

## Аннотация

Коллективом авторов представлен цикл научных работ, посвященный исследованию неравновесных течений высокотемпературных смесей газов, входящих в состав атмосфер Земли, Марса и Венеры. Актуальность данных исследований в первую очередь связана с задачами по созданию высокоскоростных летательных и космических аппаратов, обеспечения их безопасного входа в атмосферы планет. Разработка достоверных моделей неравновесных течений около аппаратов, двигающихся при очень больших скоростях, служит важной составной частью создания новых теплозащитных материалов и развития новых аэрокосмических технологий. Значимость представленного цикла работ также обусловлена необходимостью решения ряда современных научно-технических проблем, таких как моделирование процессов, протекающих в низкотемпературной плазме в приложении к лазерным и химическим технологиям, разработка новых методов очистки загрязненной атмосферы, конверсии углекислого газа.

Еще в середине прошлого века было показано, что традиционные подходы, основанные на приближении локального термодинамического равновесия, неприемлемы в условиях отклонения от термического и химического равновесия. В настоящем цикле работ на основе кинетической теории неравновесных процессов коллективом построены новые модели для описания течений смесей разреженных газов. Разработанные подходы использовались при моделировании: 1) пространственно-однородной релаксации различных смесей, 2) течений за ударной волной (явлением, возникающим около тел, двигающихся с сверхзвуковыми скоростями). Первая задача является удобным инструментом тестирования (верификации) используемых моделей. На основе решения второй задачи выполнялась проверка достоверности (валидация) результатов моделирования. Следующим этапом явилось решение некоторых двумерных задач гиперзвуковой аэродинамики.

Цикл работ можно условно разделить на две части по составу исследуемых смесей: 1) воздушная смесь и отдельные ее компоненты [1, 6-10, 12, 13, 17]; 2) чистый углекислый газ и смеси, включающие продукты его распада [2-5, 11, 14-16, 18-22]. При описании процессов в данных смесях использовались две основные модели: поуровневая и многотемпературная. При поуровневом подходе решается связанная задача газовой динамики, теплообмена и колебательно-химической кинетики для каждого колебательного уровня молекул, при этом не делается предположений о характере распределения молекул по уровням колебательной энергии. Этот подход — наиболее детальный (но и более ресурсоемкий). Многотемпературный подход — упрощенный метод, основанный на задании квазистационарных колебательных распределений с различными температурами, он является хорошей альтернативой в инженерных расчетах, требующих быстрого отклика на поставленную задачу. В свою очередь при моделировании смесей с многоатомными молекулами ( $\text{CO}_2$ ) многотемпературный подход может делиться по степени детализации описания на подтипы.

Далее кратко обсуждаются основные результаты авторов.

В работах [1, 6] исследовались высокотемпературные течения воздуха, бинарных смесей азота и кислорода за ударными волнами на основе поуровневого и многотемпературного подходов. Результаты моделирования сравнивались с экспериментальными данными, на основе чего были выработаны рекомендации по использованию моделей кинетики при различных физических условиях. Важным аспектом моделирования неравновесных течений является корректное описание процессов переноса массы, импульса и энергии в смеси. С использованием поуровневого подхода исследовались коэффициенты теплопроводности и объемной вязкости [8], а также тепловые потоки за ударными волнами [12] в бинарных смесях азота и кислорода. Также в [13] были рассмотрены критерии подобия, связанные с теплопроводностью и диффузией (числа Прандтля и Шмидта), в сильнонеравновесных реагирующих потоках.

Значительная часть работ посвящена смесям, включающим молекулы углекислого газа. Сложная структура молекулы  $\text{CO}_2$  сильно ограничивает применимость детального поуровневого описания, однако, на его основе было проведено моделирование [5] колебательной и химической кинетики в смесях с углекислым газом, позволившее выделить доминирующие релаксационные механизмы и на их основе построить упрощенные многотемпературные модели, которые можно реализовать в программных

комплексах для моделирования двумерных и трехмерных течений. В работах [2, 15, 20] исследуется структура ударной волны в углекислом газе, проведено сравнение подходов с учетом вязкости и невязкого приближения, выполнена оценка влияния объемной вязкости на ширину ударной волны и распределение газодинамических параметров. В статье [4] исследуется область применимости формулы Ландау–Теллера и предложены ее модификации для времен релаксации в углекислом газе. В работе [18] подробно изучена объемная вязкость в углекислом газе; методами строгой кинетической теории было показано, что в общем случае коэффициент объемной вязкости нельзя представить как сумму независимых вкладов вращательных и колебательных степеней свободы. Таким образом, было разрешено известное противоречие между результатами теоретических расчетов и экспериментальных измерений объемной вязкости углекислого газа; разработанная модель обеспечила хорошее совпадение теории с экспериментом.

Следует отметить, что для моделирования неравновесных течений с использованием построенных теоретических моделей не удается применять коммерческие пакеты прикладных программ. Для реализации новых моделей коллективом были разработаны собственные программные продукты, запатентованы программные модули для многотемпературного расчета пространственно-однородной релаксации смесей с CO<sub>2</sub> и за фронтом ударной волны [23–28].

Востребованность и актуальность проведенных исследований подтверждается тем, что они были поддержаны двумя грантами РФФ, семью грантами РФФИ, двумя грантами СПбГУ, грантом Президента Российской Федерации, грантом Комитета по науке и высшей школе Правительства Санкт-Петербурга.

#### **Список работ:**

1. Shoev G., Oblapenko G., Kunova O., Mekhonoshina M., Kustova E. Validation of vibration-dissociation coupling models in hypersonic non-equilibrium separated flows // *Acta Astronautica*, 2018. Vol. 144, P. 147-159. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2017.12.023>
2. Kustova E., Mekhonoshina M., Kosareva A. Relaxation processes in carbon dioxide // *Physics of Fluids*, 2019. Vol. 31, № 4, 046104. <https://doi.org/10.1063/1.5093141>
3. Kosareva A., Shoev G. Numerical Simulation of a CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, O, C Mixture: Validation through Comparisons with Results Obtained in a Ground-Based Facility and Thermochemical Effects // *Acta Astronautica*. 2019. Vol. 160. P. 461-478. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2019.01.029>
4. Kustova E., Mekhonoshina M. Multi-temperature vibrational energy relaxation rates in CO<sub>2</sub> // *Physics of Fluids*, 2020. Vol. 32, № 9, 096101. <https://doi.org/10.1063/5.0021654>
5. Kunova O., Kosareva A., Kustova E., Nagnibeda E. Vibrational relaxation of carbon dioxide in state-to-state and multi-temperature approaches // *Physical Review Fluids*. 2020. Vol. 5, № 12, 123401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.5.123401>
6. Campoli L., Kunova O., Kustova E. & Melnik M. Models validation and code profiling in state-to-state simulations of shock heated air flows // *Acta Astronautica*. 2020. Vol. 175, P. 493-509. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.06.008>
7. Kunova O., Kustova E., Savelev A. Generalized Treanor–Marrone model for state-specific dissociation rate coefficients // *Chemical Physics Letters*. 2016. Vol. 659, P. 80-87. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.07.006>
8. Kustova E., Mekhonoshina M., Oblapenko G. On the applicability of simplified state-to-state models of transport coefficients // *Chemical Physics Letters*, 2017. Vol. 686, P. 161-166 <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.08.041>
9. Kunova O., Shoev G., Kudryavtsev A. Numerical simulation of nonequilibrium flows by using the state-to-state approach in commercial software // *Thermophysics and Aeromechanics*. 2017. Vol. 24, № 1, P. 7-17. <https://doi.org/10.1134/S0869864317010024>
10. Kremer G.M., Kunova O., Kustova E., Oblapenko G. The influence of vibrational state-resolved transport coefficients on the wave propagation in diatomic gases // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2018. Vol. 490, P. 92-113. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2017.08.019>
11. Kosareva A., Nagnibeda E., Savelev A. New multi-temperature reaction models for CO<sub>2</sub> containing mixtures and their applications // *Chemical Physics*. 2020. Vol. 533. Paper 110718. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2020.110718>
12. Kunova O., Kustova E., Mekhonoshina M., Shoev G. Numerical simulation of coupled state-to-state kinetics and heat transfer in viscous non-equilibrium flows // *AIP Conference Proceedings*. 2016. Vol. 1786, P. 070012. <https://doi.org/10.1063/1.4967588>

13. Kustova E.V., Mekhonoshina M.A. Similarity criteria in vibrationally and electronically excited gases // AIP Conference Proceedings. 2016. Vol. 1786, P. 150006. <https://doi.org/10.1063/1.4967647>
14. Kosareva A., Nagnibeda E. Vibrational-Chemical Coupling in mixtures CO<sub>2</sub>/CO/O and CO<sub>2</sub>/CO/O<sub>2</sub>/O/C // Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing Ltd. 2017. Vol. 815. P. 012027. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/815/1/012027>
15. Alekseev I., Kosareva A., Kustova E., Nagnibeda E. Various continuum approaches for studying shock wave structure in carbon dioxide // AIP Conference Proceedings, 2018. Vol. 1959, P. 060001. <https://doi.org/10.1063/1.5034662>
16. Kosareva A.A. Non-equilibrium vibrational and chemical kinetics in shock heated carbon dioxide // AIP Conference Proceedings, 2018. Vol. 1959, P. 060009. <https://doi.org/10.1063/1.5034670>
17. Kustova E.V., Savelev A.S., Kunova O.V. Rate coefficients of exchange reactions accounting for vibrational excitation of reagents and products // AIP Conference Proceedings, 2018. Vol. 1959, P. 060010. <https://doi.org/10.1063/1.5034671>
18. Kustova E., Mekhonoshina M. Models for bulk viscosity in carbon dioxide // AIP Conference Proceedings, 2019. Vol. 2132, P. 150006. <https://doi.org/10.1063/1.5119646>
19. Kosareva A.A., Nagnibeda E.A. On the influence of kinetic models on parameters of CO<sub>2</sub>/CO/O<sub>2</sub>/O/C mixture flows behind shock waves // AIP Conference Proceedings. 2019. Vol. 2132(1). P. 130001. <https://doi.org/10.1063/1.5119621>
20. Alekseev I.V., Kosareva A.A., Kustova E.V., Nagnibeda E.A. Shock waves in carbon dioxide: Simulations using different kinetic-theory models // AIP Conference Proceedings, 2019. Vol. 2132(1). P. 060005. <https://doi.org/10.1063/1.5119545>
21. Kosareva A., Nagnibeda E., Savelev A. The influence of chemical reaction models on shock heated flow parameters in CO<sub>2</sub>/CO/O<sub>2</sub>/O/C mixture // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020. Vol. 927, № 1. P. 012048. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/927/1/012048>
22. Kustova E., Lukasheva A., Mekhonoshina M. Improvement of the Landau-Teller model for CO<sub>2</sub> on the basis of the Chapman-Enskog method // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020. Vol. 927, Iss. 125, P. 012047. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/927/1/012047>

#### **Патенты:**

23. "Программный модуль для расчета интегралов упругих и неупругих столкновений при моделировании сильнонеравновесных течений" (SM-CI-EIC-MSNF) Кустова Е. В., Облапенко Г. П., Алексеев И. В., Карпенко А. Г., Мехоношина М. А., Истомина В. А., Шарафутдинов И. З., 2 мар 2017, Патент № 2017612753.
24. "Программный модуль для расчета коэффициентов теплопроводности и термодиффузии неравновесных смесей разреженных газов" (SM-CTCTD) Кустова Е. В., Облапенко Г.П., Мехоношина М. А., 19 апр 2018, Патент № 2018614927.
25. "Программный модуль для расчета теплоемкостей неравновесных смесей разреженных газов" (SM-CHC-NEGM) Корниенко О.В., Косарева А.А., Кустова Е.В., Набокова М.Н., Облапенко Г.П., Папина К.В., 06.12.2016, Патент № 2017611348.
26. "База данных физических свойств атомов и молекул для расчета термодинамических характеристик неравновесных смесей газов" (DPP-CTC-NGM) Кустова Е.В., Косарева А.А., Папина К.В., Облапенко Г.П., Савельев А.С., 11.01.2018, Патент № 2018620601.
27. "База данных химических параметров взаимодействия в неравновесных смесях газов для решения задач суборбитальной и гиперзвуковой аэромеханики" (CPI-AMSHA) Кустова Е.В., Косарева А.А., Папина К.В., Облапенко Г.П., Савельев А.С., 11.01.2018, Патент № 2018620602.
28. "Программный модуль для расчета течений смеси CO<sub>2</sub>/CO/O за фронтом ударной волны" (3CD-BSW) Косарева А.А., Мельник М.Ю., Алексеев И.В., 17.12.2020, Патент № 2020666910.

#### **Annotation**

The team of authors presented a series of scientific papers devoted to the study of nonequilibrium flows of high-temperature gas mixtures that make up the atmospheres of the Earth, Mars and Venus. The relevance of these studies is primarily associated with the tasks of creating high-speed flying and space vehicles, ensuring their safe entry into the atmospheres of the planets. The development of reliable models of nonequilibrium flows around vehicles moving at very high speeds is an important component of the creation of new heat-shielding materials and the development of new aerospace technologies. The significance of the presented cycle of works is also due to the need to solve a number of modern scientific and technical problems, such as modeling the processes occurring in low-temperature plasma as applied to laser and chemical technologies, developing new methods for purifying the polluted atmosphere, and conversion of carbon dioxide.

Back in the middle of the last century, it was shown that traditional approaches based on the approximation of local thermodynamic equilibrium are unacceptable in conditions of deviation from thermal and chemical equilibrium. In presented series of works, on the basis of the kinetic theory of nonequilibrium processes, the team has constructed new models for describing the flows of rarefied gas mixtures. The developed approaches were used in modeling: 1) spatially homogeneous relaxation of various mixtures, 2) flows behind a shock wave (a phenomenon that occurs near bodies moving at supersonic speeds). The first task is a convenient tool for testing (verification) of the models used. Based on the solution of the second task, the reliability (validation) of the simulation results was performed. The next stage was the solution of some two-dimensional problems of hypersonic aerodynamics.

The cycle of works can be conditionally divided into two parts according to the composition of the mixtures under study: 1) the air mixture and its individual components [1, 6-10, 12, 13, 17]; 2) pure carbon dioxide and mixtures including products of its decay [2-5, 11, 14-16, 18-22]. When describing the processes in these mixtures, two main models were used: state-to-state and multi-temperature. The state-to-state approach solves the related problem of gas dynamics, heat transfer, and vibrational-chemical kinetics for each vibrational level of molecules, without making any assumptions about the nature of the distribution of molecules over vibrational energy levels. This approach is the most detailed (but also more resource consuming). The multi-temperature approach is a simplified method based on specifying quasi-stationary vibrational distributions with different temperatures; it is a good alternative in engineering calculations that require a quick response to the task at hand. In turn, when modeling mixtures with polyatomic molecules ( $\text{CO}_2$ ), the multi-temperature approach can be divided into subtypes according to the degree of detail in the description.

Further, the main results of the authors are briefly discussed.

In [1, 6], high-temperature flows of air, binary mixtures of nitrogen and oxygen behind shock waves were investigated on the basis of the state-to-state and multi-temperature approaches. The simulation results were compared with experimental data, on the basis of which recommendations were developed for the use of kinetic models under various physical conditions. An important aspect of modeling nonequilibrium flows is the correct description of the processes of mass, momentum, and energy transfer in a mixture. Using the state-to-state approach, the coefficients of thermal conductivity and bulk viscosity [8], as well as heat fluxes behind shock waves [12] in binary mixtures of nitrogen and oxygen, were investigated. Also in [13], similarity criteria related to thermal conductivity and diffusion (Prandtl and Schmidt numbers) in strongly nonequilibrium reacting flows were considered.

A significant part of the work is devoted to mixtures containing carbon dioxide molecules. The complex structure of the  $\text{CO}_2$  molecule severely limits the applicability of a detailed state-to-state description; however, on its basis, modeling was carried out [5] of vibrational and chemical kinetics in mixtures with carbon dioxide, which made it possible to isolate the dominant relaxation mechanisms and, on their basis, to construct simplified multi-temperature models that can be implemented in software packages for modeling two-dimensional and three-dimensional flows. In [2, 15, 20], the structure of the shock wave in carbon dioxide is investigated, the approaches are compared with allowance for viscosity and the inviscid approximation, and the effect of bulk viscosity on the width of the shock wave and the distribution of gas-dynamic parameters is estimated. In [4], the region of applicability of the Landau–Teller formula is investigated and its modifications for relaxation times in carbon dioxide are proposed. The work [18] studied in detail the bulk viscosity in carbon dioxide. It was shown by the methods of rigorous kinetic theory that, in the general case, the bulk viscosity coefficient cannot be represented as the sum of independent contributions of the rotational and vibrational degrees of freedom. Thus, the well-known contradiction between the results of theoretical calculations and experimental measurements of the bulk viscosity of carbon dioxide was resolved; the developed model provided good agreement between theory and experiment.

It should be noted that commercial software packages cannot be used to simulate nonequilibrium flows using the constructed theoretical models. To implement new models, the team developed their own software products, patented software modules for multi-temperature calculation of spatially homogeneous relaxation of mixtures with  $\text{CO}_2$  and behind the shock front [23-28].

The relevance of the studies carried out is confirmed by the fact that they were supported by two grants from the Russian Science Foundation, seven grants from the Russian Foundation for Basic Research, two grants from St. Petersburg State University, a grant from the President of the Russian Federation, a grant from the Committee on Science and Higher Education of the Government of St. Petersburg.