

01;03  
©1993 г.

## ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ ДЛЯ УРАВНЕНИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ДИНАМИКИ: УЧЕТ СКОЛЬЖЕНИЯ, РЕЛАКСАЦИИ И ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

*Д.В.Кульгинов*

Последовательное изучение макроскопических граничных условий для уравнений газовой динамики должно производиться на основе решения кинетических уравнений в приграничной области [1-3]. Для одноатомного газа и газа с быстрой релаксацией внутренних степеней свободы этот вопрос изучен при отсутствии сильной неравновесности в пограничном слое для взаимодействия с поверхностью общего вида [4-10]. Существующие же работы, посвященные рассмотрению газовых смесей, вступающих в химические реакции на поверхности и в объеме, пренебрегают внутренними степенями свободы газа и опираются на простейшие конкретные модели взаимодействия молекул с поверхностью (см., например, [11,12]).

Настоящая работа посвящена двум основным моментам. Во-первых, предложена самосогласованная асимптотическая схема, позволяющая получить вид макроскопических граничных условий для реагирующей и релаксирующей смеси газов. Она основана на предположении, что все кинетические процессы на поверхности и в объеме можно разделить на быстрые и медленные. В качестве малых параметров использованы отношения интенсивностей соответствующих процессов. Коэффициенты скольжения в граничных условиях выражаются через решение линеаризованной кинетической граничной задачи (задачи Крамерса).

Во-вторых, в работах [4-6] предложена процедура приближенного решения модельной задачи Крамерса для произвольного вида взаимодействия с поверхностью. В них она использована для отыскания коэффициентов скольжения одноатомного газа, а затем обобщена на случай структурного газа с быстрой релаксацией для зеркально-диффузного [7] и произвольного [9,10] законов отражения молекул от поверхности. В настоящей работе эта процедура обобщена на случай произвольного числа инвариантов столкновений и указана удобная ортономированная система этих инвариантов для реагирующей и релаксирующей смеси газов. В

результате все коэффициенты скольжения выражаются через коэффициенты обмена [10,13] (вместо менее удобных и общих коэффициентов accommodations, использованных в [4]).

Все это позволяет решить вопрос о линейных граничных условиях физико-химической газовой динамики в сравнительно общих предположениях о виде взаимодействия с поверхностью и сформулировать условия их применимости. В качестве примера применения развитого формализма получены граничные условия для релаксационных уравнений, используемых для сокращенного описания колебательной релаксации в терминах плотности колебательной энергии.

Граничные условия скольжения определяются состоянием газа в узкой приграничной области толщиной порядка длины релаксации быстрых степеней свободы — релаксационном слое (в случае поступательных степеней свободы это слой Кнудсена). Основной проблемой, возникающей при решении кинетического уравнения в релаксационном слое, является возможность его линеаризации, связанная с построением нулевого приближения для функции распределения. Это построение может быть осуществлено на основе разделения процессов по скоростям: быстрые процессы определяют квазиравновесное распределение соответствующих степеней свободы, а медленными в нулевом приближении можно пренебречь.

Подобное разделение релаксационных процессов в объеме связано с проявлением неравновесности соответствующих степеней свободы на характерных временных и пространственных масштабах течения. Оно тесно связано с процедурой вывода уравнений сплошной среды из кинетического уравнения и определяет количество и вид макропараметров. Разделение же процессов на поверхности по их скорости определяется вероятностью процесса, усредненной с квазиравновесной функцией распределения.

При описании динамики газа в терминах уравнения Ванг Чанг-Уленбека [14] функция распределения зависит от времени  $t$ , радиус-вектора  $\mathbf{r}$ , скорости молекул  $\xi$  и набора дискретных переменных  $N = (n_1, n_2, \dots)$ , включающего химический сорт молекулы и квантовые числа внутренних степеней свободы. Разобьем переменные  $N$  на три группы  $N = (\lambda_1, \lambda_2, \dots; \mu_1, \mu_2, \dots; \nu_1, \nu_2, \dots) \equiv (\lambda, \mu, \nu)$  по признаку скорости релаксации соответствующих переменных в объеме и на поверхности. Группа индексов  $\lambda$  отвечает медленной релаксации в объеме и на поверхности, группа  $\mu$  — медленной релаксации в объеме и быстрой — на поверхности, группа  $\nu$  соответствует быстрой релаксации в объеме и на поверхности.

Обозначим  $\eta = (\lambda_1, \lambda_2, \dots; \mu_1, \mu_2, \dots) = (\lambda, \mu)$ ,  $N = (\eta, \nu)$ , где совокупность индексов  $\eta$  нумерует химический сорт и квантовые числа, медленно релаксирующие в объеме. Функцию распределения будем обозначать  $F(N, \xi) = F_\lambda(\mu, \nu, \xi) = F_\eta(\nu, \xi)$ , выбирая всякий раз наиболее удобное обозначение. Несущественные переменные будем опускать.

Заметим, что “быстрота” релаксации в объеме зависит не только от вероятности соответствующего элементарного процесса, но и от характерных масштабов задачи. Например, вращательные степени свободы, как правило, относятся к быстро релаксирующим, тогда как колебательные квантовые числа могут попадать в любую группу переменных в зависимости от соотношения длины колебательной релаксации и линейных масштабов течения.

В безразмерных переменных уравнение Ванг Чанг-Уленбека для смеси газов имеет вид [1,14]

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \xi \frac{\partial F}{\partial \mathbf{r}} = \frac{1}{\varepsilon} J_1[F, F] + J_2[F, F]. \quad (1)$$

В соответствии со сказанным выше интеграл столкновений распадается на две части  $J_1$  и  $J_2$ , описывающие быстрые и медленные процессы в объеме. Оператор  $J_1$  действует на переменные  $(\nu, \xi)$ , а  $J_2$  — на группу переменных  $\eta$ . Параметр  $\varepsilon$ , вообще говоря, не совпадает с числом Кнудсена и определяется не длиной свободного пробега, а наибольшей из релаксационных длин быстрых процессов  $l_1$ :  $\text{Kn} \leq l_1/L \equiv \varepsilon \ll l$ , где  $L$  — характерный масштаб течения. Предположим, что наименьшая из релаксационных длин медленных процессов  $l_2$  удовлетворяет неравенству  $l_2 \geq L$ , тогда  $J_2$  по порядку величины не превосходит единицы. При этом не исключается случай замороженных степеней свободы, когда  $J_2$  мал. Выполнение указанных условий позволяет вывести уравнения физико-химической газовой динамики, в которых макропараметры определяются инвариантами столкновений оператора  $J_1$ . Такими инвариантами являются “сорт”  $\eta'$ , импульс и энергия частицы (кинетическая и связанная с квантовым числом  $\nu$ )

$$\begin{aligned} \psi_{\eta'}(N, \xi) &= \delta_{\eta'\eta}, & \psi(N, \xi) &= m_\eta \xi, \\ \psi_e(N, \xi) &= \frac{m_\eta \xi^2}{2} + E_{\eta\nu}. \end{aligned} \quad (2)$$

Инвариантов  $\psi_{\eta'}$  столько, сколько “сортов”  $\eta'$ . При суммировании будем нумеровать инварианты столкновений (2) индексами  $\alpha$  или  $\beta$ :  $\psi_\alpha(N, \xi)$ . Макропараметрами соответственно являются неравновесные заселенности медленно релаксирующих степеней свободы  $n_\eta$ , гидродинамическая скорость  $\mathbf{v}$  и температура быстро релаксирующих степеней свободы  $T$ , связанная с удельной внутренней энергией  $e$ ,

$$\begin{aligned} n_\eta &= \sum_\nu \int F_\eta d\xi, & n\langle m \rangle \mathbf{v} &= \sum_{\eta, \nu} \int m_\eta \xi F_\eta d\xi, \\ \rho e &= \sum_{\eta, \nu} \int \left( \frac{m_\eta \xi^2}{2} + E_{\eta\nu} \right) F_\eta d\xi. \end{aligned} \quad (3)$$

Общая числовая плотность  $n$  и средняя молекулярная масса  $\langle m \rangle$  определяются через концентрации компонентов  $\eta$ :  $n = \sum_\eta n_\eta$ ,  $\langle m \rangle = n^{-1} \sum_\eta m_\eta n_\eta = \rho/n$ , где  $\rho$  — плотность смеси. Будем также использовать теплоемкость частицы сорта  $\eta$  с учетом внутренних степеней свободы при постоянном объеме, отнесенную к постоянной Больцмана  $k_B$ :  $c_\eta = (3/2) + c_{\text{int}, \eta}$  и концентрации частиц сорта  $\eta$  и  $\lambda$ :  $k_{\lambda\mu} = n_{\lambda\mu}/n$ ,  $k_\lambda = \sum_\mu k_{\lambda\mu}$ .

Рассмотрим граничные условия для функций распределения  $F_\lambda$ . Их можно записать в виде

$$F_\lambda^+ = A_\lambda [F_\lambda^-] + \theta G_\lambda [F^-]. \quad (4)$$

Первое слагаемое правой части описывает рассеяние молекул поверхностью без изменения "сорта"  $\lambda$ . Линейные операторы  $A_\lambda$  действуют на переменные  $(\mu, \nu, \xi)$  и сохраняют поток массы компонента  $\lambda$

$$A_\lambda[F_\lambda^-] = \sum_{\mu', \nu'} \int_{\xi_n < 0} d\xi' \frac{|\xi'_n|}{\xi_n} F_\lambda(\mu', \nu', \xi') A_\lambda(\mu', \nu', \xi'; \mu, \nu, \xi),$$

$$\sum_{\mu, \nu} \int_{\xi_n > 0} d\xi m_{\lambda\mu} A_\lambda(\mu', \nu', \xi'; \mu, \nu, \xi) = m_{\lambda\mu} \quad (5)$$

(индекс  $n$  обозначает нормальную к поверхности составляющую вектора), т.е. масса вылетающих частиц равна в среднем массе упавшей частицы. Если  $m_{\lambda\mu} \equiv m_\lambda$ , то условия (5) сводятся к обычным условиям нормировки на единицу [2].

Так как операторы  $A_\lambda$  описывают интенсивные процессы обмена с поверхностью, то предположим, что их ядра удовлетворяют микроскопическому принципу детального баланса по переменным  $(\mu, \nu, \xi)$  [2,14]

$$|\xi'_n| \omega_\lambda(\mu') f_{s\eta'}(\nu', \xi') A_\lambda(\mu', \nu', \xi'; \mu, \nu, \xi) =$$

$$= \xi_n \omega_\lambda(\mu) f_{s\eta}(\nu, \xi) A_\lambda(\mu, \nu, -\xi; \mu', \nu', -\xi'), \quad (6)$$

где  $\omega_\lambda(\mu)$  и  $f_{s\eta}(\nu, \xi)$  — нормированные на единичные концентрации равновесные функции распределения по  $\mu$  и  $(\nu, \xi)$  с температурой, равной  $T_s$  (индекс  $s$  обозначает состояние поверхности).

Например, если  $\lambda$  — химический сорт молекулы,  $\mu$  и  $\nu$  — квантовые числа, соответствующие внутренним степеням свободы, то

$$\omega_\lambda(\mu) = Z_\lambda(T_s)^{-1} s_{\lambda\mu} \exp\left(-\frac{E_{\lambda\mu}}{k_B T_s}\right),$$

$$f_{s\eta}(\nu, \xi) = Z_\eta(T_s)^{-1} s_{\eta\nu} \left(\frac{m_\lambda}{2\pi k_B T_s}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_\lambda \xi^2}{2k_B T_s} - \frac{E_{\eta\nu}}{k_B T_s}\right), \quad (7)$$

где  $Z(T)$ ,  $s$  и  $E$  — статические суммы, веса и энергии.

Это предположение ограничивает общность рассмотрения слабыми отклонениями от детального баланса, поскольку все отклонения от (5), (6) в граничном условии (4) могут быть отнесены во второе слагаемое  $\theta G_\lambda[F^-]$ , которое также включает поправки к  $A_\lambda[F_\lambda^-]$ , связанные с несохранением потока массы (испарение, горение и т.п.), нелинейностью и нелокальностью взаимодействия с поверхностью. Его возможный вид

$$\theta G_\lambda[F^-] = \theta \sum_{\lambda'} B_{\lambda\lambda'} [F_{\lambda'}^-] + \theta G_\lambda^+. \quad (8)$$

Здесь недиагональные по  $\lambda$  операторы  $B_{\lambda\lambda'}$  описывают гетерогенные химические реакции или релаксацию  $\lambda' \rightarrow \lambda$ ,  $B_{\lambda\lambda}$  — конденсацию и отклонения от детального баланса, а  $G_\lambda^+$  (вообще говоря, зависящее от  $F^-$ ) — испарение и десорбцию с поверхности. Будем считать все эти процессы слабыми, а именно предположим, что параметр  $\theta$ , характеризующий их

интенсивность, по порядку величины не превосходит малого параметра  $\varepsilon$ :  $\theta = O(\varepsilon)$ .

Итак, будем искать асимптотическое решение уравнения Ванг Чанг-Уленбека (1) с граничными условиями (4) при  $\varepsilon \rightarrow 0$ ,  $\theta = O(\varepsilon)$  с точностью до членов порядка  $O(\varepsilon^2)$ . Соответствующее решение уравнения (1) в безграничном пространстве может быть получено методом Чепмена-Энскога

$$F_{\eta}^{\text{CE}} = n_{\eta} f_{0\eta}(\nu, \xi - \mathbf{v}, T) [1 + \varepsilon \phi_{\eta}(\nu, \xi)] + O(\varepsilon^2), \quad (9)$$

где  $f_{0\eta}$  — нормированная на единичную плотность равновесная функция распределения по  $(\nu, \xi)$  с температурой  $T$  и гидродинамической скоростью  $\mathbf{v}$ .

Макропараметры  $n_{\eta}$ ,  $\mathbf{v}$  и  $T$  зависят от  $\mathbf{r}$  и  $t$  и удовлетворяют уравнениям физико-химической газовой динамики, учитывающим вязкость, теплопроводность, диффузию и химические реакции или релаксацию [1,14]. Функция  $\phi_{\eta}$  линейно зависит от градиентов макропараметров. Методы ее построения освещены, например, в [14,15].

Поскольку уравнение Ванг Чанг-Уленбека (1) при малых  $\varepsilon$  является сингулярно возмущенным уравнением, то есть все основания ожидать, что асимптотика (9) неравномерна и теряет свою точность в слое толщиной порядка  $\varepsilon$ , расположенном около поверхности. Это видно хотя бы из того, что, вообще говоря,  $F_{\eta}^{\text{CE}}$  не удовлетворяет граничному условию (4). Далее, асимптотика (9) даже вдали от границ является чисто формальной, пока не указаны соответствующие по точности граничные условия для макропараметров. Для построения равномерной асимптотики для  $F_{\eta}$  и определения граничных условий к уравнениям физико-химической газовой динамики, которые обеспечили бы выполнение равенства (9) вне релаксационного слоя, воспользуемся методом составных асимптотических разложений [16]. Этот метод предполагает введение в (9) слагаемого  $\Pi_{\eta}$ , называемого погранфункцией, исчезающего вне релаксационного слоя и подправляющего асимптотику внутри него до требуемой точности.

При описании функции распределения в релаксационном слое будем пользоваться системой координат  $(z, \tau)$ :  $z$  — расстояние от точки пространства до поверхности по нормали,  $\tau = (\tau_1, \tau_2)$  — криволинейные координаты точки поверхности, в которую попадает эта нормаль [3,9]. Введем следующий анзац равномерной асимптотики:

$$F_{\eta} = F_{\eta}^{\text{CE}}(z, \tau) + \varepsilon \Pi_{\eta} \left( \frac{z}{\varepsilon}, \tau \right) + O(\varepsilon^2), \quad \Pi_{\eta}(\zeta, \tau) \xrightarrow{\zeta \rightarrow \infty} 0. \quad (10)$$

Коэффициент  $\varepsilon$  при погранфункции диктуется тем обстоятельством, что в нулевом порядке по  $\varepsilon$  погранслой не возникает, поскольку функция распределения  $n k_{\lambda} f_{0\eta}(\nu, \xi - \mathbf{v}, T)$  с произвольными  $n$ ,  $k_{\lambda}$  с точностью до  $O(\varepsilon)$  удовлетворяет уравнению (1) и граничному условию (4), если задать для  $n_{\eta}$ ,  $\mathbf{v}$  и  $T$  обобщенные граничные условия прилипания

$$\left. \frac{k_{\lambda\mu}}{k_{\lambda}} \right|_{z=0} = \omega_{\lambda}(\mu) + O(\varepsilon), \quad \left. \mathbf{v} \right|_{z=0} = O(\varepsilon),$$

$$T \Big|_{z=0} T_s + O(\varepsilon). \quad (11)$$

Таким образом, если потребовать выполнения условий (11), то можно ограничиться в (10) погранфункцией порядка  $O(\varepsilon)$ .

Получим уравнение для  $\Pi_\eta$ . Из (11) следует, что  $F_\eta^{\text{CE}}(\varepsilon\zeta) = F_{s\eta} + O(\varepsilon)$ , где  $F_{s\eta} \equiv nk_{s\eta}f_{s\eta}$ ,  $k_{s\eta} \equiv k_\lambda\omega_\lambda(\mu)$  (здесь и ниже под  $n$ ,  $k_\lambda$  подразумеваются значения при  $z = 0$ ). Поэтому можно линеаризовать уравнение (1) в релаксационном слое относительно  $F_{s\eta}$ . Вводя обозначения  $\Pi_\eta \equiv F_{s\eta}\pi_\eta$ ,  $J_1[F_{s\eta}, \Pi_\eta] + J_1[\Pi_\eta, F_{s\eta}] \equiv F_{s\eta}L[\pi_\eta]$ , с точностью до  $O(\varepsilon)$  получаем

$$\xi_n \frac{\partial \pi_\eta}{\partial \zeta} = L[\pi_\eta]. \quad (12)$$

Естественным функциональным пространством для этого уравнения является гильбертово пространство  $H$  функций аргументов  $(\eta, \nu, \xi)$  со скалярным произведением

$$(u, v) = \sum_{\eta, \nu} k_{s\eta} \int u_\eta v_\eta f_{s\eta} d\xi. \quad (13)$$

В  $H$  оператор  $L$  неположителен и симметричен [2,14].

Удобно ортонормировать в  $H$  инварианты столкновений (сохраним за ними прежние обозначения)

$$\psi_{\eta'} = k_{s\eta}^{-1/2} \delta_{\eta'\eta}, \quad \psi = \frac{m_\eta \xi}{(\langle m \rangle k_B T_s)^{1/2}},$$

$$\psi_\varepsilon = \frac{1}{\langle c \rangle^{1/2} k_B T_s} \left( \frac{m_\eta \xi^2}{2} + E_{\eta\nu} - \langle E \rangle_\eta \right), \quad (\psi_\alpha, \psi_\beta) = \delta_{\alpha\beta}, \quad (14)$$

где  $\langle E \rangle_\eta$  — средняя энергия частицы сорта  $\eta$

$$\langle E \rangle_\eta = \sum_\nu \int \left( \frac{m_\eta \xi^2}{2} + E_{\eta\nu} \right) f_{s\eta} d\xi, \quad (15)$$

$\langle c \rangle$  — средняя теплоемкость молекулы, отнесенная к  $k_B$ :  $\langle c \rangle = \sum_\eta k_{s\eta} c_\eta$ ;  $\langle m \rangle$  и  $\langle c \rangle$  вычислены при  $z = 0$ .

Для того чтобы записать граничное условие для  $\pi_\eta$ , заметим, что из (11) и (14) следует

$$n_\eta f_{0\eta} \Big|_{z=0} = F_{s\eta} \left( 1 + \varepsilon \sum_\alpha a_\alpha \psi_\alpha \right) + O(\varepsilon^2), \quad (16)$$

где  $a_\alpha$  — безразмерные константы, связанные со скачками макропараметров, то есть параметры скольжения,

$$\frac{k_\eta}{k_{s\eta}} \Big|_{z=0} = 1 + \varepsilon k_{s\eta}^{-1/2} a_\eta, \quad \mathbf{V} \Big|_{z=0} = \varepsilon \left( \frac{k_B T_s}{\langle m \rangle} \right)^{1/2} \mathbf{a},$$

$$T \Big|_{z=0} = T_s \left( 1 + \varepsilon \langle c \rangle^{-1/2} a_c \right). \quad (17)$$

Очевидно, что эти соотношения представляют собой граничные условия скольжения. Остается выразить параметры скольжения  $a_\alpha$  через градиенты макропараметров вблизи поверхности. Отметим, что в определении  $a_\eta$  имеется произвол, приводящий к переопределению концентраций  $k_\lambda$ . Его можно исключить, наложив условия

$$\sum_{\mu} \omega_{\lambda\mu}^{1/2} a_{\lambda\mu} = 0, \quad (18)$$

которые выражают тот факт, что функции распределения  $F_\eta^{\text{CE}} \Big|_{z=0}$  и  $F_{s\eta}$  определяют одинаковые концентрации  $k_\lambda$  компонентов  $\lambda$ .

Подставляя (10), (16) в граничное условие (4), с учетом детального баланса (6) получаем граничное условие для  $\pi_\eta$  с точностью до  $O(\varepsilon)$ :

$$R_\lambda \left[ \pi_\lambda + \sum_{\alpha} a_\alpha \psi_\alpha + \phi_\lambda \right] = g_\lambda^+, \quad (19)$$

где  $\phi_\lambda$  берется при  $z = 0$  и  $R_\lambda[u_\lambda] = u_\lambda^+ - F_{s\lambda}^{-1} A_\lambda[F_{s\lambda}^- u_\lambda^-]$ ,  $\varepsilon g_\lambda^+ = \theta F_{s\lambda}^{-1} G_\lambda[F_s^-]$ .

Для  $\xi_n < 0$  положим  $R_\lambda[u_\lambda]$  и  $g_\lambda^+$  равными нулю.

Скорость "протекания"

$$v_n = \varepsilon \left( \frac{k_B T_s}{\langle m \rangle} \right)^{1/2} a_n$$

можно найти непосредственно. Умножая скалярно уравнение (12) на  $m_\eta$ , находим, что величина  $(m_\eta \xi_n, \pi_\eta)$  не зависит от  $\zeta$  и, следовательно, тождественно равна нулю. Учитывая это обстоятельство при  $z = 0$  вместе с сохранением массы (5) и детальным балансом (6), из граничного условия (19) можно получить

$$n \langle m \rangle v_n \Big|_{z=0} = n(m_\eta \xi_n, \varepsilon g_\eta^+) = \theta \sum_{\eta, \nu} \int_{\xi_n > 0} d\xi m_\eta \xi_n G_\lambda[F_s^-]. \quad (20)$$

Если операторы  $G_\lambda$  сохраняют массу, то из (20) получается условие непротекания  $v_n = 0$ .

Введем функцию  $h_\eta \equiv \pi_\eta + \sum_{\alpha}' a_\alpha \psi_\alpha$ , где штрих у суммы означает, что в нее не входит уже известное слагаемое  $a_n \psi_n$ . Переписывая (12), (19) для  $h_\eta$ , получаем кинетическую задачу Крамерса [2]

$$\xi_n \frac{\partial h_\eta}{\partial \zeta} = L[h_\eta],$$

$$R_\lambda[h_\lambda] = \Phi_\lambda^+ \equiv g_\lambda^+ - R_\lambda[\phi_\lambda + a_n \psi_n],$$

$$h_\eta \Big|_{\zeta \rightarrow \infty} \rightarrow \sum_{\alpha}' a_\alpha \psi_\alpha. \quad (21)$$

Она может быть решена методом, описанным в [9,10]. Параметры скольжения  $a_\alpha$  могут быть приближенно найдены из линейной системы уравнений, включающей вспомогательные неизвестные  $b_\alpha$ ,

$$\sum_{\beta} [\psi_\alpha, \psi_\beta] b_\beta = (\xi_n \psi_\alpha, \Phi^+),$$

$$\sum_{\beta} \{ (\xi_n^2 \psi_\alpha, \psi_\beta) (a_\beta - b_\beta) + [\xi_n \psi_\alpha, \psi_\beta] b_\beta \} = (\xi_n^2 \psi_\alpha, \Phi^+), \quad (22)$$

где  $[u, v] = (\xi_n u_\lambda, R_\lambda[v_\lambda])$  имеют смысл коэффициентов обмена [4,10,13].

Они диагональны по  $\lambda$ , так что эта система уравнений имеет блочный вид. Из принципа детального баланса и нумеровки  $A_\lambda$  следует, что

$$\sum_{\mu} \omega_{\lambda\mu}^{1/2} m_{\lambda\mu} [\psi_{\lambda\mu}, \psi_{\lambda\mu'}] = 0, \quad (23)$$

поэтому система (22) содержит линейно зависимые уравнения. Ее условия разрешимости имеют вид

$$\sum_{\mu} \omega_{\lambda\mu}^{1/2} m_{\lambda\mu} (\xi_n \psi_{\lambda\mu}, \Phi^+) = 0 \quad (24)$$

и представляют собой набор граничных условий для концентраций  $k_\lambda$ . Действительно, из (24), (5) и (6) следует

$$\sum_{\mu'} k_{s\eta'}^{1/2} (\xi_n m_{\eta'} \psi_{\eta'}, \Phi_\eta^+) = (\xi_n m_\eta \delta_{\lambda\lambda'}, g_\lambda^+) - (\xi_n m_\eta \delta_{\lambda\lambda'}, \phi_\lambda + a_n \psi_n), \quad (25)$$

или в терминах макроскопических величин

$$\langle m \rangle_\lambda v_n + \sum_{\mu} \omega_{\lambda\mu} m_{\lambda\mu} V_{\lambda\mu n} = \langle m \rangle_\lambda K_\lambda, \quad (26)$$

где  $\langle m \rangle_\lambda = \sum_{\mu} \omega_{\lambda\mu} m_{\lambda\mu}$ ,

$$K_{\lambda'} \equiv (\xi_n \delta_{\lambda\lambda'}, \varepsilon g_\lambda^+) = \frac{\theta}{n} \int_{\xi_n > 0} d\xi \frac{m_\eta \xi_n}{\langle m \rangle_\lambda} G_{\lambda'} [F_s^-] \quad (27)$$

представляют собой константы производства компонента  $\lambda'$ , а

$$\mathbf{V}_\eta = - \sum_{\eta'} D_{\eta\eta'} \mathbf{d}_{\eta'} - D_{t\eta} \nabla \ln T \quad (28)$$

есть скорости диффузии, выраженные через диффузионные термодинамические силы  $\mathbf{d}_\eta = \nabla k_\eta + k_\eta (1 - m_\eta / \langle m \rangle) \nabla \ln p$ , (здесь  $p$  — давление), коэффициенты диффузии  $D_{\eta\eta'}$  и термомодиффузии  $D_{t\eta}$  [14]. Если граничные условия (5) нормированы по-другому (например, сохраняют число частиц сорта  $\lambda$ ), то условия типа (24) и соответственно (26) получаются аналогично.



Физический смысл граничных условий (20), (26) (они зависимы) очевиден: константы скоростей гетерогенных реакций в силу малости  $\theta G_\lambda [F^-]$  определяются функцией распределения в нулевом приближении  $F_\eta \approx F_{s\eta}$ .

Остается получить выражения для скачков концентраций быстро релаксирующих на поверхности компонентов  $a_{\lambda\mu}$ , тангенциальной скорости  $\mathbf{a}_t$  (индекс  $t$  обозначает тангенциальную составляющую вектора) и температуры  $T$ . В качестве дополнительных условий к системе (22) можно взять соотношения (18).

Чтобы выразить параметры скольжения через градиенты макропараметров, нужно использовать выражение для  $\phi_\eta$  [1,14].

$$n\phi_\eta = - \sum_{\eta'} \mathbf{D}_{\eta\eta'} \cdot \mathbf{d}_{\eta'} - \mathbf{A}_\eta \cdot \nabla \ln T - \mathbf{B}_\eta : \nabla \mathbf{v} - H_\eta, \quad (29)$$

где векторы  $\mathbf{D}_{\eta\eta'}$ ,  $\mathbf{A}_\eta$  и тензор  $\mathbf{B}_\eta$  — некоторые функции  $(\nu, \xi)$ , а  $H_\eta$ , кроме того, зависит от всех  $n_\eta$  (этот член связан с релаксационным давлением, его нужно учитывать, если объемные реакции  $\eta' \rightarrow \eta$  достаточно интенсивны, однако теория его вычисления еще недостаточно разработана).

Решения системы (22) линейны по  $\Phi^+$ , поэтому граничные условия скольжения (17) принимают следующий вид (если пренебречь членом  $H_\eta$ ):

$$\frac{k_{\lambda\mu}}{k_\lambda} = \omega_\lambda(\mu) + \alpha_{\lambda\mu} V_{\lambda\mu n} + \beta_{\lambda\mu} v_n + \gamma_{\lambda\mu} \frac{\partial T}{\partial n}, \quad (30a)$$

$$T = T_s + \sum_\eta \sigma_\eta V_{\eta n} + \tau \frac{\partial T}{\partial n}, \quad (30b)$$

$$\mathbf{v}_t = \sum_\eta k_\eta \mathbf{V}_{\eta t} + \zeta \frac{\partial \mathbf{v}_t}{\partial n} + \omega \nabla_t T, \quad (30v)$$

где коэффициенты реакционных скачков концентраций  $\alpha_\eta$ ,  $\beta_\eta$ , температурных скачков концентраций  $\gamma_\eta$ , реакционного скачка температуры  $\sigma_\eta$  (который до сих пор, по-видимому, не был отмечен в литературе), диффузионного и термического крипа  $k_\eta$  и  $\omega$ , а также коэффициенты скольжения  $\zeta$  и температурного скачка  $\tau$  получаются из решения системы уравнений (22), в которую вместо  $\Phi^+$  подставляются слагаемые (29), пропорциональные соответствующим градиентам (например,  $-1/n\mathbf{A}$  для  $\gamma_\eta$ ).

При этом следует выражать функции  $\mathbf{D}_{\eta\eta'}$  и, где это нужно,  $\mathbf{A}_\eta$  через скорости диффузии. Все коэффициенты скольжения выражаются через концентрации  $k_\lambda$  и частичные коэффициенты обмена  $[u, v]_\lambda = [\delta_{\lambda\lambda'} u_\lambda, v_\lambda]$ .

Нетрудно показать, что если частицы, вылетающие с поверхности в результате гетерогенных реакций, равномерно распределены по  $(\mu, \nu, \xi)$ , то реакционный вклад в температурный скачок обращается в нуль. Для остальных коэффициентов скольжения в рамках различных приближений получаются обозримые выражения, например комбинационные формулы для скольжения смеси газов.

Таким образом, в граничных условиях скольжения используется существенно меньшая информация, чем та, что содержится в кинетических граничных условиях (4), (5): коэффициенты скольжения определяются

усредненными характеристиками взаимодействия молекул с поверхностью, имеющими ясный физический смысл и во многих случаях измеримыми экспериментально (особенно это касается констант скоростей гетерогенных реакций).

Пределы применимости граничных условий (26), (30), как вытекает из асимптотического анализа, определяются соотношениями  $a_\alpha \sim b_\alpha \sim 1$ . Эти условия можно выразить в терминах коэффициентов обмена. Например, если поверхность является изотропной, то уравнения для  $b_t$  отщепляются и данные условия выполняются при  $[\psi_t, \psi_t]_\lambda \gg \varepsilon$ , где  $\psi_t$  — любой из компонентов  $\psi_t$ . Более точно:  $\varepsilon = o([\psi_t, \psi_t]_\lambda)$ . Для остальных коэффициентов обмена, через которые выражаются коэффициенты в (30), получаются аналогичные неравенства. Для применимости граничных условий (26) достаточно выполнения соотношений

$$K_\lambda \leq \varepsilon \left( \frac{k_B T_s}{\langle m \rangle \lambda} \right)^{1/2}.$$

Указанные условия количественно определяют смысл быстрых и медленных процессов релаксации на поверхности.

В качестве примера использования описанного формализма получим граничные условия для упрощенных уравнений физико-химической газовой динамики, осуществляющих сокращенное описание колебательной кинетики [17].

При описании релаксирующего газа обычно не пользуются уравнениями детальной колебательно-вращательной кинетики ввиду их крайней сложности. В связи с этим большой практический интерес представляет случай, когда группа индексов  $\mu$  отсутствует, т.е. медленной релаксации в объеме отвечает медленная релаксация на поверхности, тогда условия (30а) отпадают. Предположим также, что масштабы течения достаточно велики, чтобы в объеме установилось квазиравновесное распределение по части индексов, входящих в группу медленно релаксирующих степеней свободы  $\lambda$ . Обозначим эту часть индексов  $j$ :  $\lambda = (i_1, i_2, \dots; j_1, j_2, \dots) = (i, j)$ . Например, если  $i$  — это химический сорт, а  $j$  — колебательное состояние молекулы, то резонансные колебательные переходы могут устанавливать распределение Больцмана по уровням  $j$  с температурой  $T_i(t, \mathbf{r})$ , отличной от  $T$ ,

$$y_{ij}(T_i) = Z_i(T_i)^{-1} \exp\left(-\frac{E_{ij}}{k_B T_i}\right), \quad (31)$$

где  $Z_i(T)$  — статистическая сумма молекулы сорта  $i$ .

Тогда можно выписать упрощенные уравнения физико-химической газовой динамики для численных плотностей  $n_i$  и плотностей внутренней энергии  $\varepsilon_i$  компонентов  $i$ , а также общей температуры остальных степеней свободы и скорости путем усреднения исходных уравнений детальной кинетики по переменным  $j$  с весами  $y_{ij}$  [1,17].

Для таких уравнений вместо условий для концентраций (26) нужно задавать нормальные потоки колебательных энергий компонентов  $i$  через поверхность. В некоторых приближениях [17] они выражаются через диффузионные скорости  $V_i$  и коэффициенты диффузии внутренней энергии

$D_i$ 

$$\sum_i n_\lambda E_\lambda \mathbf{V}_\lambda = \rho_i (e_i \mathbf{V}_i - D_i \nabla e_i), \quad (32)$$

где  $\rho_i$  — плотность компонента  $i$ .

Полагая для простоты  $v_n = 0$  и усредняя условия (26) с заселенностями  $n_\lambda = n_i y_{ij}(T_i)$ , получаем граничные условия

$$\rho_i \left( e_i V_{in} - D_i \frac{\partial e_i}{\partial n} \right) \Big|_{z=0} = n_i M(T_i, T_s), \quad (33)$$

где  $T_i$  — колебательная температура компонента  $i$  вблизи поверхности, а функция  $M(T_i, T_s)$  определяет поток колебательной энергии через поверхность

$$M_i(T_i, T_s) = \theta \sum_{j, \nu} \int_{\xi_n > 0} d\xi \xi_n E_\lambda G_\lambda [y_{ij}(T_i) f_{ij}^-]. \quad (34)$$

Если колебательный обмен с поверхностью подчиняется принципу детального баланса, то  $M(T_s, T_s) = 0$  и (34) можно разложить в ряд по разности температур. В первом порядке

$$M_i(T_i, T_s) \approx \alpha_i k_B (T_s - T_i), \quad (35)$$

где  $\alpha_i$  — коэффициенты обмена колебательной энергией

$$\alpha_i = -\frac{\theta}{(k_B T_s)^2 Z_i(T_s)} \sum_{j, \nu} \int_{\xi_n > 0} d\xi \xi_n E_\lambda G_\lambda [E_\lambda y_{j\lambda} f_{ij}^-]. \quad (36)$$

Для практических расчетов можно использовать простую модель диффузного отражения с коэффициентом аккомодации поступательной энергии, равным единице, и коэффициентами аккомодации колебательной энергии  $\beta_i$ , которые для двухатомных молекул можно определить из теории Ландау–Теллера [18]. Тогда

$$\begin{aligned} M_i(T_i, T_s) &= \left( \frac{k_B T_s}{2\pi m_i} \right)^{1/2} [\langle E_i(T_i^+) \rangle - \langle E_i(T_i) \rangle] = \\ &= \beta_i \left( \frac{k_B T_s}{2\pi m_i} \right)^{1/2} [\langle E_i(T_s) \rangle - \langle E_i(T_i) \rangle], \end{aligned} \quad (37)$$

где  $\langle E_i(T) \rangle = Z_i(T)^{-1} \sum_j E_{ij} \exp(-E_{ij}/k_B T)$ , а  $T_i^+$  — колебательная температура отраженных частиц, падающих на поверхность с температурой  $T_i$ ,

$$\frac{\langle E_i(T_i^+) \rangle - \langle E_i(T_i) \rangle}{\langle E_i(T_s) \rangle - \langle E_i(T_i) \rangle} = \beta_i. \quad (38)$$

Интересно отметить, что для малых температур  $T_i \leq \Theta_i$  ( $\Theta_i = \hbar \omega_i / k_B$  — характеристическая колебательная температура молекулы сорта  $i$ ) граничное условие (38) носит нелинейный характер. Для высоких температур  $T_i \gg \Theta_i$  ( $\langle E_i(T_i) \rangle \approx k_B T_i$ ), и мы опять приходим к формуле (35).

К граничным условиям для колебательной температуры необходимо добавить условия для вращательно-поступательной температуры (30б) и скорости скольжения (30в), в которых коэффициенты скольжения вычислены для плотностей  $n_i y_{ij}(T_i)|_{z=0}$  и, таким образом, также зависят от  $n_i$  и  $T_i$ , однако для практических целей  $T_i$  можно заменить на  $T_s$ . Для диффузной модели отражения релаксационный скачок температуры отсутствует:  $\sigma_\eta = 0$ .

Полученные граничные условия согласованы по точности с упрощенными уравнениями физико-химической газовой динамики и могут быть использованы для конкретных расчетов.

Автор благодарен Г.В.Дубровскому, А.В.Богданову и Г.А. Тирскому за плодотворные обсуждения.

### Список литературы

- [1] Коган М.Н. Динамика разреженного газа. М.: Наука, 1967. 440 с.
- [2] Черчньяни К. Теория и приложения уравнения Больцмана. М.: Мир, 1978. 495 с.
- [3] Darrozes J.S. Sur une théorie asymptotique de l'équation de Boltzmann et son application à l'étude des écoulements en régime presque continu. O.N.E.R.A., 1970. 268 p.
- [4] Loyalka S.K. // Chem. Phys. 1968. Vol. 48. N 12. P. 5432-5436.
- [5] Klipč T., Kuščer I. // Phys. Fluids. 1972. Vol. 15. N 6. P. 1018-1022.
- [6] Суетин П.Е., Черняк В.Г. // Изв. АН СССР. МЖГ. 1977. № 6. С. 107-1114.
- [7] Чермянинов И.В., Черняк В.Г. Деп. в ВИНТИ. № 1489-81. Свердловск, 1981. 21 с.
- [8] Богданов А.В., Горбачев Ю.Е., Федотов В.А. // Физическая газотехника. Л., 1983. С. 128-142.
- [9] Богданов А.В., Горбачев Ю.Е., Кульгинов Д.В., Павлов В.А. Препринт ФТИ АН СССР. № 1051. Л., 1986. 36 с.
- [10] Кульгинов Д.В. Тр. VIII Всесоюз. конф. по динамике разреженных газов. М.: МАИ, 1988. С. 65-69.
- [11] Скотт К. Ракетная техника и космонавтика. 1975. Т. 13. № 10. С. 20-28.
- [12] Коган М.Н., Макашев Н.К. // Изв. АН СССР. Механика жидкостей и газов. 1972. Т. 1. С. 129-138.
- [13] Баранцев Р.Г. Взаимодействие разреженных газов с обтекаемыми поверхностями. М.: Наука, 1975. 412 с.
- [14] Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976. 554 с.
- [15] Богданов А.В., Горбачев Ю.Е., Дубровский Г.В. и др. Препринт ФТИ АН СССР. № 930. Л., 1985. 63 с.
- [16] Найфе А. Методы возмущений. М.: Мир, 1976. 455 с.
- [17] Тирский Г.А. // Механика: Современные проблемы. М., 1987. С. 79-86.
- [18] Ландау Л.Д., Теллер Е. К теории дисперсии звука. Собр. тр. Т. 1. М.: Наука, 1969. С. 181-188.

Международный институт  
межфазных взаимодействий  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
20 января 1993 г.  
В окончательной редакции  
6 мая 1993 г.