

Граничные условия для макропараметров однокомпонентного газа с учетом колебательной деактивации на твердой стенке*

Л. А. Шакурова, Е. В. Кустова

Санкт-Петербургский государственный университет,
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Для цитирования: Шакурова Л. А., Кустова Е. В. Граничные условия для макропараметров однокомпонентного газа с учетом колебательной деактивации на твердой стенке // Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия. 2022. Т. 9 (67). Вып. 2. С. 366–377. <https://doi.org/10.21638/spbu01.2022.216>

В работе с помощью методов кинетической теории построена математическая модель граничных условий для макропараметров неравновесного течения газа в приближении поуровневой кинетики. Рассматривается однокомпонентный разреженный газ в режиме скольжения при условии замедленной релаксации колебательной энергии. Учитывается возможность деактивации возбужденных состояний при столкновении с твердой поверхностью. Записывается система уравнений течения вязкого теплопроводного газа, дополненная уравнениями для неравновесных заселенностей колебательных состояний. Для зеркально-диффузной модели рассеяния выводятся формулы для скачка заселенностей, скорости скольжения и скачка температуры на поверхности. Граничные условия выражаются через коэффициент аккомодации импульса и коэффициент деактивации на стенке. Получена связь граничных условий с коэффициентами диффузии колебательной энергии, термодиффузии, теплопроводности, вязкости, объемной вязкости и релаксационным давлением. Впервые обнаружена зависимость граничных условий от нормальных напряжений. Для частного случая газа без внутренних степеней свободы и релаксационных процессов скачок заселенностей отсутствует, а скорость скольжения и скачок температуры удастся свести к известным из литературы выражениям. Применение полученных граничных условий при численном моделировании неравновесных течений вязких газов не должно вызывать дополнительных вычислительных затрат, поскольку расчет скачка заселенностей, скорости скольжения и скачка температуры сводится к расчету коэффициентов переноса.

Ключевые слова: неравновесное течение, поуровневая колебательная кинетика, граничные условия, скачок заселенностей, скорость скольжения, скачок температуры.

1. Введение. Моделирование кинетики, газовой динамики и процессов переноса в поуровневом приближении в последние годы становится одним из основных инструментов при исследовании неравновесных течений [1–3]. Большие успехи достигнуты при моделировании течений невязкого нетеплопроводного газа за ударными волнами [4–6], в соплах [7–9], в низкотемпературной плазме [10]. Тем не менее применение поуровневой модели для исследования вязких газов ограничено двумя причинами: сложностью расчета коэффициентов переноса и отсутствием надеж-

*Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (проект 84912260).

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2022

ных моделей граничных условий на поверхности. Вопрос об алгоритмах расчета коэффициентов переноса и их возможных упрощениях рассматривался в нескольких работах (см., например, [1, 11]). Однако вывод поуровневых граничных условий для макропараметров в достаточно разреженном газе с помощью методов кинетической теории до настоящего времени не проводился. При моделировании течений газов с неравновесным возбуждением колебательных степеней свободы либо ставится условие некаталитической поверхности, либо используются простейшие феноменологические модели [12, 13]. В реальных течениях поверхность редко бывает полностью некаталитической, на ней происходят реакции рекомбинации атомов и процессы дезактивации возбужденных состояний [12–14]. Поэтому строгий вывод граничных условий, учитывающих колебательную релаксацию молекул при столкновении со стенкой и соответствующие изменения скорости и температуры, является актуальной задачей.

Существует несколько подходов к решению обозначенной проблемы. Одним из наиболее точных методов является решение уравнения Больцмана в тонком слое вблизи стенки (слое Кнудсена), а затем сопоставление полученной функции распределения с решением уравнений переноса вне слоя. Решение данной задачи является затратным даже для простейших течений газовых смесей. Поэтому вместо решения задачи обычно получают условия, накладываемые на макропараметры газа на внешней границе слоя Кнудсена — условия для скорости скольжения, а также для скачка температуры и концентраций [15–17]. Основными методами получения обозначенных граничных условий являются метод полупотоков [18, 16]; метод вывода из граничного условия для функции распределения отраженных частиц, предложенный Грэдом [19]; метод вывода условий из кинетического граничного условия, аналогичный получению уравнений переноса из уравнения Больцмана [17]. В указанных методах закон взаимодействия частиц с поверхностью предполагается заданным. В данной работе будет рассматриваться модель зеркально-диффузного рассеяния частиц поверхностью, или модель Максвелла [20–23].

Цель настоящего исследования — вывод поуровневых граничных условий для скорости, температуры и заселенностей колебательных состояний в разреженном газе при умеренных числах Кнудсена ($Kn < 0.25$) с помощью метода Грэда. Рассматривается однокомпонентный газ без химических реакций. Записывается общая система уравнений гидродинамики вязкого газа, дополненная уравнениями колебательной кинетики для каждого колебательного состояния. Для зеркально-диффузного ядра рассеяния получены скорость скольжения, скачок температуры и условия для числовых плотностей возбужденных колебательных состояний.

2. Система уравнений для макропараметров однокомпонентной газовой смеси. В поуровневом приближении система уравнений переноса включает уравнения сохранения количества движения и энергии, дополненные уравнениями детальной колебательной и химической кинетики. Для однокомпонентного газа в отсутствие химических реакций она имеет следующий вид [1]:

$$\frac{dn_i}{dt} + n_i \nabla \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot (n_i \mathbf{V}_i) = R_i^{vibr}, \quad i = 0, 1, \dots, L, \quad (1)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{P} = 0, \quad (2)$$

$$\rho \frac{dU}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{q} + \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} = 0. \quad (3)$$

Здесь n_i — числовые плотности частиц газа, находящихся на i -м колебательном уровне; L — число рассматриваемых возбужденных состояний; \mathbf{v} — макроскопическая скорость; ρ — плотность газовой смеси; U — полная внутренняя энергия единицы массы, состоящая из поступательной энергии и энергии внутренних степеней свободы; \mathbf{V}_i — скорость диффузии частиц сорта i ; \mathbf{P} — тензор напряжений, \mathbf{q} — вектор потока полной энергии; R_i^{vibr} — изменение заселенностей колебательных уровней молекул в результате обменов колебательной энергией. Поточковые члены \mathbf{V}_i , \mathbf{P} , \mathbf{q} могут быть выражены через макропараметры газа (числовые плотности n_i , температура T и скорость \mathbf{v}), тогда при известных коэффициентах переноса система уравнений (1)–(3) является замкнутой.

Замыкание системы зависит от вида функции распределения. Так, в первом приближении обобщенного метода Энского — Чепмена функция распределения f_{ij} для каждого колебательного (i) и вращательного (j) уровней может быть записана в следующей форме [1]:

$$f_{ij} = f_{ij}^{(0)} + \frac{f_{ij}^{(0)}}{n} \left(-\mathbf{A}_{ij} \cdot \nabla \ln T - \sum_k \mathbf{D}_{ij}^k \cdot \mathbf{d}_k - \mathbf{B}_{ij} : \nabla \mathbf{v} - F_{ij} \nabla \cdot \mathbf{v} - G_{ij} \right), \quad (4)$$

$$f_{ij}^{(0)} = \frac{n_i}{Z_{rot,i}} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} s_j^i \exp \left(-\frac{mc^2}{2kT} - \frac{\varepsilon_j^i}{kT} \right). \quad (5)$$

Здесь m — масса частицы газа; k — постоянная Больцмана; $Z_{rot,i}$ — статистическая сумма по вращательным степеням свободы для частицы, находящейся на колебательном уровне i ; ε_j^i и s_j^i — вращательная энергия и статистический вес вращательного состояния j молекул сорта i ; \mathbf{c} — собственная скорость частицы, $\mathbf{c} = \mathbf{u} - \mathbf{v}$ (\mathbf{u} — скорость частицы); n — полная числовая плотность смеси; \mathbf{d}_i — диффузионная термодинамическая сила сорта i (p — давление):

$$\mathbf{d}_i = \nabla(n_i/n) + (n_i/n - \rho_i/\rho) \nabla \ln p. \quad (6)$$

Неизвестные коэффициенты \mathbf{A}_{ij} , \mathbf{D}_{ij}^k , \mathbf{B}_{ij} , F_{ij} , G_{ij} являются функциями от собственной скорости частицы и также неявно зависят от макропараметров газа.

Раскладывая неизвестные функции в (4) по полиномам Сонина $S_\nu^{(r)}$ и Вальдмана — Трубенбахера $P_j^{(p)}$ и учитывая лишь первые члены разложений, можно выразить функцию распределения в первом приближении в виде [1]

$$f_{ij} = f_{ij}^{(0)} + \frac{f_{ij}^{(0)}}{n} \left[\frac{m\mathbf{c}}{2kT} \cdot \nabla T \left(a_{i,00} S_{3/2}^{(0)} P_j^{(0)} + a_{i,10} S_{3/2}^{(1)} P_j^{(0)} + a_{i,01} S_{3/2}^{(0)} P_j^{(1)} \right) - \right. \\ \left. - \frac{m}{2kT} \sum_k d_{i,0}^k \mathbf{c} \cdot \mathbf{d}_k S_{3/2}^{(0)} - \frac{m}{2kT} b_{i,0} \left(\mathbf{c} \mathbf{c} : \nabla \mathbf{v} - \frac{1}{3} c^2 \nabla \cdot \mathbf{v} \right) S_{5/2}^{(0)} - \right. \\ \left. - f_{i,10} S_{1/2}^{(1)} P_j^{(0)} \nabla \cdot \mathbf{v} - f_{i,01} S_{1/2}^{(0)} P_j^{(1)} \nabla \cdot \mathbf{v} - g_{i,10} S_{1/2}^{(1)} P_j^{(0)} - g_{i,01} S_{1/2}^{(0)} P_j^{(1)} \right], \quad (7)$$

где

$$S_\nu^{(0)} = P_j^{(0)} = 1, \quad S_\nu^{(1)} = 1 + \nu - \frac{mc^2}{2kT}, \quad P_j^{(1)} = \left\langle \frac{\varepsilon_j^i}{kT} \right\rangle_{rot} - \frac{\varepsilon_j^i}{kT}, \quad (8)$$

$a_{i,rp}$, $b_{i,r}$, $d_{i,r}^k$, $f_{i,rp}$, $g_{i,rp}$ — коэффициенты разложений соответствующих функций, индексы r и p определяют порядок полиномов Сонина и Вальдмана — Трубенбахера.

Для функции распределения (7) получены следующие выражения для потоковых членов [1]:

$$\mathbf{P} = (p - \zeta \nabla \cdot \mathbf{v} - p_{rel}) \mathbf{I} - 2\eta (\nabla \mathbf{v})_0^s, \quad (9)$$

$$\mathbf{V}_i = - \sum_k D_{ik} \mathbf{d}_k - D_{T,i} \nabla \ln T, \quad (10)$$

$$\mathbf{q} = -\lambda' \nabla T - p \sum_i D_{T,i} \mathbf{d}_i + \sum_i n_i \mathbf{V}_i \left(\frac{5}{2} kT + \langle \varepsilon_j^i \rangle_{rot} + \varepsilon_i \right), \quad (11)$$

где η и ζ — коэффициенты сдвиговой и объемной вязкости; p_{rel} — релаксационное давление; $(\nabla \mathbf{v})_0^s$ — бездивергентная часть тензора скоростей деформации; λ' — коэффициент теплопроводности поступательно-вращательных степеней свободы; D_{ik} и $D_{T,i}$ — многокомпонентный коэффициент диффузии для каждого колебательного уровня и коэффициент термодиффузии соответственно; ε_i — колебательная энергия; $\langle \varepsilon_j^i \rangle_{rot}$ — средняя вращательная энергия. Особенностью поуровневой модели является наличие коэффициентов диффузии для каждой пары колебательных уровней (i, k) , а также наличие дополнительных слагаемых в нормальных напряжениях, связанных с объемной вязкостью и релаксационным давлением.

Коэффициенты переноса выражаются через коэффициенты разложений следующим образом:

$$\lambda' = \sum_i \frac{n_i}{n} \left(\frac{5}{4} k a_{i,10} + \frac{m}{2} c_{rot,i} a_{i,01} \right) = \lambda'_{tr} + \lambda_{rot}, \quad (12)$$

$$\eta = \sum_i \frac{n_i}{n} \frac{kT}{2} b_{i,0}, \quad (13)$$

$$\zeta = - \sum_i \frac{n_i}{n} kT f_{i,10}, \quad (14)$$

$$p_{rel} = - \sum_i \frac{n_i}{n} kT g_{i,10}, \quad (15)$$

$$D_{ik} = \frac{1}{2n} d_{i,0}^k, \quad (16)$$

$$D_{T,i} = - \frac{1}{2n} a_{i,00}. \quad (17)$$

Здесь $c_{rot,i}$ — удельная теплоемкость вращательных степеней свободы молекулы, находящейся на колебательном уровне i . Для модели жесткого ротатора теплоемкость не зависит от колебательного состояния, и $c_{rot,i} = c_{rot}$.

С помощью обобщенного метода Энскогога — Чепмена расчет коэффициентов переноса сводится к решению систем линейных алгебраических уравнений относительно коэффициентов разложений. Коэффициентами данных систем являются интегральные скобки от сечений быстрых процессов. Алгоритм расчета подробно описан в [1] и реализован в [24].

3. Получение граничных условий методом Грэда. Для получения граничных условий для макропараметров газа рассмотрим условие, накладываемое

на функцию распределения отраженных частиц. Для зеркально-диффузной модели Максвелла взаимодействия частиц с поверхностью указанная функция распределения запишется следующим образом:

$$f_{ij}^+(\mathbf{u}_c) = (1 - \sigma_i) f_{ij}^-(\mathbf{u} - 2u_n \mathbf{n}) + (\sigma_i - \gamma_i) f_{ij}^{(0),w}, \quad (18)$$

$$f_{ij}^{(0),w} = \frac{n_i^w s_j^i}{Z_{\text{rot},i}(T^w)} \left(\frac{m}{2\pi k T^w} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m u^2}{2k T^w} - \frac{\varepsilon_j^i}{k T^w} \right), \quad (19)$$

здесь $f_{ij}^+(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)$, $f_{ij}^-(\mathbf{r}, \mathbf{u} - 2u_n \mathbf{n}, t)$ — функции распределения отраженных и падающих частиц колебательного уровня i и вращательного уровня j соответственно; \mathbf{u} — скорость отраженной частицы; u_n — компонента скорости по нормали \mathbf{n} к поверхности тела ($u_n > 0$); T^w — температура поверхности твердого тела; n_i^w — числовые плотности на поверхности частиц сорта i до дезактивации/возбуждения колебательного уровня; γ_i — коэффициент дезактивации (вероятность дезактивации или возбуждения колебательного уровня i в результате взаимодействия частицы с поверхностью); σ_i — коэффициент аккомодации, выражающий долю частиц, отраженных диффузно. Далее будем предполагать, что коэффициент аккомодации не зависит от сорта частицы ($\sigma_i = \sigma$).

Первый член в правой части (18) отвечает за зеркальное отражение частиц, в то время как второй — за диффузное отражение частиц с локально-неравновесным максвелл-больцмановским распределением. Модель зеркально-диффузного рассеяния частиц поверхностью предполагает, что только у диффузно отраженных частиц может меняться колебательное состояние.

Для получения граничных условий методом Грэда [19] функцию распределения отраженных частиц умножают на некоторые микроскопические признаки и интегрируют по полупространству $u_n > 0$. Полученные таким образом уравнения выражают потоки массы, импульса и энергии вблизи твердой стенки. В нашей работе используется функция распределения (18), а в качестве микроскопических характеристик выбираются величины, линейно зависящие от аддитивных инвариантов быстрых процессов [1]. Кроме того, помимо интегрирования проводится суммирование по i, j . Такая процедура позволяет получить условия для макропараметров n_i, \mathbf{v}, T .

В данном методе предполагается, что нормальная компонента скорости равна нулю в слое Кнудсена ($v_n = 0$). Из этого условия, с учетом определения макроскопической скорости через функцию распределения, получаем выражения для числовых плотностей на стенке n_i^w :

$$n_i^w = -\sqrt{\frac{2\pi m}{k T^w}} \sum_j \int_{u'_n < 0} u'_n f_{ij}^- du'. \quad (20)$$

Здесь \mathbf{u}' — скорость отраженной частицы.

3.1. Скачок заселенностей. Для получения скачка заселенностей микроскопическим признаком, на который умножается (18), может служить любая величина, не зависящая от скорости и произвольно зависящая от колебательного уровня. В качестве такой величины мы выбираем единицу [1]. Тогда выражения для числовых плотностей n_i на внешней границе слоя Кнудсена получаем путем интегрирования уравнения (18) по $u_n > 0$ и суммирования по j :

$$\sum_j \int_{u_n > 0} u_n f_{ij}^+(\mathbf{u}) d\mathbf{u} = -(1 - \sigma) \sum_j \int_{u_n < 0} u_n' f_{ij}^-(\mathbf{u}) d\mathbf{u}' + (\sigma - \gamma_i) \sum_j \int_{u_n > 0} u_n f_{ij}^{(0),w} d\mathbf{u}. \quad (21)$$

После подстановки функции распределения (7) уравнение (21) записывается через коэффициенты разложений по полиномам Сонина и Вальдмана — Трубенбахера:

$$\frac{n_i^w}{n_i} \sqrt{\frac{T^w}{T}} = \frac{\sigma}{\sigma - \gamma_i} \left(1 - \frac{1}{2n} b_{i,0} \left(\frac{\partial v_n}{\partial n} - \frac{\nabla \cdot \mathbf{v}}{3} \right) + \frac{1}{2n} (f_{i,10} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{i,10}) \right) + \frac{2 - \sigma}{2(\sigma - \gamma_i)n} \sqrt{\frac{\pi m}{2kT}} \left(a_{i,00} \frac{\partial \ln T}{\partial n} - \sum_k d_{i,0}^k \mathbf{d}_k \cdot \mathbf{n} \right), \quad i = 1, \dots, L. \quad (22)$$

Уравнение (22) представляет скачок заселенностей колебательных уровней как отношение числовых плотностей на стенке n_i^w к числовым плотностям на внешней границе слоя Кнудсена. Анализ полученных граничных условий показывает, что они непосредственно связаны с коэффициентами переноса (12)–(17) и производными макропараметров по нормали к поверхности. Следует отметить, что выражение для скачка заселенностей ранее в литературе не выводилось. Более того, зависимость граничных условий от нормальных напряжений через объемную вязкость и релаксационное давление также получена впервые. Это интересная особенность, возникающая при корректном учете внутренних степеней свободы при записи условий на твердой поверхности.

Граничные условия (22) неудобны для практического применения из-за включенных в них числовых плотностей на стенке n_i^w , которые не имеют ясного физического смысла. Тем не менее с учетом (20) n_i^w могут быть исключены:

$$\left(1 - \frac{\gamma_i}{2} \right) \frac{1}{2n} \left(a_{i,00} \frac{\partial \ln T}{\partial n} - \sum_k d_{i,0}^k \mathbf{d}_k \cdot \mathbf{n} \right) = -\gamma_i \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \left(1 - \frac{1}{2n} b_{i,0} \left(\frac{\partial v_n}{\partial n} - \frac{\nabla \cdot \mathbf{v}}{3} \right) + \frac{1}{2n} (f_{i,10} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{i,10}) \right). \quad (23)$$

Уравнения выше не содержат числовых плотностей на границе, из чего вытекает, что скачок концентраций следует рассматривать как уравнения для градиентов молярных долей n_i/n , скорости \mathbf{v} и температуры T .

3.2. Скорость скольжения. Выражение для скорости скольжения по направлению τ_1 в касательной плоскости получают путем умножения (18) на $m u_n c_{\tau_1}$, интегрирования по полупространству $u_n > 0$ и суммирования по вращательным и колебательным уровням:

$$\sum_{ij} m \int_{u_n > 0} u_n c_{\tau_1} f_{ij}^+(\mathbf{u}) d\mathbf{u} = - \sum_{ij} m (1 - \sigma) \int_{u_n < 0} u_n' c_{\tau_1} f_{ij}^-(\mathbf{u}) d\mathbf{u}' + \sum_{ij} m (\sigma - \gamma_i) \int_{u_n > 0} u_n c_{\tau_1} f_{ij}^{(0),w} d\mathbf{u}. \quad (24)$$

Подставляя функцию распределения (7), получаем выражение для скорости скольжения v_1 (компоненты скорости в направлении $\boldsymbol{\tau}_1$) в следующей форме:

$$\sqrt{\frac{T^w}{T}} \sum_i n_i^w \sqrt{m} (\sigma - \gamma_i) v_1 = \sqrt{\frac{\pi k T}{2}} \sum_i (2 - \sigma) \frac{n_i}{2n} b_{i,0} \left(\frac{\partial v_1}{\partial n} + \frac{\partial v_n}{\partial \tau_1} \right) - \sum_i \sigma \frac{n_i}{2n} \sqrt{m} \left(\left(a_{i,00} - \frac{a_{i,10}}{2} \right) \frac{\partial \ln T}{\partial \tau_1} - \sum_k d_{i,0}^k \mathbf{d}_k \cdot \boldsymbol{\tau}_1 \right). \quad (25)$$

Левая часть уравнения (25) представляет собой аналог массового потока диффузно отраженных частиц со скоростью v_1 в направлении $\boldsymbol{\tau}_1$. Первый член в правой части связан со сдвиговой вязкостью и пропорционален S_{1n} — компоненте тензора скоростей деформаций. Во вторую часть уравнения входит выражение, связанное с коэффициентом теплопроводности λ'_{tr} , отвечающим за обмен энергией при упругих столкновениях частиц. Коэффициент λ_{rot} , соответствующий неупругим TR- и RR-переходам вращательной энергии, не входит в выражение для скорости скольжения.

Уравнение (25) можно упростить путем исключения числовых плотностей (20) на стенке, а также используя следующее соотношение, вытекающее из определения скорости диффузии через функцию распределения:

$$\sum_i \frac{n_i}{2n} \left(a_{i,00} \frac{\partial \ln T}{\partial \tau_1} - \sum_k d_{i,0}^k \mathbf{d}_k \cdot \boldsymbol{\tau}_1 \right) = 0, \quad (26)$$

$$v_1 = \frac{\sqrt{\frac{\pi k T}{2m}} \frac{(2 - \sigma)}{\sigma} \sum_i \frac{n_i}{2n} b_{i,0} \left(\frac{\partial v_1}{\partial n} + \frac{\partial v_n}{\partial \tau_1} \right) + \sum_i \frac{n_i}{4n} a_{i,10} \frac{\partial \ln T}{\partial \tau_1}}{\sum_i \frac{n_i}{2n} \left(2n - b_{i,0} \left(\frac{\partial v_n}{\partial n} - \frac{\nabla \cdot \mathbf{v}}{3} \right) + f_{i,10} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{i,10} \right)}. \quad (27)$$

Аналогично получаем выражение для v_2 (компоненты скорости по направлению $\boldsymbol{\tau}_2$):

$$v_2 = \frac{\sqrt{\frac{\pi k T}{2m}} \frac{(2 - \sigma)}{\sigma} \sum_i \frac{n_i}{2n} b_{i,0} \left(\frac{\partial v_2}{\partial n} + \frac{\partial v_n}{\partial \tau_2} \right) + \sum_i \frac{n_i}{4n} a_{i,10} \frac{\partial \ln T}{\partial \tau_2}}{\sum_i \frac{n_i}{2n} \left(2n - b_{i,0} \left(\frac{\partial v_n}{\partial n} - \frac{\nabla \cdot \mathbf{v}}{3} \right) + f_{i,10} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{i,10} \right)}. \quad (28)$$

Видно, что в отличие от скачка заселенностей скорость скольжения зависит только от коэффициента аккомодации σ и не зависит явным образом от коэффициента дезактивации γ_i . Следует отметить, что зависимость скорости скольжения от объемной вязкости и релаксационного давления ранее в литературе не отмечалась.

3.3. Скачок температуры. Выражение для скачка температуры получаем при выборе $u_n (mc^2/2 + \varepsilon_j^i + \varepsilon_i)$ в качестве характеристики в методе Грэда:

$$\sum_{ij} \int_{u_n > 0} \left(\frac{mc^2}{2} + \varepsilon_j^i + \varepsilon_i \right) u_n f_{ij}^+ \mathbf{d}\mathbf{u} = - \sum_{ij} (1 - \sigma) \int_{u'_n < 0} \left(\frac{mc^2}{2} + \varepsilon_j^i + \varepsilon_i \right) u'_n f_{ij}^- \mathbf{d}\mathbf{u}' + \sum_{ij} (\sigma - \gamma_i) \int_{u_n > 0} \left(\frac{mc^2}{2} + \varepsilon_j^i + \varepsilon_i \right) u_n f_{ij}^{(0),w} \mathbf{d}\mathbf{u}. \quad (29)$$

В первом приближении метода Энскога — Чепмена (7), после исключения числовых плотностей на границе, получаем следующее условие для температуры газа на границе слоя Кнудсена:

$$\frac{T}{T^w} = \frac{\sigma \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \sum_i \frac{n_i}{n} \left(1 + \frac{mv^2}{4kT^w}\right) \left(2n - b_{i,0} \left(\frac{\partial v_n}{\partial n} - \frac{\nabla \cdot \mathbf{v}}{3}\right) + f_{i,10} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{i,10}\right)}{-\frac{2-\sigma}{k} \sum_i \frac{n_i}{2n} \left(\frac{5}{2} k a_{i,10} + m c_{rot,i} a_{i,01}\right) \frac{\partial \ln T}{\partial n} + \sigma \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} (Z_1 + Z_2)}, \quad (30a)$$

$$Z_1 = \sum_i \frac{3n_i}{2n} \left(4/3n - b_{i,0} \left(\frac{\partial v_n}{\partial n} - \frac{\nabla \cdot \mathbf{v}}{3}\right) + 2f_{i,10} \nabla \cdot \mathbf{v} + 2g_{i,10}\right), \quad (30b)$$

$$Z_2 = \sum_i \frac{mn_i}{n} \frac{c_{rot,i}}{k} (f_{i,01} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{i,01}). \quad (30c)$$

Как и скорость скольжения, скачок температуры не зависит явно от коэффициента дезактивации γ_i , но зависит от коэффициента аккомодации импульса и включает зависимость от всех коэффициентов переноса. Следует отметить, что использование полученных граничных условий в кодах для моделирования неравновесных течений не вносит существенного усложнения, поскольку коэффициенты разложений $a_{i,rp}$, $b_{i,r}$, $d_{i,r}^k$, $f_{i,rp}$, $g_{i,rp}$ в любом случае должны вычисляться на каждом шаге численного интегрирования для расчета коэффициентов переноса [24].

3.4. Случай однокомпонентного газа без учета внутренних степеней свободы. Рассмотрим газ без внутренних степеней свободы. В этом случае в функцию распределения (4) не входят скалярные члены F_{ij} , G_{ij} , а разложение для функции \mathbf{A}_{ij} не содержит слагаемого $a_{i,01}$, связанного с вращательной энергией. Более того, все функции не содержат зависимостей от i, j . Коэффициенты ζ , p_{rel} , λ_{rot} равны нулю, и с учетом определения оставшихся коэффициентов переноса через коэффициенты разложения (12)–(17) система граничных условий для скорости \mathbf{v} и температуры газа T может быть записана в следующем виде:

$$v_l = \frac{\sqrt{\frac{2\pi}{mkT}} \frac{2-\sigma}{\sigma} 2\eta S_{ln} + \frac{1}{5k} \lambda' \frac{\partial \ln T}{\partial \tau_l}}{\frac{1}{2kT} (2p - 2\eta S_{nn})}, \quad l = 1, 2, \quad (31)$$

$$\frac{T}{T^w} = \frac{\sigma \sqrt{\frac{2}{\pi kT}} \left(1 + \frac{mv^2}{4kT^w}\right) (2p - 2\eta S_{nn})}{-(2-\sigma) \sqrt{m} \frac{\lambda'}{k} \frac{\partial \ln T}{\partial n} + \sigma \sqrt{\frac{2}{\pi kT}} (2p - 3\eta S_{nn})}. \quad (32)$$

Если принять не равными нулю только производные от компонент скорости в касательной плоскости по направлению нормали: $\partial v_l / \partial n \neq 0$, $l = 1, 2$, то полученные выше соотношения сводятся к известным условиям скорости скольжения и скачка температуры на границе для газов без внутренних степеней свободы [15, 23]:

$$v_l = \frac{2-\sigma}{\sigma} \sqrt{\frac{2\pi}{mkT}} \frac{\eta}{n} \frac{\partial v_l}{\partial n} + \frac{\lambda'}{5kn} \frac{\partial \ln T}{\partial \tau_l}, \quad l = 1, 2, \quad (33)$$

$$T - T^w = \frac{2 - \sigma}{2\sigma} \sqrt{\frac{\pi m}{2kT}} \frac{\lambda'}{nk} \frac{\partial T}{\partial n} + \frac{mv^2}{4k}. \quad (34)$$

4. Заключение. В работе впервые строгими методами кинетической теории получены граничные условия для макропараметров в приближении детальной поуровневой кинетики. Показано, что скачок заселенностей зависит от коэффициента аккомодации импульса и коэффициента дезактивации/возбуждения колебательных состояний при столкновении с поверхностью, при этом скорость скольжения и скачок температуры определяются только коэффициентом аккомодации импульса. Все граничные условия выражены через коэффициенты разложений функции распределения первого порядка по полиномам Сонина и Вальдмана — Трубенбахера. Через те же коэффициенты выражаются и коэффициенты переноса: теплопроводности, вязкости, диффузии, и релаксационное давление. Таким образом, продемонстрирована связь граничных условий с коэффициентами переноса; при этом зависимость от объемной вязкости и релаксационного давления была обнаружена впервые. Реализация полученных граничных условий в кодах для моделирования неравновесных течений не должна вызывать дополнительных сложностей, поскольку вычисление коэффициентов разложений реализуется в модулях для расчета коэффициентов переноса и поэтому не требует введения новых функций; единственная сложность — отсутствие надежных данных по коэффициентам аккомодации и дезактивации. На следующем этапе работы предполагается рассмотреть смесь химически реагирующих газов и учесть реакции гетерогенной рекомбинации.

Литература

1. Нагнибеда Е. А., Кустова Е. В. *Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов*. Санкт-Петербург, Изд-во С.-Петербург. ун-та (2003).
2. Kunova O., Kustova E., Mekhonoshina M., Nagnibeda E. Non-equilibrium kinetics, diffusion and heat transfer in shock heated flows of N₂/N and O₂/O mixtures. *Chemical Physics* **463**, 70–81 (2015).
3. Мишина А. И., Кустова Е. В. Пространственно однородная релаксация молекул СО с учетом резонансных VE-обменов. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **4 (62)**, вып. 2, 310–322 (2017). <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2017.215>
4. Panesi M., Munafò A., Magin T.E., Jaffe R.L. Nonequilibrium shock-heated nitrogen flows using a rovibrational state-to-state method. *Phys. Rev. E* **90**, 013009 (2014). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.90.013009>
5. Kadochnikov I., Arsentiev I. Kinetics of nonequilibrium processes in air plasma formed behind shock waves: state-to-state consideration. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** (37), 374001 (2018).
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* **175**, 493–509 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.06.008>
7. Park C. Thermochemical relaxation in shock tunnels. *J. Thermophys. Heat Trans.* **20** (4), 689–698 (2006). <https://doi.org/10.2514/1.22719>
8. Мишина А. И., Кустова Е. В. Кинетика молекул СО с учетом резонансных VE-обменов при неравновесном течении в соплах. *Журнал технической физики* **88** (3), 342–349 (2018).
9. Нагнибеда Е. А., Папина К. В. Неравновесная колебательная и химическая кинетика в потоках воздуха в соплах. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **5 (63)**, вып. 2, 287–299 (2018). <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2018.209>
10. Silva T., Grofulović M., Klarenaar B. L. M., Morillo-Candas A. S., Guaitella O., Engeln R., Pintassilgo C. D., Guerra V. Kinetic study of low-temperature CO₂ plasmas under non-equilibrium conditions. I. Relaxation of vibrational energy. *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** (1), 015019 (2018).
11. Kustova E., Mekhonoshina M., Oblapenko G. On the applicability of simplified state-to-state models of transport coefficients. *Chemical Physics Letters* **686**, 161–166 (2017).
12. Cacciatore M., Rutigliano M., Billing G. D. Eley-Rideal and Langmuir-Hinshelwood recombination coefficients for oxygen on silica surface. *J. Thermophys. Heat Trans.* **13**, 195–203 (1999).

13. Armenise I., Barbato M., Capitelli M., Kustova E. V. State to State Catalytic Models, Kinetics and Transport in Hypersonic Boundary Layers. *J. Thermophys. Heat Trans.* **20** (3), 465–476 (2006).
14. Kovalev V. L., Krupnov A. A., Pogosbekyan M. Yu., Sukhanov L. P. Analysis of heterogeneous recombination of oxygen atoms on aluminum oxide by methods of quantum mechanics and classical dynamics. *Acta Astronautica* **68**, 686–690 (2011).
15. Коган М. Н. *Динамика разреженного газа*. Москва, Наука (1967).
16. Шидловский В. П. *Введение в динамику разреженного газа*. Москва, Наука (1965).
17. Ферцигер Дж., Капер Г. *Математическая теория процессов переноса в газах*, пер. с англ. Москва, Мир (1976).
18. Patterson N. *Molecular Flow of Gases*. New York, Wiley (1956).
19. Grad H. On the kinetic theory of rarefied gases. *Comm. Pure Appl. Math.* **2**, 331–407 (1949).
20. Maxwell J. K. On stresses in rarefied gases arising from inequalities of temperature. *Proceedings of the Royal Society of London* **27**, 304–308 (1878).
21. Scott C. *Wall boundary equations with slip and catalysis for multicomponent, nonequilibrium gas flows*. NASA TMX-58111 (1973).
22. Gupta R., Scott C., Moss J. *Slip-boundary equations for multicomponent nonequilibrium air-flow*. NASA Technical Paper, no. 85820 (1985).
23. Zade A., Renskizbulut M., Friedman J. Slip/jump boundary conditions for rarefied reacting/non-reacting multi-component gaseous flows. *Int. J. Heat Mass Transf.* **51**, 5063–5071 (2008).
24. Campoli L., Oblapenko G., Kustova E. KAPPA: kinetic approach to physical processes in atmospheres library in C++. *Comput. Phys. Comm.* **236**, 244–267 (2019).

Статья поступила в редакцию 28 октября 2021 г.;
доработана 18 ноября 2021 г.;
рекомендована к печати 2 декабря 2021 г.

Контактная информация:

Шакурова Лия Алимджановна — аспирант; liya.shakurova.27@gmail.com
Кустова Елена Владимировна — д-р физ.-мат. наук; e.kustova@spbu.ru

Boundary conditions for fluid-dynamic parameters of a single-component gas flow with vibrational deactivation on a solid wall*

L. A. Shakurova, E. V. Kustova

St Petersburg State University, 7–9, Universitetskaya nab., St Petersburg, 199034, Russian Federation

For citation: Shakurova L. A., Kustova E. V. Boundary conditions for fluid-dynamic parameters of a single-component gas flow with vibrational deactivation on a solid wall. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy*, 2022, vol. 9 (67), issue 2, pp. 366–377. <https://doi.org/10.21638/spbu01.2022.216> (In Russian)

Boundary conditions for fluid-dynamic parameters of a strongly non-equilibrium single-component rarefied gas flow in the slip regime are obtained using kinetic-theory methods. The gas flow is described in the frame of the state-to-state approach assuming vibrational energy exchange as the slow relaxation process. The set of governing equations including conservation equations coupled with additional relaxation equations for vibrational state populations is presented. The gas-solid surface interaction is considered on the basis of the specular-diffusive model, and possible vibrational deactivation/excitation processes on the wall are taken into account. The obtained boundary conditions depend on the accommodation and deactivation coefficients along with the transport coefficients such as the multi-component vibrational energy diffusion and thermal diffusion coefficients; the thermal conductivity; the bulk and shear viscosity coefficients and the relaxation pressure. The

*This work was supported by the St Petersburg State University (project ID 84912260).

dependence of boundary conditions on the normal mean stress has been obtained for the first time. In the particular case of the gas without internal degrees of freedom, the slip velocity and the temperature jump can be reduced to the well-known in the literature expressions. Implementation of the state-specific boundary conditions should not cause additional computational costs in numerical simulations of viscous flows in the state-to-state approach, since the slip/jump equations depend on the transport coefficients which have to be evaluated regardless of the boundary conditions used in the code.

Keywords: non-equilibrium flow, state-to-state approach, boundary conditions, concentration jump, slip velocity, temperature jump.

References

1. Nagnibeda E. A., Kustova E. V. *Kineticheskaja teorija processov perenosa i relaksacii v potokah neravnovesnyh reagirujushhikh gazov*. St Petersburg, St Petersburg University Press (2003). (In Russian) [Eng. transl.: Nagnibeda E. A., Kustova E. V. *Nonequilibrium Reacting Gas Flows. Kinetic Theory of Transport and Relaxation Processes*. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag (2009)].
2. Kunova O., Kustova E., Mekhonoshina M., Nagnibeda E. Non-equilibrium kinetics, diffusion and heat transfer in shock heated flows of N₂/N and O₂/O mixtures. *Chemical Physics* **463**, 70–81 (2015).
3. Mishina A. I., Kustova E. V. Spatially Homogeneous Relaxation of CO Molecules with Resonant VE Transitions. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **4** (62), iss. 2, 310–322 (2017). <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2017.215> (In Russian) [Eng. transl.: *Vestnik St Petersburg University, Mathematics* **50** (2), 188–197 (2017). <https://doi.org/10.3103/S1063454117020108>].
4. Panesi M., Munafò A., Magin T. E., Jaffe R. L. Nonequilibrium shock-heated nitrogen flows using a rovibrational state-to-state method. *Phys. Rev. E* **90**, 013009 (2014). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.90.013009>
5. Kadochnikov I., Arsentiev I. Kinetics of nonequilibrium processes in air plasma formed behind shock waves: state-to-state consideration. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** (37), 374001 (2018).
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* **175**, 493–509 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.06.008>
7. Park C. Thermochemical relaxation in shock tunnels. *J. Thermophys. Heat Trans.* **20** (4), 689–698 (2006). <https://doi.org/10.2514/1.22719>
8. Mishina A. I., Kustova E. V. Kinetics of CO Molecules Taking into Account Resonant VE Exchanges in a Nonequilibrium Nozzle Flow. *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki* **88** (3), 342–349 (2018). (In Russian) [Eng. transl.: *Tech. Phys.* **63**, 331–338 (2018). <https://doi.org/10.1134/S1063784218030155>].
9. Nagnibeda E. A., Papina K. V. Nonequilibrium vibrational and chemical kinetics in air flows in nozzles. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **5** (63), iss. 2, 287–299 (2018). <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2018.209> (In Russian)
10. Silva T., Grofulović M., Klarenaar B. L. M., Morillo-Candas A. S., Guaitella O., Engeln R., Pintassilgo C. D., Guerra V. Kinetic study of low-temperature CO₂ plasmas under non-equilibrium conditions. I. Relaxation of vibrational energy. *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** (1), 015019 (2018).
11. Kustova E., Mekhonoshina M., Oblapenko G. On the applicability of simplified state-to-state models of transport coefficients. *Chemical Physics Letters* **686**, 161–166 (2017).
12. Cacciatore M., Rutigliano M., Billing G. D. Eley-Rideal and Langmuir-Hinshelwood recombination coefficients for oxygen on silica surface. *J. Thermophys. Heat Trans.* **13**, 195–203 (1999).
13. Armenise I., Barbato M., Capitelli M., Kustova E. V. State to State Catalytic Models, Kinetics and Transport in Hypersonic Boundary Layers. *J. Thermophys. Heat Trans.* **20** (3), 465–476 (2006).
14. Kovalev V. L., Krupnov A. A., Pogosbekyan M. Yu., Sukhanov L. P. Analysis of heterogeneous recombination of oxygen atoms on aluminum oxide by methods of quantum mechanics and classical dynamics. *Acta Astronautica* **68**, 686–690 (2011).
15. Kogan M. N. *Dinamika razrezhennogo gaza*. Moscow, Nauka Publ. (1967). (In Russian) [Eng. transl.: Kogan M. N. *Rarefied Gas Dynamics*. Boston, MA, Springer (1969)].
16. Shidlovskiy V. P. *Vvedenie v dinamiku razrezhennogo gaza*. Moscow, Nauka Publ. (1965). (In Russian) [Eng. transl.: Shidlovskiy V. P. *Introduction to dynamics of rarefied gases*. New York, Elsevier (1967)].

17. Ferziger J., Kaper H. *Mathematical Theory of Transport Processes in Gases*. London, North-Holland Publ. (1972). [Rus. ed.: Ferziger J., Kaper H. *Matematicheskaja teorija processov perenosa v gazah*. Moscow, Mir Publ. (1976)].
18. Patterson N. *Molecular Flow of Gases*. New York, Wiley (1956).
19. Grad H. On the kinetic theory of rarefied gases. *Comm. Pure Appl. Math.* **2**, 331–407 (1949).
20. Maxwell J. K. On stresses in rarefied gases arising from inequalities of temperature. *Proceedings of the Royal Society of London* **27**, 304–308 (1878).
21. Scott C. *Wall boundary equations with slip and catalysis for multicomponent, nonequilibrium gas flows*. NASA TMX-58111 (1973).
22. Gupta R., Scott C., Moss J. *Slip-boundary equations for multicomponent nonequilibrium air-flow*. NASA Technical Paper, no. 85820 (1985).
23. Zade A., Rensizbulut M., Friedman J. Slip/jump boundary conditions for rarefied reacting/non-reacting multi-component gaseous flows. *Int. J. Heat Mass Transf.* **51**, 5063–5071 (2008).
24. Campoli L., Oblapenko G., Kustova E. KAPPA: kinetic approach to physical processes in atmospheres library in C++. *Comput. Phys. Comm.* **236**, 244–267 (2019).

Received: October 28, 2021

Revised: November 18, 2021

Accepted: December 2, 2021

Authors' information:

Liia A. Shakurova — liya.shakurova.27@gmail.com

Elena V. Kustova — e.kustova@spbu.ru