

УДК 533.6.011.8

© 1997 г. Е.В. КУСТОВА, Е.А. НАГНИБЕДА

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ КИНЕТИКА И ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В СИЛЬНО НЕРАВНОВЕСНОМ ГАЗЕ

На основе кинетического подхода изучаются процессы переноса в молекулярном газе с сильно возбужденными колебательными степенями свободы. Получено распределение, учитывающее различный механизм релаксации на разных группах энергетических уровней. Оценивается влияние характера неравновесности и ангармонизма молекулярных колебаний на заселенности колебательных уровней и коэффициенты переноса. Обсуждается взаимосвязь удельных теплоемкостей и распределения энергии по колебательным уровням. Получены формулы для коэффициентов теплопроводности в колебательно-возбужденном газе, уточняющие известные формулы Эйкена и Гиршфельдера. Анализируется влияние возбуждения различных степеней свободы на потоки тепла в неравновесном пограничном слое.

Соотношение характерных времен релаксационных процессов и характерного времени изменения макропараметров определяет степень отклонения газа от состояния полного термодинамического равновесия. Сильная неравновесность по колебательным степеням свободы может реализоваться при быстром охлаждении газа в сопле, за фронтом ударной волны, проходящей через колебательно-возбужденный газ, при обтекании гиперзвуковых летательных аппаратов потоками неравновесного разреженного газа.

В работе на основе кинетического подхода изучаются процессы переноса в колебательно-неравновесном газе, состоящем из молекул – ангармонических осцилляторов. Обсуждается влияние характера неравновесности и ангармоничности колебаний на коэффициенты переноса и теплоемкости колебательных степеней свободы, а также на потоки тепла в неравновесном пограничном слое. Предложены упрощенные формулы для расчета коэффициентов теплопроводности в условиях сильного возбуждения колебательных степеней свободы.

1. Кинетические уравнения. Функция распределения. Состояние газа описывается одночастичной функцией распределения $f_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)$ в пространстве координат \mathbf{r} , скоростей \mathbf{u} и времени t . Индексы i, j обозначают уровни колебательной и вращательной энергии. Для отыскания функции распределения и вычисления коэффициентов переноса используется метод Энскога – Чепмена, модифицированный для сильно неравновесного газа. Модификация метода состоит в том, что правая часть кинетического уравнения записывается в виде суммы слагаемых разного порядка, в которых можно выделить ведущий интегральный оператор, отвечающий наиболее частым столкновениям [1–5].

Безразмерные кинетические уравнения имеют вид

$$\frac{\partial f_{ij}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \frac{\partial f_{ij}}{\partial \mathbf{r}} = \frac{1}{\varepsilon} J_{ij}^{rap} + J_{ij}^{sl} \quad (1.1)$$

Здесь J_{ij}^{rap} и J_{ij}^{sl} – интегральные операторы быстрых и медленных процессов, $\varepsilon = \tau_{rap}/\tau_{sl}$ – малый параметр, τ_{rap} и τ_{sl} – средние времена между столкновениями, приводящими соответственно к наиболее и наименее вероятным обменам энергией.

Приближенное решение уравнений (1.1) ищется в виде ряда по степеням ϵ

$$f_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) = \sum_r \epsilon^r f_{ij}^{(r)}(\mathbf{u}, \rho_\lambda, \nabla \rho_\lambda, \nabla^2 \rho_\lambda, \dots) \quad (1.2)$$

Следуя методу Энскога – Чепмена, предполагаем, что пространственная и временная зависимости коэффициентов ряда определяются макропараметрами $\rho_\lambda(\mathbf{r}, t)$ ($\lambda = 1, \dots, K$) и их градиентами всех порядков. Отличие (1.2) от ряда Энскога – Чепмена заключается в том, что уже в нулевом приближении функция распределения отличается от локально-равновесной. Кроме того, система определяющих макропараметров $\rho_\lambda(\mathbf{r}, t)$, дающих замкнутое обобщенное гидродинамическое описание газа, содержит не только плотность, скорость и температуру газа, но также дополнительные макроскопические переменные. В данной работе, так же как в [1], функции $\rho_\lambda(\mathbf{r}, t)$ вводятся в соответствии с аддитивными инвариантами наиболее частых столкновений. Нетрудно показать, что эти инварианты являются собственными функциями линеаризованного ведущего оператора J_{ij}^{rap} , соответствующими нулевому собственному значению.

Представление f_{ij} в виде регулярного разложения по степеням ϵ (1.2) и обобщенное гидродинамическое описание в рамках макропараметров ρ_λ справедливы вне малой окрестности начальной точки и вне областей резкого пространственного изменения макропараметров.

Рассмотрим особенности операторов столкновений и аддитивные инварианты столкновений в газе с сильной колебательной неравновесностью и запишем функцию распределения в нулевом приближении. Ведущий интегральный оператор быстрых процессов записывается в форме [1]

$$J_{ij}^{rap} = \frac{1}{2} \sum_{k,l,i',j',k',l'} \int \left(\frac{f_{k'l'} f_{i'j'}}{s_{k'l'} s_{i'j'}} - \frac{f_{kl} f_{ij}}{s_{kl} s_{ij}} \right) g \sigma_{ijkl}^{i'j'k'l'} s_{ij} s_{kl} d\mathbf{u}_{ij} d^2\Omega$$

где $\sigma_{ijkl}^{i'j'k'l'} d^2\Omega$ – дифференциальное сечение рассеяния в телесный угол $d^2\Omega$ в быстром процессе при столкновении частиц, находящихся соответственно на i -м и k -м колебательном и j -м и l -м вращательном уровнях, g – относительная скорость сталкивающихся частиц, $s_{ij} = s_i s_j$, s_i и s_j – статистические веса колебательных и вращательных состояний. Сечения прямых и обратных переходов связаны соотношениями симметрии, определяющими свойства операторов неупругих столкновений [1].

Для молекул с реальными колебательными спектрами не удастся выделить единый для всех уровней основной канал релаксации. Известно [6], что на нижних уровнях ($0 \leq i < i_*$) наиболее вероятны нерезонансные VV' -обмены колебательными энергиями, на средних ($i_* \leq i < i_{**}$) преобладают близкие к резонансным VV'' -обмены между соседними уровнями, а на верхних ($i_{**} \leq i \leq L$) к быстрым процессам можно отнести VT -переходы колебательной энергии в поступательную. В соответствии с преобладающим механизмом релаксации энергетический спектр разбивается на три группы. Таким образом, интегральные операторы быстрых и медленных процессов имеют различный вид для разных групп колебательных уровней

$$J_{ij}^{rap} = \begin{cases} J_{ij}^{TT} + J_{ij}^{TR} + J_{ij}^{RR} + J_{ij}^{VV'}, & 0 \leq i < i_* \\ J_{ij}^{TT} + J_{ij}^{TR} + J_{ij}^{RR} + J_{ij}^{VV''}, & i_* \leq i < i_{**} \\ J_{ij}, & i \geq i_{**} \end{cases}$$

$$J_{ij}^{sl} = \begin{cases} J_{ij}^{VT} + J_{ij}^{VRT}, & 0 \leq i < i_{**} \\ 0, & i \geq i_{**} \end{cases}$$

Здесь J_{ij}^{TT}, J_{ij}^{RR} – операторы столкновений, приводящих к обменам поступательной и вращательной энергией, J_{ij}^{RT} – к неупругим переходам вращательной энергии в поступательную, J_{ij}^{VRT} описывает столкновения, сопровождающиеся обменами всеми видами энергии, J_{ij} – полный оператор столкновений.

Функция распределения нулевого приближения ищется из решения уравнения

$$J_{ij}^{rap}(f^{(0)}, f^{(0)}) = 0 \quad (1.3)$$

откуда следует, что $\ln(f_{ij}^{(0)} / s_{ij})$ есть линейная комбинация аддитивных инвариантов быстрого процесса. Общими инвариантами столкновений для всего энергетического спектра являются число частиц, импульс и полная энергия. Кроме того, на нижних и средних уровнях существуют дополнительные инварианты: на нижних уровнях – это число колебательных квантов i , а на средних – любая величина, произвольным образом зависящая от номера колебательного уровня i и не зависящим от скорости \mathbf{u} и вращательного числа j .

Учитывая сказанное, решение уравнения (1.3) получаем в виде [4, 5]

$$f_{ij}^{(0)} = \begin{cases} \alpha_1 s_{ij} \exp\left(-\frac{mc^2}{2kT} - \frac{\epsilon_i + \epsilon_j}{kT} - \vartheta i\right), & 0 \leq i < i_* \\ \frac{n_i}{Z_i Z_r} s_{ij} \exp\left(-\frac{mc^2}{2kT} - \frac{\epsilon_j}{kT}\right), & i_* \leq i < i_{**} \\ \alpha_2 s_{ij} \exp\left(-\frac{mc^2}{2kT} - \frac{\epsilon_i + \epsilon_j}{kT}\right), & i \geq i_{**} \end{cases} \quad (1.4)$$

$$\mathbf{c} = \mathbf{u} - \mathbf{v}, \quad \alpha_q = \frac{n_q}{Z_i Z_r Z_{v_q}}, \quad q = 1, 2$$

Здесь m – масса молекулы, \mathbf{v}, T – скорость и температура газа, k – постоянная Больцмана, ϵ_j, ϵ_i – вращательная и колебательная энергии молекулы, моделируемые жестким ротатором и ангармоническим осциллятором, Z_i, Z_r и Z_{v_q} ($q = 1, 2$) – поступательная, вращательная и "обрезанные" колебательные статистические суммы, n_i – заселенности средних колебательных уровней.

Приближенное аналитическое решение уравнений баланса заселенностей для n_i , а также численные решения этих уравнений и экспериментальные результаты показывают, что зависимость n_i от i на средних уровнях имеет вид пологого плато [6]. Поэтому представляем n_i в виде

$$n_i = \frac{\Gamma}{i+1}, \quad i_* \leq i < i_{**}$$

Коэффициенты Γ, n_1, n_2 определяются из условий непрерывности $f_{ij}^{(0)}$ при $i = i_*$ и i_{**} и из условий нормировки. Параметр ϑ определяется через общее число колебательных квантов на нижних уровнях W

$$\rho W = \sum_{i=0}^{i_*} \sum_j i j f_{ij}^{(0)} d\mathbf{u}$$

где $\rho = mn$ – плотность, n – общее число частиц, и может быть выражен через фиктивную колебательную температуру первого уровня T_1 [6]

$$\vartheta = \frac{\epsilon_1}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right)$$

Здесь ϵ_1 – энергия первого уровня.

Таким образом, $f_{ij}^{(0)}$ определяется макропараметрами n, v, T, T_1 . Замкнутая система уравнений для этих макропараметров, состоящая из уравнения неразрывности, уравнений сохранения импульса и полной энергии и дополнительного релаксационного уравнения для числа квантов W , получена в [5] и описывает в нулевом приближении динамику невязкого газа при значительном возбуждении колебательных степеней свободы, возникающем, например, в расширяющихся потоках, соплах и струях.

Можно также записать $f_{ij}^{(0)}$ в едином виде [4]

$$f_{ij}^{(0)} = \frac{ns_{ij}}{Z} \exp\left(-\frac{mc^2}{2kT} - \frac{\epsilon_j}{kT} - \frac{\epsilon_\alpha + \epsilon_\beta - \beta\epsilon_1}{kT} - \frac{\beta\epsilon_1}{kT_1} + \ln \frac{i_* + 1}{\gamma + 1}\right) \quad (1.5)$$

$$\alpha = \begin{cases} i_{**}, & 0 \leq i < i_{**} \\ i, & i_{**} \leq i < L \end{cases}, \quad \beta = \begin{cases} i, & 0 \leq i < i_* \\ i_*, & i_* \leq i < L \end{cases}, \quad \gamma = \begin{cases} i_*, & 0 \leq i < i_* \\ i, & i_* \leq i < i_{**} \\ i_{**}, & i_{**} \leq i < L \end{cases}$$

$$Z = Z_l Z_r Z_v, \quad Z_r = \sum_j \exp\left(-\frac{\epsilon_j}{kT}\right)$$

$$Z_v = \sum_i \exp\left(-\frac{\epsilon_\alpha + \epsilon_\beta - \beta\epsilon_1}{kT} - \frac{\beta\epsilon_1}{kT_1} + \ln \frac{i_* + 1}{\gamma + 1}\right)$$

где Z – полная статистическая сумма, Z_v – колебательная статистическая сумма.

Отметим, что для получения функции распределения на уровнях $i_* \leq i < i_{**}$ использовано приближенное выражение для заселенностей средних колебательных уровней, полученное в [6], в то время как решение уравнения (1.3) на нижних и верхних уровнях является точным и определяется набором аддитивных инвариантов столкновений и нормировкой функции распределения.

Выражения (1.4) и (1.5) дают максвелл-больцмановское распределение с общей температурой T по поступательным и вращательным энергиям и склейку распределений Тринора на нижних колебательных уровнях, платообразного на средних и больцмановского на верхних колебательных уровнях (с эффективными коэффициентами). При $T = T_1$ (1.5) переходит в равновесное распределение Максвелла – Больцмана, при пренебрежении ангармоничностью (когда параметр ангармоничности равен нулю, т.е. $\epsilon_i^* = i\epsilon_1$) – в двухтемпературное максвелл-больцмановское распределение с поступательно-вращательной температурой T и колебательной температурой T_1 . При высоких температурах $T > T_1$ (как за фронтом ударной волны) получаем триноровское распределение для всех уровней. При значительном колебательном возбуждении ($T < T_1$), как, например, при течениях в соплах или в условиях накачки энергии в колебательные степени свободы, необходимо учитывать распределение на средних и верхних уровнях. Расчеты заселенностей n_i в молекулярном азоте показали, что платообразный участок распределения становится существенным при $T_1/T > 4$.

Представление функции распределения в виде (1.2) ограничено условиями, когда градиенты газодинамических параметров невелики. При сильной пространственной неоднородности требуется предварительная оценка градиентов макропараметров и членов ряда (1.2) для обоснования перехода от кинетического описания к гидродинамическому в рамках макропараметров ρ_λ . Нулевое приближение (1.4), (1.5) приводит к уравнениям гидродинамики невязкого потока с сильной колебательной неравно-

всностью и учитывает реально существующие ангармонизм колебаний и быстрый обмен колебательными квантами. Первое приближение $f_{ij}^{(1)}$ используется ниже для изучения переносных свойств в потоке вязкого газа в условиях сильного колебательного возбуждения. Такие условия реализуются, в частности, в пограничном слое около неравновесной стенки, в случае уже существующей неравновесности в набегающем потоке, при наличии других источников колебательного возбуждения.

Проведенное в [4] сравнение заселенностей колебательных уровней, рассчитанных численно для течения в сопле [7] и на основе распределения (1.5), показывает хорошее согласие результатов. В [8] отмечается возможное отклонение распределения на нижних уровнях от распределения Тринора за счет сильной пространственной неоднородности (например, при оптической накачке сфокусированным лазерным лучом). В этом случае при расчете заселенностей уже в нулевом приближении предлагается пользоваться поправкой на диффузию.

2. Коэффициенты переноса. На основании распределения (1.5) строятся функция распределения первого приближения, тензор напряжений \mathbf{P} и тепловой поток \mathbf{q} . Структурный вид функции распределения получен в [5]

$$f_{ij}^{(1)} = f_{ij}^{(0)} \left(-\frac{1}{n} \mathbf{A}_{ij}^{(1)} \nabla \ln T - \frac{1}{n} \mathbf{A}_{ij}^{(2)} \nabla \ln T_1 - \frac{1}{n} \mathbf{B}_{ij} : \nabla \mathbf{v} - \frac{1}{n} F_{ij} \nabla \cdot \mathbf{v} - \frac{1}{n} G_{ij} \right)$$

Функции $\mathbf{A}_{ij}^{(\gamma)}$ ($\gamma = 1, 2$), \mathbf{B}_{ij} , F_{ij} , G_{ij} зависят от макропараметров $n(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$, $T(\mathbf{r}, t)$ и $T_1(\mathbf{r}, t)$ и определяются из решения интегральных уравнений, содержащих линейризованный ведущий оператор и записанных в [5].

Тензор напряжений вязкого газа записывается в форме

$$\mathbf{P} = (p - p_{\text{rel}}) \mathbf{I} - 2\eta \mathbf{S} - \zeta \nabla \cdot \mathbf{v} \mathbf{I}, \quad p = nkT$$

$$\eta = \frac{1}{10} kT[\mathbf{B}, \mathbf{B}], \quad \zeta = kT[F, F], \quad p_{\text{rel}} = kT[G, F]$$

$$[A, B] = \sum_{ij} \int I_{ij}(A) B_{ij} du$$

Здесь \mathbf{I} – единичный тензор, \mathbf{S} – тензор скоростей деформации, p_{rel} – релаксационное давление, η , ζ – коэффициенты сдвиговой и объемной вязкости; $[A, B]$ – интегральная скобка, I_{ij} – линейризованный оператор быстрых процессов.

Релаксационное давление определяется наличием неупругих переходов энергии как в быстром, так и в медленном процессе. При слабых отклонениях от равновесия $p_{\text{rel}} = 0$. Объемная вязкость обусловлена перекачкой внутренней энергии в поступательную в быстром процессе. Для модели гармонического осциллятора коэффициент ζ связан лишь с вращательным возбуждением, а без учета вращательных степеней свободы $\zeta = 0$. Без учета влияния VRT -переходов получаем $\zeta = \zeta_r + \zeta_w$, $p_{\text{rel}} = p_{\text{rel}}^r + p_{\text{rel}}^w$. Первые слагаемые обусловлены RT -переходами, а вторые – ангармоничностью колебаний.

Выражение для потока полной энергии имеет вид

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T - \lambda_w \nabla T_1$$

Коэффициент λ при градиенте поступательной температуры равен сумме трех коэффициентов: $\lambda = \lambda_t + \lambda_r + \lambda_w$. Первое и второе слагаемые связаны с переносом поступательной и вращательной энергии, а третье – с ангармоничностью колебаний. Поток полной энергии можно записать также в виде суммы потоков поступательной, вращательной и колебательной энергий. Потоки поступательной и вращательной энергии не зависят от колебательной неравновесности и содержат градиент лишь одной температуры T , так как распределение по поступательным и вращательным энергиям слабо отличается от максвелл-больцмановского с общей температурой T .

Поток колебательной энергии зависит от градиентов двух температур T и T_1 . Коэффициенты теплопроводности определяются через интегральные скобки следующим образом

$$\begin{aligned} \lambda_r &= \frac{k}{3} \left[\left(C^2 - \frac{5}{2} \right) \mathbf{C}, \mathbf{A}_{ij}^{(1)} \right], \quad \lambda_r = \frac{k}{3} \left[\left(\frac{\varepsilon_j}{kT} - \left\langle \frac{\varepsilon_j}{kT} \right\rangle_r \right) \mathbf{C}, \mathbf{A}_{ij}^{(1)} \right] \\ \lambda_w &= \frac{k}{3} \left[\left(\frac{\varepsilon_i}{kT} - \left\langle \frac{\varepsilon_i}{kT} \right\rangle_w \right) \mathbf{C}, \mathbf{A}_{ij}^{(1)} \right], \quad \lambda_w = \frac{k}{3} \left[\left(\frac{\varepsilon_i}{kT} - \left\langle \frac{\varepsilon_i}{kT} \right\rangle_w \right) \mathbf{C}, \mathbf{A}_{ij}^{(2)} \right] \\ \langle \zeta \rangle_r &= \frac{1}{Z_r} \sum_j \zeta_j \exp \left(-\frac{\varepsilon_j}{kT} \right) \\ \langle \xi \rangle_w &= \frac{1}{Z_w} \sum_i \xi_i \exp \left(-\frac{\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta - \beta \varepsilon_1}{kT} - \frac{\beta \varepsilon_1}{kT_1} + \ln \frac{i_* + 1}{\gamma + 1} \right) \\ \mathbf{C} &= \sqrt{\frac{m}{2kT}} c \end{aligned} \tag{2.1}$$

Через $\langle \zeta \rangle_r$ и $\langle \xi \rangle_w$ обозначены величины, осредненные по вращательному и колебательному спектру, \mathbf{C} – безразмерная скорость.

Для вычисления коэффициентов переноса функции $\mathbf{A}_{ij}^{(\gamma)}$ ($\gamma = 1, 2$), $\mathbf{B}_{ij}, F_{ij}, G_{ij}$ раскладываются в ряды по полиномам Сонина и Вальдмана–Трубенбахера. Основания полиномов выбираются в соответствии с правыми частями интегральных уравнений так, чтобы обеспечить получение определяющих зависимостей для кинетических коэффициентов в первых неисчезающих членах разложений. Коэффициенты переноса выражаются через коэффициенты этих разложений. Последние находятся из систем линейных алгебраических уравнений. Все интегральные скобки, входящие в коэффициенты системы, после ряда преобразований и упрощений, предложенных Мэзоном и Мончиком [9], выражаются через стандартные $\Omega^{(l,r)}$ -интегралы, содержащие сечения упругих соударений [10], и два интеграла неупругих столкновений β_r и β_w , содержащие соответственно сечения вращательного и колебательного возбуждения, умноженные на $(\Delta \varepsilon_r)^2$ и $(\Delta \varepsilon_w)^2$ ($\Delta \varepsilon_r, \Delta \varepsilon_w$ – дефекты резонанса вращательной и колебательной энергии). Интегралы β_r и β_w можно аналогично [9, 10] выразить через времена вращательной и колебательной релаксации или вычислить, используя аналитические аппроксимации сечений переходов. В настоящей работе интеграл β_w вычисляется с использованием формул теории Шварца, Славского, Герцфельда [11], обобщенных с учетом ангармоничности колебаний [6], а β_r – с помощью теории Паркера для времени вращательной релаксации [12].

Окончательные формулы для коэффициентов вязкости имеют вид

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{5kT}{8\Omega^{(2,2)}} \\ \zeta &= \zeta_r + \zeta_w, \quad \zeta_r = \frac{kT}{\beta_r} \left(\frac{c_r c_w^{\tau_1}}{c_u c_w^{\tau_1} - c_w^T c_v^{\tau_1}} \right)^2, \quad \zeta_w = \frac{kT}{\beta_w} \left(\frac{c_a^T c_w^{\tau_1} - c_w^T c_a^{\tau_1}}{c_u c_w^{\tau_1} - c_w^T c_v^{\tau_1}} \right)^2 \end{aligned}$$

Здесь введены модифицированные удельные теплоемкости

$$c_t = \frac{\partial E_t}{\partial T} = \frac{3}{2} \frac{k}{m}, \quad c_r = \frac{\partial E_r}{\partial T}, \quad c_v^T = \frac{\partial E_v(T, T_1)}{\partial T}, \quad c_v^{\tau_1} = \frac{\partial E_v(T, T_1)}{\partial T_1}$$

$$c_w^T = \frac{\partial(\epsilon_1 W(T, T_1))}{\partial T}, \quad c_w^{T_1} = \frac{\partial(\epsilon_1 W(T, T_1))}{\partial T_1}$$

$$c_a^T = c_v^T - c_w^T, \quad c_a^{T_1} = c_v^{T_1} - c_w^{T_1}, \quad c_u = c_i + c_r + c_v^T$$

$$\rho E_i = \frac{3}{2} nkT, \quad \rho E_r = \sum_{ij} \int \epsilon_j f_{ij}^{(0)} du = \frac{n}{Z_r} \sum_j \epsilon_j \exp\left(-\frac{\epsilon_j}{kT}\right)$$

$$\rho E_v = \sum_i \epsilon_i n_i = \frac{n}{Z_v} \sum_i \epsilon_i \exp\left(-\frac{\epsilon_\alpha + \epsilon_\beta - \beta \epsilon_i}{kT} - \frac{\beta \epsilon_i}{kT_1} + \ln \frac{i_* + 1}{\gamma + 1}\right)$$

где E_i, E_r, E_v – удельные поступательная, вращательная и колебательная энергии.

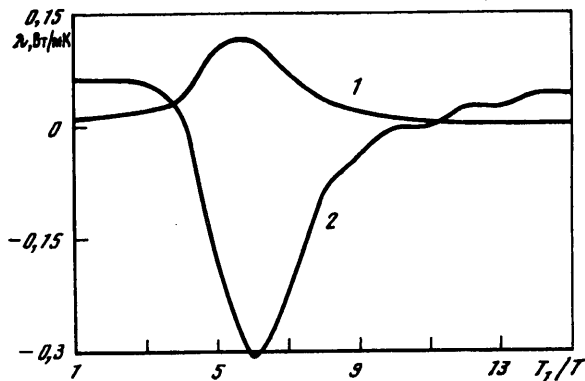
Далее везде используются безразмерные значения удельных теплоемкостей (деленные на k/m).

Очевидно, что удельные теплоемкости колебательных степеней свободы зависят от двух температур, чем отличаются как от равновесных значений, так и от значений, вычисленных для модели гармонического осциллятора. Кроме того, теплоемкости зависят непосредственно от распределения молекул по колебательным уровням. Отличие распределения нулевого приближения от больцмановского оказывает существенное влияние на теплоемкости и, следовательно, на коэффициенты переноса сильно неравновесного газа. С ростом температуры газа все больший вклад в теплоемкости дают верхние колебательные уровни. Так, в [4, 5] показано, что при умеренных температурах (для азота $T < 2000$ К) верхние уровни практически не влияют на теплоемкость даже при большом запасе колебательной энергии (при больших отношениях T_1/T). Однако с ростом температуры до 6000–8000 К пренебрежение верхними уровнями дает заниженные значения теплоемкости и даже неадекватную зависимость ее от температуры (уменьшение теплоемкости с увеличением T).

На основании (2.1) коэффициенты теплопроводности выражаются через неравновесные теплоемкости и отношения определителей, составленных из интегральных скобок. Формально они совпадают с выражениями, полученными в [3]. Отличие состоит в том, что в настоящей работе удельные теплоемкости определяются более реальным распределением молекул по колебательным уровням (1.4), в [3] не учитывалась средняя платообразная часть распределения.

Был проведен расчет всех коэффициентов переноса в широком диапазоне условий для двухатомных газов. Результаты показали, что величины $\eta, \lambda_r, \lambda_v, \zeta_r$ не зависят от колебательной температуры T_1 и возрастают почти линейно с ростом температуры газа T . При этом λ_r составляет порядка 40% от λ_v , а ζ_r не превосходит величины сдвиговой вязкости η . Вклад релаксационного давления в тензор напряжений пренебрежимо мал. Зависимости коэффициентов $\lambda_v, \lambda_{vr}, \zeta_v$ от T_1 носят ярко выраженный характер. Так, при умеренном возбуждении колебаний ($T_1/T < 3$) λ_{vr} и ζ_v пренебрежимо малы, а с ростом запаса колебательной энергии могут превосходить коэффициенты λ_v и η соответственно. Кроме того, в [4] показано, что в условиях сильной колебательной неравновесности ($T_1/T > 4$) в молекулярном азоте пренебрежение средней группой колебательных уровней может привести к недооценке коэффициентов $\lambda_v, \lambda_{vr}, \zeta_v$ в 2–5 раз.

Результаты расчета λ и λ_v в сильно неравновесном молекулярном азоте приведены на фигуре. Немонотонное поведение коэффициентов теплопроводности определяется аналогичным поведением удельных теплоемкостей, входящих в выражения для коэффициентов переноса, и связано с отличием распределения в нулевом приближении от больцмановского. Области немонотонности теплоемкостей совпадают с областями резкого изменения зависимости средней колебательной энергии от температуры T_1 вследствие ангармоничности колебаний при $3 < T_1/T < 10$. Экстремальные точки удельных теплоемкостей и, следовательно, коэффициентов теплопроводности со-



Коэффициенты теплопроводности в азоте в зависимости от T_1/T при $T = 1000$ К. Кривая 1 – λ_r , кривая 2 – λ_v

ответствуют наиболее равномерному распределению энергии по нижним колебательным уровням.

Может показаться странным, что коэффициент λ при градиенте поступательной температуры в некоторой области становится отрицательным. Однако если вычислить локальное производство энтропии за счет столкновений, то кроме обычных членов $(\lambda_t + \lambda_r) |\nabla \ln T|^2$ и $\lambda_v |\nabla \ln T_1|^2$, накладывающих условие неотрицательности на λ_t , λ_r и λ_v , появляется член $\lambda_{vt} \nabla \ln T \nabla \ln T_1$, равный нулю для гармоничного осциллятора. В условиях, когда градиенты поступательной и колебательной температур имеют разный знак (это выполняется за ударной волной, в неравновесном пограничном слое и пр.), коэффициент λ_{vt} должен быть отрицательным. При $4 < T_1/T < 10$ величина λ_{vt} заметно превосходит значения λ_t и λ_r [5]. Следовательно, отрицательность суммарного коэффициента λ не противоречит второму началу термодинамики.

Для оценки влияния неупругих столкновений на коэффициенты переноса были проведены расчеты коэффициентов теплопроводности в предельном случае $\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_r = \Delta\epsilon_v = 0$. При этом $\beta_r = \beta_v = 0$ и формулы для коэффициентов переноса не содержат интегралов неупругих столкновений. Естественно, что рассмотрение коэффициентов объемной вязкости и релаксационного давления при таком предположении не имеет смысла, так как причины их появления являются именно неупругие столкновения. С другой стороны, пренебрежение неупругими столкновениями может заметно облегчить расчет коэффициентов теплопроводности и оценка точности такого приближения представляется важной. Предположение о малости $\Delta\epsilon$ оправдано тем, что обмен энергией при неупругих столкновениях обычно невелик [9, 10]. Для вращающихся молекул это связано с малостью вращательного кванта по сравнению с kT , малость дефекта резонанса при обмене колебательными квантами связана с малостью параметра ангармоничности.

В предельном случае $\Delta\epsilon = 0$ выражения для коэффициентов теплопроводности (2.1) имеют вид

$$\lambda_t = \frac{75k^2T}{32m\Omega^{(2,2)}}, \quad \lambda_r = \frac{3k^2T}{8m\Omega^{(1,1)}} c_r, \quad \lambda_{vt} = \frac{3k^2T}{8m\Omega^{(1,1)}} c_v^T, \quad \lambda_v = \frac{3k^2T}{8m\Omega^{(1,1)}} c_v^{T_1} \quad (2.2)$$

и зависят только от неравновесных теплоемкостей и интегралов $\Omega^{(1,1)}$ и $\Omega^{(2,2)}$. Вычисление коэффициентов теплопроводности по точным формулам, полученным из (2.1), и по приближенным формулам (2.2) показало, что влияние учета неупругих столкновений не превышает 2%. Это согласуется с результатами [9], где такой же вывод был сделан для коэффициентов теплопроводности при слабых отклонениях от равновесия и с результатами [3], где теплопроводность в условиях сильной коле-

бательной неравновесности рассчитывалась на основании более простой функции распределения (без учета платообразной части). Таким образом, сечения неупругих соударений слабо влияют на коэффициенты теплопроводности, а основная информация о влиянии на них сильной неравновесности и ангармоничности колебаний содержится в выражениях для удельных теплоемкостей.

В связи с этим встает вопрос о возможности использования простых формул Эйкена и Гиршфельдера [10, 13] с учетом неравновесных эффектов при вычислении удельных теплоемкостей. Действительно, формулы (2.2) могут быть переписаны в виде

$$\lambda = \frac{5}{2} \frac{k}{m} \left(c_l + \frac{2}{5} \frac{\rho D}{\eta} \frac{c_r + c_v^T(T, T_1)}{c_u} \right) \eta c_u, \quad \lambda_v = \rho D \frac{k}{m} c_v^T(T, T_1), \quad D = \frac{3}{8} \frac{kT}{\rho \Omega^{(1,1)}} \quad (2.3)$$

где ρ – плотность, D – коэффициент самодиффузии.

Полученное выражение для λ по форме совпадает с формулой Гиршфельдера [13], отличие состоит в том, что в (2.3) входят неравновесные теплоемкости. Если, так же как в [10], положить в (2.3) множитель $\rho D/\eta$ равным единице, получим выражения

$$\lambda = \frac{5}{2} \frac{k}{m} \left(1 - \frac{3}{5} \frac{c_r + c_v^T(T, T_1)}{c_u} \right) \eta c_u, \quad \lambda_v = \eta \frac{k}{m} c_v^T(T, T_1) \quad (2.4)$$

первое из которых соответствует формуле Эйкена [10] с неравновесными теплоемкостями. Формулы (2.4) дают хорошее согласие с формулами (2.3) при не очень большом запасе колебательной энергии ($T_1/T < 4$). С ростом отношения T_1/T необходимо учитывать отличие величины $\rho D/\eta$ от единицы. В [12] показано, что этот множитель может быть заменен своим средним значением 1,328. В этом случае выражения (2.3) принимают вид

$$\lambda = \frac{5}{2} \frac{k}{m} \left(c_l + 0,5312 \frac{c_r + c_v^T(T, T_1)}{c_u} \right) \eta c_u, \quad \lambda_v = 1,328 \frac{k}{m} \eta c_v^T(T, T_1) \quad (2.5)$$

Отметим, что в работе проводились расчеты коэффициентов λ и λ_v на основе четырех моделей: по точным формулам кинетической теории (2.1); по формулам (2.2), получающимся из (2.1) при $\Delta \epsilon = 0$; по приближенным формулам (2.4), дающим обобщение формулы Эйкена на случай сильно возбужденного газа за счет введения неравновесных теплоемкостей; по приближенным формулам (2.5), дающим обобщение формулы Гиршфельдера.

Заметим, что формулы (2.3) представляют собой другую форму записи формул (2.2). При их выводе не сделано никаких упрощающих предположений, кроме того, что $\Delta \epsilon = 0$. Выражения (2.4) и (2.5) получены из (2.3) при указанных выше предположениях ($\rho D/\eta = 1$ и 1,328 соответственно).

Расчеты коэффициентов λ и λ_v в N_2 , O_2 , CO по формулам (2.2) и (2.5) показали, что различие результатов, полученных на основании этих формул, не превышает 1,5% в широком диапазоне условий. Формулы (2.5) имеют хорошую точность и достаточно просты, так как они выражают λ и λ_v лишь через коэффициенты сдвиговой вязкости, измеряемой экспериментально, и неравновесные теплоемкости. Поэтому они могут быть рекомендованы для практических расчетов коэффициентов теплопроводности в неравновесном газе. Неравновесные эффекты и ангармоничность колебаний учитываются в (2.5) в выражениях для удельных теплоемкостей.

Уточнению приближенных формул для переносных свойств многоатомных газов посвящена также работа [14]. В ней, в частности, показано, что в смеси многоатомных газов с резко различающимися массами молекул для достижения достаточно высокой точности расчета поправки Гиршфельдера – Эйкена к теплопроводности необходимо учитывать второе приближение в разложении искомых функций по полиномам Сонина.

Результаты расчетов неравновесных теплоемкостей и коэффициентов теплопроводности в условиях сильного колебательного возбуждения и подробный их анализ можно найти в [15].

Значения коэффициента λ , полученные в данной работе на основе приведенных выше формул (2.2), сравнивались также с соответствующими значениями, вычисленными по формуле Эйкена с постоянными теплоемкостями для модели гармонического осциллятора. Сравнение показало, что, во-первых, при $T_1 > T$ влияние неравновесности распределения и ангармоничности колебаний возрастает с увеличением параметра неравновесности T_1 / T . Во-вторых, при высоких температурах газа ($T > 4000$ К) даже в равновесном случае ($T = T_1$) необходимо учитывать эффекты реального газа. В частности, учет ангармоничности молекул N_2 увеличивает значение λ на 15% при температуре порядка 8000 К. Легко видеть, что в случае, когда $T_1 = T$, полный тепловой поток определяется по формуле

$$\mathbf{q} = -(\lambda + \lambda_v) \nabla T$$

где $\lambda = \lambda_r + \lambda_v$, так как коэффициент λ_v в данном случае пренебрежимо мал.

Численное решение задачи о течении газа в неравновесном пограничном слое у полубесконечной пластины показало, что учет возбуждения вращательных степеней свободы увеличивает поток полной энергии на 30–35%. Поток колебательной энергии сильно зависит от степени неравновесности в набегающем потоке и на поверхности и при сильном возбуждении колебаний может превосходить поток вращательной энергии. Учет ангармоничности существенно влияет на поток колебательной энергии и может привести к его увеличению до 40%. Вклад потока колебательной энергии в полный тепловой поток незначителен при равновесных условиях в набегающем потоке и на стенке (порядка 10%). Этот вклад значительно возрастает, когда параметр неравновесности T_1/T заметно превосходит единицу.

Заключение. В работе найдены функции распределения двухатомного газа при значительном запасе колебательной энергии в нулевом и первом приближениях. При этом распределение по колебательным уровням уже в нулевом приближении отличается от больцмановского и учитывает разный механизм энергообменов на разных группах колебательных уровней и ангармонизм молекулярных колебаний. На основе полученных распределений исследованы термодинамические и диссипативные коэффициенты.

Коэффициент вращательной объемной вязкости и коэффициенты теплопроводности, связанные с переносом поступательной и вращательной энергии, зависят от температуры газа T и не зависят от степени колебательного возбуждения. Коэффициент колебательной объемной вязкости и коэффициенты теплопроводности, связанные с переносом колебательной энергии, зависят от двух температур T и T_1 и становятся особенно существенными при возрастании параметра неравновесности T_1/T . Влияния небольцмановского распределения и ангармоничности колебаний становятся важными при $T_1/T > 1$. При $T_1/T < 1$ модель гармонического осциллятора и двухтемпературное больцмановское распределение оказываются достаточно точными. Ангармоничность колебаний становится заметной также при возрастании температуры газа при $T_1 = T$.

Коэффициенты переноса выражаются через стандартные Ω -интегралы упругих и неупругих столкновений и неравновесные теплоемкости. При вычислении коэффициентов теплопроводности интегралами неупругих столкновений с хорошей точностью можно пренебречь. Определяющей является зависимость коэффициентов теплопроводности от неравновесных теплоемкостей, а через них – от заселенностей колебательных уровней. Полученные приближенные формулы для коэффициентов теплопроводности обобщают известные формулы Эйкена и Гиршфельдера на случай сильных отклонений от равновесия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валландер С.В., Нагнибеда Е.А., Рыдалевская М.А. Некоторые вопросы кинетической теории химически реагирующей смеси газов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. 280 с.
2. Кустова Е.В., Нагнибеда Е.А. Коэффициенты переноса в газе с колебательной и вращательной неравновесностью // Вестн. СПбУ. Сер. 1. 1993. Вып. 3. С. 97–102.
3. Кустова Е.В. О влиянии колебательной и вращательной неравновесности на теплопроводность молекулярного газа // Вестн. СПбУ. Сер. 1. 1993. Вып. 4. С. 60–65.
4. Кустова Е.В. Кинетическая модель динамики молекулярного газа в условиях сильной колебательной неравновесности // Вестн. СПбУ. Сер. 1. 1995. Вып. 2. С. 62–67.
5. Kustova E.V., Nagnibeda E.A. The influence of non-Boltzmann vibrational distribution on thermal conductivity and viscosity // Molecular Physics and Hypersonic Flows / Ed. M. Capitelli. Dordrecht etc.: Kluwer (NATO ASI. V. 482). 1996. P. 383–392.
6. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. 512 с.
7. Caledonia G.E., Center R.E. Vibrational distribution functions in anharmonic oscillators // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 2. P. 552–561.
8. Adamovich I.V., Macheret S.O., Rich J.W. Spatial nonhomogeneity effects in nonequilibrium vibrational kinetics // Chem. Phys. 1994. V. 182. № 2/3. P. 167–183.
9. Mason E.A., Monchick L. Heat conductivity of polyatomic and polar gases // J. Chem. Phys. V. 36. № 6. P. 1622–1632.
10. Ферцигер Дж., Канер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1986. 554 с.
11. Шварц Р.Н., Славский З.И., Герцфельд К.Ф. Расчет времени колебательной релаксации в газа // Газодинамика и теплообмен при наличии химических реакций. М.: Наука, 1962. С. 399–420.
12. Parker J.G. Rotational and vibrational relaxation in diatomic gases // Phys. Fluids. 1959. V. 2. № 4. P. 449–462.
13. Hirschfelder J.O. Heat conductivity in polyatomic or electronically excited gases // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. № 2. P. 282–285.
14. Галкин В.С. О переносных свойствах неравновесных смесей многоатомных газов // Изв. РАН. МЖГ. 1995. № 2. С. 183–189.
15. Kustova E.V., Nagnibeda E.A. Strong nonequilibrium effects on specific heats and thermal conductivity of diatomic gas // Chem. Phys. 1996. V. 208. № 3. P. 313–329.

Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
30.X.1995