S.F.* Statistical simulation of reactive rarefied flows: numerical approach and applications // AIAA Paper 98-2669. 1998.
21. *Bondar Ye., Gimelshein N., Gimelshein S., Ivanov M., Wysong I.* On the accuracy of DSMC modeling of rarefied flows with real gas effects // AIP Conf. Proc. 2005. **762**. 607–613.

Поступила в редакцию
10.08.2014

VV-Exchange in Direct Monte Carlo Simulation of Rarefied Gas Flows

Ye. A. Bondar[1], **S. F. Gimelshein**[2], **A. N. Molchanova**[3], and $\boxed{\textbf{M. S. Ivanov}^{4}}$

[1] *Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences; Institutskaya ulitsa 4/1, Novosibirsk, 630090, Russia; Ph. D., Head of Laboratory, e-mail: bond@itam.nsc.ru*

[2] *Novosibirsk State University, Division of Scientific Research; ulitsa Pirogova 2, Novosibirsk, 630090, Russia; Ph. D., Head of Laboratory, e-mail: gimelshe@usc.edu*

[3] *Novosibirsk State University, Faculty of Mechanics and Mathematics; ulitsa Pirogova 2, Novosibirsk, 630090, Russia; Post Graduate Student, e-mail: shumakova@itam.nsc.ru*

[4] *Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences; Institutskaya ulitsa 4/1, Novosibirsk, 630090, Russia; Dr. Sci., Professor*

Received August 10, 2014

Abstract: A question of modeling of vibration–vibration (VV) exchange in calculation of rarefied gas flows by the direct simulation Monte Carlo method is considered. Two simple models for VV-exchange in collisions of simple harmonic oscillator molecules are proposed: a model with single-quantum transitions and an extension of the Larsen–Borgnakke model used widely for RT- and VT-exchanges. Computation of vibrational relaxation is performed for homogeneous test conditions and for the conditions of an experiment on vibrational population evolution in nitrogen excited vibrationally by a laser. The numerical results obtained are in good agreement with experimental data.

Keywords: direct simulation Monte Carlo method, VV-exchange, RT-exchange, VT-exchange, Larsen–Borgnakke model.

References

1. G. A. Bird, *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows* (Clarendon, Oxford, 1994).

2. C. Borgnakke and P. S. Larsen, "Statistical Collision Model for Monte Carlo Simulation of Polyatomic Gas Mixture," J. Comput. Phys. **18** (4), 405–420 (1975).

3. B. L. Haas, D. B. Hash, G. A. Bird, et al., "Rates of Thermal Relaxation in Direct Simulation Monte Carlo Methods," Phys. Fluids **6** (6), 2191–2201 (1994).

4. N. E. Gimelshein, S. F. Gimelshein, and D. A. Levin, "Vibrational Relaxation Rates in the Direct Simulation Monte Carlo Method," Phys. Fluids **14** (12), 4452–4455 (2002).

5. D. Rapp and P. Englander-Golden, "Resonant and Near-Resonant Vibrational-Vibrational Energy Transfer between Molecules in Collisions," J. Chem. Phys. **40** (2), 573—575 (1964).

6. R. I. Morse, "Semiclassical Transition Probabilities for Collinear Diatom–Diatom Collisions," J. Chem. Phys. **56** (5), 2329–2332 (1972).

7. G. D. Billing and E. R. Fisher, "V-V and V-T Rate. Coefficients in N_2 by a Quantum-Classical Model," J. Chem. Phys. **43** (3), 395–401 (1979).

8. A. V. Bogdanov, G. V. Dubrovskii, Yu. E. Gorbachev, and V. M. Strelchenya, "Theory of Vibrational and Rotational Excitation of Polyatomic Molecules," Phys. Rep. **181** (3), 121–206 (1989).

9. I. V. Adamovich, "Three-Dimensional Analytic Model of Vibrational Energy Transfer in Molecule–Molecule Collisions," AIAA J. **39** (10), 1916–1925 (2001).

10. K. Koura, "Improved Null-Collision Technique in the Direct Simulation Monte Carlo Method: Application to Vibrational Relaxation of Nitrogen," Comp. Math. Appl. **35** (1/2), 139–154 (1998).

11. T. Abe, "Inelastic Collision Model for Vibrational-Translational and Vibrational-Vibrational Energy Transfer in the Direct Simulation Monte Carlo Method," Phys. Fluids **6** (9), 3175–3179 (1994).

12. B. L. Haas, *Thermochemistry Models Applicable to a Vectorized Particle Simulation. Ph.D. Thesis* (Stanford Univ., Stanford, 1990).

13. D. Bruno, M. Capitelli, S. Longo, et al., "Particle Kinetic Modelling of Rarefied Gases and Plasmas," Plasma Sources Sci. Technol. **12** (4), S89–S97 (2003).

14. S. F. Gimelshein, M. S. Ivanov, G. N. Markelov, and Yu. E. Gorbachev, "Quasiclassical VRT Transitional Models in the DSMC Computations of Reacting Flows," in *Proc. 20th Int. Symp. on Rarefied Gas Dynamics* (Peking Univ. Press, Beijing, 1997), pp. 711–717.

15. S. F. Gimelshein, M. S. Ivanov, G. N. Markelov, and Yu. E. Gorbachev, "Statistical Simulation of Nonequilibrium Rarefied Flows with Quasiclassical Energy Transfer Models," J. Thermophys. Heat Transfer **12** (4), 2079–2086 (1998).

16. S. F. Gimelshein, I. D. Boyd, Q. Sun, and M. S. Ivanov, "DSMC Modeling of Vibration–Translation Energy Transfer in Hypersonic Rarefied Flows," AIAA Paper 99-3451 (1999).

17. T. Ahn, I. V. Adamovich, and W. R. Lempert, "Determination of Nitrogen V-V Transfer Rates by Stimulated Raman Pumping," Chem. Phys. **298**, Nos. 1–3, 233–240 (2004).

18. R. N. Scwartz, Z. I. Slawsky, and K. F. Herzfeld, "Calculation of Vibrational Relaxation Times in Gases," J. Chem. Phys. **20**(10), 1591–1599 (1952).

19. G. G. Chernyi, S. A. Losev, S. O. Macheret, and B. V. Potapkin, *Physical and Chemical Processes in Gas Dynamics: Cross Sections and Rate Constants* (American Inst. of Aeronautics and Astronautics, Reston, 2002), Vol. I.

20. M. S. Ivanov, G. N. Markelov, and S. F. Gimelshein, "Statistical Simulation of Reactive Rarefied Flows: Numerical Approach and Applications," AIAA Paper 98-2669 (1998).

21. Ye. Bondar, N. Gimelshein, S. Gimelshein, et al., "On the Accuracy of DSMC Modeling of Rarefied Flows with Real Gas Effects," AIP Conf. Proc. **762**, 607–613 (2005).