

УДК 533.6.011

АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭФФЕКТА ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ПОСТУПАТЕЛЬНОЙ НЕРАВНОВЕСНОСТИ

М.М. Кузнецов, Л.В. Смотров

*Московский государственный областной университет
105005, Москва, ул. Радио, 10а*

Аннотация. Рассмотрен аналитический метод исследования структуры ударной волны с поступательно неравновесными химическими реакциями. Метод основан на эллиптической бимодальной аппроксимации функции распределения молекул, примененной к определению скоростей барьерных химических процессов.

Ключевые слова: кинетика, уравнения, неравновесный, химический, реакция, ударная волна, распределение, молекулярный.

Эффект высокоскоростной поступательной неравновесности, заключающийся в значительном превышении количества пар активных молекул внутри фронта ударной волны над соответствующим количеством пар с поступательно равновесным максвелловским распределением за ее фронтом, был установлен ранее в работе [1] на основе численного моделирования методом Монте-Карло.

Чисто аналитическое исследование этого эффекта на основе т.н. эллипсоидального распределения, позволило получить в явном виде функцию распределения пар молекул внутри фронта ударной волны [2].

Наличие такого аналитического выражения позволяет, в принципе, в каждом конкретном случае для рассматриваемого типа физико-химических процессов получить соответствующее аналитическое представление для констант скоростей поступательно неравновесных химических реакций.

Полученная в явном виде зависимость функции распределения пар молекул от определяющих макроскопических параметров, позволила также выделить четыре основных фактора, определяющих явление высокоскоростной поступательной неравновесности и трактовать их как специфические аналитические свойства анизотропного (по «продольной» и «поперечной» кинетическим температурам) эллипсоидального распределения в ударной волне [2].

В настоящей работе обсуждается связь аналитических свойств функции распределения пар молекул с физическими факторами, вызывающими ускоренное протекание кинетических процессов внутри фронта ударной волны и приводится ряд конкретных результатов для принятых в физическом эксперименте модельных сечений кинетических процессов.

Как оказалось, несмотря на все разнообразие систем активированных химических реакций, эффект высокоскоростной поступательной неравновесности в главном асимптотическом приближении (при значительном превышении кинетической энергии молекул над энергией их теплового движения) может быть учтен универсальной формулой, включающей все основные физические факторы, определяющие этот эффект.

Наиболее сложной составляющей в аналитическом выражении функции распределения пар молекул в ударной волне (при использовании бимодальной аппроксимации Тамма-Мотт-Смита) является т.н. «перекрестная» мода $G_{ij}^{(neq)}$

Для удобства аналитического исследования выражение для функции $G_{ij}^{(neq)}$ удобно записать в безразмерной форме, перенормировав, полученное ранее в работе [2] выражение для $G_{ij}^{(neq)}$ на характерную величину тепловой скорости молекул V_T , связанную с эффективной «поперечной» температурой T_{ij}^\perp в смеси идеальных газов с компонентами (i, j).

Это выражение, нормированное на единицу, т.е. $\int_0^\infty G_{ij}^{(neq)} d\zeta = 1$, имеет следующий вид:

$$G_{ij}^{(neq)} = A_{ij}^{(neq)} (\Delta V_{ij})^{-1/2} \left\{ \exp[-V_{ij}(\zeta - \eta)^2] \cdot \exp(-\zeta_+^2) \cdot \text{Erfi}(\zeta_+) + \exp[-V_{ij}(\zeta + \eta)^2] \exp(-\zeta_-^2) \text{Erfi}(\zeta_-) \right\}. \quad (1)$$

Здесь $A_{ij}^{(neq)} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} V_{ij}$, $V_{ij} = T_{ij}^\perp / T_{ij}^\parallel$, $T_{ij}^\parallel = (T_i^\parallel m_j + T_j^\parallel m_i) / (m_i + m_j)$, $\Delta V_{ij} = 1 - V_{ij}$,

$$\zeta = g_{ij} V_T^{-1}, \quad V_T = \sqrt{\frac{2kT_{ij}^\perp}{\mu_{ij}}}, \quad T_{ij}^\perp = (m_i T_j^\perp + m_j T_i^\perp) / (m_i + m_j), \quad \mu_{ij} = m_i m_j / (m_i + m_j),$$

k – постоянная Больцмана,

g_{ij} – скорость относительного движения молекул с массами m_i и m_j , $\eta_{ij} = U_{ij} V_T^{-1}$.

U_{ij} – средне-массовая макроскопическая скорость относительного движения континуумов смеси газов сортов i и j, $U_{ij} = U_i - U_j$, $\zeta_{\pm ij} = \sqrt{\Delta V_{ij}} \zeta \pm \eta_{ij} V_{ij} / \sqrt{\Delta V_{ij}}$, $\text{Erfi}(x)$ – интеграл вероятности мнимого аргумента:

$$\begin{aligned} \text{Erfi}(x) &= -i \text{Erfi}(ix), \quad i^2 = -1 \\ \text{Erfi}(x) &= \int_0^x \exp(t^2) dt. \quad [3] \end{aligned}$$

(В дальнейшем для удобства записи формул индексы i и j, будут опущены)

Важно отметить, что параметр $V_{ij} \equiv V$, $\Delta V_{ij} \equiv \Delta V$ ударной волны [1, 4, 5] и эксперимент [6] оказываются существенно меньше единицы.

Это обстоятельство позволяет в целях построения максимально упрощенной и наглядной аналитической оценки эффекта высокоскоростной поступательной неравновесности применить асимптотический подход к дальнейшему анализу распределения пар молекул (1) (где $G_{ij}^{(neq)} \equiv G^{(neq)}$). Полагая величину ΔV асимптотически малой $\Delta V \rightarrow 0$, получим, что аргументы ζ_\pm в выражениях для интегралов вероятности мнимого аргумента становятся асимптотически большими по сравнению с единицей $\zeta_\pm \gg 1$, т.к. величина $(\eta V / \sqrt{\Delta V})$ при

$$\Delta V \rightarrow 0, \quad \eta \approx 1, \quad V \approx 1 \quad (2)$$

асимптотически стремится к бесконечности.

Важно отметить, что предельный переход $(\eta V / \sqrt{\Delta V}) \rightarrow \infty$ возможен не только в случае (2), но и в случае

$$\eta \gg 1, \quad \Delta V \approx 1, \quad V \approx 1, \quad (3)$$

что физически соответствует большим значениям макроскопической скорости «U» относительного движения континуумов газов сортов *i* и *j*, сталкивающихся в ударной волне, по сравнению со скоростью теплового движения V_T

Асимптотическое условие (2) реально выполняется в однокомпонентных или релеевских смесях газов с большим преобладанием концентрации легкой компоненты n_l над концентрацией n_h тяжелой, при $n_l \gg n_h$ и $m_l \ll m_h$ [1].

Случай (3) наиболее интересен для рассматриваемой теории, т.к. эффект высокоскоростной поступательной неравновесности в ударной волне был обнаружен при наличии высокопороговых процессов электронного возбуждения молекул [8-10] или их высокопороговой диссоциации, лимитирующей времена рождения активных радикалов в реакциях горения [11].

Выполнение асимптотического случая (3) может быть обеспечено при разгоне потока смеси газов до скорости U , сравнимой с пороговой скоростью U_0 , где $\frac{\mu U_0^2}{2} \approx E_0$ (E_0 - пороговая энергия активации).

Случай (3) реализуется также в столкновениях молекул двух сравнимых по массе тяжелых компонентов в трехкомпонентных газах, сильно разбавленных третьей, легкой компонентой [7].

В обоих случаях, используя при $\zeta \gg 1$ связь функций $Erfi(\zeta)$ с вырожденной гипергеометрической функцией $\hat{O} = \left(\frac{1}{3}, \frac{3}{2}; \zeta^2 \right)$ [3], т.е.

$$Erfi(\zeta) = \zeta \hat{O} \left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}; \zeta^2 \right) \quad (4)$$

получим

$$Erfi(\zeta) \approx (1/2\zeta) \exp(\zeta^2) \quad (5)$$

Функция распределения пар молекул (1) в силу соотношения (5) преобразуется к виду:

$$G^{(neq)} = A^{(neq)} (\Delta V)^{-1/2} \left\{ \exp[-V(\zeta - \eta)^2] (2\zeta_+)^{-1} + \exp[-V(\zeta + \eta)^2] (2\zeta_-)^{-1} \right\} \quad (6)$$

Наличие выражения (6) позволяет получить, в частности, аналитические представления констант поступательно неравновесных высокопороговых химических реакций $K^{(neq)}$ для наиболее часто используемых в практических приложениях моделей сечения процессов $\sigma(\zeta)$, когда эти сечения зависят только от энергии относительного движения сталкивающихся молекул и не зависят от их внутренних (квантовых) состояний (раздел 9 [12]):

$$K^{(neq)} = \int_{\zeta_0}^{\infty} G^{(neq)} \sigma(\zeta) d\zeta \quad (7)$$

Здесь $\zeta_0 = \sqrt{\frac{\mu E_0}{2kT^\perp}}$ E_0 - энергия активации неупругих соударений частиц компонентов «i» и «j» смеси газов.

Например, для модели твердых сфер радиуса R_0 с активацией радиальной составляющей энергии относительного движения частиц вдоль линии, соединяющей их центры масс (раздел 9 с.43 [12]), сечение $\sigma(\zeta)$ имеет вид:

$$\sigma(\zeta) = \begin{cases} 0, & \zeta \leq \zeta_0 \\ \pi R_0^2 (1 - \zeta_0^2 / \zeta^2), & \zeta > \zeta_0 \end{cases} \quad (8)$$

Подставляя соотношения (6) и (8) в формулу (7) и применяя при $\zeta_0 \gg 1$ асимптотический метод Лапласа [13], получим:

$$K^{(neq)} = \left[(\pi R_0^2) \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) V_T \right] \left\{ \frac{\sqrt{\pi}}{4} (\eta^2 + \frac{1}{2V} - \zeta_0^2) [(V_-)^{-1} \operatorname{erfc}(\sqrt{V}(\zeta_0 + \eta)) + (V_+)^{-1} \operatorname{erfc}(\sqrt{V}(\zeta_0 - \eta))] + \right. \\ \left. + (1/2 V^{1/2}) \exp[-V(\zeta_0^2 + \eta^2)] \left[\eta \left[(2V_+)^{-1} \exp(2V\zeta_0\eta) - (2V_-)^{-1} \exp(-2V\zeta_0\eta) \right] + \right. \right. \\ \left. \left. + \zeta_0 \left[(2V_+)^{-1} \exp(2V\zeta_0\eta) + (2V_-)^{-1} \exp(-2V\zeta_0\eta) \right] \right] \right\} \quad (9)$$

Здесь $V_+ = \sqrt{\Delta V} \zeta_+$, $V_- = \sqrt{\Delta V} \zeta_-$.

Выражение (9) при $\Delta V \rightarrow 0, V = 1$ точно переходит в формулу для константы скорости поступательно неравновесной активированной реакции, полученной ранее в работе [14]. При учете анизотропии поля кинетических температур в ударной волне (т.е. при $T^{\parallel} = T^\perp$ или $\Delta V \neq 0, V < 1$) наиболее сильное влияние этого фактора математически будет проявляться через аргументы экспонент и интеграла ошибок в формуле (9).

В формуле (9) содержится также и переход к поступательно равновесному газу, когда $V \rightarrow 0$ и $\eta \rightarrow 0$. В этом случае получается чисто аррениусовская зависимость:

$$K^{(eq)} = \left[\pi R_0^2 \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot V_T \right] \exp(-\zeta_0^2) \quad (10)$$

Как отмечалось ранее в работе [9] влияние анизотропии поля температур в ударной волне может быть значительным:

$$\Delta V = \frac{T'^{\parallel} - T^{\perp}}{T'^{\parallel}} \sim 1,$$

чем и объяснялось возбуждение электронных уровней ряда атомов и молекул ударной волны при кинетических энергиях потока $\frac{\mu g^2}{2}$ значительно меньших барьера

активации E_0 ($\frac{\mu g^2}{2} < 0,5 \text{ эВ}$, $E_0 \sim 10 \text{ эВ}$). Математическое выражение этого свойства, согласно формулам (1),(2),(9) заключается в том, что параметр V , входящий в соответствующие экспоненциальные зависимости, представляет собой отношение температур $\frac{T^{\perp}}{T'^{\parallel}}$, ограничивающих постоянную кинетическую температуру T по разные стороны ее изменения: $T'^{\parallel} > T$ и $T^{\perp} < T$

Для практических приложений представляется существенным рассмотреть вопрос об аналитической связи констант скоростей поступательно-равновесных $K^{(eq)}$ и неравновесных $K^{(neq)}$ реакций с высоким порогом активации ($E_0/kT \gg 1$).

Заметим, что константа $K^{(eq)}$ зависит от полной кинетической температуры T , а константа $K^{(neq)}$ от ее составляющих T'^{\parallel} и T^{\perp} причем,

$$T = (1/3)T'^{\parallel} + (2/3)T^{\perp}$$

как это следует из формального определения величин T , T'^{\parallel} , T^{\perp} [15].

В связи с этим для сопоставления величин $K^{(neq)}$ и $K^{(eq)}$ оказывается удобным выразить функцию распределения $G^{(neq)}$ через безразмерные скорости относительно-го движения пар молекул,

$$c_r = \sqrt{2kT/\mu} \cdot g$$

Тогда выражения для рассматриваемых констант скоростей $K^{(eq)}$ и $K^{(neq)}$ соответственно примут вид

$$K^{(eq)} = \int_{c_0}^{\infty} c_r^3 \sigma(c_r) \exp(-c_r^2) dc_r^2 \quad (11)$$

$$K^{(neq)} = (1/2 c_r \sqrt{\Delta\theta}) \int_{c_0}^{\infty} \exp(-\theta_{\perp} c_r^2) \exp(-\theta_{\parallel} S^2) \exp(-\theta_{\parallel}^2 S^2 / \Delta\theta) \cdot \\ \cdot [Erfi(Z_+) + Erfi(Z_-)] c_r^2 \sigma(c_r) dc_r \quad (12)$$

Здесь $c_r = V_e^{-1} \cdot g$, $V_e = \sqrt{2kT/\mu}$, $\theta_{\parallel} = T_{\parallel}/T$, $\theta_{\perp} = T_{\perp}/T$, $\Delta\theta = \theta_{\perp} - \theta_{\parallel}$, $S = V_e^{-1} \cdot u$, $Z_{\pm} = \sqrt{\Delta\theta} \cdot c_r \pm \theta_{\parallel} S (\Delta\theta)^{-1/2}$, $c_0 = (\sqrt{2\mu E_0}) V_e^{-1}$.

Для перехода к размерным константам скоростей $K^{(eq)}$, $K^{(neq)}$ их надо умножить на частоту соударений $\frac{4}{\sqrt{\pi}}(n_i n_j) V_e$, где (n_i, n_j) - концентрации соответствующих компонентов смеси.

В случае модели твердых сфер при отсутствии энергетического барьера реакции ($c_0 = 0$) константа поступательно равновесных реакций (11) переходит в известное выражение для полного числа упругих столкновений N_{ij} молекул сорта «i» с молекулами сорта «j» в единицу времени в единице объема смеси газов [4].

$$N_{ij} = \pi d_{ij}^2 \sqrt{8kT/\pi\mu_{ij}} (n_i n_j) \quad (13)$$

Здесь $d_{ij} = (d_i + d_j)/2$, где (d_i, d_j) - диаметры молекул-«шаров» сортов «i» и «j» соответственно.

В случае модели сечения столкновений (8) формула для $K^{(neq)}$ (12) совпадает с формулой (9).

Покажем, что для высокопороговых бимолекулярных эндотермических реакций при $c_0 \gg 1$ величина $K^{(neq)}$ может быть непосредственно выражена через величину $K^{(eq)}$, умноженную на коэффициент, содержащий в себе одно влияние всех четырех основных факторов [2], определяющих эффект высокоскоростного «перехлеста» [1].

Обозначим символом $F(c_r)$ произведение следующих сомножителей:

$$F(c_r) \equiv \exp(c_r^2) \exp(-\theta_{\perp} c_r^2) \exp(-\theta_{\parallel} S^2) \cdot \exp(-\theta_{\parallel}^2 S^2 / \Delta\theta) \cdot (c_r \Delta\theta)^{-1} \cdot \int_{Z_+}^{Z_-} \exp(t^2) dt \quad (14)$$

С учетом соотношения (14) формула для $K^{(neq)}$ (13) может быть записана так:

$$K^{(neq)} = \int_{c_0}^{\infty} F(c_r) d[-K^{(eq)}(c_r)] \quad (15)$$

Где функция $K^{(eq)}(c_r)$ равна

$$K_{c_r}^{(eq)} = \int_{c_r}^{\infty} c_r^3 \sigma(c_r) \exp(-c_r^2) dc_r \quad (16)$$

При $c_r = c_0$ формулы (16) и (11) совпадают. Формула (15), после интегрирования по частям, примет вид:

$$K^{(neq)} = F(c_0) \cdot K^{(eq)}(c_0) + \int_{c_0}^{\infty} K^{(eq)}(c_r) \cdot dF(c_r) \quad (17)$$

При больших значениях величины c_0 по сравнению с единицей ($c_0 \gg 1$), т.е. в случае значительного превосходства по величине барьера энергии E_0 над энергией теп-

лового движения частиц $\mu V_T^2/2$, значение интеграла в формуле (17) асимптотически (в главном приближении по параметру $1/c_0^2$) будет определяться изменением подынтегрального выражения в окрестности точки $c_r = c_0$. В силу этого значение интеграла в формуле (17) может быть асимптотически оценено следующим образом:

$$\int_{-\infty}^{\infty} K^{(eq)}(c_0) dF(c_r) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} [\exp(c_r^2) K_{(c_r)}^{(eq)}] \cdot [\exp(-c_r^2) dF(c_r)] \equiv \exp(c_0^2) K_{(c_0)}^{(eq)} \cdot \int_0^{\infty} \exp(-c_r^2) dF(c_r) \quad (18)$$

Применяя вновь интегрирование по частям к выражению (18) и подставляя результат в формулу (17), приведем её к следующему структурному виду:

$$K^{(neq)} = Q(c_0, S, \theta_{//}, \theta_{\perp}) \quad (19)$$

Коэффициент $Q(c_0, S, \theta_{//}, \theta_{\perp})$ в формуле (19) зависит от четырех параметров, определяющих влияние четырех основных физических факторов [2] на величину высокоскоростной поступательной неравновесности в ударной волне [1].

В более подробной записи коэффициент $Q(c_0, S, \theta_{//}, \theta_{\perp})$ будет равен:

$$Q(c_0, S, \theta_{//}, \theta_{\perp}) = (\sqrt{\pi}/\sqrt{\theta_{//} \Delta \theta}) \cdot \exp(c_0^2) \cdot \{F(Z_{0,+}) \operatorname{Erfc}[\sqrt{\theta_{//}}(c_0 - S)] + F(Z_{0,-}) \operatorname{Erfc}[\sqrt{\theta_{//}}(c_0 - S)]\} \equiv (\sqrt{\pi}/\sqrt{\theta_{//} \Delta \theta}) F(Z_{0,+}) \cdot \exp[\theta_0 - \theta_{//}(\sqrt{\theta_0} - S)^2] \quad (20)$$

здесь $F(Z) = \exp(-Z^2) \operatorname{erfi}(Z)$, $\operatorname{Erfc}(Z) = \sqrt{\pi}/2 - \operatorname{Erf}(Z)$, $Z_{0,\pm} = \sqrt{\Delta \theta} c_0 \pm \theta_{//} S / \sqrt{\Delta \theta}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Генич А.П., Куликов С.В., Манелис Г.Б., Черешнев С.Л. Распределение молекулярных скоростей во фронте ударной волны в газовых смесях. – Изв. АН СССР, Механика жидкостей и газа. -1990. №2, с. 144-150.
2. Кузнецов М.М., Кулешова Ю.Д., Смотров Л.В. Эффект высокоскоростной поступательной неравновесности в бимодальной ударной волне. Вестник МГОУ. Сер. № «Физика-математика», 2012, №2 с.108-115.
3. Прудников А.П., Брычков Ю.А., Маричев О.Н. Интегралы и ряды, Наука, Гл. ред. Физ-мат. лит., 1981 г.
4. Bird G.A., Shock wave structure in Gas Mixtures. Proceed. of the 14-th. Int. Symp. on Rare Gas Dyn., ed. by H.Oguchi, V.1, 1985, pp. 175-182.
5. В.В. Аристов, Черемисин Ф.Г.. Прямое численное решение кинетического уравнения Больцмана. Изд.ВЦ РАН, М., 1992 г.,187 с.

6. *Muntz E.P., Harnett L.N. Molecular Velocity Distribution Function Measurement in a Normal Shock Wave. The Physics of Fluids, V.12, No 10, 1969, pp.2027-2035*
7. *Куликов С.В. Поступательная неравновесность трехкомпонентного газа во фронте ударной волны. Изв. АН. СССР, Мех. жидкости и газа. №4, 1997, 171-178*
8. *Генич А.П., Куликов С.В., Соловьев М.Е., Черешнев С.Л. Влияние поступательной неравновесности в ударной волне на скорость элементарных молекулярных процессов. Фундаментальные проблемы физики ударных волн. Тезисы докладов т.1., Часть 2, 1987 г., с. 240-242.*
9. *Козлов П.В., Лосев С.А., Романенко Ю.В. Поступательная неравновесность во фронте ударной волны в смеси аргона и гелия. Письма в ЖТФ, 2000, т.26, вып. 22, с.69-75*
10. *Великодный В.Ю., Емельянов А.В., Еремин А.В., Неадиабатическое возбуждение молекул йода в зоне поступательной неравновесности ударной волны. ЖТФ, т.69, в.10,1999. с.23-33*
11. *Диваков О.Г., Еремин А.В., Зиборов В.С., академик В.Е. Фортков. Неравновесное воспламенение кислородно-водородных смесей во фронте слабой ударной волны. Доклады РАН ,т.373,№4, 2000,с. 487-490.*
12. *Физико-химические процессы в газовой динамике. Компьютеризованный справочник в 3-х томах. Том 1. Динамика физико-химических процессов в газе и плазме. Под редакцией Черного Г.Г. и Лосева С.А. – М.:Изд. Московского университета, 1995 г. 350 с.*
13. *Олвер Ф. Введение в асимптотические методы и специальные функции – М.: «Наука», Главн. Редакция физ.-мат. лит. 1978 г.*
14. *Великодный В.Ю. Влияние средних парциальных параметров на кинетику химических реакций. Молекулярная газодинамика и механика неоднородных сред – М.: Наука, 1990, -с.41-50.*
15. *Sinclair M. and de Leeuw J.H. A Monte Carlo Solution to a Molecular Diffusion Shock Problem. Advances in Applied Mechanics. Suppl.5, Rar. Gas. Dyn., 1969, v.1, pp. 319-326.*

ANALYTICAL QUALITIES OF HIGHVELOCITY TRANSLATIONAL NONEQUILIBRIUM IN SHOCK WAVE

M. Kuznetsov, L. Smotrova

*Moscow State Regional University
10a, Radio St., Moscow, 105005, Russia*

Abstract. The analytical method of investigating the structure of shock wave front with nonequilibrium translational chemical reaction is considered. The method is based on elliptic bimodal approximation of the function of the molecules distribution in connection with the analysis of the barrier chemical processes rates.

Keywords: kinetic, equation, nonequilibrium, chemical, reaction shock wave, distribution, molecular.