

Санкт-Петербургский государственный университет

На правах рукописи

Шакурова Лия Алимджановна

**Эффекты скольжения в смесях газов с поуровневой
кинетикой и поверхностными реакциями**

Научная специальность 1.1.9. Механика жидкости, газа и плазмы

Диссертация
на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук, профессор
Кустова Елена Владимировна

Санкт-Петербург — 2024

Оглавление

	Стр.
Введение	4
Глава 1. Граничные условия скольжения в поуровневом приближении	15
1.1 Система уравнений переноса с учетом поуровневой колебательно-химической кинетики	15
1.2 Получение граничных условий методом Грэда в случае частично каталитической поверхности	27
1.2.1 Описание теоретического подхода	29
1.2.2 Скачок концентраций	31
1.2.3 Скорость скольжения	33
1.2.4 Скачок температуры	34
1.2.5 Выражения в случае однотемпературного приближения	36
1.3 Подход, основанный на кинетическом граничном условии	39
1.3.1 Кинетическое граничное условие в поуровневом приближении	39
1.3.2 Зеркально-диффузное ядро рассеяния	41
1.3.3 Граничные условия для числовых плотностей	42
1.3.4 Скорость скольжения и скачок температуры	44
1.4 Дальнейшее обсуждение и упрощение полученных граничных условий	46
1.4.1 Выражения, записанные через коэффициенты переноса	46
1.4.2 Граничные условия в случае однокомпонентного газа	48
1.4.3 Ядро рассеяния Черчиньяни–Лампис	50
1.5 Выводы по Главе 1	52
Глава 2. Дальнейшее обобщение подхода на случай детального моделирования гетерогенных процессов	54
2.1 Ограничения известных теоретических подходов при моделировании поверхностных процессов	55
2.2 Обобщение подхода, основанного на кинетическом граничном условии	56
2.3 Граничные условия скольжения	61

	Стр.
2.3.1	Выражения для массовых потоков частиц 61
2.3.2	Модель Максвелла 63
2.3.3	Модель Черчиньяни–Лампис 64
2.4	Обобщение модели на случай сохранения полного массового потока вблизи поверхности 65
2.5	Упрощение полученных в рамках новых подходов выражений . . . 67
2.6	Моделирование гетерогенной рекомбинации в граничных условиях скольжения 71
2.6.1	Модель из Главы 1 72
2.6.2	Обобщенная модель из текущей Главы 73
2.6.3	Модель Барбато 74
2.7	Выводы по Главе 2 74
 Глава 3. Течение смеси воздуха в пограничном слое на линии	
	торможения 77
3.1	Постановка задачи 78
3.1.1	Система уравнений переноса 78
3.1.2	Гомогенная и гетерогенная колебательная и химическая кинетика в воздухе 80
3.1.3	Модели скорости диффузии 82
3.2	Результаты и обсуждение 83
3.2.1	Тестовые случаи 83
3.2.2	Численная схема 85
3.2.3	Скорости гетерогенных реакций 87
3.2.4	Профили макропараметров течения 89
3.2.5	Тепловые потоки 95
3.2.6	Влияние различных обобщений граничных условий 101
3.2.7	Влияние коэффициента аккомодации 103
3.3	Выводы по Главе 3 107
 Заключение 109	
 Список использованных источников 114	
 Приложение А. Публикации по теме диссертации 129	

Введение

Обзор источников по теме исследования

Построение надежных гидродинамических моделей описания газовых течений, дополненных детальной кинетикой физических и химических процессов как в газовой фазе, так и на поверхности твердого тела, играет крайне важную роль для исследований в таких передовых областях, как аэрокосмическая наука, высокоскоростная аэродинамика, приложения низкотемпературной плазмы, а также наука об окружающей среде. Моделирование взаимодействия газа с поверхностью имеет особую важность при разработке систем теплозащиты спускаемых космических аппаратов.

Течения газов на больших высотах, где реализуются условия сильной неравновесности, часто моделируют с применением метода прямого статистического моделирования (DSMC, ПСМ) [1—6], поскольку классические континуальные подходы не способны описывать сильные отклонения от равновесия и эффекты разреженности среды. С другой стороны, современные детальные континуальные подходы, такие как приближение поуровневой кинетики (State-to-State, STS), способные учитывать совместно колебательную и химическую кинетику, газовую динамику и процессы переноса [7—9], могут значительно расширить диапазон применимости моделей сплошной среды [10; 11].

Моделирование течений неравновесных реагирующих газов с учетом поуровневой колебательно-химической кинетики представляет собой один из наиболее перспективных подходов в областях исследований, упомянутых выше. Такие модели способны детально учитывать эффекты неравновесности в газовом потоке, а также оценивать их влияние на динамику и процессы тепло- и массопереноса. В случае отсутствия экспериментальных данных, поуровневый подход можно применять для верификации менее детальных моделей газовой динамики. В настоящее время поуровневый подход широко применяется для пространственно-однородных задач [10; 12—14], одномерных (1-D) и квазиодномерных задач, таких как расчет фронта и зоны релаксации сильных ударных волн [15—23], сверхзвуковые течения в соплах [24; 25], течения газа на линии

торможения [26—32], а также для некоторых двумерных задач [33—38]. Однако широкое применение поуровневых моделей для расчета двумерных и трехмерных течений вязких реагирующих течений газовых смесей все еще ограничено несколькими факторами. Во-первых, вычисление поуровневых коэффициентов переноса является вычислительно дорогостоящей задачей [7; 9], особенно в случае многоатомных газов [39; 40]. Частично данное ограничение можно обойти с помощью применения упрощенных моделей переноса [8; 41; 42], хорошо согласующихся с точными методами. Другой проблемой подхода является отсутствие формальных методов кинетической теории для получения граничных условий (Boundary Conditions, BC) для макропараметров потока, включающих в поуровневом подходе заселенности всех колебательных уровней.

Как известно, континуальная модель газа неприменима в тонком слое, близком к поверхности твердого тела, или слое Кнудсена. Тем не менее, во многих случаях применение континуальных подходов может дать определенные преимущества при моделировании неравновесных разреженных течений вблизи твердых тел. Для точного описания таких течений крайне важно учитывать эффекты разреженности в слое и влияние гетерогенных реакций, чего можно достичь с помощью моделирования в рамках кинетического подхода. Однако реализация кинетического подхода вблизи твердых тел требует значительных вычислительных ресурсов. Данную проблему можно решить, задавая особые граничные условия на внешней границе слоя Кнудсена, которые согласуются с решением уравнений Навье–Стокса для внешнего течения [43]. Следует отметить, что эти граничные условия расширяют применимость континуальных подходов лишь для случаев течения газа в режиме скольжения (число Кнудсена находится примерно в диапазоне 0.001–0.25). Тем не менее, существует множество приложений, в которых течения газа находятся именно в таком режиме, и учет детального взаимодействия с поверхностями тел и гетерогенных процессов имеет важное значение.

При необходимости учета сложных физических эффектов, обусловленных взаимодействием газа с поверхностью, в кинетических подходах требуется лишь задание ядра рассеяния. Описание ряда моделей рассеяния можно найти в работах [44—49]. Границы применимости моделей подробно обсуждаются в [47; 50—53]. Самыми широко используемыми моделями являются модель Максвелла [44], модель Черчиньяни–Лампис (CL) [47] и расширение модели CL, предложенное Лордом [49; 54]. В моделях рассеяния зачастую требует-

ся знание одного или нескольких коэффициентов аккомодации. Их значения могут быть получены путем экспериментальных измерений [55—57] либо с использованием молекулярно-динамического (MD) моделирования [58; 59]. Тем не менее, указанные модели рассеяния, как правило, не позволяют в полной мере воспроизвести детали газовой динамики у поверхности тела, о чем свидетельствуют расхождения между получаемыми в их рамках распределениями и результатами молекулярно-динамического моделирования [60; 61]. К сожалению, применение молекулярно-динамических расчетов ограничено в связи с высокими вычислительными затратами. Существует множество обобщения указанных моделей, например [62; 63], однако они по-прежнему обладают определенными ограничениями ввиду сложности адекватного описания взаимодействия для произвольных газовых сред и материалов поверхностей.

Моделирование гетерогенных реакций в рамках DSMC представляет собой сложную задачу ввиду необходимости определения вероятностей реакций, которые зачастую выводятся на основе макроскопических, а не микроскопических данных. Подходы, успешно решающие эту проблему, можно найти в работах [64—66]. К примеру, в работе [66] вероятности адсорбции и рекомбинации в рамках модели Или–Ридила определяются на основе индивидуальных свойств каждой отдельной молекулы и частот десорбции, тогда как вероятности рекомбинации согласно модели Ленгмюра–Хиншельвуда выводятся из макроскопических скоростей реакций.

Что касается континуальных подходов, физические эффекты взаимодействия газа с твердым телом могут быть отражены с помощью так называемых условий скольжения для макроскопической скорости и температуры (скорость скольжения и скачок температуры). Отклонения указанных макроскопических параметров в газе от их значений на твердой поверхности в значительной степени определяются степенью разреженности газа. С ростом числа Кнудсена могут происходить существенные изменения газодинамических характеристик, которые принято называть «эффектом скольжения». Данный эффект обусловлен наличием градиентов макроскопических параметров вблизи твердой стенки, что приводит к значительным отклонениям функции распределения скоростей молекул от равновесного распределения. Эффекты скольжения зависят от типа рассеяния частиц твердой поверхностью, в связи с чем для их моделирования также необходимо знание ядра рассеяния.

При моделировании течений в рамках STS подхода скачок температуры практически не учитывался. Исключение составляет работа [67], в которой была реализована феноменологическая модель скачка. Модель основана на предположении, что эффектами столкновений газовых частиц внутри слоя Кнудсена можно пренебречь ввиду того, что толщина данного слоя соизмерима со средней длиной свободного пробега [68]. При этом рассмотрение этого граничного условия для температуры было ограничено рамками однотемпературного приближения. Сам скачок вычислялся при предположении о следующем равенстве: тепловой поток Фурье, входящий в слой Кнудсена, равен тепловому потоку при контакте с твердой стенкой [69]. Тепловой поток на твердой поверхности при таком предположении оказывается пропорциональным самому скачку, а также числовым плотностям молекул и атомов и их средним тепловым скоростям [67].

Гетерогенные физико-химические процессы в континуальном подходе обычно учитывают посредством граничных условий для массовых потоков компонентов газовой смеси. При отсутствии химических реакций на поверхности массовые потоки полагаются равными нулю. Поверхность твердого тела, на которой не рассматриваются гетерогенные реакции, принято называть некаталитической. В противном случае, когда рассматриваются реакции, соответствующая поверхность классифицируется как каталитическая (или частично каталитическая). На макроскопическом уровне совместный учет каталитичности поверхности и неравновесной газовой динамики в рамках одно- и многотемпературных подходов можно найти в работах [55; 70; 71], в поуровневом приближении — в [27; 28; 72]. Однако в этих работах при STS-моделировании применялась упрощенная феноменологическая модель гетерогенных реакций, а скачками макропараметров, как правило, пренебрегали.

Граничные условия для скорости, температуры и числовых плотностей, которые в поуровневом подходе включают в себя заселенности всех колебательных уровней, — скорость скольжения, скачок температуры и массовые потоки на поверхности — обычно называют граничными условиями скольжения. Такая терминология будет далее использоваться в диссертационной работе.

Существует ряд способов получения граничных условий скольжения, отражающих физические эффекты взаимодействия газа с поверхностью. Во-первых, их можно записать через коэффициенты скольжения, полученные в ходе моделирования взаимодействия газа с твердой поверхностью в рамках кинетического или континуального подходов [73—76], или вывести теорети-

чески при численном анализе течения в слое Кнудсена [77—79]. Во-вторых, граничные условия могут быть получены с использованием теоретических методов [80—84]. Кроме того, условия скольжения могут быть получены при численном решении модельного уравнения Больцмана в слое Кнудсена [85; 86]. Помимо этих методов, граничные условия могут быть получены из экспериментов, проведенных вблизи твердой стенки.

Данное исследование фокусируется на теоретических подходах. К таким подходам относятся метод полупотоков, который был первоначально предложен Паттерсоном [81] и развит Шидловским [87]; метод Грэда, основанный на граничном условии для функции распределения отраженных частиц [80]; подход, основанный на кинетическом граничном условии [88—90], развитый в рамках данной работы; а также метод, основанный на анализе кнудсеновского слоя, разработанный в работах Соне [91; 92].

Первоначально во всех упомянутых теоретических методах рассматривался однокомпонентный газ без внутренних степеней свободы, а также зеркально-диффузная модель рассеяния частиц поверхностью (в некоторых работах только зеркальное или диффузное рассеяние). Обобщение на многокомпонентную газовую смесь, рассматриваемую в рамках однетемпературного подхода, приведено в работах [43; 82; 93—95], а для многотемпературного случая — в работах [71; 96—98]. Для модели СЛ скачок температуры и скорость скольжения можно найти в [50; 95]. Следует отметить, что в большинстве теоретических исследований граничные условия выводятся на основе модельного кинетического уравнения, а не для полного уравнения Больцмана; исключением являются работы [71; 82; 96], основанные на формализме Чепмена–Энскога.

Учет гетерогенных процессов в сильнонеравновесных задачах аэродинамики представляет собой гораздо более сложную задачу, особенно в поуровневом подходе. Первую попытку включить гетерогенные химические реакции в граничные условия скольжения предпринял Скотт [93] в рамках однетемпературной модели. Он предположил, что в случае модели рассеяния частиц Максвелла часть диффузно отраженных частиц может рекомбинировать или диссоциировать на поверхности и ввел коэффициент рекомбинации для описания этих процессов. Позже этот подход был применен в работах [71; 82; 96]. Сами коэффициенты поверхностной рекомбинации могут быть измерены экспериментально [55; 99—101], а также рассчитаны с использованием методов молекулярной динамики или квазиклассических траекторных расчетов [72;

102—104]. Следует отметить, что коэффициенты рекомбинации, полученные в работах [72; 103], зависят от колебательного уровня молекул. Более формальная кинетическая теория для учета поверхностных химических реакций, принимающая во внимание кристаллическую структуру поверхности, была разработана в [83; 84] и основывалась на рассмотрении как физической, так и химической адсорбции частиц. Подход при этом был основан на работах [105; 106], в которых были получены кинетические уравнения для частиц газа, взаимодействующих с потенциальным полем частиц поверхности и с фононами. Кроме упомянутых подходов, существует ряд феноменологических моделей гетерогенных процессов, таких как [70; 107; 108]. Однако большинство из них не учитывают детальную колебательную кинетику и ее связь с химией. Исключением является модель Барбато, разработанная в [109; 110]. Данная модель была применена для исследования влияния гетерогенной рекомбинации на параметры течения газа на линии торможения [28; 32; 72; 111].

Для учета совместного влияния гетерогенных реакций и физических эффектов от рассеяния частиц поверхностью в граничных условиях скольжения предпринимались попытки включить эти процессы в теоретические методы в рамках однотемпературного приближения [43; 82; 93; 94]. Тем не менее, как отмечается в [90; 112], в разработанных подходах гетерогенные реакции не были реализованы корректным образом; в поуровневом подходе задача до настоящего времени не рассматривалась. Одной из основных задач диссертационной работы является создание нового подхода к получению граничных условий, решающего упомянутые проблемы моделирования поверхностных реакций.

Ключевыми аспектами диссертации являются: 1) выявление проблем известных теоретических подходов к получению граничных условий скольжения в случае неравновесных течений и поверхностных реакций; 2) разработка нового самосогласованного подхода для вывода условий скольжения в газовых смесях с учетом газофазной и гетерогенной колебательно-химической кинетики; 3) получение макроскопических граничных условий на частично каталитической стенке; 4) внедрение новой модели в CFD-код и оценка влияния различных моделей граничных условий скольжения на течение воздуха вдоль линии торможения, включая анализ совместного эффекта от скачка температуры и гетерогенных реакций на кинетику воздуха, динамику потока и теплообмен.

Общая характеристика и структура работы

Актуальность темы обусловлена необходимостью создания точных и самосогласованных моделей, детально описывающих эффекты взаимодействия неравновесных потоков разреженного газа с твердыми поверхностями. Такие модели являются крайне важными для анализа входа космических аппаратов в атмосферу планет и моделирования газовых течений в микроканалах. Кроме того, они необходимы в ситуациях, когда требуется учет неравновесных гетерогенных процессов, таких как каталитические реакции на поверхности, абляция и эффекты ионизации при взаимодействии с твердым телом. Детальные модели позволяют корректно оценить влияние эффектов разреженности, а также газофазных и гетерогенных процессов на характеристики течения вблизи поверхности тела, включая тепловой поток. Точность определения теплового потока имеет критическое значение, поскольку может существенно отразиться на проектировании систем теплозащиты возвращаемых аппаратов.

Цель работы:

1. Построение теоретического подхода для получения граничных условий скольжения для макропараметров течения реагирующей газовой смеси в рамках поуровневого приближения. Вывод условий скольжения для конкретных моделей рассеяния частиц на поверхности твердого тела.
2. Сравнение разработанного подхода с другими известными теоретическими методами, такими как метод Грэда и метод Паттерсона–Шидловского. Выявление преимуществ разработанного подхода.
3. Последующее обобщение подхода с целью корректного учета влияния гетерогенных процессов в граничных условиях скольжения, включая адсорбцию/десорбцию, колебательное возбуждение/деактивацию и химические реакции.
4. Валидация обобщенного подхода, включающая в себя теоретический анализ путем сравнения выражений массовых потоков на поверхности с другими известными моделями, а также сопоставление полученных значений эффективных скоростей гетерогенной рекомбинации с результатами *ab initio* молекулярно-динамического моделирования.
5. Реализация разработанных моделей граничных условий скольжения в гидродинамическом решателе для моделирования динамики и поуров-

невой кинетики смеси пятикомпонентного воздуха в пограничном слое на линии торможения.

6. Исследование влияния степени разреженности газа, различных типов условий скольжения и каталитичности стенки на параметры течения в пограничном слое.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием строгих методов кинетической теории. Граничные условия скольжения выводятся из кинетического граничного условия для функции распределения частиц, основанного на первых принципах. Кроме того, проводится детальное сравнение полученных выражений с другими известными моделями условий скольжения. Показано, что ряд известных феноменологических и теоретических моделей могут быть выведены как частные случаи граничных условий, полученных в предложенном обобщенном подходе, при определенных упрощающих предположениях. Корректность граничных условий дополнительно подтверждается согласием результатов, полученных в задаче о течении воздуха в пограничном слое в окрестности точки торможения, с результатами других численных расчетов. Более того, для указанного течения воздуха эффективные коэффициенты скорости гетерогенной рекомбинации, вычисленные в рамках разработанного обобщенного подхода, демонстрируют наилучшее согласие с коэффициентами, полученными методом молекулярно-динамического моделирования.

Научная ценность диссертационной работы заключается в следующем:

- Сформулирован подход, позволяющий получать граничные условия скольжения для произвольной модели рассеяния частиц твердой стенкой, а также учитывающий влияние неравновесных гетерогенных процессов.
- Проведен анализ существующих макроскопических моделей гетерогенных процессов, выведен общий вид выражений для массовых потоков, обеспечивающих корректную реализацию данных процессов.
- Оценено влияние моделей гетерогенной рекомбинации на поверхности из диоксида кремния, а также влияние эффектов разреженности газа на параметры течения воздуха в пограничном слое.
- Исследовано влияние моделей скорости диффузии в граничных условиях, а также коэффициента аккомодации в максвелловском ядре рассеяния на состав и характеристики переноса воздушной смеси.

Практическая значимость диссертации состоит в следующем:

- Получены граничные условия скольжения для частных случаев рассеяния частиц поверхностью, с последующим обсуждением методов их интеграции в программные коды вычислительной газовой динамики.
- Сформулированы рекомендации по необходимости учета скачка температуры при выборе моделей граничных условий.
- На основе анализа численных расчетов сделан вывод о недостаточной точности известных феноменологических моделей для вычисления теплового потока в критической точке.

Основные научные результаты исследования заключается в следующем:

1. Сформулирован строгий самосогласованный подход к получению поуровневых граничных условий для макропараметров течений неравновесных газовых смесей из кинетического граничного условия ([88], Стр. 9–12).
2. Посредством теоретического анализа выявлены проблемы, связанные с учетом гетерогенных реакций в рамках известных теоретических методов ([90], Стр. 2–4). Проблемы состоят в невозможности учета вкладов частиц различных сортов в массовые потоки на стенке, что также подтверждается численным моделированием ([112], Стр. 10–16).
3. Предложено обобщение классического кинетического граничного условия для функции распределения путем включения членов, описывающих образование и потерю частиц вследствие гетерогенных процессов ([90], Стр. 2–4; [112], Стр. 4–5).
4. На основе моделей рассеяния частиц Максвелла и Черчиньяни–Лампис получены граничные условия скольжения в поуровневом приближении, включающие в себя выражения для скорости скольжения, скачка температуры и массовых потоков частиц ([88], Стр. 11–14; [90], Стр. 6–9; [112], Стр. 5–7).
5. Обнаружена зависимость полученных граничных условий от диагональных компонент тензора напряжений — объемной вязкости и релаксационного давления, учитывающих быстрые неупругие поступательно-вращательные обмены энергией при взаимодействии частиц ([88], Стр. 5–8; [89], Стр. 4–6).
6. Изучено влияние степени разреженности газа, гетерогенной рекомбинации и скачка температуры на параметры течения воздуха в погра-

ничном слое на линии торможения. Продемонстрировано существенное влияние скачка температуры на аэродинамические характеристики и тепловой поток к поверхности, при этом влияние гетерогенных реакций на поверхности из диоксида кремния оказывается более слабым ([112], Стр. 10–16).

7. Исследованы эффекты от применения различных моделей скорости диффузии в граничных условиях скольжения. Выявлено, что модели диффузии оказывают заметное влияние на концентрации частиц и тепловой поток вблизи поверхности ([113], Стр. 9–15).

Положения, выносимые на защиту:

1. Кинетическое граничное условие для функции распределения частиц, обобщенное на случай поуровневого приближения. Метод получения граничных условий скольжения на основе полученного граничного условия для функции распределения. Подтверждение эквивалентности предложенного подхода методам Грэда и Паттерсона–Шидловского в случае однотемпературного приближения.
2. Обобщение кинетического граничного условия и условия нормировки для произвольного ядра рассеяния с целью учета гетерогенных процессов, ведущих к изменению числа частиц: адсорбции/десорбции, колебательного возбуждения/деактивации и химических реакций.
3. Выражения для граничных условий скольжения в рамках предложенного подхода и его модификации в случае ядер рассеяния Максвелла и Черчиньяни–Лампис. Доказательство свойства независимости граничных условий для числовых концентраций частиц от модели рассеяния.
4. Установление общего вида выражений для массовых потоков на поверхности, корректно учитывающих влияние гетерогенных процессов. Доказательство неспособности предложенных ранее подходов описывать эти процессы.
5. Результаты численного моделирования течения смеси воздуха в пограничном слое на линии торможения. Оценка влияния различных моделей каталитичности стенки, подтверждение выводов о необходимости использования разработанного самосогласованного подхода.
6. Результаты исследования влияния разреженности газа, моделей скорости диффузии и коэффициента аккомодации на параметры течения воздуха в пограничном слое. Оценка необходимости учета скачка тем-

пературы в зависимости от значения числа Кнудсена. Исследование вклада отдельных процессов в полный тепловой поток на стенке.

Публикации. Результаты, представленные в диссертации, опубликованы в работах [1*–12*] из них 1 в журнале, входящем в перечень рецензируемых научных журналов, рекомендованных ВАК, 4 — в рецензируемых изданиях, индексируемых в международных базах цитирования Web of Science и Scopus, 7 — в материалах конференций, индексируемых в РИНЦ. Личный вклад автора в подготовку публикаций описан в Приложении А.

Апробация результатов. Результаты работы над диссертацией докладывались на Всероссийских и международных конференциях:

1. XXII Международная конференция по Вычислительной механике и современным прикладным программным системам ВМСППС'2021 (Алушта, 2021);
2. 32-й Международный симпозиум по динамике разреженного газа RGD32 (Сеул, Южная Корея, 2022);
3. 21-я Международная конференция по методам аэрофизических исследований ISMAR-2022 (Новосибирск, 2022);
4. XXIV Международная конференция по Прикладной математике и механике в аэрокосмической отрасли АММАГ'2022 (Алушта, 2022)
5. Всероссийский научный симпозиум по проблемам аэромеханики и газовой динамики, посвящённый 100-летию со дня рождения академика Г. Г. Чёрного (Москва, 2023);
6. XIII Всероссийский съезд по теоретической и прикладной механике (Санкт-Петербург, 2023);
7. XXIII Международная конференция по Вычислительной механике и современным прикладным программным системам ВМСППС'2023 (Дивноморское, 2023).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка литературы из 153 наименований и 1 приложения. Общий объем диссертации составляет 131 страницу, включая 44 рисунка и 6 таблиц.

Глава 1. Граничные условия скольжения в поуровневом приближении

В данной Главе приводится детальный вывод граничных условий для макропараметров сильнонеравновесных течений многокомпонентных смесей газов в режиме скольжения с помощью двух различных подходов. Первый теоретический подход использует методику, предложенную Грэдом, второй основан на кинетическом граничном условии. Показано, что в случае зеркально-диффузного рассеяния на твердой стенке предложенные подходы эквивалентны. В то же время подход, основанный на кинетическом граничном условии, предлагает более строгое математическое описание задачи и может быть легко применен для других ядер рассеяния и моделей взаимодействия газа с поверхностью. Выражения для граничных условий скольжения приведены для двух наиболее распространенных типов рассеяния: Максвелла, или зеркально-диффузного, и Черчиньяни–Лампис. Результаты, представленные в данной Главе, опубликованы в работах [88; 89].

Глава организована следующим образом. В разделе 1.1 представлены характерные масштабы времен и соответствующая им поуровневая система уравнений переноса течения многокомпонентной реагирующей газовой смеси. Граничные условия для скорости, температуры и числовых плотностей, полученные с помощью метода Грэда, представлены в разделе 1.2; в случае подхода, основанного на кинетическом граничном условии — в разделе 1.3. Помимо этого, показана эквивалентность обоих подходов, а также обсуждаются преимущества второго подхода (см. 1.3). Дальнейшие упрощения полученных выражений представлены в разделе 1.4.

1.1 Система уравнений переноса с учетом поуровневой колебательно-химической кинетики

В данном разделе приводится краткое описание постановки задачи о замкнутом описании течения неравновесной газовой смеси с быстрыми и мед-

ленными процессами. В качестве рассматриваемой модели выбрано детальное приближение поуровневой кинетики.

Кинетическое уравнение

В данной работе рассматривается смесь газов с поступательными, вращательными, колебательными степенями свободы, и при этом учитываются обмены внутренней энергией и химические реакции. Для этого вводится функция распределения $f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t)$ для частиц химического сорта c , находящихся на колебательном уровне i и вращательном уровне j (\mathbf{r} — координата, \mathbf{u}_c — скорость частицы c , t — время). Электронное возбуждение не рассматривается.

Пренебрегая влиянием массовых и электромагнитных сил, кинетические уравнения, или уравнения Больцмана, для функций распределения $f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t)$ можно записать в следующем виде (форма Ван Чанг–Уленбека) [9]:

$$\frac{\partial f_{cij}}{\partial t} + \mathbf{u}_c \cdot \nabla f_{cij} = J_{cij}, \quad (1.1)$$

$$c = 1, \dots, L, \quad i = 0, \dots, N_c, \quad j = 0, \dots, N_{ci},$$

где $\nabla = \partial/\partial \mathbf{r}$, L — общее число химических компонентов газовой смеси, N_c — число колебательных уровней частицы c , N_{ci} — число вращательных уровней молекулы c на колебательном уровне i , J_{cij} — интегральный оператор, отвечающий за изменение функции распределения в результате столкновений. В общем случае J_{cij} включает вклады упругих (J_{cij}^{el}) и неупругих столкновений (J_{cij}^{int}), а также химических реакций (J_{cij}^{react}):

$$J_{cij} = J_{cij}^{\text{el}} + J_{cij}^{\text{int}} + J_{cij}^{\text{react}}. \quad (1.2)$$

В условиях сильной неравновесности оператор столкновений можно разделить на операторы быстрых и медленных процессов [9]:

$$J_{cij} = J_{cij}^{\text{rap}} + J_{cij}^{\text{sl}}. \quad (1.3)$$

Для получения приближенного решения интегро-дифференциальных кинетических уравнений удобно сперва привести их к безразмерной форме:

$$\frac{\partial f_{cij}}{\partial t} + \mathbf{u}_c \cdot \nabla f_{cij} = \frac{1}{\varepsilon} J_{cij}^{\text{rap}} + J_{cij}^{\text{sl}}. \quad (1.4)$$

Здесь ε — малый параметр, определяемый соотношением характерных времен быстрых и медленных процессов, $\varepsilon \approx \tau_{\text{rap}}/\tau_{\text{sl}}$.

В данном исследовании применяется обобщенный метод Чепмена–Энскога, разработанный в [9]. Функция распределения представляется в виде обобщенного ряда Чепмена–Энскога по малому параметру ε :

$$f_{cij} = \sum_r \varepsilon^r f_{cij}^{(r)}(\mathbf{u}_c, \rho_\lambda(\mathbf{r}, t), \nabla \rho_\lambda(\mathbf{r}, t), \nabla^2 \rho_\lambda(\mathbf{r}, t), \dots), \quad (1.5)$$

где r — порядок ($r = 0, 1, \dots$), $\rho_\lambda(\mathbf{r}, t)$ — макропараметры газа, необходимые для замкнутого описания течения (их число определяется аддитивными инвариантами быстрых процессов). Для получения уравнений для $f_{cij}^{(r)}$, выражение (1.5) необходимо подставить в уравнение (1.4).

Замкнутую континуальную модель описания газового течения возможно построить после определения кинетического масштаба, или определения иерархии времен релаксации.

Характерные времена процессов и аддитивные инварианты

С этого момента предполагается, что течение газовой смеси рассматривается в рамках поуровневого приближения, позволяющего описывать совместно детальную колебательную и химическую кинетику. Тем не менее, все предположения могут быть применены и для менее детальных одно- и многотемпературных приближений.

Основная особенность поуровневого подхода заключается в том, что газовая динамика, перенос массы и энергии полностью связаны с неравновесной колебательной и химической кинетикой, поскольку характерные временные масштабы всех переходов колебательной энергии τ_{vibr} и химических реакций τ_{react} сопоставимы с временным масштабом изменения макропараметров θ :

$$\tau_{\text{tr}} \sim \tau_{\text{rot}} \ll \tau_{\text{vibr}} \sim \tau_{\text{react}} \sim \theta, \quad (1.6)$$

где τ_{tr} , τ_{rot} — характерные времена поступательной и вращательной релаксации.

В соответствии с этим кинетическим масштабированием оператор столкновений делится на быстрые и медленные процессы следующим образом:

$$J_{cij}^{\text{rap}} = J_{cij}^{\text{tr}} + J_{cij}^{\text{rot}}; \quad J_{cij}^{\text{sl}} = J_{cij}^{\text{vibr}} + J_{cij}^{\text{react}}. \quad (1.7)$$

С учетом масштаба времен (1.6) аддитивными инвариантами быстрых процессов в поуровневом подходе $\Psi_{cij}^{(\nu)}$ [9] являются импульс и полная энергия частицы:

$$\Psi_{cij}^{(\nu)} = m_c \mathbf{u}_c, \frac{m_c u_c^2}{2} + \varepsilon_j^{ci} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c, \quad \nu = 1, 2, 3, 4; \quad (1.8)$$

а также дополнительные инварианты быстрых процессов:

$$\Psi_{ci}^{(\nu+4)} = a_{ci}, \quad \nu = 1, \dots, N, \quad N = \sum_{c=1}^{L_M} N_c + L_A. \quad (1.9)$$

Здесь m_c — масса частицы c ; ε_j^{ci} , ε_i^c , ε_c — вращательная и колебательная энергии молекулы (последняя предполагается независимой от вращательного состояния), а также энергия образования частицы c ; L_M , L_A — число молекулярных и атомных компонентов. Появление дополнительного набора инвариантов (1.9) связано с тем, что переходы колебательной энергии и химические реакции заморожены в выбранном масштабе времен быстрых процессов.

Формальная кинетическая теория поуровневого приближения развита в работах [7; 9] в рамках обобщенного метода Чепмена–Энскога. Теория включает обобщенные уравнения гидродинамики и их замыкание на основе функций распределения нулевого и первого порядка, а также алгоритмы вычисления коэффициентов переноса. В данном разделе будет представлено краткое обобщение этой теории.

Определения макропараметров и потоковых членов

В рамках континуального подхода для описания течения необходимо задать параметры газа на макроскопическом уровне. Эти макропараметры определяют как моменты функций распределения [9]. Ниже представлены основные параметры, необходимые для детального описания неравновесных потоков газа.

Заселенность (числовая плотность) молекулярных частиц c на колебательном уровне i на единицу объема, $n_{ci}(\mathbf{r}, t)$:

$$n_{ci}(\mathbf{r}, t) = \sum_j \int f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t) d\mathbf{u}_c, \quad (1.10)$$

где интегрирование производится в фазовом пространстве скоростей частиц. Полная числовая плотность газовой смеси определяется как сумма n_{ci} :

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{cij} \int f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t) d\mathbf{u}_c = \sum_{ci} n_{ci}. \quad (1.11)$$

Макроскопическая скорость $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ газового потока определяется следующим моментом функции распределения:

$$\rho \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \sum_{cij} m_c \int \mathbf{u}_c f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t) d\mathbf{u}_c, \quad (1.12)$$

где ρ — плотность смеси, $\rho = \sum_{ci} m_c n_{ci}$.

Удельная полная внутренняя энергия $U(\mathbf{r}, t)$ компонентов смеси задается как сумма энергий:

$$U(\mathbf{r}, t) = E_{\text{tr}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vibr}} + E_{\text{f}}, \quad (1.13)$$

включающих в себя удельную поступательную энергию, E_{tr} :

$$\rho E_{\text{tr}} = \sum_{cij} \int \frac{m_c c_c^2}{2} f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t) d\mathbf{u}_c; \quad (1.14)$$

удельную вращательную энергию, E_{rot} :

$$\rho E_{\text{rot}} = \sum_{cij} \varepsilon_j^{ci} \int f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t) d\mathbf{u}_c; \quad (1.15)$$

удельную колебательную энергию, E_{vibr} :

$$\rho E_{\text{vibr}} = \sum_{cij} \varepsilon_i^c \int f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t) d\mathbf{u}_c = \sum_{ci} \varepsilon_i^c n_{ci}; \quad (1.16)$$

а также удельную энергию образования частиц, E_{f} :

$$\rho E_{\text{f}} = \sum_{cij} \varepsilon_c \int f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t) d\mathbf{u}_c = \sum_c \varepsilon_c n_c. \quad (1.17)$$

В приведенных выше соотношениях \mathbf{c}_c — собственная скорость частицы c , $\mathbf{c}_c = \mathbf{u}_c - \mathbf{v}$, n_c — числовая плотность частиц c , $n_c = \sum_i n_{ci}$. Значения ρE_{tr} , ρE_{rot} , ρE_{vibr} и ρE_{f} представляют соответствующую энергию на единицу объема.

Следует отметить, что при условии неравновесности потока, удельная внутренняя энергия (1.13) является функцией не только температуры (T), но и зависит от дополнительных макропараметров, определяемых различной степенью отклонения от равновесия. В поуровневом подходе U является функцией T и n_{ci} . Поэтому газ нельзя считать калорически совершенным.

Необходимые для замкнутого описания течения потоковые члены в поуровневом подходе включают скорость диффузии частиц c на колебательном уровне i , $\mathbf{V}_{ci}(\mathbf{r}, t)$, тензор напряжений, $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$, и полный тепловой поток, $\mathbf{q}(\mathbf{r}, t)$, определяемые следующим образом:

$$n_{ci} \mathbf{V}_{ci}(\mathbf{r}, t) = \sum_j \int \mathbf{c}_c f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t) d\mathbf{u}_c; \quad (1.18)$$

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \sum_{cij} \int m_c \mathbf{c}_c \mathbf{c}_c f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t) d\mathbf{u}_c; \quad (1.19)$$

$$\mathbf{q}(\mathbf{r}, t) = \sum_{cij} \int \left(\frac{m_c c_c^2}{2} + \varepsilon_j^{ci} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c \right) \mathbf{c}_c f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t) d\mathbf{u}_c. \quad (1.20)$$

Тепловой поток удобно представить в виде суммы нескольких слагаемых [9]:

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_{\text{F}} + \mathbf{q}_{\text{TD}} + \mathbf{q}_{\text{MD}} + \mathbf{q}_{\text{DVE}}. \quad (1.21)$$

Здесь \mathbf{q}_{F} — тепловой поток, связанный с переносом поступательной и вращательной энергии (поток Фурье), \mathbf{q}_{TD} — поток за счет термодиффузии, \mathbf{q}_{MD} — поток за счет массовой диффузии, \mathbf{q}_{DVE} — поток вследствие переноса колебательной энергии возбужденными молекулами. Последние слагаемые в выражении для теплового потока (\mathbf{q}_{MD} и \mathbf{q}_{DVE}) могут быть явно записаны только лишь в случае бинарной смеси. Потоки \mathbf{q}_{F} , \mathbf{q}_{TD} и \mathbf{q}_{MD} появляются также в одно- и многотемпературных моделях, однако поток \mathbf{q}_{DVE} характерен только для поуровневого приближения [25].

Поуровневые функции распределения в нулевом и первом приближениях

Опуская детали метода получения функций распределения [9], здесь будут представлены первые два члена разложения (1.5) — функции распределения нулевого и первого порядка. Остальные члены не учитываются, поскольку в рассматриваемом режиме скольжения их влияние невелико.

В нулевом приближении функция распределения представляет собой максвелловское распределение по скоростям и распределение Больцмана по вращательным уровням энергии j , домноженные на неравновесные числовые плотности колебательных уровней n_{ci} [9]:

$$f_{cij}^{(0)} = \frac{n_{ci}}{Z_{\text{rot},ci}} \left(\frac{m_c}{2\pi kT} \right)^{3/2} s_j^{ci} \exp \left(-\frac{m_c c_c^2}{2kT} - \frac{\varepsilon_j^{ci}}{kT} \right), \quad (1.22)$$

где k — постоянная Больцмана, $Z_{\text{rot},ci}$ — вращательная статистическая сумма, зависящая от колебательного состояния i , s_j^{ci} — статистический вес для молекулы c на j -м вращательном и i -м колебательном уровнях.

Функция распределения первого приближения представляется в виде суммы функции нулевого порядка и поправки первого порядка. Последняя может быть записана через линейную комбинацию градиентов гидродинамических переменных с неизвестными коэффициентами \mathbf{A}_{cij} , \mathbf{D}_{cij}^{dk} , \mathbf{B}_{cij} , F_{cij} , G_{cij} , зависящими от собственной скорости частицы и, неявно, от макропараметров потока [9]:

$$f_{cij}^{(1)} = f_{cij}^{(0)} + \frac{f_{cij}^{(0)}}{n} \left(-\mathbf{A}_{cij} \cdot \nabla \ln T - \sum_{dk} \mathbf{D}_{cij}^{dk} \cdot \mathbf{d}_{dk} - \mathbf{B}_{cij} : \nabla \mathbf{v} - F_{cij} \nabla \cdot \mathbf{v} - G_{cij} \right), \quad (1.23)$$

где \mathbf{d}_{ci} — диффузионная термодинамическая сила частиц сорта ci ,

$$\mathbf{d}_{ci} = \nabla \left(\frac{n_{ci}}{n} \right) + \left(\frac{n_{ci}}{n} - \frac{\rho_{ci}}{\rho} \right) \nabla \ln p, \quad (1.24)$$

$\rho_{ci} = n_{ci} m_c$ — плотность компонента ci , p — давление газа.

Согласно обобщенному методу Чепмена–Энскога [9], неизвестные функции \mathbf{A}_{cij} , \mathbf{D}_{cij}^{dk} , \mathbf{B}_{cij} , F_{cij} , G_{cij} находят из линейных интегральных уравнений, дополненных условиями, полученными из условий нормировки функции распределения. Решение интегральных уравнений можно свести к решению систем линейных алгебраических уравнений, полученных с помощью разложения неизвестных функций в ряды ортогональных полиномов — Сонина $S_{\mathbf{v}}^{(r)}$ по безразмерной скорости и Вальдмана–Трубенбахера по дискретным значениям вращательной энергии $P_j^{(p)}$:

$$S_{\mathbf{v}}^{(r)} = S_{\mathbf{v}}^{(r)} \left(\frac{m_c c_c^2}{2kT} \right), \quad P_j^{(p)} = P_j^{(p)} \left(\frac{\varepsilon_j^{ci}}{kT} \right). \quad (1.25)$$

Нулевые и первые полиномы имеют следующий вид:

$$S_{\mathbf{v}}^{(0)} = P_j^{(0)} = 1, \quad S_{\mathbf{v}}^{(1)} = 1 + \mathbf{v} - \frac{m_c c_c^2}{2kT}, \quad P_j^{(1)} = \left\langle \frac{\varepsilon_j^{ci}}{kT} \right\rangle_{\text{rot}} - \frac{\varepsilon_j^{ci}}{kT}. \quad (1.26)$$

Здесь $\langle \dots \rangle_{\text{rot}}$ обозначает осреднение по уровням вращательной энергии с локально-равновесным Больцмановским распределением.

На основе интегральных уравнений предлагаются следующие разложения для неизвестных функций [9]:

$$\mathbf{A}_{cij} = -\frac{m_c \mathbf{c}_c}{2kT} \sum_{rp} a_{ci,rp} S_{3/2}^{(r)} P_j^{(p)}, \quad (1.27)$$

$$\mathbf{D}_{cij}^{dk} = \frac{m_c \mathbf{c}_c}{2kT} \sum_r d_{ci,rp}^{dk} S_{3/2}^{(r)}, \quad (1.28)$$

$$\mathbf{B}_{cij} = \frac{m_c}{2kT} \left(\mathbf{c}_c \mathbf{c}_c - \frac{1}{3} c_c^2 \mathbf{I} \right) \sum_r b_{ci,r} S_{5/2}^{(r)}, \quad (1.29)$$

$$F_{cij} = \sum_{rp} f_{ci,rp} S_{1/2}^{(r)} P_j^{(p)}, \quad (1.30)$$

$$G_{cij} = \sum_{rp} g_{ci,rp} S_{1/2}^{(r)} P_j^{(p)}. \quad (1.31)$$

В приведенных выше выражениях $a_{ci,rp}$, $d_{ci,rp}^{dk}$, $b_{ci,r}$, $f_{ci,rp}$, $g_{ci,rp}$ — коэффициенты разложения. Стоит отметить, что могут быть предложены различные разложения для функций в поправке первого порядка. Однако набор полиномов выбирается в соответствии с правыми частями соответствующих интегральных

уравнений, см. [9]. Например, интегральные уравнения для векторных функций \mathbf{A}_{cij} включают вращательную энергию, а уравнения для неизвестной функции \mathbf{D}_{cij}^{dk} нет. В связи с чем в разложении для \mathbf{D}_{cij}^{dk} возможно использование только лишь полиномов Сонина, а для разложения \mathbf{A}_{cij} требуется произведение полиномов Сонина и Вальдмана–Трубенбахера. Однако возможен и выбор двойных систем полиномов как для \mathbf{A}_{cij} , так и для \mathbf{D}_{cij}^{dk} . Тем не менее, предложенный подход обеспечивает более простой вывод линейных систем для коэффициентов многокомпонентной диффузии.

Учитывая только лишь первые не исчезающие члены в разложениях (1.27)–(1.31), функцию распределения можно записать в виде

$$\begin{aligned}
 f_{cij}^{(1)} = f_{cij}^{(0)} & \left[1 + \frac{m_c}{2nkT} \mathbf{c}_c \cdot \nabla \ln T \left(a_{ci,00} S_{3/2}^{(0)} P_j^{(0)} + a_{ci,10} S_{3/2}^{(1)} P_j^{(0)} \right. \right. \\
 & \left. \left. + a_{ci,01} S_{3/2}^{(0)} P_j^{(1)} \right) - \frac{m_c}{2nkT} \sum_{dk} d_{ci,0}^{dk} \mathbf{c}_c \cdot \mathbf{d}_{dk} S_{3/2}^{(0)} \right. \\
 & - \frac{m_c}{2nkT} b_{ci,0} S_{5/2}^{(0)} \left(\mathbf{c}_c \mathbf{c}_c : \nabla \mathbf{v} - \frac{1}{3} c_c^2 \nabla \cdot \mathbf{v} \right) \\
 & - \frac{1}{n} \left(f_{ci,10} S_{1/2}^{(1)} P_j^{(0)} + f_{ci,01} S_{1/2}^{(0)} P_j^{(1)} \right) \nabla \cdot \mathbf{v} \\
 & \left. - \frac{1}{n} \left(g_{ci,10} S_{1/2}^{(1)} P_j^{(0)} + g_{ci,01} S_{1/2}^{(0)} P_j^{(1)} \right) \right]. \tag{1.32}
 \end{aligned}$$

При выводе (1.23) и (1.32) использованы уравнения переноса для макропараметров в нулевом приближении.

Система уравнений переноса для макропараметров течения

Систему уравнений переноса для макропараметров течения получают путем умножения уравнения Больцмана (1.1) на аддитивные инварианты столкновений (1.8)–(1.9), интегрирования по пространству скоростей и суммирования по s, i, j (для дополнительных инвариантов суммирование ведется только по вращательным состояниям j). Таким образом, расширенные уравнения гидро-

динамики принимают следующий вид [9]:

$$\frac{dn_{ci}}{dt} + n_{ci} \nabla \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot (n_{ci} \mathbf{V}_{ci}) = R_{ci}^{\text{vibr}} + R_{ci}^{\text{react}}, \quad (1.33)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{P} = 0, \quad (1.34)$$

$$\rho \frac{dU}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{q} + \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} = 0. \quad (1.35)$$

Здесь $i = 0, \dots, N_c$, $c = 1, \dots, L$, R_{ci}^{vibr} и R_{ci}^{react} — релаксационные члены, отвечающие за изменение заселенностей колебательных уровней молекул и концентраций частиц смеси, обусловленное колебательно-колебательными (VV) и колебательно-поступательными (VT) переходами энергии и химическими реакциями. Замыкание приведенной системы уравнений зависит от выбранной функции распределения $f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t)$ (см. (1.22), (1.32)).

Потоковые члены

Подстановка функции распределения (1.22) в определения потоковых членов (1.18)–(1.20) дает нулевой тепловой поток и скорости диффузии ($\mathbf{q} = \mathbf{V}_{ci} = 0$), а тензор напряжений принимает вид $\mathbf{P} = p\mathbf{I}$, где \mathbf{I} — единичный тензор. Система уравнений переноса сводится к уравнениям Эйлера, дополненными уравнениями колебательно-химической кинетики.

Замыкание уравнений (1.33)–(1.35) в первом приближении обобщенного метода Чепмена–Энскога осуществляется подстановкой функции распределения (1.32) в определения потоковых и релаксационных членов. Полученные выражения в данном приближении имеют вид [9]:

$$\mathbf{P} = (p - \zeta \nabla \cdot \mathbf{v} - p_{\text{rel}}) \mathbf{I} - 2\mu \mathbf{S}, \quad (1.36)$$

$$\mathbf{V}_{ci} = - \sum_{dk} D_{cidk} \mathbf{d}_{dk} - D_{T,ci} \nabla \ln T, \quad (1.37)$$

$$\mathbf{q} = -\lambda' \nabla T - p \sum_{ci} D_{T,ci} \mathbf{d}_{ci} + \sum_{ci} n_{ci} \mathbf{V}_{ci} \left(\frac{5}{2} kT + \langle \varepsilon_j^{ci} \rangle_{\text{rot}} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c \right). \quad (1.38)$$

Здесь μ и ζ — коэффициенты сдвиговой и объемной вязкости, p_{rel} — релаксационное (динамическое) давление, \mathbf{S} — бездивергентная симметричная часть

тензора скоростей деформации, λ' — парциальный коэффициент теплопроводности поступательных и вращательных степеней свободы, D_{cidk} и $D_{T,ci}$ — многокомпонентные коэффициенты диффузии и термодиффузии. Особенность переноса массы и энергии в STS подходе заключается в том, что диффузия колебательной энергии определяется градиентами заселенностей колебательных уровней и, следовательно, не зависит от каких-либо квазистационарных колебательных распределений. Коэффициенты теплопроводности и объемной вязкости включают вклады вращательной энергии, но не зависят от колебательной энергии, перенос которой обусловлен диффузией.

Используя разложения (1.27)–(1.31), можно переписать приведенные выше замыкающие соотношения в терминах коэффициентов разложений:

$$\mathbf{P} = p\mathbf{I} - kT \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{n} [b_{ci,0}\mathbf{S} - (f_{ci,10}\nabla \cdot \mathbf{v} + g_{ci,10})\mathbf{I}], \quad (1.39)$$

$$\mathbf{V}_{ci} = -\frac{1}{2n} \left(\sum_{dk} d_{ci,0}^{dk} \mathbf{d}_{dk} - a_{ci,00} \nabla \ln T \right), \quad (1.40)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{q} = & -\sum_{ci} \frac{n_{ci}}{n} \left[\left(\frac{5}{4}ka_{ci,10} + \frac{m_c}{2}c_{\text{rot},ci}a_{ci,01} \right) \nabla T - \frac{p}{2n_{ci}}a_{ci,00}\mathbf{d}_{ci} \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \left(\sum_{dk} d_{ci,0}^{dk} \mathbf{d}_{dk} - a_{ci,00} \nabla \ln T \right) \left(\frac{5}{2}kT + \langle \varepsilon_j^{ci} \rangle_{\text{rot}} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c \right) \right]. \end{aligned} \quad (1.41)$$

В этих выражениях $c_{\text{rot},ci}$ — вращательная удельная теплоемкость, зависящая от колебательного состояния. Следует обратить внимание, что релаксационные члены первого порядка в уравнениях (1.33) также связаны с нормальной составляющей тензора напряжения и могут быть выражены через коэффициенты разложения $f_{ci,rp}$ и $g_{ci,rp}$, см. [114; 115].

Сами коэффициенты переноса можно представить в виде:

$$D_{cidk} = \frac{1}{2n} d_{ci,0}^{dk}; \quad (1.42)$$

$$D_{T,ci} = -\frac{1}{2n} a_{ci,00}; \quad (1.43)$$

$$\begin{aligned} \lambda' &= \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{n} \left(\frac{5}{4} k a_{ci,10} + \frac{m_c}{2} c_{rot,ci} a_{ci,01} \right) \\ &= \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{n} (\lambda'_{ci,tr} + \lambda_{ci,rot}) = \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{n} \lambda'_{ci}; \end{aligned} \quad (1.44)$$

$$\mu = \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{n} \frac{kT}{2} b_{ci,0} = \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{n} \mu_{ci}; \quad (1.45)$$

$$\zeta = -\sum_{ci} \frac{n_{ci}}{n} kT f_{ci,10} = \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{n} \zeta_{ci}; \quad (1.46)$$

$$p_{rel} = -\sum_{ci} \frac{n_{ci}}{n} kT g_{ci,10} = \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{n} p_{rel,ci}. \quad (1.47)$$

Для удобства здесь определены эффективные коэффициенты переноса λ'_{ci} , μ_{ci} , ζ_{ci} , $p_{rel,ci}$, не являющиеся истинными коэффициентами переноса смеси, однако необходимые для физической интерпретации получаемых граничных условий. Коэффициенты термодиффузии $D_{T,ci}$ можно выразить и через коэффициенты $d_{ci,1}^{dk}$ вместо $a_{ci,00}$; однако обе формулировки эквивалентны [116].

Процедура вычисления коэффициентов разложений $a_{ci,rp}$, $d_{ci,r}^{dk}$, $b_{ci,r}$, $f_{ci,rp}$, $g_{ci,rp}$ из систем линейных уравнений, а также вид самих систем, детально описаны в монографии [9]. Эффективные алгоритмы получения данных коэффициентов в разреженных многоатомных газовых смесях с использованием современных вычислительных методов можно найти в [117]. Решение упомянутых систем уравнений требует знания интегралов столкновений, зависящих от сечений быстрых процессов и времени релаксации вращательной энергии. Алгоритмы нахождения поуровневых коэффициентов, разработанные в работах [9; 41], реализованы в программном комплексе КАРРА [118] для компонентов воздуха, поэтому при дальнейшем выводе предполагается, что коэффициенты разложения являются известными функциями температуры, заселенностей колебательных уровней и состава смеси.

В завершение этого раздела следует подчеркнуть, что на данном этапе были получены: замкнутая система расширенных уравнений гидродинамики в

приближениях идеального и вязкого газа; определяющие соотношения для потоковых членов и выражения для коэффициентов переноса. Система уравнений переноса в настоящей работе дополняется уравнением состояния термически совершенного газа ($p = nkT$) и моделью калорически несовершенного газа, предполагающей явное вычисление удельной энергии как функции T и неравновесных заселенностей колебательных уровней n_{ci} (1.13). Следующим шагом является задание граничных условий для набора макроскопических параметров n_{ci} , \mathbf{v} , T .

1.2 Получение граничных условий методом Грэда в случае частично каталитической поверхности

В данном разделе граничные условия на внешней границе слоя Кнудсена получены с применением метода Грэда. Изначально метод был предложен для однокомпонентного газа без внутренних степеней свободы и неравновесных химических реакций [80]. В исследовании Заде и соавторов [82] подход был расширен на случай многокомпонентной газовой смеси. В диссертации подход применяется для газовой смеси с внутренними степенями свободы и поуровневой колебательно-химической кинетикой. При применении подхода рассматривается модель зеркально-диффузного рассеяния частиц твердой стенкой. Подробно рассмотрена процедура получения скачков макропараметров, что позволяет применить методику и для других моделей газовых течений.

Для того, чтобы применить метод, функцию распределения отраженных частиц f^+ необходимо выразить через функцию распределения падающих частиц f^- . Для модели рассеяния Максвелла, а также в случае рассмотрения частично каталитической стенки, f^+ можно записать следующим образом [88]:

$$f_{cij}^+(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t) = (1 - \sigma_{ci}) f_{cij}^-(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c - 2u_{cn} \mathbf{n}, t) + (\sigma_{ci} - \gamma_{ci}) f_{cij}^{(0),w}, \quad (1.48)$$

$$f_{cij}^{(0),w} = \frac{n_{ci}^w s_j^{ci}}{Z_{\text{rot},ci}} \left(\frac{m_c}{2\pi k T^w} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m_c u_c^2}{2k T^w} - \frac{\varepsilon_j^{ci}}{k T^w} \right). \quad (1.49)$$

Здесь $f_{cij}^+(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t)$, $f_{cij}^-(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t)$ — функции распределения падающих и отраженных частиц; \mathbf{u}_c — скорость отраженной частицы; u_{cn} — нормальная

составляющая скорости отраженной частицы ($u_{cn} > 0$); \mathbf{n} — нормаль к поверхности; T^w — температура стенки; n_{ci}^w — плотность молекул вида ci на поверхности; γ_{ci} — обобщенный на поуровневое приближение коэффициент рекомбинации, который вводится для учета образования и потери частиц сорта c на колебательном уровне i ; σ_{ci} — коэффициент аккомодации для частиц ci , представляющий собой долю диффузно отраженных частиц сорта ci . Соотношение (1.48), упрощенное для случая однотемпературного приближения, соответствует выражениям в работах [80; 82]. В уравнении (1.48) координаты \mathbf{r} функций распределения отраженных и падающих частиц предполагаются расположенными на внешней границе слоя Кнудсена.

В выражении для f^+ (1.48) первое слагаемое отвечает за зеркальное отражение, а второе связано с диффузным отражением с локальным равновесным распределением Максвелла–Больцмана (1.49). На основе механизма зеркально-диффузного рассеяния частиц предполагается, что участвовать в реакциях на поверхности могут только диффузно отраженные частицы.

Обобщенный коэффициент рекомбинации γ_{ci} определяется как доля частиц, участвующих в рекомбинации ($\gamma_{ci} < 0$), диссоциации ($\gamma_{ci} > 0$), VT и VV энергетических переходах на стенке. Формальное название данного коэффициента «коэффициент рекомбинации» следует из работ Скотта [43; 93] и работы [82], где этот коэффициент описывает гетерогенную рекомбинацию и диссоциацию. Однако в настоящей работе γ_{ci} отвечает не только за химические реакции, но и за переходы колебательной энергии (дезактивацию или возбуждение на поверхности). Коэффициент можно записать в виде

$$\gamma_{ci} = \frac{F_{ci}^w}{F_{ci}'}, \quad (1.50)$$

где F_{ci}^w — нормальный к поверхности поток массы рекомбинирующих/диссоциирующих (участвующих в колебательной дезактивации/возбуждении) отраженных молекул сорта ci , F_{ci}' — нормальный к поверхности поток массы падающих частиц сорта ci .

1.2.1 Описание теоретического подхода

Для получения граничных условий с помощью метода Грэда необходимо умножить функцию распределения отраженных частиц на некоторые микроскопические характеристики и затем проинтегрировать по полупространству $u_{cn} > 0$ [80]. При рассмотрении газа с внутренними степенями свободы добавляется суммирование по уровням внутренней энергии и химическим сортам (или только вращательным состояниям). Для такого подхода необходимо задание функции распределения, и здесь будет рассмотрена функция, соответствующая первому приближению (1.32). Процедура проводится в предположении, что функция частиц мало меняется вблизи границы слоя Кнудсена, в связи с чем потоки массы, импульса и энергии постоянны. Микроскопические характеристики связаны с независимыми аддитивными инвариантами быстрых процессов (1.8), (1.9). Полученные выражения в рамках такого подхода представляют собой соотношения баланса для нормальных составляющих потоков массы, импульса и энергии вблизи поверхности твердого тела.

Прежде чем применять процедуру, необходимо уточнение предположения о том, что функции распределения в уравнении (1.48) и, следовательно, граничные условия скольжения ставятся на внешней границе слоя Кнудсена. В методе применяется функция распределения обобщенного метода Чепмена–Энскога первого порядка. Эта функция распределения не может описать распределение частиц в слое из-за неравновесного поведения газа и нелинейной зависимости напряжений от скорости деформации. Тем не менее, функцию распределения первого порядка для исследуемых типов течений в режиме скольжения возможно рассматривать как в газовой фазе, так и вблизи внешней границы слоя. Кроме того, при наличии гетерогенных реакций нельзя считать распределение падающих и отраженных частиц в слое одинаковым. Однако за пределами слоя такое ограничение на распределения более не является необходимым.

Все эти ограничения делают невозможным применение метода Грэда в случае постановки граничных условий на поверхности твердого тела, особенно в случае гетерогенных процессов. Тем не менее, если пространственные координаты в уравнении (1.48) взяты за пределами слоя Кнудсена, то данный метод возможно применить. Полученные граничные условия при этом будут отражать

физические эффекты взаимодействия газа с поверхностью и гетерогенные реакции.

Перед применением подхода, необходимо определить соотношения для числовых плотностей на стенке n_{ci}^w . Сделать это можно, применяя предположение о том, что в методе Грэда нормальная составляющая макроскопической скорости v_n равна нулю вблизи твердой стенки [80]. Дополнительно предполагается, что до начала химических реакций доля рекомбинирующих/деактивирующих частиц равна нулю, что эквивалентно равенству нулю коэффициентов рекомбинации. Последнее предположение приводит к нулевым значениям нормальных составляющих скорости диффузии:

$$\begin{aligned}
n_{ci}V_{ci,n} &= \sum_j \int (u_{cn} - v_n) f_{cij} d\mathbf{u}_c = \sum_j \int_{u_{cn}>0} u_{cn} f_{cij}^+(\mathbf{u}_c) d\mathbf{u}_c \\
&+ \sum_j \int_{u'_{cn}<0} u'_{cn} f_{cij}^-(\mathbf{u}'_c) d\mathbf{u}'_c = - \sum_j (1 - \sigma_{ci}) \int_{u'_{cn}<0} u'_{cn} f_{cij}^- d\mathbf{u}'_c \\
&+ \sum_j \sigma_{ci} \int_{u_{cn}>0} u_{cn} f_{cij}^{(0),w} d\mathbf{u}_c + \sum_j \int_{u'_{cn}<0} u'_{cn} f_{cij}^- d\mathbf{u}'_c \\
&= \sum_j \sigma_{ci} \int_{u'_{cn}<0} u'_{cn} f_{cij}^- d\mathbf{u}'_c + \sum_j \sigma_{ci} \int_{u_{cn}>0} u_{cn} f_{cij}^{(0),w} d\mathbf{u}_c \\
&= \sigma_{ci} \left[\sum_j \int_{u'_{cn}<0} u'_{cn} f_{cij}^- d\mathbf{u}'_c + n_{ci}^w \sqrt{\frac{kT^w}{2\pi m_c}} \right] = 0,
\end{aligned} \tag{1.51}$$

где \mathbf{u}'_c — скорость частицы до столкновения с поверхностью. Из соотношения (1.51) выражение для числовых плотностей частицы сорта ci на стенке (n_{ci}^w) можно записать следующим образом:

$$n_{ci}^w = - \sqrt{\frac{2\pi m_c}{kT^w}} \sum_j \int_{u'_{cn}<0} u'_{cn} f_{cij}^- d\mathbf{u}'_c. \tag{1.52}$$

Приведенное выше уравнение для n_{ci}^w аналогично распространенному выражению для случая, когда внутренние степени свободы не учитываются (см., например, работы [44; 80]).

Числовые плотности компонентов на стенке совпадают с плотностями падающих частиц n'_{ci} при следующем условии:

$$v'_n = -\sqrt{\frac{kT^w}{2\pi m_c}}; \quad (1.53)$$

$$V'_{ci,n} = 0, \quad (1.54)$$

когда нормальная составляющая скорости диффузии \mathbf{V}'_{ci} равна нулю, а нормальная составляющая макроскопической скорости \mathbf{v}' ($v'_n < 0$) является средней тепловой скоростью с температурой стенки.

1.2.2 Скачок концентраций

При рассмотрении химических реакций на поверхности классическое утверждение о равенстве нулю массовых потоков частиц уже более недействительно. Следовательно, необходимы граничные условия для заселенностей колебательных уровней, которые могли бы уловить влияние гетерогенных реакций. Такие условия обычно называют «скачком концентраций». Количественно их можно представить через соотношение плотностей n_{ci} на внешней границе слоя Кнудсена и плотностей на стенке n^w_{ci} , n_{ci}/n^w_{ci} , а также коэффициенты переноса и градиенты макропараметров [93]. Следуя подходу Грэда, при использовании нормальной составляющей импульса частицы, $m_c u_{cn}$, в качестве микроскопической характеристики, можно получить общее уравнение скачка концентраций частиц ci в случае ядра Максвелла:

$$\begin{aligned} \sum_j \int_{u_{cn}>0} u_{cn} f_{cij}^+(\mathbf{u}_c) d\mathbf{u}_c = - (1 - \sigma_{ci}) \sum_j \int_{u'_{cn}<0} u'_{cn} f_{cij}^-(\mathbf{u}_c) d\mathbf{u}'_c \\ + (\sigma_{ci} - \gamma_{ci}) \sum_j \int_{u_{cn}>0} u_{cn} f_{cij}^{(0),w} d\mathbf{u}_c. \end{aligned} \quad (1.55)$$

Другой распространенный способ получения уравнения скачка концентраций связан с чистым массовым потоком F_{ci} отраженных частиц [43; 82; 93]. В поуровневом подходе его можно записать в виде:

$$F_{ci} = \sum_j m_c \int_{u_{cn}>0} u_{cn} (f_{cij}^+(\mathbf{u}_c) - f_{cij}^-(\mathbf{u}_c - 2u_{cn}\mathbf{n})) d\mathbf{u}_c. \quad (1.56)$$

F_{ci} представляет собой массовый поток рекомбинирующих/диссоциирующих или колебательно-возбужденных/дезактивированных частиц газа ci . Для частиц, не участвующих в реакциях рекомбинации/диссоциации или VT и VV энергетических обменах на стенке ($\gamma_{ci} = 0$), он обращается в нуль. С другой стороны, F_{ci} можно определить через нормальную составляющую потока диффузии $\rho_{ci} \mathbf{V}_{ci} \cdot \mathbf{n}$. Таким образом, общее уравнение для получения скачка концентраций для частиц ci можно записать теперь следующим образом:

$$\sum_j \int_{u_{cn}>0} u_{cn} (f_{cij}^+(\mathbf{u}_c) - f_{cij}^-(\mathbf{u}_c - 2u_{cn}\mathbf{n})) d\mathbf{u}_c = n_{ci} \mathbf{V}_{ci} \cdot \mathbf{n}. \quad (1.57)$$

На основе приведенных ранее выражений для функции распределения (1.32) и скорости диффузии в STS подходе (1.40) оба соотношения (1.55) и (1.57) после интегрирования можно записать через коэффициенты разложений (1.27)–(1.31):

$$\begin{aligned} \frac{n_{ci}^w}{n_{ci}} \sqrt{\frac{T^w}{T}} = & \frac{\sigma_{ci}}{\sigma_{ci} - \gamma_{ci}} \left(1 - \frac{1}{2n} b_{ci,0} S_{nn} + \frac{1}{2n} (f_{ci,10} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{ci,10}) \right) \\ & + \frac{2 - \sigma_{ci}}{2(\sigma_{ci} - \gamma_{ci})n} \sqrt{\frac{\pi m_c}{2kT}} \left(a_{ci,00} \frac{\partial \ln T}{\partial n} - \sum_{dk} d_{ci,0}^{dk} \mathbf{d}_{dk} \cdot \mathbf{n} \right), \end{aligned} \quad (1.58)$$

здесь $c = 1, \dots, L$, $i = 0, \dots, N_c$ и $S_{nn} = \frac{\partial v_n}{\partial n} - \frac{\nabla \cdot \mathbf{v}}{3}$.

Анализ приведенных выше уравнений показывает, что все коэффициенты разложения в уравнениях (1.39)–(1.41), кроме связанных с теплопроводностью, вносят вклад в уравнения для числовых плотностей вблизи поверхности. Помимо этого, на условия для плотностей также оказывает влияние скачок температуры T/T^w . Первое слагаемое в правой части соответствует вкладу сдвигового и нормального напряжения (вязкости, объемной вязкости и релаксационного давления), а вторая часть пропорциональна скорости диффузии. Впервые в скачке концентраций обнаружены члены $f_{ci,10}$ и $g_{ci,10}$, связанные с эффективными объемной вязкостью и релаксационным давлением. Следует также отметить, что эти же коэффициенты входят также в релаксационные члены R_{ci}^{vibr} , R_{ci}^{react} в первом приближении. Таким образом, существуют перекрестные эффекты между нормальными напряжениями, скоростью неравновесных процессов в газовой фазе и граничными условиями.

1.2.3 Скорость скольжения

Выражение для макроскопической скорости в направлении $\boldsymbol{\tau}_1$ в касательной плоскости можно получить путем умножения уравнения (1.48) на $m_c u_{cn} c_{\tau_1}$, последующего интегрирования по полупространству скоростей $u_{cn} > 0$ и суммирования по вращательным и колебательным уровням энергии, а также по химическим компонентам:

$$\begin{aligned} \sum_{cij} m_c \int_{u_{cn}>0} u_{cn} c_{\tau_1} f_{cij}^+(\mathbf{u}_c) d\mathbf{u}_c = & - \sum_{cij} m_c (1 - \sigma_{ci}) \int_{u'_{cn}<0} u'_{cn} c_{\tau_1} f_{cij}^-(\mathbf{u}'_c) d\mathbf{u}'_c \\ & + \sum_{cij} m_c (\sigma_{ci} - \gamma_{ci}) m_c \int_{u_{cn}>0} u_{cn} c_{\tau_1} f_{cij}^{(0),w} d\mathbf{u}_c. \end{aligned} \quad (1.59)$$

Подставив функцию распределения (1.23) в выражение выше, скорость скольжения v_1 (составляющая скорости в направлении $\boldsymbol{\tau}_1$) представима в виде

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{T^w}{T}} \sum_{ci} n_{ci}^w \sqrt{m_c} (\sigma_{ci} - \gamma_{ci}) v_1 = & \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{2n} \left[(2 - \sigma_{ci}) \sqrt{\frac{\pi k T}{2}} b_{ci,0} S_{1n} \right. \\ & \left. - \sigma_{ci} \sqrt{m_c} \left(\frac{2a_{ci,00} - a_{ci,10}}{2} \frac{\partial \ln T}{\partial \tau_1} - \sum_{dk} d_{ci,0}^{dk} \mathbf{d}_{dk} \cdot \boldsymbol{\tau}_1 \right) \right]. \end{aligned} \quad (1.60)$$

Левая часть представленного соотношения связана с потоком массы диффузно отраженных и рекомбинирующих/диссоциирующих частиц. Скоростью такого потока является v_1 . Первое слагаемое в правой части связано со сдвиговой вязкостью и пропорционально компоненте тензора скоростей деформации $S_{1n} = \frac{\partial v_1}{\partial n} + \frac{\partial v_n}{\partial \tau_1}$. Второе слагаемое представляет собой аналогию компоненты потока диффузии в направлении $\boldsymbol{\tau}_1$ и слагаемого, связанного с поступательной теплопроводностью λ'_{tr} . Последняя связана с обменом энергией в результате упругих столкновений частиц. Коэффициент вращательной теплопроводности λ_{rot} , отвечающий за перенос энергии, связанный с неупругими поступательно-вращательным (TR) и вращательно-вращательным (RR) обменами энергией, не вносит вклад в выражение для скорости скольжения.

Уравнение (1.60) можно упростить, если исключить числовые плотности на стенке. С учетом (1.58) получается следующее выражение для компоненты

скорости в направлении $\boldsymbol{\tau}_1$:

$$v_1 = \frac{\sqrt{\frac{\pi k T}{2}} \sum_{ci} (2 - \sigma_{ci}) \frac{n_{ci}}{2n} b_{ci,0} S_{1n} - \sum_{ci} \sigma_{ci} \frac{n_{ci}}{2n} \sqrt{m_c} \mathbf{X}_{ci,1} \cdot \boldsymbol{\tau}_1}{-\sqrt{\frac{\pi}{2kT}} \sum_{ci} (2 - \sigma_{ci}) \frac{m_c n_{ci}}{2n} \left(a_{ci,00} \frac{\partial \ln T}{\partial n} - \sum_{dk} d_{ci,0}^{dk} \mathbf{d}_{dk} \cdot \mathbf{n} \right) + X_2}, \quad (1.61a)$$

$$\mathbf{X}_{ci,1} = \left(a_{ci,00} - \frac{a_{ci,10}}{2} \right) \nabla \ln T - \sum_{dk} d_{ci,0}^{dk} \mathbf{d}_{dk}; \quad (1.61b)$$

$$X_2 = \sum_{ci} \sigma_{ci} \frac{n_{ci} \sqrt{m_c}}{2n} (2n - b_{ci,0} S_{nn} + f_{ci,10} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{ci,10}). \quad (1.61b)$$

Аналогичным образом можно вывести и выражение для v_2 (составляющая скорости в направлении $\boldsymbol{\tau}_2$):

$$v_2 = \frac{\sqrt{\frac{\pi k T}{2}} \sum_{ci} (2 - \sigma_{ci}) \frac{n_{ci}}{2n} b_{ci,0} S_{2n} - \sum_{ci} \sigma_{ci} \frac{n_{ci}}{2n} \sqrt{m_c} \mathbf{X}_{ci,1} \cdot \boldsymbol{\tau}_2}{-\sqrt{\frac{\pi}{2kT}} \sum_{ci} (2 - \sigma_{ci}) \frac{m_c n_{ci}}{2n} \left(a_{ci,00} \frac{\partial \ln T}{\partial n} - \sum_{dk} d_{ci,0}^{dk} \mathbf{d}_{dk} \cdot \mathbf{n} \right) + X_2}. \quad (1.62)$$

Видно, что выражения для скорости скольжения (1.61) и (1.62), в отличие от скачка концентраций, не зависят явно от коэффициентов рекомбинации. Оба уравнения (1.61) и (1.62) зависят от коэффициентов сдвиговой и объемной вязкости, релаксационного давления, скорости диффузии и компоненты теплового потока, ответственной за перенос поступательной энергии.

1.2.4 Скачок температуры

Методом Грэда можно получить выражение для температуры газа T на внешней границе кнудсеновского слоя, когда микроскопическая характеристика связана с полной энергией частицы $u_{cn}(m_c c_c^2/2 + \varepsilon_j^{ci} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c)$. Следуя описанной

процедуре, можно получить общее интегральное выражение в виде

$$\begin{aligned}
& \sum_{cij} \int_{u_{cn}>0} \left(\frac{m_c c_c^2}{2} + \varepsilon_j^{ci} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c \right) u_{cn} f_{cij}^+ d\mathbf{u}_c \\
&= - \sum_{cij} (1 - \sigma_{ci}) \int_{u'_{cn}<0} \left(\frac{m_c c_c^2}{2} + \varepsilon_j^{ci} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c \right) u'_{cn} f_{cij}^- d\mathbf{u}'_c \\
&+ \sum_{cij} (\sigma_{ci} - \gamma_{ci}) \int_{u_{cn}>0} \left(\frac{m_c c_c^2}{2} + \varepsilon_j^{ci} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c \right) u_{cn} f_{cij}^{(0),w} d\mathbf{u}_c.
\end{aligned} \tag{1.63}$$

Приведенное выше уравнение учитывает влияние внутренней энергии на скачок температуры. Для функции распределения первого порядка, при исключении из скачка числовых плотностей на стенке, получается следующее соотношение:

$$\frac{T}{T^w} = \frac{\sum_{ci} (2 - \sigma_{ci}) \frac{n_{ci}}{n} \left(1 + \frac{m_c v^2}{4kT^w} \right) \left(a_{ci,00} \frac{\partial \ln T}{\partial n} - \sum_{dk} d_{ci,0}^{dk} \mathbf{d}_{dk} \cdot \mathbf{n} \right) + \sqrt{\frac{2kT}{\pi}} Y_1}{\sum_{ci} \frac{5(2 - \sigma_{ci}) n_{ci}}{4n} \left(a_{ci,00} \frac{\partial \ln T}{\partial n} - \sum_{dk} d_{ci,0}^{dk} \mathbf{d}_{dk} \cdot \mathbf{n} \right) - \frac{Y_3}{k} \frac{\partial \ln T}{\partial n} + \sqrt{\frac{2kT}{\pi}} (Y_2 + Y_4)}, \tag{1.64a}$$

$$Y_1 = \sum_{ci} \sigma_{ci} \frac{n_{ci}}{n \sqrt{m_c}} \left(1 + \frac{m_c v^2}{4kT^w} \right) \cdot (2n - b_{ci,0} S_{nn} + f_{ci,10} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{ci,10}); \tag{1.64б}$$

$$Y_2 = \sum_{ci} \sigma_{ci} \frac{n_{ci}}{n} \sqrt{m_c} \frac{c_{rot,ci}}{k} (f_{ci,01} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{ci,01}); \tag{1.64в}$$

$$Y_3 = \sum_{ci} (2 - \sigma_{ci}) \frac{n_{ci}}{2n} \left(\frac{5}{2} k a_{ci,10} + m_c c_{rot,ci} a_{ci,01} \right); \tag{1.64г}$$

$$Y_4 = \sum_{ci} \frac{3\sigma_{ci} n_{ci}}{n \sqrt{m_c}} \left(\frac{2n}{3} - \frac{b_{ci,0}}{2} S_{nn} + f_{ci,10} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{i,10} \right). \tag{1.64д}$$

Здесь скачок температуры, как и скорость скольжения, зависит от коэффициентов аккомодации и не включает коэффициенты рекомбинации. Таким образом, вклад поверхностных реакций в эти граничные условия для макропараметров не является явным. Такая неявная зависимость от гетерогенных процессов связана с тем, что эти макропараметры определяются быстрыми процессами, приводящими к локальному равновесию. В противном случае выражения для макропараметров вблизи стенки явно зависели бы от гетерогенных процессов.

Появление члена (1.64в) и второй части в выражении (1.64г) связано с учетом вращательной энергии. Колебательная энергия и энергия образования не вносят явного вклада в скачок температуры. Стоит отметить, что первая попытка учета влияния внутренних степеней свободы многокомпонентной газовой

смеси на скачок температуры была сделана в работе [82]. Для учета такого влияния в потоки поступательной энергии были включены дополнительные члены. Эти члены состояли из массовых потоков падающих (или отраженных) частиц, умноженных на среднюю внутреннюю энергию, переносимую каждой молекулой. Однако такой подход не соответствует формализму Чемпена–Энскога, поскольку вклады внутренней энергии не проявляются ни в функции распределения первого порядка, ни в тепловом потоке и нормальном напряжении. Поэтому в выражении скачка не возникает внутренняя теплопроводность и объемная вязкость.

1.2.5 Выражения в случае однотемпературного приближения

Ранее в данном разделе были получены граничные условия для числовых плотностей, скорости и температуры на внешней границе слоя Кнудсена при рассмотрении модели Максвелла рассеяния частиц твердой стенкой. Уравнения можно свести к выражениям в работах [43; 82; 93], если не учитывать вклад внутренних состояний частиц и связанные с ними медленные процессы. В этом случае функцию распределения первого порядка для частиц сорта c можно записать в известной форме [116]:

$$f_c = f_c^{(0)} + \frac{f_c^{(0)}}{n} \left(-\mathbf{A}_c \cdot \nabla \ln T - \sum_d \mathbf{D}_c^d \cdot \mathbf{d}_d - \mathbf{B}_c : \nabla \mathbf{v} \right), \quad (1.65)$$

$$f_c^{(0)} = n_c \left(\frac{m_c}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m_c c_c^2}{2kT} \right). \quad (1.66)$$

Для функций \mathbf{A}_c , \mathbf{D}_c^d , \mathbf{B}_c предложены следующие разложения в ряд по полиномам Сонина $S_v^{(r)}$ [9]:

$$\mathbf{A}_c = -\frac{m_c \mathbf{c}_c}{2kT} \sum_r a_{c,r} S_{3/2}^{(r)}, \quad (1.67)$$

$$\mathbf{D}_c^d = \frac{m_c \mathbf{c}_c}{2kT} \sum_r d_{c,r}^d S_{3/2}^{(r)}, \quad (1.68)$$

$$\mathbf{B}_c = \frac{m_c}{2kT} \left(\mathbf{c}_c \mathbf{c}_c - \frac{1}{3} c_c^2 \mathbf{I} \right) \sum_r b_{c,r} S_{5/2}^{(r)}. \quad (1.69)$$

При учете только лишь первых членов приведенных выше разложений функция распределения (1.65) принимает вид:

$$f_c = f_c^{(0)} \left[1 + \frac{m_c \mathbf{c}_c}{2nkT} \cdot \left(a_{c,0} + a_{c,1} \left(\frac{5}{2} - \frac{m_c c_c^2}{2kT} \right) \right) \nabla \ln T - \frac{m_c \mathbf{c}_c}{2nkT} \cdot \sum_d d_{c,0}^d \mathbf{d}_d - \frac{m_c b_{c,0}}{2nkT} \left(\mathbf{c}_c \mathbf{c}_c : \nabla \mathbf{v} - \frac{1}{3} c_c^2 \nabla \cdot \mathbf{v} \right) \right]. \quad (1.70)$$

Для функции распределения (1.70) систему граничных условий (1.58), (1.61), (1.62) и (1.64) можно записать в форме:

$$\frac{n_c^w}{n_c} \sqrt{\frac{T^w}{T}} = \frac{\sigma_c}{\sigma_c - \gamma_c} \left(1 - \frac{1}{2n} b_{c,0} S_{nn} \right) + \frac{2 - \sigma_c}{2(\sigma_c - \gamma_c)n} \sqrt{\frac{\pi m_c}{2kT}} \left(a_{c,0} \frac{\partial \ln T}{\partial n} - \sum_{dk} d_{c,0}^{dk} \mathbf{d}_{dk} \cdot \mathbf{n} \right). \quad (1.71)$$

$$v_l = \frac{\sqrt{\frac{\pi kT}{2}} \sum_c (2 - \sigma_c) \frac{n_c}{2n} b_{c,0} S_{ln} - \bar{\mathbf{X}}_1 \cdot \boldsymbol{\tau}_l}{\sqrt{\frac{\pi}{2kT}} \sum_c \sigma_c \frac{m_c n_c}{2n} \left(a_{c,0} \frac{\partial \ln T}{\partial n} - \sum_d d_{c,0}^d \mathbf{d}_{dk} \cdot \mathbf{n} \right) + \bar{X}_2}, \quad l = 1, 2, \quad (1.72a)$$

$$\bar{\mathbf{X}}_1 = \sum_c \sigma_c \frac{n_c}{2n} \sqrt{m_c} \left(\left(a_{c,0} - \frac{a_{c,1}}{2} \right) \nabla \ln T - \sum_d d_{c,0}^d \mathbf{d}_d \right); \quad (1.72б)$$

$$\bar{X}_2 = \sum_c \sigma_c \frac{n_c}{2n} \sqrt{m_c} (2n - b_{c,0} S_{nn}). \quad (1.72в)$$

$$\frac{T}{T^w} = \frac{\sum_c (2 - \sigma_c) \frac{n_c}{n} \left(1 + \frac{m_c v^2}{4kT^w} \right) \left(a_{c,0} \frac{\partial \ln T}{\partial n} - \sum_d d_{c,0}^d \mathbf{d}_d \cdot \mathbf{n} \right) + \sqrt{\frac{2kT}{\pi}} \bar{Y}_1}{\sum_c (2 - \sigma_c) \frac{5n_c}{4n} \left(a_{c,0} \frac{\partial \ln T}{\partial n} - \sum_d d_{c,0}^d \mathbf{d}_d \cdot \mathbf{n} \right) - \bar{Y}_2 + \sqrt{\frac{2kT}{\pi}} \bar{Y}_3}, \quad (1.73a)$$

$$\bar{Y}_1 = \sum_c \sigma_c \frac{n_c}{n \sqrt{m_c}} \left(1 + \frac{m_c v^2}{4kT^w} \right) \cdot (2n - b_{c,0} S_{nn}); \quad (1.73б)$$

$$\bar{Y}_2 = \sum_c (2 - \sigma_c) \frac{5n_c}{4n} a_{c,1} \frac{\partial \ln T}{\partial n}; \quad (1.73в)$$

$$\bar{Y}_3 = \sum_c \sigma_c \frac{3n_{ci}}{2n \sqrt{m_c}} (4/3n - b_{c,0} S_{nn}). \quad (1.73г)$$

Здесь $c = 1, \dots, L$, а L — число химических сортов частиц в газовой смеси. Уравнения (1.71)–(1.73) можно записать в виде, аналогичном полученному в

работе [82]. Различия возникают только из-за выбранных разложений неизвестных членов в функции распределения (1.70) по полиномам Сонина. В связи с этим, в рассматриваемом предельном случае частиц без внутренних мод, подход дает ранее известное решение проблемы нахождения граничных условий.

Рассмотренный в данном разделе метод Грэда предлагает простую процедуру вывода граничных условий для макропараметров. Аналогичную процедуру можно провести и с помощью метода полупотоков, и условия скольжения, полученные обоими методами, будут одинаковыми. Однако применение этих методов приводит к некоторым проблемам. В первую очередь возникают сложности из-за включения в функцию распределения отраженных частиц числовых плотностей на стенке n_{ci}^w (или n_c^w). Эти члены не имеют ясного физического смысла, и их вычисление остается открытым вопросом (несмотря на полученные интегральные соотношения). Кроме того, эти члены вызывают определенные трудности в теоретических выкладках, если их исключать из получаемых выражений скачков макропараметров. Другая проблема связана с выбором скорости для микроскопических характеристик. Распространенной ошибкой является выбор собственной скорости вместо скорости частицы, либо наоборот. Гониак и Дuffфа [119] отметили, что в методе полупотоков при определении потоков следует использовать микроскопическую скорость \mathbf{u}_c , в то время как в методике Грэда следует использовать собственную скорость \mathbf{c}_c . Однако проблему некорректного использования скоростей все еще можно найти и в недавних работах [95].

Оба метода (Грэда и полупотоков) могут быть обобщены на другие модели рассеяния частиц поверхностями, если функция распределения отраженных частиц допускает выражение через функцию распределения падающих частиц. Для процессов, учитывающих внутреннюю геометрию поверхности, таких как адсорбция и эмиссия, описанная процедура существенно усложняется. Чтобы преодолеть эти проблемы, предлагается более строгий подход, основанный на кинетическом граничном условии. Следующий раздел посвящен построению упомянутого подхода для модели поуровневой кинетики.

1.3 Подход, основанный на кинетическом граничном условии

В этом разделе представлена постановка задачи для получения граничных условий скольжения из кинетического граничного условия. Вывод условий проводится также для модели рассеяния Максвелла.

1.3.1 Кинетическое граничное условие в поуровневом приближении

Полагая, что столкновение частицы с поверхностью является быстрым процессом, и тем самым пренебрегая возможным изменением колебательного и химического состояния как медленными процессами, кинетические граничные условия для функций распределения [116] можно модифицировать следующим образом:

$$f_{cij}^+(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t) u_{cn} |_{u_{cn} > 0} = - \sum_l \int_{u'_{cn} < 0} f_{cil}^-(\mathbf{r}, \mathbf{u}'_c, t) u'_{cn} T_l^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c) d\mathbf{u}'_c, \quad (1.74)$$

где $T_l^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c)$ — ядро рассеяния, определяющее модель взаимодействия газа с твердым телом и представляющее из себя функцию плотности вероятности на полупространстве $u_{cn} > 0$. $T_l^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c) d\mathbf{u}_c$ — вероятность того, что падающая на стенку частица со скоростью \mathbf{u}'_c , находящаяся в состоянии cil , будет отражена со скоростью \mathbf{u}_c в интервале $d\mathbf{u}_c$ в состоянии cij . Предполагается, что пространственная координата в приведенном выше кинетическом граничном условии находится на внешней границе слоя Кнудсена, как и в граничных условиях для функций распределения отраженных частиц (1.48).

Ядро рассеяния T_l^{cij} должно удовлетворять условиям неотрицательности, взаимности и нормировки [120; 121]. Первое условие в случае многокомпонентной газовой смеси с внутренними степенями свободы можно записать в следующем виде:

$$|u'_{cn}| f_{cil}^{(0)}(T^w) T_l^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c) = |u_{cn}| f_{cij}^{(0)}(T^w) T_j^{cil}(-\mathbf{u}'_c, -\mathbf{u}_c). \quad (1.75)$$

Данное уравнение утверждает, что если газовая смесь находится в равновесии с поверхностью, то распределение падающих и отраженных молекул является

локально равновесным распределением Максвелла–Больцмана с температурой поверхности T^w .

Условие нормировки без учета адсорбции/десорбции на твердой стенке, а также процессов с гетерогенными химическими реакциями будет следующим:

$$\sum_j \int_{u_{cn}>0} T_l^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c) d\mathbf{u}_c = 1. \quad (1.76)$$

Если в задаче необходим учет процессов с поверхностными химическими реакциями, такими как рекомбинация/диссоциация и VT/VV энергетические переходы, условие (1.76) не выполняется. Обобщенное соотношение можно получить с помощью упомянутого ранее коэффициента рекомбинации γ_{ci} :

$$\sum_j \int_{u_{cn}>0} T_l^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c) d\mathbf{u}_c = 1 - \gamma_{ci}. \quad (1.77)$$

Из соотношения (1.77) видно, что коэффициент γ_{ci} должен включать в себя все процессы, которые могут изменить состояние частицы сорта ci . Следовательно, коэффициент представляет собой сумму коэффициентов γ_{ci}^p поверхностных процессов ($\gamma_{ci} = \sum \gamma_{ci}^p$). Предполагается, что $\gamma_{ci}^p > 0$, если частицы вида ci меняют свое колебательное и/или химическое состояние в результате p -процесса; $\gamma_{ci}^p < 0$, если частицы вида ci образуются в результате p -процесса.

Учитывая условие нормировки (1.77) для ядра рассеяния, нормальную составляющую макроскопической скорости можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \rho v_n &= \sum_{cij} m_c \int_{u_{cn}>0} u_{cn} f_{cij}^+ d\mathbf{u}_c + \sum_{cij} m_c \int_{u_{cn}<0} u_{cn} f_{cij}^- d\mathbf{u}_c \\ &= - \sum_{cij} m_c \int_{u_{cn}>0} \sum_l \int_{u'_{cn}<0} u'_{cn} f_{cil}^- T_l^{cij} d\mathbf{u}'_c + \sum_{cij} m_c \int_{u_{cn}<0} u_{cn} f_{cij}^- d\mathbf{u}_c \\ &= - \sum_{cil} m_c (1 - \gamma_{ci}) \int_{u'_{cn}<0} u'_{cn} f_{cil}^- d\mathbf{u}'_c + \sum_{cil} m_c \int_{u'_{cn}<0} u'_{cn} f_{cil}^- d\mathbf{u}'_c \\ &= \sum_{cil} m_c \gamma_{ci} \int_{u'_{cn}<0} u'_{cn} f_{cil}^- d\mathbf{u}'_c. \end{aligned} \quad (1.78)$$

Из соотношения выше видно, что в случае пренебрежения каталитичностью стенки нормальная составляющая скорости равна нулю. Тем не менее, в данном подходе, так же как и в методе Грэда, в том числе при рассмотрении

гетерогенных реакций, предполагается, что $v_n = 0$, что приводит к следующему выражению:

$$\sum_{cil} m_c \gamma_{ci} \int_{u'_{cn} < 0} u'_{cn} f_{cil}^- d\mathbf{u}'_c = 0. \quad (1.79)$$

Последнее справедливо, к примеру, если сумма нормальных составляющих скоростей диффузии всех падающих частиц в совокупности с нормальной макроскопической составляющей скорости, направленной к поверхности, равна нулю. Данное соотношение также можно аппроксимировать нулем в случае, если указанные нормальные компоненты малы, а твердая поверхность представляет собой материал с низкой каталитической активностью. Тем не менее, рассматриваемое выражение не имеет четкой физической интерпретации. Более общее соотношение будет получено в следующей Главе как часть обобщения данного подхода.

Граничные условия для макроскопических параметров течения можно получить посредством подхода, аналогичного обобщенному методу Чепмена–Энскога [9; 116]. Для газа с внутренними степенями свободы в режиме скольжения кинетическое граничное условие (1.74) умножается на независимые инварианты столкновений $\psi_{cij}^{(v)}$ (1.8)–(1.9), после чего интегрируется по полупространству $u_{cn} > 0$ и суммируется по индексам c, i, j . Суммирование для $\psi_{cij}^{(v+4)}$ (1.9) осуществляется только по вращательным уровням энергии. Следует отметить, что инварианты столкновений зависят от скорости частицы \mathbf{u}_c , тогда как соответствующие микроскопические характеристики в подходе Грэда зависели от собственной скорости \mathbf{c}_c .

1.3.2 Зеркально-диффузное ядро рассеяния

Для зеркально-диффузной, или максвелловской, модели взаимодействия частиц с твердой стенкой ядро рассеяния имеет следующий вид:

$$T_l^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c) = (1 - \sigma_{ci}) \delta_{lj} \delta(\mathbf{u}'_c - \mathbf{u}_c + 2u_{cn} \mathbf{n}) + (\sigma_{ci} - \gamma_{ci}) \times \frac{2}{\pi} \left(\frac{m_c}{2kT} \right)^2 \frac{s_j^{ci}}{Z_{\text{rot},ci}(T^w)} \exp \left(-\frac{m_c u_c^2}{2kT^w} - \frac{\epsilon_j^{ci}}{kT^w} \right) u_{cn}. \quad (1.80)$$

Первое слагаемое в ядре (1.80) отвечает за зеркальное отражение, второе соответствует диффузному отражению с локально равновесным распределением. Данное ядро удовлетворяет соотношениям (1.75) и (1.77).

Следует отметить, что выражение (1.80), несмотря на то, что является подходящим обобщением, имеет ограничение, заключающееся в том, что оно не способно описывать различные механизмы изменения вращательного состояния молекулы вследствие столкновения со стенкой. Одним из возможных способов преодоления данного ограничения является введение вероятностей изменения вращательного состояния в результате зеркального и диффузного рассеяния в зависимости от температуры стенки и характеристик твердой поверхности.

Подставив ядро рассеяния (1.80) в кинетическое граничное условие (1.74), деленное на u_{cn} , и учитывая выражение (1.52) для числовых плотностей на стенке, получаем из кинетического граничного условия то же самое выражение для f^+ , что и в уравнении (1.48).

1.3.3 Граничные условия для числовых плотностей

Для нахождения выражений на границе для n_{ci} применяется обобщенный метод Чепмена–Энскога к граничному условию (1.74). В данном случае рассматриваются дополнительные инварианты наиболее быстрых процессов a_{ci} (1.9). Из полученного общего интегрального соотношения можно видеть, что предложенный подход приводит к соотношению для числовых плотностей, не зависящему от выбранной модели рассеяния:

$$\begin{aligned} \sum_j \int_{u_{cn}>0} u_{cn} f_{cij}^+ d\mathbf{u}_c &= - \sum_{j,l} \int_{u_{cn}>0} \int_{u'_{cn}<0} u'_{cn} f_{cil}^-(\mathbf{r}, \mathbf{u}'_c, t) T_l^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c) d\mathbf{u}'_c \\ &= - (1 - \gamma_{ci}) \sum_l \int_{u'_{cn}<0} u'_{cn} f_{cil}^-(\mathbf{r}, \mathbf{u}'_c, t) d\mathbf{u}'_c. \end{aligned} \quad (1.81)$$

Уравнение (1.81) было получено благодаря условию нормировки ядра (1.77).

Однако для более детального сравнения с методом Грэда следует использовать процедуру, учитывающую форму ядра (1.80). Это приводит к следующему

интегральному соотношению:

$$\begin{aligned} \sum_j \int_{u_{cn}>0} u_{cn} f_{cij}^+ d\mathbf{u}_c &= - (1 - \sigma_{ci}) \sum_j \int_{u'_{cn}<0} u'_{cn} f_{cij}^- d\mathbf{u}'_c \\ &- (\sigma_{ci} - \gamma_{ci}) \sum_l \int_{u'_{cn}<0} u'_{cn} f_{cil}^- d\mathbf{u}'_c. \end{aligned} \quad (1.82)$$

Подставив в правую часть приведенных выше уравнений заселенности на стенке n_{ci}^w , заданные соотношениями (1.52), как и ожидалось, получим уравнение (1.55):

$$\sum_l \int_{u'_{cn}<0} u'_{cn} f_{cil}^- d\mathbf{u}'_c = -n_{ci}^w \sqrt{\frac{kT^w}{2\pi m_c}} = - \sum_j \int_{u_{cn}>0} u_{cn} f_{cij}^{(0),w} d\mathbf{u}_c. \quad (1.83)$$

Таким образом, скачок концентраций, полученный в рамках второго подхода, можно записать в виде (1.58). Однако, как упоминалось ранее, уравнения, включающие числовые плотности на стенке, неудобны для практического применения. Для исключения этих членов необходимо сократить одинаковые слагаемые в правой части (1.82), что, очевидно, приводит к уравнению (1.81). Подставляя функцию распределения в (1.81), получаем следующее граничное условие для заселенностей уровня i частицы c :

$$\begin{aligned} \left(1 - \frac{\gamma_{ci}}{2}\right) \frac{n_{ci}}{2n} \left(a_{ci,00} \frac{\partial \ln T}{\partial n} - \sum_{dk} d_{ci,0}^{dk} \mathbf{d}_{dk} \cdot \mathbf{n} \right) &= -\gamma_{ci} n_{ci} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_c}} \\ &\times \left(1 - \frac{1}{2n} b_{ci,0} S_{nn} + \frac{1}{2n} (f_{ci,10} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{ci,10}) \right). \end{aligned} \quad (1.84)$$

Приведенное выше уравнение также выводится из выражения (1.58) с n_{ci}^w , рассчитанными из (1.52). Можно видеть, что второй подход для получения граничных условий для заселенностей дает выражения, не требующие дальнейших упрощений для исключения n_{ci}^w . Очевидно, что аналогичная ситуация имеет место для выражений скорости скольжения и скачка температуры. Уравнения (1.84) в однотемпературном подходе соответствуют соотношениям, полученным ранее в исследованиях [43; 82; 93]. В работе [82] уравнения скачка концентраций сводятся к выражениям для числовых плотностей n_{ci} через коэффициенты разложений. Однако эти выражения недействительны из-за некорректного определения коэффициентов диффузии через коэффициенты разложений. Две другие работы [43; 93] предлагают выражения, аналогичные (1.84).

Можно заметить, что n_{ci} возможно исключить из (1.84). Однако данное выражение все же можно рассматривать как граничное условие для числовой плотности частиц из-за зависимости диффузионной термодинамической силы \mathbf{d}_{ci} от градиента данного макропараметра. Кроме того, n_{ci} неудобно исключать, поскольку левая часть уравнения (1.84) может быть преобразована в массовый поток частиц ci . Как уже упоминалось, граничные условия для различных сортов принято выражать через такие массовые потоки, что и будет позже сделано в разделе 1.4.

Таким образом, отношение плотностей n_{ci}^w/n_{ci} в (1.84), не имеющее точного физического смысла, исключено. В результате интерпретация граничных условий для числовых плотностей как уравнений скачка концентраций становится нерелевантной. Условия следует интерпретировать как соотношения для числовых или массовых потоков плотностей, выраженных через молярные доли n_{ci}/n , температуру T и скорость \mathbf{v} , а также их градиенты.

1.3.4 Скорость скольжения и скачок температуры

Выражение для скорости в направлении $\boldsymbol{\tau}_1$ можно получить, если в качестве независимого инварианта столкновений рассматривать $m_c u_{c1}$ (1.8). Общее интегральное соотношение для модели Максвелла (1.80):

$$\sum_{cij} m_c \int_{u_{cn}>0} u_{cn} u_{c1} f_{cij}^+ d\mathbf{u}_c = - \sum_{cij} m_c (1 - \sigma_{ci}) \int_{u'_{cn}<0} u'_{cn} u_{c1} f_{cij}^- d\mathbf{u}'_c. \quad (1.85)$$

Несмотря на различия между уравнениями (1.59) и (1.85) для скорости скольжения, выражение (1.85) можно свести к уравнению (1.59):

$$\begin{aligned} & \sum_{cij} m_c \int_{u_{cn}>0} u_{cn} c_{c1} f_{cij}^+ d\mathbf{u}_c + v_1 \sum_{cij} m_c \int_{u_{cn}>0} u_{cn} f_{cij}^+ d\mathbf{u}_c \\ &= - \sum_{cij} m_c (1 - \sigma_{ci}) \int_{u'_{cn}<0} u'_{cn} c_{c1} f_{cij}^- d\mathbf{u}'_c \\ & \quad - v_1 \sum_{cij} m_c (1 - \sigma_{ci}) \int_{u'_{cn}<0} u'_{cn} f_{cij}^- d\mathbf{u}'_c. \end{aligned} \quad (1.86)$$

Подстановка выражения (1.81) в правую часть приведенного выше уравнения дает соотношение:

$$\begin{aligned} \sum_{cij} m_c \int_{u_{cn}>0} u_{cn} c_{c1} f_{cij}^+ d\mathbf{u}_c &= v_1 \sum_{cij} m_c (\sigma_{ci} - \gamma_{ci}) \int_{u'_{cn}<0} u'_{cn} f_{cij}^- d\mathbf{u}'_c \\ &- \sum_{cij} m_c (1 - \sigma_{ci}) \int_{u'_{cn}<0} u'_{cn} c_{c1} f_{cij}^- d\mathbf{u}'_c. \end{aligned} \quad (1.87)$$

Принимая во внимание (1.52) можно показать, что уравнение (1.87) совпадает с (1.59). Другой способ показать совпадение выражений для скорости скольжения — проинтегрировать уравнение (1.85). При проведении такой процедуры получается выражение скорости на стенке в форме (1.61).

Аналогичным образом можно получить соотношение для скорости скольжения в направлении $\boldsymbol{\tau}_2$. Описанная выше процедура с $m_c u_{cn}$ в качестве независимого инварианта столкновения дает граничное условие для давления p . Поскольку p не входит в набор независимых гидродинамических переменных, необходимых для замкнутого описания течения, скачок давления здесь не рассматривается.

Граничное условие для температуры газа можно получить из следующего уравнения:

$$\begin{aligned} \sum_{cij} \int_{u_{cn}>0} \left(\frac{m_c u_c^2}{2} + \varepsilon_j^{ci} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c \right) u_{cn} f_{cij}^+ d\mathbf{u}_c \\ = - \sum_{cij} (1 - \sigma_{ci}) \int_{u'_{cn}<0} \left(\frac{m_c u_c^2}{2} + \varepsilon_j^{ci} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c \right) u'_{cn} f_{cij}^- d\mathbf{u}'_c \\ - \sum_{cij} (\sigma_{ci} - \gamma_{ci}) (2kT^w + \langle \varepsilon^{ci} \rangle_{rot} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c) \int_{u'_{cn}<0} u'_{cn} f_{cij}^- d\mathbf{u}'_c. \end{aligned} \quad (1.88)$$

Интегрирование приведенного выше уравнения дает выражение (1.64). Другой способ получить то же выражение — свести уравнение (1.88) к (1.63). Процедура аналогична той, что применялась для скорости скольжения.

Таким образом, продемонстрирована эквивалентность двух подходов в рамках модели Максвелла. Однако установление общей эквивалентности для произвольного ядра рассеяния затруднено из-за отсутствия данных о функции распределения отраженных частиц.

1.4 Дальнейшее обсуждение и упрощение полученных граничных условий

В предыдущих разделах было продемонстрировано, что при определенных упрощениях полученные граничные условия для набора макроскопических параметров могут быть сведены к условиям, полученным для многокомпонентной газовой смеси в рамках однотемпературного приближения. Тем не менее, для практических приложений по-прежнему требуются дополнительные упрощения условий. Первым шагом в этом направлении является представление выражений в более наглядной физической форме.

1.4.1 Выражения, записанные через коэффициенты переноса

Во-первых, важно записать уравнения (1.61), (1.62), (1.64) и (1.84) через представленные ранее эффективные коэффициенты переноса и потоковые члены. С учетом выражений (1.36)–(1.38) и (1.42)–(1.47), граничные условия теперь следующие:

$$\mathbf{V}_{ci} \cdot \mathbf{n} = \frac{-\gamma_{ci}}{(2 - \gamma_{ci})n\sqrt{2\pi m_c kT}} (2p - 2\mu_{ci}S_{nn} - \zeta_{ci}\nabla \cdot \mathbf{v} - p_{\text{rel},ci}), \quad (1.89)$$

$$v_l = \frac{\sqrt{\frac{2\pi}{kT}} \sum_{ci} \frac{(2-\sigma_{ci})n_{ci}}{n} 2\mu_{ci}S_{ln} + X_1}{\sqrt{\frac{2\pi}{kT}} \sum_{ci} \frac{\sigma_{ci}m_c n_{ci}}{2} \mathbf{V}_{ci} \cdot \mathbf{n} + \sum_{ci} \frac{\sigma_{ci}\sqrt{m_c}n_{ci}}{2nkT} (2p - 2\mu_{ci}S_{nn} - \zeta_{ci}\nabla \cdot \mathbf{v} - p_{\text{rel},ci})}, \quad (1.90a)$$

$$X_1 = \sum_{ci} \sigma_{ci}n_{ci}\sqrt{m_c} \left(\left(D_{Tci} + \frac{\lambda_{\text{tr},ci}}{5kn} \right) \frac{\partial \ln T}{\partial \tau_l} + \sum_{dk} D_{cidk} \mathbf{d}_{dk} \cdot \boldsymbol{\tau}_l \right), \quad (1.90b)$$

$$\frac{T}{T^w} = \frac{\sum_{ci} (2 - \sigma_{ci}) n_{ci} \left(1 + \frac{m_c v^2}{4kT^w}\right) \mathbf{V}_{ci} \cdot \mathbf{n} + \sqrt{\frac{2}{\pi kT}} Y_1}{\sum_{ci} (2 - \sigma_{ci}) \frac{5n_{ci}}{4} \mathbf{V}_{ci} \cdot \mathbf{n} - \frac{Y_3}{2k} \frac{\partial \ln T}{\partial n} + \sqrt{\frac{2}{\pi kT}} (Y_2 + Y_4)}, \quad (1.91a)$$

$$Y_1 = \sum_{ci} \sigma_{ci} \frac{n_{ci}}{2n\sqrt{m_c}} \left(1 + \frac{m_c v^2}{4kT^w}\right) (2p - 2\mu_{ci} S_{nn} - \zeta_{ci} \nabla \cdot \mathbf{v} - p_{\text{rel},ci}); \quad (1.91б)$$

$$Y_2 = \sum_{ci} \sigma_{ci} \frac{3n_{ci}}{2n\sqrt{m_c}} (2/3p - \mu_{ci} S_{nn} - \zeta_{ci} \nabla \cdot \mathbf{v} - p_{\text{rel},ci}); \quad (1.91в)$$

$$Y_3 = \sum_{ci} (2 - \sigma_{ci}) \frac{n_{ci}}{n} (\lambda'_{\text{tr},ci} + \lambda_{\text{rot},ci}); \quad (1.91г)$$

$$Y_4 = T \sum_{ci} \sigma_{ci} \frac{n_{ci}}{2n} \sqrt{m_c} \frac{c_{\text{rot},ci}}{k} (f_{ci,01} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{ci,01}). \quad (1.91д)$$

Здесь $c = 1, \dots, L$, $i = 0, \dots, N_c$, $l = 1, 2$. Из приведенных выше выражений хорошо видны вклады различных процессов переноса в граничные условия. Следует также отметить, что в нулевом приближении (в этом случае все коэффициенты переноса обращаются в нуль), выражения сводятся к стандартным граничным условиям для невязкого газа: $v = 0$, $T = T^w$.

Граничные условия для числовых концентраций частиц обычно выражают через массовые потоки компонентов смеси ci , \mathbf{J}_{ci} . Потоки определены следующим образом через скорость диффузии:

$$\mathbf{J}_{ci} = \rho_{ci} \mathbf{V}_{ci}. \quad (1.92)$$

В данном случае выражение (1.89) преобразуется в формулу:

$$\mathbf{J}_{ci} \cdot \mathbf{n} = \frac{-\gamma_{ci} \rho_{ci}}{(2 - \gamma_{ci}) n \sqrt{2\pi m_c kT}} (2p - 2\mu_{ci} S_{nn} - \zeta_{ci} \nabla \cdot \mathbf{v} - p_{\text{rel},ci}). \quad (1.93)$$

Предполагая, что коэффициенты аккомодации не зависят от колебательного уровня и химического сорта частицы, уравнения для скорости скольжения (1.90) и скачка температуры (1.91) можно записать в следующем виде:

$$v_l = \frac{\sqrt{\frac{2\pi}{kT}} \frac{2-\sigma}{\sigma} 2\mu S_{ln} - \sum_{ci} n_{ci} \sqrt{m_c} \mathbf{V}_{ci} \cdot \boldsymbol{\tau}_l + \sum_{ci} \frac{n_{ci} \sqrt{m_c}}{5kn} \lambda'_{\text{tr},ci} \frac{\partial \ln T}{\partial \tau_l}}{\frac{1}{kT} \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{2n} \sqrt{m_c} (2p - 2\mu_{ci} S_{nn} - \zeta_{ci} \nabla \cdot \mathbf{v} - p_{\text{rel},ci})}, \quad (1.94)$$

$$\frac{T}{T^w} = \frac{(2 - \sigma) \sum_{ci} n_{ci} \mathbf{V}_{ci} \cdot \mathbf{n} + \sigma \sqrt{\frac{2}{\pi k T}} Y_1}{(2 - \sigma) \sum_{ci} \frac{5n_{ci}}{4} \mathbf{V}_{ci} \cdot \mathbf{n} - \frac{(2-\sigma)\lambda}{2k} \frac{\partial \ln T}{\partial n} + \sigma \sqrt{\frac{2}{\pi k T}} (Y_2 + Y_4)}, \quad (1.95a)$$

$$Y_1 = \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{2n\sqrt{m_c}} \left(1 + \frac{m_c v^2}{4kT^w}\right) (2p - 2\mu_{ci} S_{nn} - \zeta_{ci} \nabla \cdot \mathbf{v} - p_{\text{rel},ci}); \quad (1.95б)$$

$$Y_2 = \sum_{ci} \frac{3n_{ci}}{2n\sqrt{m_c}} (2/3p - \mu_{ci} S_{nn} - \zeta_{ci} \nabla \cdot \mathbf{v} - p_{\text{rel},ci}); \quad (1.95в)$$

$$Y_4 = T \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{2n} \sqrt{m_c} \frac{c_{\text{rot},ci}}{k} (f_{ci,01} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{ci,01}). \quad (1.95г)$$

Приведенные выше соотношения гораздо проще применять в практических приложениях, чем уравнения (1.90), (1.91), поскольку найти данные о зависимости коэффициента аккомодации от c , i и даже от химического сорта крайне сложно.

Для некаталитической поверхности выражения для массового потока и скачка температуры на стенке принимают следующий вид (при этом скорость скольжения не меняется):

$$\mathbf{J}_{ci} \cdot \mathbf{n} = 0, \quad (1.96)$$

$$\frac{T}{T^w} = \frac{\sqrt{\frac{2}{\pi k T}} \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{2n\sqrt{m_c}} \left(1 + \frac{m_c v^2}{4kT^w}\right) (2p - 2\mu_{ci} S_{nn} - \zeta_{ci} \nabla \cdot \mathbf{v} - p_{\text{rel},ci})}{-\frac{2-\sigma}{\sigma} \frac{\lambda}{2k} \frac{\partial \ln T}{\partial n} + \sqrt{\frac{2}{\pi k T}} (Y_2 + Y_4)}. \quad (1.97)$$

Помимо этого, можно получить систему уравнений для случая полностью каталитической стенки (все атомы, достигающие стенки, участвуют в процессе поверхностной рекомбинации). В этом случае предполагается, что γ_{ci} в уравнении (1.93) равно единице.

1.4.2 Граничные условия в случае однокомпонентного газа

В данном разделе полученные граничные условия рассматриваются для однокомпонентного газа в условиях сильной неравновесности. Набор уравне-

ний (1.93), (1.94)–(1.95) в таком частном случае принимает следующий вид:

$$\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{n} = \frac{-\gamma_i \rho_i}{(2 - \gamma_i) n \sqrt{2\pi m k T}} (2p - 2\mu_i S_{nn} - \zeta_i \nabla \cdot \mathbf{v} - p_{\text{rel},i}), \quad (1.98)$$

$$v_l = \frac{\sqrt{\frac{2\pi}{mkT} \frac{2-\sigma}{\sigma}} 2\mu S_{ln} + \frac{1}{5k} \lambda'_{\text{tr}} \frac{\partial \ln T}{\partial \tau_l}}{\frac{1}{2kT} (2p - 2\mu S_{nn} - \zeta \nabla \cdot \mathbf{v} - p_{\text{rel}})}, \quad (1.99)$$

$$\frac{T}{T^w} = \frac{-\sqrt{\frac{2}{\pi k T}} \left(1 + \frac{mv^2}{4kT^w}\right) (2p - 2\mu S_{nn} - \zeta \nabla \cdot \mathbf{v} - p_{\text{rel}})}{\frac{(2-\sigma)\sqrt{m}\lambda'}{\sigma k} \frac{\partial \ln T}{\partial n} - \sqrt{\frac{2}{\pi k T}} \left(2p - 3\mu S_{nn} - \frac{3(\zeta \nabla \cdot \mathbf{v} + p_{\text{rel}})}{2}\right)}, \quad (1.100)$$

где $i = 1, \dots, N_M$, N_M — число колебательных уровней молекулы рассматриваемого газа, а γ_i — коэффициент колебательной дезактивации/возбуждения. Выражение (1.100) упрощено с использованием следующего соотношения [9]:

$$\begin{aligned} \sum_i \frac{mn_i}{n} c_{\text{rot},i}(f_{i,01} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{i,01}) &= - \sum_i \frac{mn_i}{n} c_{\text{tr}}(f_{i,10} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{i,10}) \\ &= -k \sum_i \frac{3n_i}{2n} (f_{i,10} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{i,10}). \end{aligned} \quad (1.101)$$

Здесь m — масса молекулы газа. Можно заметить, что в рассматриваемом случае выражения явно зависят от коэффициентов переноса без необходимости определения соответствующих им эффективных коэффициентов.

Если пренебречь внутренними состояниями частиц и медленными процессами, то соотношения для скорости и температуры на стенке примут вид:

$$v_l = \frac{\sqrt{\frac{2\pi}{mkT} \frac{2-\sigma}{\sigma}} 2\mu S_{ln} + \frac{1}{5k} \lambda' \frac{\partial \ln T}{\partial \tau_l}}{\frac{1}{2kT} (2p - 2\mu S_{nn})}, \quad (1.102)$$

$$\frac{T}{T^w} = \frac{\sigma \sqrt{\frac{2}{\pi k T}} \left(1 + \frac{mv^2}{4kT^w}\right) \cdot (2p - 2\mu S_{nn})}{-(2 - \sigma) \sqrt{m} \frac{\lambda'}{k} \frac{\partial \ln T}{\partial n} + \sigma \sqrt{\frac{2}{\pi k T}} (2p - 3\mu S_{nn})}. \quad (1.103)$$

Предположив, что ненулевыми являются только производные $\partial v_l / \partial n$ ($l = 1, 2$) компонент скорости, получим, что

$$v_l = \frac{2 - \sigma}{\sigma} \sqrt{\frac{2\pi}{mkT}} \frac{\mu}{n} \frac{\partial v_l}{\partial n} + \frac{\lambda'}{5kn} \frac{\partial \ln T}{\partial \tau_l}, \quad (1.104)$$

$$T - T^w = \frac{2 - \sigma}{2\sigma} \sqrt{\frac{\pi m}{2kT}} \frac{\lambda'}{nk} \frac{\partial T}{\partial n} + \frac{mv^2}{4k}. \quad (1.105)$$

Производными скорости $\partial v_n / \partial \tau_l$ можно пренебречь, если не учитывать эффекты кривизны и шероховатости поверхности. Приведенные выше уравнения представляют собой известные выражения для скорости скольжения и скачка температуры для однокомпонентного газа в случае зеркально-диффузионного рассеяния частиц твердой стенкой [50; 122].

1.4.3 Ядро рассеяния Черчиньяни–Лампис

В данном разделе представлены граничные условия для другой широко применяемой модели взаимодействия частиц с поверхностью — модели Черчиньяни–Лампис (CL) [47]. Обобщение ядра CL на случай реагирующих течений газовых потоков с быстрыми и медленными процессами можно ввести следующим соотношением:

$$\begin{aligned}
 T_{l,CL}^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c) &= \frac{2}{\pi} \left(\frac{m_c}{2kT^w} \right)^2 \frac{s_j^{ci}}{Z_{\text{rot},ci}(T^w)} \frac{1}{\alpha_n \alpha_\tau} u_{cn} \\
 &\times I_0 \left(\frac{2m_c \sqrt{1 - \alpha_n} u_{cn} u'_{cn}}{2kT^w \alpha_n} \right) \exp \left(-\frac{m_c (u_{cn}^2 + (1 - \alpha_n) u'_{cn}{}^2)}{2kT^w \alpha_n} \right) \\
 &\times \exp \left(-\frac{m_c (\mathbf{u}_{c\tau} - \sqrt{1 - \alpha_\tau} \mathbf{u}'_{c\tau})^2}{2kT^w \alpha_\tau} \right) \exp \left(-\frac{\varepsilon_j^{ci}}{kT^w} \right),
 \end{aligned} \tag{1.106}$$

где $\mathbf{u}_{c\tau}$ — касательная скорость, а I_0 — модифицированная функция Бесселя нулевого порядка:

$$I_0(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi e^{x \cos \theta} d\theta. \tag{1.107}$$

Коэффициенты α_n , α_τ следует рассматривать как коэффициенты нормальной и касательной аккомодации энергии. Ядро также можно записать через нормальные и касательные коэффициенты аккомодации импульса, однако здесь для удобства предпочтителен первый вариант. Предполагается, что коэффициенты в уравнении (1.106) не зависят от рассматриваемого сорта частиц газовой смеси. Это предположение сделано в связи с тем, что определение значений этих

коэффициентов для каждого сорта частиц чрезвычайно сложно в практических приложениях, а результирующая форма полученных условий скольжения оказывается слишком громоздкой. Приведенное выше ядро, как и предыдущее максвелловское (1.80), не способно описать изменение вращательного состояния молекулы при ее отражении от поверхности. Аналогичным образом этот вопрос можно решить, введя вероятность изменения вращательного состояния.

Ядро выше не учитывает поверхностные процессы. Однако, как и в предыдущей модели Максвелла, эти процессы можно включить, добавив в правую часть уравнения (1.106) диффузное ядро, умноженное на $(-\gamma_{ci})$. Последнее позволит ядру удовлетворять условию нормировки (1.77). Здесь такой дополнительный член также указывает на то, что не все частицы данного сорта отразились, некоторые из них изменились в результате гетерогенных реакций, которые также приводят к появлению дополнительных частиц того же сорта.

Для рассматриваемой модели взаимодействия частиц с твердой стенкой (1.106) граничные условия необходимо получить только лишь для скорости и температуры, поскольку массовые потоки на стенке остаются одинаковыми вне зависимости от рассматриваемого ядра рассеяния. Подход дает такое же выражение для скорости скольжения, как и модель Максвелла (1.94), что согласуется с другими работами [50; 95]. Однако скачок температуры отличается:

$$\left(\frac{T}{T^w}\right)_{\text{CL}} = \frac{(\alpha_\tau + \alpha_n) \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{2n} \mathbf{V}_{ci} \cdot \mathbf{n} + \sqrt{\frac{2}{\pi k T}} Z_1}{(10 - 2\alpha_\tau - 3\alpha_n) \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{4n} \mathbf{V}_{ci} \cdot \mathbf{n} - Z_2 + \sqrt{\frac{2}{\pi k T}} (Z_3 + Z_4) + Z_5}, \quad (1.108a)$$

$$Z_1 = \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{2n\sqrt{m_c}} \left(\frac{\alpha_\tau m_c v^2}{2kT^w} + \alpha_\tau + \alpha_n \right) (2p - 2\mu_{ci} S_{nn} - \zeta_{ci} \nabla \cdot \mathbf{v} - p_{\text{rel},ci}); \quad (1.108б)$$

$$Z_2 = \frac{(10 - 2\alpha_\tau - 3\alpha_n)\lambda'_{\text{tr}} + 5\lambda'_{\text{rot}}}{5k} \frac{\partial \ln T}{\partial n}; \quad (1.108в)$$

$$Z_3 = \sum_{ci} \frac{n_{ci}\sqrt{m_c}}{n} c_{\text{rot},ci} T (f_{ci,01} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{ci,01}); \quad (1.108г)$$

$$Z_4 = \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{2n\sqrt{m_c}} ((\alpha_n + \alpha_\tau)(2p - 3\zeta_{ci} \nabla \cdot \mathbf{v} - 3p_{\text{rel},ci}) - 6\alpha_n \mu_{ci} S_{nn}); \quad (1.108д)$$

$$Z_5 = \frac{\sqrt{1 - \alpha_\tau \mu}}{kT} (S_{1n} v_1 + S_{2n} v_2). \quad (1.108е)$$

Приведенное выше выражение уже записано через эффективные коэффициенты переноса и потоковые члены. В отличие от модели Максвелла, скачок

температуры для ядра рассеяния Черчиньяни–Лампис зависит от двух коэффициентов аккомодации и, вследствие этого, имеет более сложное выражение.

1.5 Выводы по Главе 1

В данной Главе граничные условия скольжения для расширенной системы уравнений гидродинамики выведены в рамках детальной самосогласованной модели, учитывающей колебательно-химическую кинетику, газовую динамику и процессы переноса. Граничные условия получены с учетом поверхностных неравновесных процессов — химических реакций и обменов колебательной энергией. Для получения условий применялись два подхода: обобщенный на течения реагирующих газов с быстрыми и медленными процессами подход Грэда; а также развитый в данной диссертации подход, основанный на кинетическом граничном условии. Для модели максвелловского взаимодействия частиц газа с поверхностью показано, что полученные условия эквивалентны. Однако второй подход обладает дополнительными преимуществами. Подход, основанный на кинетическом граничном условии, обеспечивает более строгое математическое описание задачи и легко обобщается на другие ядра рассеяния и модели взаимодействия газа с поверхностью.

Полученный набор граничных условий включает в себя условия для массовых потоков частиц, зависящих от заселенностей колебательных уровней и плотностей различных химических сортов газа; скорость скольжения и скачок температуры. Все эти величины выражаются через поуровневые эффективные коэффициенты переноса: диффузию, термодиффузию, теплопроводность поступательных и вращательных степеней свободы, сдвиговую и объемную вязкость, а также релаксационное давление. Впервые показано влияние нормальных составляющих тензора напряжений (объемной вязкости и релаксационного давления) на граничные условия. В условиях термического равновесия полученные выражения сводятся к известным соотношениям, ранее полученным в однотемпературном приближении. Следует отметить, что реализация новых граничных условий для моделирования неравновесных потоков не представляет дополнительной сложности, поскольку они зависят от тех же коэффициентов разложения, что и коэффициенты переноса.

Реализация граничных условий скольжения в виде модуля программного кода была выполнена в рамках проекта № 075-15-2024-544 «Математические модели и численные методы как основа для разработки робототехнических комплексов, новых материалов и интеллектуальных технологий конструирования».

Глава 2. Дальнейшее обобщение подхода на случай детального моделирования гетерогенных процессов

Во второй Главе предлагается обобщение теоретического подхода, развитого в предыдущей части работы. Описание течения газовой смеси также основано на детальной модели поуровневой кинетики. Предложенное обобщение позволяет корректно учитывать влияние гетерогенных реакций на характеристики течения газовой смеси. Процедура вывода граничных условий аналогична подходу из Главы 1, а полученные выражения также могут записаны через макропараметры течения и коэффициенты переноса. При этом они зависят от физически обоснованных вероятностей гетерогенных процессов, а не от эмпирических коэффициентов. Выражения для скорости скольжения, скачка температуры и массовых потоков частиц получены на основе обобщенного кинетического граничного условия, включающего в себя члены, отвечающие за формирование частиц в поверхностных процессах. Как и прежде, в качестве моделей рассеяния используются модели Максвелла и Черчиньяни–Лампис. Дополнительно осуществляется сравнение теоретически и феноменологически полученных выражений для массовых потоков. Результаты, обсуждаемые в данной Главе, были опубликованы в работах [90; 112; 113].

Структура Главы следующая: после краткого формулирования проблем, связанных с описанием гетерогенных реакций в разделе 2.1, в разделе 2.2 предлагается обобщение подхода, основанного на кинетическом граничном условии, для учета этих реакций. Граничные условия скольжения, полученные в рамках нового подхода, представлены в разделе 2.3. Помимо уже предложенного обобщения кинетического граничного условия, дополнительное обобщение, обеспечивающее сохранение полного массового потока на стенке, предлагается в разделе 2.4. Различные упрощения полученных условий приведены в разделе 2.5. Помимо этого, в разделе 2.6, сравниваются различные подходы к моделированию гетерогенных реакций и их влияние на выражения для массовых потоков частиц на поверхности.

2.1 Ограничения известных теоретических подходов при моделировании поверхностных процессов

В предыдущей Главе были получены граничные условия скольжения в рамках подхода, основанного на кинетическом граничном условии для функции распределения. Вывод граничных условий проводился при рассмотрении детального поуровневого приближения для совместного описания динамики неравновесного течения и колебательно-химической кинетики. Было показано, что при зеркально-диффузной модели рассеяния предложенный подход эквивалентен другим широко применяемым теоретическим методам, таким как метод Грэда [80] и метод полупотоков Паттерсона–Шидловского [81; 87]. Однако подход имеет преимущества, которые заключаются в форме получаемых граничных условий, не требующих дальнейших упрощений, более строгом теоретическом обосновании подхода и его применимости к моделированию неравновесных течений смесей газов с внутренними степенями свободы и химическими реакциями.

Тем не менее, в предложенной методике существует проблема, связанная с корректным учетом влияния неравновесных поверхностных процессов на параметры течения. Влияние этих процессов на динамику газа вблизи стенки моделируется с помощью граничных условий для концентраций частиц. Последние записываются в виде соотношений для нормальных компонент массовых потоков вблизи стенки. В рамках разработанного подхода, при рассмотрении поверхностных рекомбинации/диссоциации и колебательного возбуждения/дезактивации, такие граничные условия можно записать в виде (1.93):

$$\mathbf{J}_{ci} \cdot \mathbf{n}|_s = -k_{ci}^w \rho_{ci}, \quad (2.1)$$

где $\mathbf{J}_{ci} \cdot \mathbf{n}|_s$ — нормальная компонента массового потока частиц сорта ci на внешней границе слоя Кнудсена, k_{ci}^w — коэффициент скорости гетерогенных процессов, в которых участвуют частицы сорта ci . Приведенное соотношение означает, что поток массы частиц ci зависит исключительно от плотности ρ_{ci} частиц этого же сорта (не включая плотности других частиц). При этом такая зависимость не связана с выбором модели рассеяния частиц твердой поверхностью.

Уравнение (2.1) очевидно не учитывает случай, когда частицы различных сортов могут вносить вклад в массовый поток рассматриваемых частиц, в связи с чем имеет ограниченное применение. Кроме того, это соотношение не учитывает образование частиц в результате поверхностных процессов при изначально их нулевой концентрации. Поскольку модель, разработанная в разделе 1.3, связана с другими известными теоретическими методами [43; 80—82; 87; 93], аналогичная проблема возникает и для них. В связи с этим требуется построение обобщения подхода, позволяющее преодолеть указанную проблему, что и будет проделано в данной Главе. Основная идея заключается во включении в кинетическое граничное условие дополнительного члена, отвечающего за гетерогенные поверхностные процессы, и модификации условия нормировки ядра рассеяния.

2.2 Обобщение подхода, основанного на кинетическом граничном условии

Прежде всего, для построения обобщенного подхода, важно вернуться к его основам, разработанным в разделе 1.3. Для получения граничных условий скольжения необходимо было задать кинетическое граничное условие, или соотношение, связывающее функции распределения падающих на поверхность и отраженных от твердой поверхности частиц. После интегрирования по полупространству $u_{cn} > 0$ и суммирования по вращательным степеням свободы данное граничное условие можно представить как связь между числовым потоком отраженных частиц и числовым потоком падающих частиц в области вблизи поверхности. Для STS приближения, если учитывать только лишь рассеяние, кинетическое граничное условие имеет следующий вид:

$$f_{cij}^+ u_{cn} |_{u_{cn}>0} = - \sum_l \int_{u'_{cn}<0} f_{cil}^-(\mathbf{r}, \mathbf{u}'_c, t) u'_{cn} T_l^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c) d\mathbf{u}'_c. \quad (2.2)$$

Ядро $T_l^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c)$, как функция плотности вероятности, должно удовлетворять условию нормировки, которое в поуровневом приближении записывается как:

$$\sum_j \int_{u_{cn}>0} T_l^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c) d\mathbf{u}_c = 1. \quad (2.3)$$

Граничные условия (2.2), (2.3) предполагают, что во время рассеяния частицы меняют только свои скорости и уровни вращения, поскольку рассеяние твердой поверхностью является быстрым процессом. Вероятность такого перехода определяется ядром рассеяния. Обобщение на случай гетерогенных процессов может быть включено в соотношение (2.3) путем модификации его правой части суммой упомянутых ранее коэффициентов γ_{ci}^p . Предполагается, что $\gamma_{ci}^p > 0$, если частицы сорта ci изменяют свое колебательное или химическое состояние вследствие поверхностного процесса p ; $\gamma_{ci}^p < 0$, если частицы сорта ci формируются в результате процесса p . Данные коэффициенты являются обобщением широко применяемых коэффициентов рекомбинации, первоначально включенных в граничные условия скольжения Скоттом [93]. С помощью такого предположения условие нормировки (2.3) переписывается в виде:

$$\sum_j \int_{u_{cn}>0} T_l^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c) d\mathbf{u}_c = 1 - \sum_p \gamma_{ci}^p. \quad (2.4)$$

Однако, как отмечалось ранее, такой подход не позволяет корректно описывать неравновесные поверхностные процессы.

Следующий шаг — представить альтернативный метод учета потери и образования частиц. Приведенные ниже формулы представляют такую альтернативу и включают в себя модифицированное кинетическое граничное условие:

$$\begin{aligned} f_{cij}^+(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t) u_{cn} |_{u_{cn}>0} = & - \sum_l \int_{u'_{cn}<0} f_{cil}^-(\mathbf{r}, \mathbf{u}'_c, t) u'_{cn} T_l^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c) d\mathbf{u}'_c \\ & + \sum_{dk, dk \neq ci} \gamma_{dk}^{ci} \tilde{f}_{cij}^+(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t) u_{cn} |_{u_{cn}>0}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

а также модифицированное условие нормировки ядра рассеяния T_l^{cij} :

$$\sum_j \int_{u_{cn}>0} T_l^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c) d\mathbf{u}_c = 1 - \sum_{dk, dk \neq ci} \gamma_{ci}^{dk}. \quad (2.6)$$

Здесь γ_{dk}^{ci} — независящая от вращательного состояния вероятность того, что частица химического сорта d на колебательном уровне k изменит свое состояние на ci . Член в левой части выражения (2.5) после интегрирования по полупространству представляет собой числовой поток частиц, отраженных от твердой поверхности. Из приведенного соотношения следует, что данный поток состоит из: 1) числового потока рассеянных частиц, преобразованных ядром рассеяния

T_l^{cij} ; 2) потока частиц, образовавшихся в результате гетерогенных химических реакций и колебательной дезактивации/возбуждения. Предполагается, что последние частицы затем десорбируются в газовую фазу с известной функцией распределения $\tilde{f}_{cij}^+(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t)$.

Очевидным недостатком предложенной схемы (2.5), (2.6) является необходимость задания распределения отраженных частиц, участвующих в поверхностных реакциях. Такое распределение может быть получено посредством детального, но ресурсоемкого кинетического моделирования, которое очевидно будет проводится для конкретного состава газовой смеси и определенной структуры поверхности твердого тела. Чтобы избежать этих трудностей, возможно задать модельную функцию распределения. Однако последняя не будет учитывать распределение падающих частиц до изменения их состояния. Кроме того, предложенная схема не позволяет получить информацию о том, как изменение состояния частиц ci влияет на числовой поток отраженных частиц других сортов, участвующих в поверхностных процессах с частицами ci . Более того, нормальные компоненты массовых потоков на стенке записываются в форме, аналогичной представленной в уравнении (2.1), то есть нормальная компонента потока частиц выбранного сорта, $\mathbf{J}_{ci} \cdot \mathbf{n}|_s$, зависит исключительно от плотности частиц ρ_{ci} этого же сорта: $\mathbf{J}_{ci} \cdot \mathbf{n}|_s = -\tilde{k}_{ci}^w \rho_{ci}$. Здесь константы скорости реакций, \tilde{k}_{ci}^w , отличаются от полученных в рамках исходной схемы (2.2), (2.4). Таким образом, проблема некорректного описания неравновесных поверхностных процессов остается.

Вопрос независимости распределения частиц, участвующих в поверхностных реакциях, от их функции распределения до взаимодействия с поверхностью тела может быть решен следующей модификацией уравнения (2.5):

$$\begin{aligned} f_{cij}^+(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t) u_{cn}|_{u_{cn}>0} = & - \sum_l \int_{u'_{cn}<0} f_{cil}^-(\mathbf{r}, \mathbf{u}'_c, t) u'_{cn} T_l^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c) d\mathbf{u}'_c \\ & - \sum_{dkl, dk \neq ci} \gamma_{dk}^{ci} \int_{u'_{cn}<0} f_{cil}^-(\mathbf{r}, \mathbf{u}'_d, t) u'_{cn} \tilde{T}_l^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c) d\mathbf{u}'_c, \end{aligned} \quad (2.7)$$

где ядра \tilde{T}_l^{cij} и T_l^{cij} удовлетворяют условиям нормировки (2.3) и (2.6), соответственно. При таких предположениях приведенная выше схема эквивалентна первоначально рассмотренным выражениям (2.2), (2.4). Однако очевидно, что второй член в правой части уравнения (2.7) не отвечает за фактическое увеличение числа частиц рассматриваемого сорта, поскольку он учитывает числовой

поток частиц этого же сорта. Данное наблюдение объясняет причину, по которой первоначальный подход имел вышеупомянутые ограничения в граничных условиях для массовых потоков. Чтобы преодолеть проблемы со схемами (2.5), (2.6) и (2.7), кинетическое граничное условие предлагается записать следующим образом:

$$f_{cij}^+(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t) u_{cn} |_{u_{cn} > 0} = - \sum_l \int_{u'_{cn} < 0} f_{cil}^-(\mathbf{r}, \mathbf{u}'_c, t) u'_{cn} T_l^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c) d\mathbf{u}'_c - \sum_{dkl, dk \neq ci} \gamma_{dk}^{ci} \int_{u'_{dn} < 0} f_{dkl}^-(\mathbf{r}, \mathbf{u}'_d, t) u'_{dn} \tilde{T}_{dkl}^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_d) d\mathbf{u}'_d. \quad (2.8)$$

В граничном условии (2.8) числовой поток отраженных частиц ci состоит из числового потока рассеянных частиц, преобразованных ядром T_l^{cij} , и потоков частиц различных сортов, преобразующихся в частицы заданного сорта ci вследствие гетерогенных химических реакций или изменения колебательного состояния при столкновении с поверхностью. Такие преобразования характеризуется вероятностью γ_{dk}^{ci} , а последующее отражение в газовую фазу описываются ядром \tilde{T}_{dkl}^{cij} .

Далее предполагается, что $\tilde{T}_{dkl}^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_d)$ — диффузное ядро:

$$T_{dkl}^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_d) = \frac{2}{\pi} \left(\frac{m_c}{2kT^w} \right)^2 \frac{s_j^{ci}}{Z_{\text{rot}, ci}(T^w)} \exp \left(- \frac{m_c u_c^2}{2kT^w} - \frac{\varepsilon_j^{ci}}{kT^w} \right) u_{cn}, \quad (2.9)$$

со следующим условием нормировки:

$$\sum_j \int_{u_{cn} > 0} \tilde{T}_{dkl}^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_d) d\mathbf{u}_c = 1. \quad (2.10)$$

Выбор модели диффузного рассеяния обусловлен ее простотой и может быть оправдан тем, что частица, захваченная поверхностью перед химической реакцией, проводит некоторое время на поверхности, и последующее диффузное отражение происходит в результате аккомодации энергии [123]. Т.е. такие отраженные частицы распределены согласно локально равновесному закону с температурой, равной температуре стенки. Такое рассмотрение рассеяния вновь образованных частиц определяет независимость ядра от сорта частицы до реакций, dkl . Тем не менее, влияние сорта до взаимодействия со стенкой учитывается на основе функции распределения. Потеря частиц данного сорта задается на основе условия нормировки (2.6) для ядра $T_l^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c)$. В данной

схеме это также связано с тем, что не все частицы рассеиваются, некоторые из них участвуют в неравновесных поверхностных процессах — гетерогенных реакциях и колебательном возбуждении/деактивации.

Следует отметить, что в приведенном выше подходе учитываются только бинарные столкновения рассматриваемых частиц газа вблизи и на твердой поверхности. Однако это не влияет на общность подхода, поскольку наиболее часто рассматриваемые гетерогенные механизмы, включая механизмы рекомбинации Или–Ридила и Ленгмюра–Хиншельвуда, также основаны на бинарных столкновениях между атомами и адсорбированными атомами.

В рассматриваемый подход также можно включить процессы адсорбции и десорбции для более корректного отображения влияния поверхностной химии на газовую динамику. Первый процесс возможно смоделировать на основе коэффициента прилипания S_{ci} , определяемого как доля падающих на поверхность частиц, которые адсорбируются [70]. Поскольку адсорбция инициирует потерю частиц, которые могли бы быть рассеяны в данный момент времени и в данной точке поверхности, этот процесс может быть включен посредством условия нормировки ядра рассеяния:

$$\sum_j \int_{u_{cn}>0} T_l^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c) d\mathbf{u}_c = 1 - \sum_{dk, dk \neq ci} \gamma_{ci}^{dk} - S_{ci}. \quad (2.11)$$

Десорбция, напротив, инициирует увеличение числа отраженных частиц и может быть включена в условие (2.7) путем введения коэффициента десорбции D_{ci}^w , определяемого как отношение числового потока десорбированных частиц к числовому потоку падающих на поверхность частиц. Распределение частиц, десорбирующихся в газовую фазу в данный момент времени, можно, например, рассматривать как локально равновесное распределение Максвелла–Больцмана $\tilde{f}_{cij}^{+,M}(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t)$ (1.22):

$$\begin{aligned} f_{cij}^+(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t) u_{cn}|_{u_{cn}>0} &= - \sum_l \int_{u'_{cn}<0} f_{cil}^-(\mathbf{r}, \mathbf{u}'_c, t) u'_{cn} T_l^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c) d\mathbf{u}'_c \\ &- \sum_{dkl, dk \neq ci} \gamma_{dk}^{ci} \int_{u'_{dn}<0} f_{dkl}^-(\mathbf{r}, \mathbf{u}'_d, t) u'_{dn} \tilde{T}_{dkl}^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_d) d\mathbf{u}'_d \\ &+ D_{ci} \tilde{f}_{cij}^{+,M}(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t) u_{cn}|_{u_{cn}>0}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Следует отметить, что распределение десорбированных с поверхности частиц $\tilde{f}_{cij}^{+,M}(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t)$ зависит от температуры стенки, а не от температуры газа на внешней границе слоя Кнудсена.

Приведенное выше соотношение не учитывает распределение десорбированных частиц до их адсорбции. Тем не менее, при необходимости это распределение можно учесть. В таком случае необходимо также учитывать время, которое частицы проводят на поверхности, что приводит к усложнению выражений и требует модификации кинетического граничного условия. В данном разделе будет рассмотрен упрощенный подход (2.12).

Следует подчеркнуть, что рассматриваемая здесь схема заметно отличается от той, которая применялась в предыдущей Главе. Как будет показано далее, схема позволяет преодолеть указанные проблемы при моделировании массовых потоков на стенке и получить условия, учитывающие влияние поверхностных процессов.

2.3 Граничные условия скольжения

В данном разделе выводятся граничные условия для набора макропараметров, необходимых для замкнутого описания течений газовых смесей в рамках поуровневого приближения [9]. Рассматриваются две наиболее широко используемые модели рассеяния — Максвелла [44] и Черчиньяни–Лампис [47].

2.3.1 Выражения для массовых потоков частиц

Процедура, изложенная в разделе 1.3 для получения граничных условий скольжения, применима и в случае обобщенного кинетического граничного условия (2.12). В качестве функции распределения здесь также рассматривается распределение первого порядка (1.32). Следуя процедуре, предполагается, что нормальная компонента скорости v_n обращается в нуль вблизи поверхности. Данное предположение позволяет получить следующий закон сохранения

вблизи твердой стенки:

$$\sum_{ci} n_{ci} \mathbf{V}_{ci} \cdot \mathbf{n} = \sum_{ci} \frac{\mathbf{S}_{ci}}{2} \left[n_{ci} \mathbf{V}_{ci} \cdot \mathbf{n} - \sqrt{\frac{kT}{2\pi}} \frac{n_{ci}}{n\sqrt{m_c}} \left(2n - b_{ci,0} S_{nn} + f_{ci,10} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{ci,10} \right) \right] + \sqrt{\frac{kT}{2\pi}} \sum_{ci} \mathbf{D}_{ci} \frac{n_{ci}}{\sqrt{m_c}}. \quad (2.13)$$

Здесь опускается обозначение, указывающее, что все слагаемые берутся на внешней границе слоя Кнудсена $|_s$. Если пренебречь процессами адсорбции и десорбции, то в рамках рассматриваемой схемы (2.12) можно получить упрощенное соотношение, которое можно интерпретировать как сохранение полного числового потока вблизи стенки:

$$\sum_{ci} n_{ci} \mathbf{V}_{ci} \cdot \mathbf{n} = 0. \quad (2.14)$$

Приведенное выше соотношение существенно отличается от выражения (1.79), полученного в рамках предыдущей формулировки подхода. В случае новой схемы уравнения (2.13) и (2.14) дают более наглядную интерпретацию эффектов гетерогенных процессов и позволяют понять, как рассматриваемая форма граничного условия для функции распределения влияет на полный поверхностный числовой поток частиц.

Выражения для потоков компонентов смеси, как и в предыдущем подходе, не зависят от выбранной модели ядра рассеяния T_l^{cij} . На них влияют выбранное кинетическое граничное условие и рассматриваемое приближение функции распределения. Применение ранее разработанного подхода из Главы 1 к функции распределения частиц (1.23) приводит к следующим выражениям потоков в рамках новой схемы (2.12):

$$\begin{aligned} \left(2 - \sum_{dk, dk \neq ci} \gamma_{ci}^{dk} - \mathbf{S}_{ci} \right) \mathbf{J}_{ci} \cdot \mathbf{n} = & - \frac{\left(\sum_{dk, dk \neq ci} \gamma_{ci}^{dk} + \mathbf{S}_{ci} \right) \rho_{ci}}{n\sqrt{2\pi m_c kT}} (p + P_{nn,ci}) \\ & + \sqrt{\frac{2kT}{\pi m_c}} \rho_{ci} \mathbf{D}_{ci} - \sum_{dk, dk \neq ci} \gamma_{dk}^{ci} \frac{m_c}{m_d} \mathbf{J}_{dk} \cdot \mathbf{n} \\ & + \frac{1}{\sqrt{2\pi kT}} \sum_{dk, dk \neq ci} \gamma_{dk}^{ci} \frac{m_c \rho_{dk}}{n\sqrt{m_d^3}} (p + P_{nn,dk}), \end{aligned} \quad (2.15)$$

где $c = 1, \dots, L$, $i = 0, \dots, N_c$. Выражения представлены в более компактном виде через массовые потоки, эффективные коэффициенты переноса и нормальные напряжения для частиц сортов ci , $P_{nn,ci} = p - 2\mu_{ci}S_{nn} - \zeta_{ci}\nabla \cdot \mathbf{v} - p_{\text{rel},ci}$. Отличие от выражений (1.93) заключается в трех дополнительных слагаемых, входящих в правую часть уравнения (2.15), а также учитываемой доле убывших частиц до их рассеяния твердой стенкой $-\sum_{dk} \gamma_{ci}^{dk} + \mathbf{S}_{ci}$. Данная сумма заменила сумму коэффициентов процессов, $\sum \gamma_{ci}^p$, позволявшую учесть как потерю, так и образование частиц (2.4). Из полученного соотношения следует, что массовый поток частиц данного сорта вблизи поверхности, $\rho_{ci} \mathbf{V}_{ci} \cdot \mathbf{n}$, состоит из: 1) массового потока десорбированных частиц со средней тепловой скоростью $\sqrt{\frac{2kT}{\pi m_c}}$; 2) обратного потока частиц данного сорта, изменивших свое состояние за счет поверхностных процессов, либо адсорбированных поверхностью; 3) потоков частиц, участвующих в образовании рассматриваемых частиц ci .

2.3.2 Модель Максвелла

При предположении о поуровневом описании течения газа и в согласии с новым условием нормировки (2.11) зеркально-диффузное ядро можно записать следующим образом:

$$T_{l,M}^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c) = (1 - \sigma_{ci}) \delta_{lj} \delta(\mathbf{u}'_c - \mathbf{u}_c + 2u_{cn} \mathbf{n}) + \left(\sigma_{ci} - \sum_{dk, dk \neq ci} \gamma_{ci}^{dk} - \mathbf{S}_{ci} \right) T_{l,\text{diff}}^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c), \quad (2.16)$$

$$T_{l,\text{diff}}^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c) = \frac{2}{\pi} \left(\frac{m_c}{2kT^w} \right)^2 \frac{s_j^{ci} u_{cn}}{Z_{\text{rot},ci}(T^w)} \exp \left(-\frac{m_c u_c^2}{2kT^w} - \frac{\varepsilon_j^{ci}}{kT^w} \right). \quad (2.17)$$

В приведенном выше ядре пренебрегается изменением вращательного уровня частицы. Однако, как упоминалось в разделе 1.3.2, эту проблему можно решить введением вероятностей изменения вращательного состояния. В ядре (2.16) коэффициенты аккомодации зависят от сорта частиц. Тем не менее, граничные условия будут получены без этого предположения в целях упрощения и возможности сравнения с другими моделями.

Процедура получения граничных условий в случае ядра рассеяния Максвелла $T_{l,M}^{cij}$ приводит к следующему условию для компоненты скорости v_l ($l = 1, 2$):

$$v_l = \frac{(2 - \sigma) \sqrt{\frac{\pi}{2kT}} \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{n} 2\mu_{ci} S_{ln} + \sigma \sum_{ci} n_{ci} \sqrt{m_c} \left(\frac{\lambda_{tr,ci}}{5kn} \frac{\partial \ln T}{\partial \tau_l} - \mathbf{V}_{ci} \cdot \boldsymbol{\tau}_l \right)}{\sigma \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{2nkT} \sqrt{m_c} (p + P_{nn,ci}) - \sum_{ci} n_{ci} \sqrt{m_c} D_{ci}}. \quad (2.18)$$

Разница в выражении для скорости скольжения по сравнению с соотношением (1.94), полученным в рамках изначальной формулировки подхода, заключается в дополнительном слагаемом в знаменателе, связанным с коэффициентами десорбции. Таким образом, если пренебречь процессом десорбции, скорость скольжения совпадает с полученной в рамках исходной схемы. Когда коэффициент десорбции отличен от нуля, дополнительный член, связанный с этим коэффициентом, приводит к увеличению значения скорости вблизи твердой стенки.

Скачок температуры в рамках представленного подхода остается таким же. Данное утверждение не будет справедливым, если распределение десорбированных в газовую фазу частиц имеет температуру, отличную от T^w .

2.3.3 Модель Черчиньяни–Лампис

Обобщение ядра Черчиньяни–Лампис на случай газовых потоков с быстрыми и медленными процессами можно ввести следующим образом:

$$\begin{aligned} T_{l,CL}^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c) &= \frac{2}{\pi} \left(\frac{m_c}{2kT^w} \right)^2 \frac{s_j^{ci}}{Z_{rot,ci}(T^w)} \frac{u_{cn}}{\alpha_{n,ci} \alpha_{\tau,ci}} \exp \left(-\frac{\varepsilon_j^{ci}}{kT^w} \right) \\ &\times I_0 \left(\frac{2m_c \sqrt{1 - \alpha_{n,ci}} u_{cn} u'_{cn}}{2kT^w \alpha_{n,ci}} \right) \exp \left(-\frac{m_c (\mathbf{u}_{c\tau} - \sqrt{1 - \alpha_{\tau,ci}} \mathbf{u}'_{c\tau})^2}{2kT^w \alpha_{\tau,ci}} \right) \\ &\times \exp \left(-\frac{m_c (u_{cn}^2 + (1 - \alpha_{n,ci}) u'_{cn}{}^2)}{2kT^w \alpha_{n,ci}} \right) - \left(\sum_{dk} \gamma_{ci}^{dk} + s_{ci}^w \right) T_{l,diff}^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c), \end{aligned} \quad (2.19)$$

где при суммировании $dk \neq ci$, и диффузная часть ядра $T_{l,diff}^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c)$ определена через (2.17). Ядро (2.19), как и ядро Максвелла, не способно детально описать

изменение вращательного состояния молекулы при ее рассеянии поверхностью. Ядро Черчиньяни–Лампис здесь представлено аналогичным образом (см. уравнение (1.106)), что и в Главе 1, для выполнения условия нормировки (2.11).

В рамках подхода Главы 1 скорость скольжения при рассмотрении ядра Черчиньяни–Лампис совпадала с соответствующим выражением в случае ядра Максвелла (требовалось лишь заменить коэффициенты аккомодации энергии на коэффициенты аккомодации касательной и нормальной составляющей импульса). Данное утверждение также справедливо и в рамках нового подхода, в результате чего скорость скольжения для рассматриваемого ядра определяется уравнением (2.18).

Выражение для скачка температуры в новом подходе совпадает с соответствующим выражением из Главы 1 (см. уравнение (1.108)). Однако это утверждение остается верным только в том случае, если коэффициенты аккомодации являются одинаковыми для всех компонентов газовой смеси.

Следовательно, на основе нового кинетического граничного условия оба ядра дают те же граничные условия для температуры, что были получены в рамках подхода Главы 1. Тем не менее, как будет показано ниже, выражения для температуры на стенке можно упростить способом, недоступным в предыдущем подходе.

2.4 Обобщение модели на случай сохранения полного массового потока вблизи поверхности

Разработанный в этой Главе подход, как было показано ранее, обеспечивает сохранение нормальной компоненты полного числового потока (2.14) в единичной области, связанной с внешней границей слоя Кнудсена. Данное утверждение выполняется при условии пренебрежения процессами адсорбции и десорбции, т.е. при рассмотрении только гетерогенных колебательных возбуждения/деактивации и химических реакций. Из полученного соотношения следует, что на внешней границе слоя числовой поток падающих на поверхность частиц совпадает с потоком частиц, отраженных поверхностью. Такое равенство связано с предположением о том, что поверхностные процессы происходят мгновенно как для газофазных, так и для адсорбированных частиц, что

приводит к эквивалентности соответствующих потоков. Тем не менее, в большинстве случаев принято рассматривать лишь сохранение массового потока на стенке, что можно обеспечить численно в рамках рассматриваемого подхода, но невозможно получить теоретически.

Поэтому целесообразно привести дальнейшее обобщение подхода, обеспечивающее сохранение полного массового потока. Такое обобщение может быть основано на следующем кинетическом граничном условии:

$$\begin{aligned}
m_c f_{cij}^+(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t) u_{cn} |_{u_{cn} > 0} = & -m_c \sum_l \int_{u'_{cn} < 0} f_{cil}^-(\mathbf{r}, \mathbf{u}'_c, t) u'_{cn} T_l^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c) d\mathbf{u}'_c \\
& - \sum_{dkl, dk \neq ci} m_d \gamma_{dk}^{ci} \int_{u'_{dn} < 0} f_{dkl}^-(\mathbf{r}, \mathbf{u}'_d, t) u'_{dn} \tilde{T}_{dkl}^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_d) d\mathbf{u}'_d.
\end{aligned} \tag{2.20}$$

Условия нормировки для ядер рассеяния остаются теми же. После интегрирования по полупространству и суммирования по вращательным уровням левая часть уравнения (2.20) может быть интерпретирована как массовый поток отраженных частиц сорта ci в элементарной области вблизи твердой стенки. Этот массовый поток включает в себя как массовый поток рассеянных частиц, так и массовый поток частиц, участвующих в образовании частиц ci . Легко заметить, что данное кинетическое граничное условие аналогично условию, предложенному в разделе 2.2. Разница заключается в том, что в уравнении (2.20) вместо числовых потоков рассматриваются массовые потоки.

Пренебрежение нормальной компонентой скорости вблизи стенки приводит к следующему закону сохранения в рамках данного подхода:

$$\sum_{ci} \rho_{ci} \mathbf{V}_{ci} \cdot \mathbf{n} = 0. \tag{2.21}$$

Такое соотношение обеспечивает необходимое сохранение нормальной компоненты полного массового потока вблизи стенки. Стоит отметить, что при учете в кинетической схеме процессов адсорбции и десорбции закон сохранения (2.21) не будет выполняться.

Соотношения для массовых потоков частиц заданных сортов на стенке здесь также не зависят от выбранной модели рассеяния частиц поверхностью, определяемой ядром T_l^{cij} . Однако соотношения зависят от выбранной модели описания отражения частиц, участвующих в неравновесных поверхностных процессах, задаваемой ядром T_{dkl}^{cij} . В данном исследовании ядро T_{dkl}^{cij} предполагается

диффузным. Применение процедуры, описанной в Главе 1, приводит к следующим соотношениям для массовых потоков частиц:

$$\begin{aligned} \left(2 - \sum_{dk, dk \neq ci} \gamma_{ci}^{dk}\right) \mathbf{J}_{ci} \cdot \mathbf{n} = & - \frac{\sum_{dk, dk \neq ci} \gamma_{ci}^{dk} \rho_{ci}}{n \sqrt{2\pi m_c k T}} (p + P_{nn, ci}) \\ & - \sum_{dk, dk \neq ci} \gamma_{dk}^{ci} \mathbf{J}_{dk} \cdot \mathbf{n} + \frac{1}{\sqrt{2\pi k T}} \sum_{dk, dk \neq ci} \gamma_{dk}^{ci} \frac{\rho_{dk}}{n \sqrt{m_d}} (p + P_{nn, dk}). \end{aligned} \quad (2.22)$$

Приведенное выше выражение для частиц ci записано в форме, аналогичной той, в которой массовые потоки были получены в рамках подхода раздела 2.2 (см. (2.15)). Разница между этими соотношениями заключается в дополнительном множителе m_c/m_d , появляющемся в двух последних суммах в правой части уравнения (2.15).

При рассмотрении зеркально-диффузного рассеяния можно показать, что скорость скольжения одинакова для обоих рассматриваемых типов кинетических граничных условий. Скачок температуры в данном подходе, напротив, отличается и имеет следующий вид:

$$\frac{T}{T^w} = \frac{(2 - \sigma) \sum_{ci} \rho_{ci} \mathbf{V}_{ci} \cdot \mathbf{n} + \sigma \sqrt{\frac{2}{\pi k T}} \sum_{ci} \frac{\rho_{ci}}{2n \sqrt{m_c}} \left(1 + \frac{m_c v^2}{4kT^w}\right) \cdot (p + P_{ci, nn})}{(2 - \sigma) \sum_{ci} \frac{5\rho_{ci}}{4} \mathbf{V}_{ci} \cdot \mathbf{n} - (2 - \sigma) \sum_{ci} \frac{\rho_{ci}}{n} \frac{\lambda_{ci}}{2k} \frac{\partial \ln T}{\partial n} + \sigma \sqrt{\frac{2}{\pi k T}} Y}, \quad (2.23a)$$

$$Y = \sum_{ci} \frac{3\rho_{ci}}{2n} \left(\frac{-\frac{p}{3} + \mu_{ci} S_{nn} + P_{ci, nn}}{\sqrt{m_c}} + \frac{\sqrt{m_c} c_{rot, ci} T (f_{ci, 01} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{ci, 01})}{3} \right). \quad (2.23b)$$

Отличие состоит в появлении плотностей частиц ρ_{ci} вместо числовых концентраций n_{ci} . В результате в приведенном выше соотношении присутствуют только эффективные коэффициенты теплопроводности, а коэффициент теплопроводности, присутствующий в уравнении (1.95), отсутствует.

2.5 Упрощение полученных в рамках новых подходов выражений

В практических приложениях зачастую довольно сложно определить значения коэффициентов прилипания \mathbf{S}_{ci}^w и коэффициентов десорбции \mathbf{D}_{ci}^w . Несмотря на важность моделирования самих процессов десорбции и адсорбции

и их влияния на гетерогенные реакции, в данной и последующей Главе этими процессами будет пренебрегаться. Это утверждение требует модификации полученных выражений граничных условий.

В первую очередь рассматриваются выражения скачков температуры в рамках указанных упрощений. В случае подхода, основанного на обобщенном кинетическом граничном условии (см. 2.2), граничные условия для температуры в случае ядер рассеяния Максвелла и Черчиньяни–Лампис будут следующими:

$$\left(\frac{T}{T^w}\right)_M = \frac{\sigma \sqrt{\frac{2}{\pi k T}} \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{2n\sqrt{m_c}} \left(1 + \frac{m_c v^2}{4kT^w}\right) \cdot (p + P_{ci,nn})}{-\frac{(2-\sigma)\lambda'}{2k} \frac{\partial \ln T}{\partial n} + \sigma \sqrt{\frac{2}{\pi k T}} \sum_{ci} \frac{3n_{ci}}{2n} \left(\frac{-\frac{p}{3} + \mu_{ci} S_{nn} + P_{ci,nn}}{\sqrt{m_c}} + \frac{\sqrt{m_c} c_{rot,ci} T (f_{ci,01} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{ci,01})}{3}\right)}, \quad (2.24)$$

$$\left(\frac{T}{T^w}\right)_{CL} = \frac{\sqrt{\frac{2}{\pi k T}} \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{2n\sqrt{m_c}} \left(\alpha_\tau \frac{m_c v^2}{2kT^w} + \alpha_\tau + \alpha_n\right) (p + P_{nn,ci})}{-\frac{(10-2\alpha_\tau-3\alpha_n)\lambda'_{tr}+5\lambda'_{rot}}{5k} \frac{\partial \ln T}{\partial n} + \sqrt{\frac{2}{\pi k T}} (Z_1 + Z_2) + \frac{\sqrt{1-\alpha_\tau\mu}}{kT} (S_{1n}v_1 + S_{2n}v_2)}, \quad (2.25a)$$

$$Z_1 = \sum_{ci} \frac{n_{ci}\sqrt{m_c}}{n} c_{rot,ci} T (f_{ci,01} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{ci,01}); \quad (2.25б)$$

$$Z_2 = \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{2n\sqrt{m_c}} ((\alpha_n + \alpha_\tau)(2p - 3\zeta_{ci} \nabla \cdot \mathbf{v} - 3p_{rel,ci}) - 6\alpha_n \mu_{ci} S_{nn}). \quad (2.25в)$$

Приведенные выше уравнения были получены из соотношений (1.95), (1.108) при предположении, что процессами десорбции и адсорбции пренебрегается и, соответственно, выполняется соотношение баланса (2.14). Ранее было указано, что полученные выражения для температуры на стенке одинаковы в рамках обобщенного в данной Главе и изначального подходов. Однако записанные выше упрощенные выражения не могли быть получены в рамках подхода из Главы 1, поскольку полученный закон сохранения (2.14) не мог быть применен.

В случае дополнительного обобщения подхода для обеспечения сохранения полного массового потока (см. 2.4) соотношение для температуры на

внешней границе слоя Кнудсена после упрощения будет следующим:

$$\left(\frac{T}{T^w}\right)_M = \frac{\sigma \sqrt{\frac{2}{\pi k T}} \sum_{ci} \frac{\rho_{ci}}{2n\sqrt{m_c}} \left(1 + \frac{m_c v^2}{4kT^w}\right) \cdot (p + P_{ci,nn})}{-(2 - \sigma) \sum_{ci} \frac{\rho_{ci}}{n} \frac{\lambda_{ci}}{2k} \frac{\partial \ln T}{\partial n} + \sigma \sqrt{\frac{2}{\pi k T}} Y}, \quad (2.26a)$$

$$Y = \sum_{ci} \frac{3\rho_{ci}}{2n} \left(\frac{-\frac{p}{3} + \mu_{ci} S_{nn} + P_{ci,nn}}{\sqrt{m_c}} + \frac{\sqrt{m_c} c_{rot,ci} T (f_{ci,01} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{ci,01})}{3} \right). \quad (2.26b)$$

Приведенное выше уравнение было получено с помощью применения закона сохранения (2.21).

Что касается граничных условий для плотностей частиц (2.15), то в случае пренебрежения процессами адсорбции и десорбции выражения примут следующий вид:

$$\begin{aligned} \left(2 - \sum_{dk} \gamma_{ci}^{dk}\right) \mathbf{J}_{ci} \cdot \mathbf{n} = & - \frac{\sum_{dk} \gamma_{ci}^{dk} \rho_{ci}}{n \sqrt{2\pi m_c k T}} (p + P_{nn,ci}) - \sum_{dk} \gamma_{dk}^{ci} \frac{m_c}{m_d} \mathbf{J}_{dk} \cdot \mathbf{n} \\ & + \frac{1}{\sqrt{2\pi k T}} \sum_{dk} \gamma_{dk}^{ci} \frac{m_c \rho_{dk}}{n \sqrt{m_d^3}} (p + P_{nn,dk}), \end{aligned} \quad (2.27)$$

при суммировании обозначение $dk \neq ci$ опускается для сокращения записи. Вероятности процессов γ_{dk}^{ci} в рамках STS-приближения связаны либо с рекомбинацией/диссоциацией, либо с колебательным возбуждением/дезактивацией. Последние процессы, очевидно, влияют только на массовые потоки молекулярных компонентов и определяются вероятностями $\gamma_{M(i)}^{M(k)}$ ($M(i)$ соответствуют молекуле M на колебательном уровне i , вероятность определяет переход этой молекулы из колебательного состояния i в состояние k). Если пренебречь поверхностными химическими реакциями, то можно получить следующие выражения:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_{M(i)} \cdot \mathbf{n} = & - \frac{\sum_{k,k \neq i} \gamma_{M(i)}^{M(k)} \rho_{M(i)}}{\left(2 - \sum_{k,k \neq i} \gamma_{M(i)}^{M(k)}\right) n \sqrt{2\pi m_M k T}} (p + P_{nn,M(i)}) \\ & - \frac{1}{2 - \sum_{k,k \neq i} \gamma_{M(i)}^{M(k)}} \sum_{k,k \neq i} \gamma_{M(k)}^{M(i)} \mathbf{J}_{M(k)} \cdot \mathbf{n} \\ & + \frac{1}{\left(2 - \sum_{k,k \neq i} \gamma_{M(i)}^{M(k)}\right) \sqrt{2\pi k T}} \sum_{k,k \neq i} \gamma_{M(k)}^{M(i)} \frac{\rho_{M(k)}}{n \sqrt{m_M}} (p + P_{nn,M(k)}), \end{aligned} \quad (2.28)$$

где $i = 0, \dots, N_M$. Для нахождения выражения массового потока в случае определенной молекулы, необходимо решить систему линейных уравнений.

Важно отметить, что получить вероятности колебательной дезактивации на поверхности с помощью эксперимента чрезвычайно сложно, а влияние таких процессов может оказаться незначительным [72]. Поэтому общепринятой практикой является акцентирование внимания только на гетерогенной рекомбинации/диссоциации. В данном случае выражения для массовых потоков атомарных и двухатомных молекулярных составляющих смеси будут следующими:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_A \cdot \mathbf{n} = & - \frac{\sum_{M,k} \gamma_A^{\text{rec},M(k)} \rho_A}{\left(2 - \sum_{M,k} \gamma_A^{\text{rec},M(k)}\right) n \sqrt{2\pi m_A kT}} (p + P_{nn,A}) \\ & - \frac{1}{2 - \sum_{M,k} \gamma_A^{\text{rec},M(k)}} \sum_{M,k} \gamma_{M(k)}^{\text{diss},A} \frac{m_A}{m_M} \mathbf{J}_{M(k)} \cdot \mathbf{n} \\ & + \frac{1}{\left(2 - \sum_{M,k} \gamma_A^{\text{rec},M(k)}\right) \sqrt{2\pi kT}} \sum_{M,k} \gamma_{M(k)}^{\text{diss},A} \frac{m_A \rho_{M(k)}}{n \sqrt{m_M^3}} (p + P_{nn,M(k)}), \end{aligned} \quad (2.29)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_{M(i)} \cdot \mathbf{n} = & - \frac{\sum_A \gamma_{M(i)}^{\text{diss},A} \rho_{M(i)}}{\left(2 - \sum_A \gamma_{M(i)}^{\text{diss},A}\right) n \sqrt{2\pi m_M kT}} (p + P_{nn,M(i)}) \\ & - \frac{1}{2 - \sum_A \gamma_{M(i)}^{\text{diss},A}} \sum_A \gamma_A^{\text{rec},M(i)} \frac{m_M}{m_A} \mathbf{J}_A \cdot \mathbf{n} \\ & + \frac{1}{\left(2 - \sum_A \gamma_{M(i)}^{\text{diss},A}\right) \sqrt{2\pi kT}} \sum_A \gamma_A^{\text{rec},M(i)} \frac{m_M \rho_A}{n \sqrt{m_A^3}} (p + P_{nn,A}). \end{aligned} \quad (2.30)$$

Здесь $\gamma_A^{\text{rec},M(i)}$ и $\gamma_{M(i)}^{\text{diss},A}$ — вероятности гетерогенной рекомбинации и диссоциации, соответственно. В первом случае определяется вероятность того, что атом A участвует в реакции рекомбинации, в ходе которой образуется молекула M на колебательном уровне i . Во втором случае молекула $M(i)$ распадается на два атома, одним из которых является атом A . Для рассматриваемых процессов, чтобы получить выражения для массовых потоков конкретных частиц, также необходимо решить систему линейных уравнений.

В настоящей работе основное внимание уделяется исключительно рекомбинации на поверхности твердого тела, поскольку в практических приложениях

зачастую принято рассматривать именно этот процесс. Приведенные выше выражения в таком случае можно переписать в следующем виде:

$$\mathbf{J}_A \cdot \mathbf{n} = - \frac{\sum_{M,k} \gamma_A^{\text{rec},M(k)} \rho_A}{2 - \sum_{M,k} \gamma_A^{\text{rec},M(k)} n \sqrt{2\pi m_A k T}} (p + P_{nn,A}); \quad (2.31)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_{M(i)} \cdot \mathbf{n} = & - \sum_A \frac{\gamma_A^{\text{rec},M(k)}}{2} \frac{m_M}{m_A} \mathbf{J}_A \cdot \mathbf{n} \\ & + \frac{1}{\sqrt{2\pi k T}} \sum_A \frac{\gamma_A^{\text{rec},M(k)}}{2} \frac{m_M \rho_A}{n \sqrt{m_A^3}} (p + P_{nn,A}), \end{aligned} \quad (2.32)$$

где $A = 1, \dots, L_A$ и $i = 0, \dots, N_M$, $M = 1, \dots, L_M$. Подставив атомарные массовые потоки (2.31) в уравнение (2.32) и выполнив некоторые упрощения, можно записать вышеуказанную систему в виде (2.37)–(2.38).

В следующем разделе полученные граничные условия будут сравниваться с граничными условиями из Главы 1 и с некоторыми феноменологическими моделями.

2.6 Моделирование гетерогенной рекомбинации в граничных условиях скольжения

В этом разделе граничные условия скольжения для числовых концентраций частиц представлены для наиболее часто встречаемого случая, когда при рассмотрении гетерогенных процессов пренебрегают адсорбцией/десорбцией и учитывают только рекомбинацию. Следует подчеркнуть, что адсорбцией и десорбцией пренебрегают в целях упрощения из-за высокой сложности оценки коэффициентов скорости данных процессов и отсутствия доступных данных. В практических приложениях эти процессы могут играть важную роль, поэтому при необходимости следует использовать общие выражения из данной Главы. Кроме того, рассмотрение лишь рекомбинации на поверхности сделано с целью сравнения результатов с некоторыми феноменологическими моделями, которые в большинстве случаев учитывают именно этот гетерогенный процесс. В рамках настоящей работы рассматриваются три различные модели: модель, первоначально разработанная в предыдущей Главе 1.3, обобщенная модель 2.2 и модель, предложенная Барбатто в работах [109; 110].

2.6.1 Модель из Главы 1

При рассмотрении только лишь рекомбинации на стенке граничные условия в поуровневом приближении, полученные в рамках подхода, развитого в [88; 89] (изложенного в разделе 1.3), принимают следующий вид:

$$\mathbf{J}_A \cdot \mathbf{n} = - \frac{\sum_{M,i} \gamma_A^{\text{rec},M(i)}}{2 - \sum_{M,k} \gamma_A^{\text{rec},M(k)}} \frac{p + P_{nn,A}}{n\sqrt{2\pi m_A kT}} \rho_A, \quad (2.33)$$

$$\mathbf{J}_{M(i)} \cdot \mathbf{n} = \frac{\sum_A \gamma_A^{\text{rec},M(i)}}{2 + \sum_A \gamma_A^{\text{rec},M(i)}} \frac{p + P_{nn,M(i)}}{n\sqrt{2\pi m_M kT}} \rho_{M(i)}, \quad (2.34)$$

где $A = 1, \dots, L_A$ и $M = 1, \dots, L_M$, $i = 0, \dots, N_M$. В целях сравнения с другими часто используемыми моделями уравнения (2.33) и (2.34) удобно записать в общей форме с помощью эффективных коэффициентов скорости реакций, как показано ниже:

$$\mathbf{J}_A \cdot \mathbf{n} = - \sum_{M,i} \tilde{k}_{A,M(i)}^{w,\text{rec}} \rho_A, \quad (2.35)$$

$$\mathbf{J}_{M(i)} \cdot \mathbf{n} = \sum_A \tilde{k}_{A,M(i)}^{w,\text{rec}} \rho_{M(i)}. \quad (2.36)$$

Здесь $\tilde{k}_{A,M(i)}^{w,\text{rec}}$ и $\tilde{k}_{A,M(i)}^{w,\text{rec}}$ — эффективные коэффициенты скорости рекомбинации на стенке. Основным недостатком, как уже было обозначено выше, является зависимость массового потока компонента смеси исключительно от плотности этого же компонента.

Формулы, упрощенные для однетемпературного приближения, без учета внутренних степеней свободы, аналогичны другим известным теоретическим выражениям [43; 82; 93; 94], полученным в рамках методов Грэда [80] или Паттерсона–Шидловского [81; 87]. Очевидно, что в текущей форме подходы не позволяют корректно описывать вклад гетерогенных реакций в граничных условиях скольжения.

Описанная здесь модель далее будет именоваться как «*Model I*».

2.6.2 Обобщенная модель из текущей Главы

Новый подход, представленный в настоящей Главе, дает поток частиц заданного сорта в виде уравнения (2.15), которое с учетом вышеупомянутых упрощений можно записать как:

$$\mathbf{J}_A \cdot \mathbf{n} = - \frac{\sum_{M,k} \gamma_A^{\text{rec},M(k)}}{2 - \sum_{M,k} \gamma_A^{\text{rec},M(k)}} \frac{p + P_{nn,A}}{n\sqrt{2\pi m_A kT}} \rho_A, \quad (2.37)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_{M(i)} \cdot \mathbf{n} = & \frac{1}{\sqrt{2\pi kT}} \sum_A \frac{\gamma_A^{\text{rec},M(i)}}{2} \frac{m_M}{m_A} \frac{p + P_{nn,A}}{n\sqrt{m_A}} \\ & \times \left[1 + \frac{\sum_{M,k} \gamma_A^{\text{rec},M(k)}}{2 - \sum_{M,k} \gamma_A^{\text{rec},M(k)}} \right] \rho_A. \end{aligned} \quad (2.38)$$

Приведенные выше выражения получены путем упрощения уравнений (2.31)–(2.32). Можно заметить, что общий вид массовых потоков для атомарных компонентов (2.37) такой же, как и в рамках предыдущего подхода (2.35). Напротив, массовые потоки молекулярных компонентов отличаются от (2.36), и уравнение (2.38) можно переписать следующим образом:

$$\mathbf{J}_{M(i)} \cdot \mathbf{n} = \sum_A \hat{k}_{A,M(i)}^{w,\text{rec}} \rho_A. \quad (2.39)$$

Данное выражение идентично общему виду массовых потоков молекул на поверхности, полученному в рамках феноменологического подхода, описанного Ковалевым в работах [108; 124], а также в рамках детальной теоретической методики, разработанной в [84]. Важной особенностью подхода, предложенного в диссертации, является новое выражение для эффективного коэффициента скорости рекомбинации на стенке ($\hat{k}_{A,M(i)}^{w,\text{rec}}$). В целях упрощения описания данный коэффициент скорости реакции также можно рассматривать в рамках феноменологически полученных моделей или применять значения, полученные из экспериментальных данных.

В дальнейшем эта модель будет называться «*Present model*».

2.6.3 Модель Барбато

В литературе, при поуровневом моделировании, обычно используется более простая модель, учитывающая каталитичность поверхности [28; 32; 109; 110; 125], однако не учитывающая эффекты разреженности (включая скорость скольжения и скачок температуры). В этой модели производные от массовых долей частиц записываются в виде:

$$\frac{dy_A}{dn} = \frac{\sum_{M,i} \gamma_A^{\text{rec},M(i)}}{D_A} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_A}} y_A, \quad (2.40)$$

$$\frac{dy_{M(i)}}{dn} = - \sum_A \frac{\gamma_A^{\text{rec},M(i)}}{D_A} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_A}} y_A, \quad (2.41)$$

где y_A , $y_{M(i)}$ — массовые доли атомарных и молекулярных компонентов, соответственно ($y_c = \rho_c/\rho$). Приведенные выше формулы можно приближенно записать через массовые потоки, если скорость диффузии рассматривается согласно закону Фика ($\rho_{ci} \mathbf{V}_{ci} \approx -\rho D_{ci} \nabla y_c$):

$$\mathbf{J}_A \cdot \mathbf{n} = - \sum_{M,i} \gamma_A^{\text{rec},M(i)} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_A}} \rho_A = - \sum_{M,i} \bar{k}_{A,M(i)}^{w,\text{rec}} \rho_A, \quad (2.42)$$

$$\mathbf{J}_{M(i)} \cdot \mathbf{n} = \sum_A \frac{\gamma_A^{\text{rec},M(i)} D_{M(i)}}{D_A} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_A}} \rho_A = \sum_A \bar{k}_{A,M(i)}^{w,\text{rec}} \rho_A. \quad (2.43)$$

Можно заметить, что общая форма уравнений (2.42)–(2.43) совпадает с общей формой выражений в рамках разработанного обобщения подхода (см. уравнения (2.37) и (2.38)). Тем не менее, эффективные коэффициенты скорости рекомбинации различаются.

К вышеуказанной модели далее применяется обозначение «*Barbato model*».

2.7 Выводы по Главе 2

В данной Главе развит новый подход, позволяющий получить граничные условия скольжения для поуровневого набора макропараметров в приближении

вязкого теплопроводного газа. Подход основан на обобщении кинетического граничного условия, позволяющего, в отличие от предыдущей формы, корректным образом учитывать различные неравновесные поверхностные процессы, такие как адсорбция/десорбция, колебательное возбуждение/дезактивация и гетерогенные химические реакции. Кроме того, предложенная схема сохраняет все преимущества исходной формы из предыдущей Главы: 1) граничные условия скольжения зависят только от макропараметров, коэффициентов аккомодации и вероятностей поверхностных процессов без необходимости дальнейшего упрощения, как требуется в методах полупотоков и Грэда; 2) подход не вызывает дополнительных вычислительных затрат, если известны все коэффициенты поверхностных процессов; 3) процедура легко адаптируется для одно- и много-температурных приближений, причем для однотемпературного случая условия можно записать на основе приведенных формул.

Поверхностные процессы оказывают непосредственное влияние на граничные условия для числовых концентраций частиц смеси. Общий вид последних, записанный через массовые потоки, соответствует известным феноменологическим моделям, однако эффективные коэффициенты скорости рекомбинации рассчитываются теоретически. Граничные условия скольжения получены для ядер рассеяния Максвелла и Черчиньяни–Лампис, и различия между ними в рамках новой схемы также проявляются только в выражении скачка температуры. Неравновесные поверхностные процессы не оказывают явного влияния на значения скорости и температуры вблизи стенки, за исключением влияния десорбции на скорость скольжения. При пренебрежении адсорбцией граничные условия для температуры и скорости совпадают с аналогичными условиями в рамках исходного подхода.

Кроме того, в данной Главе предлагается еще одно обобщение кинетического граничного условия, обеспечивающее сохранение нормальной компоненты массового потока вблизи поверхности. Однако такое сохранение возможно лишь в случае учета реакций гетерогенной рекомбинации и переходов колебательной энергии. Рассматривая данное граничное условие для функции распределения и ядро рассеяния Максвелла, можно вывести граничные условия для массовых потоков, скорости и температуры. Показано, что в такой новой схеме, при сравнении с другим обобщением данной Главы, не меняется только скорость скольжения.

Получение системы граничных условий в однотемпературном приближении и ее реализация выполнены в рамках проекта № 075-15-2024-544 «Математические модели и численные методы как основа для разработки робототехнических комплексов, новых материалов и интеллектуальных технологий конструирования».

Глава 3. Течение смеси воздуха в пограничном слое на линии торможения

Ранее построенные модели граничных условий сравнивались с другими известными условиями путем теоретического анализа. Тем не менее, верификация найденных выражений путем численных расчетов и сопоставление полученных результатов с достоверными данными не были проведены. В настоящей Главе эти вопросы изучены на примере задачи о течении газа в гиперзвуковом пограничном слое. Для этого граничные условия скольжения преобразуются с использованием системы координат Лиза–Дородницына, после чего реализуются в CFD-решателе для моделирования динамики и поуровневой кинетики воздуха в пограничном слое на линии торможения. В задаче рассматриваются различные случаи разреженности газа. Рассчитываются вероятности рекомбинации и эффективные коэффициенты скорости реакции, которые затем сравниваются с результатами молекулярно-динамического моделирования. Влияние модели граничных условий на параметры потока оценивается путем сравнения полученных результатов в рамках семи различных тестовых случаев. В каждом тесте учитывается либо не учитывается скачок температуры, а также рассматривается одна из трех различных моделей каталитичности твердой стенки (см. раздел 2.6). Помимо этого, исследуется влияние на характеристики течения модели рассеяния частиц поверхностью, модели скорости диффузии и различных типов обобщений изначального подхода (см. разделы 2.2 и 2.4). Результаты данной Главы опубликованы в статьях [112; 113]. Данная работа выполнена в сотрудничестве с Dr. Iole Armenise.

Глава структурирована следующим образом. Постановка задачи и кинетические схемы приведены в разделе 3.1, описание тестовых случаев представлено в подразделе 3.2.1. Результаты, изложенные в разделе 3.2, включают в себя: исследование моделей на основе полученных распределений макропараметров вдоль линии торможения 3.2.4; оценку влияния граничных условий на тепловые потоки в подразделе 3.2.5, в том числе предлагается сравнение с некоторыми феноменологическими моделями; влияние коэффициента аккомодации, модели скорости диффузии и подходов, основанных на различных типах кинетических граничных условий, анализируется в подразделах 3.2.6 и 3.2.7.

3.1 Постановка задачи

Моделирование течения разреженной газовой смеси в пограничном слое на линии торможения тела, движущегося со сверхзвуковой скоростью, может быть сведено к одномерной задаче с помощью координат Лиза–Дородницына [125]. Формулы данного преобразования координат имеют следующий вид [39]:

$$\xi = \int_0^x \rho_e \mu_e v_e r^2 dx, \quad \eta = \frac{v_e r}{\sqrt{2\xi}} \int_0^y \rho dy, \quad (3.1)$$

где ξ и η — новые координаты; x и y — исходные декартовы координаты; r — вертикальная координата, отсчитываемая от центральной линии осесимметричного тела; индекс «e» относится к внешней границе пограничного слоя.

Координата ξ в уравнении (3.1) представляет продольное направление, а η , зависящая от ξ , является новой поперечной координатой. Преимущество такого преобразования заключается в том, что в системе отсчета (ξ, η) компонента скорости вдоль поверхности v_n зависит только от поперечной координаты, т.е. $v_n(\xi, \eta)$ становится $v_n(\eta)$, так что профиль скорости по нормали к поверхности η не зависит от точки поверхности, в которой он наблюдается. В случае течения вблизи линии торможения осесимметричного тела можно провести дополнительные упрощения, после которых все параметры более не будут зависеть от ξ [125]. Поэтому предполагается, что все характеристики течения в пограничном слое в такой ситуации зависят только от координаты η .

3.1.1 Система уравнений переноса

Рассмотрим обтекание твердого тела, движущегося с гиперзвуковой скоростью в воздухе. Смесь воздуха состоит из пяти компонентов: $N_2/O_2/NO/N/O$. Система дифференциальных уравнений гидродинамики, заданная уравнениями (1.33)–(1.35), при рассмотрении течения в пограничном слое на линии

торможения, в координатах Лиза–Дородницына, будет следующей [39]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 y_i}{\partial \eta^2} + f \text{Sc} \frac{\partial y_i}{\partial \eta} &= S_i, \quad i = 1, \dots, L; \\ \frac{\partial^2 T/T_e}{\partial \eta^2} + f \text{Pr} \frac{\partial T/T_e}{\partial \eta} &= S_T. \end{aligned} \quad (3.2)$$

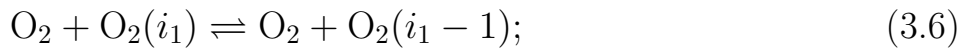
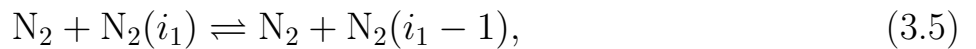
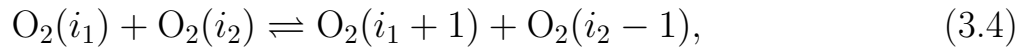
Первые L уравнений — это 155 уравнений неразрывности, по одному для каждого сорта i смеси (массовая доля частиц i обозначается как y_i); набор уравнений неразрывности включает в себя одно уравнение для атомарного азота, одно для атомарного кислорода и 61, 44, 48 уравнений для колебательных уровней N_2 , O_2 и NO , соответственно. Последнее уравнение системы представляет собой уравнение сохранения энергии, в котором неизвестной является температура T , нормированная на ее значение на внешней границе пограничного слоя, T_e . В левой части уравнений появляются числа Шмидта (Sc) и Прандтля (Pr), а также функция тока $f = f(\eta)$ [125]. В правой части присутствуют источники члены S_i и S_T , учитывающие вклад поуровневой колебательной и химической кинетики. В эти последние члены включены два важных параметра: давление (p_e) и производная в точке торможения от продольной компоненты скорости на внешней границе слоя по поперечной координате ($\beta = dv_e/d\tau|_{\text{stagnation point}}$), обозначающая также обратную величину времени пребывания элементарного объема в пограничном слое [125]. Более детальную информацию о данной системе уравнений гиперзвукового пограничного слоя и, в частности, о виде S_i и S_T можно найти в работе [39].

После нахождения неизвестных системы (3.2), т.е. температуры и массовых долей частиц, включающих в себя атомарные массовые доли и массовые доли различных молекулярных колебательных уровней, скорости диффузии и тепловой поток вычисляют с помощью точных выражений, полученных в рамках обобщенного метода Чепмена–Энскога [7; 8] (см. также раздел 1.1). Такая приближенная методика оценки теплообмена применялась в [17; 25–28].

3.1.2 Гомогенная и гетерогенная колебательная и химическая кинетика в воздухе

Газофазные реакции и поуровневые модели скоростей реакций

В данном исследовании рассматриваются следующие газофазные кинетические процессы: колебательно-колебательные (VV) и колебательно-поступательные (VT_m) обмены энергией при столкновениях двух молекул [126—132]:



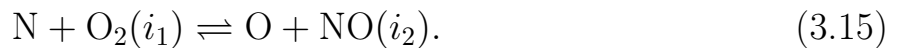
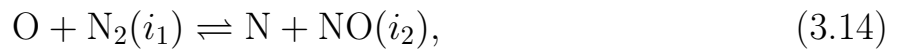
колебательно-поступательные (VT_a) энергетические переходы вследствие столкновений атома и молекулы [111; 132—135]:



диссоциация, вызванная столкновениями атомов и молекул [111; 132—134; 136]:



а также обменные реакции Зельдовича [111; 132; 136]:



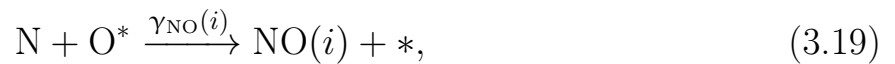
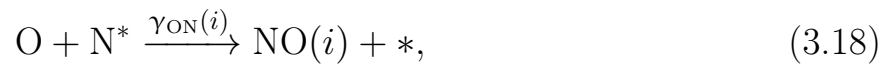
Поуровневые коэффициенты скорости процессов (3.4)–(3.15) получены с помощью квантово-классических и квазиклассических траекторных расчетов,

выполненных в работах [111; 127—130; 132—136]. Диссоциация моделируется в рамках лестничной модели.

Гетерогенные реакции и вероятности рекомбинации

В отличие от газофазных процессов, рассматриваемые в настоящей работе поуровневые гетерогенные реакции не включены непосредственно в систему уравнений пограничного слоя (3.2). Вместо этого они учитываются в граничных условиях на поверхности тела. При этом рассматриваются различные модели учета данных реакций, в соответствии с разделом 2.6.

Реакции на поверхности представляют собой реакции рекомбинации по ударному механизму Или–Ридила. Десорбция полученной частицы в результате реакции считается частью процесса:



где * — активный адсорбционный центр на поверхности, N^* и O^* — адатомы азота и кислорода, или атомы, адсорбированные на поверхности. Моделирование адсорбции и десорбции, как отдельных процессов, в настоящей работе не учитывается. Стоит отметить, что механизм гетерогенной рекомбинации Или–Ридила выбран из-за его простоты.

Коэффициенты рекомбинации $\gamma_{\text{NN}}(i)$, $\gamma_{\text{OO}}(i)$, $\gamma_{\text{NO}}(i)$ и $\gamma_{\text{ON}}(i)$ на поверхности из SiO_2 численно рассчитываются на каждой итерации до сходимости [28] (см. также 3.2.2) из-за их зависимости как от свойств поверхности, так и от падающего потока [109; 110]. Следует отметить, что вычисляются глобальные (т.е. независимые от колебательного уровня) коэффициенты гетерогенной рекомбинации, которые затем равномерным образом распределяются по колебательным уровням молекул. Обоснование причины такого равномерного распределения выходит за рамки настоящей работы, однако оно обсуждалось в статье [111] на основе исследований [103; 131; 137—140].

Важно подчеркнуть, что в каждой модели, исследуемой в настоящей работе (*Model I*, *Present model* и *Barbato model*, см. раздел 2.6), коэффициенты рекомбинации рассчитываются с использованием подхода, предложенного в [109; 110]. Выбор указанного подхода обусловлен его способностью учитывать зависимость вероятности рекомбинации не только от температуры поверхности, но и от характеристик течения.

3.1.3 Модели скорости диффузии

Все введенные в разделе 2.6 граничные условия для массовых потоков частиц зависят от скорости диффузии. Точное поуровневое соотношение (1.37) требует знания множества параметров. Более того, в таком случае граничные условия будут представлять систему нелинейных уравнений, которые необходимо решать на каждой итерации. В связи с чем, для простоты вычислений, предпочтительно использовать упрощенные модели скорости диффузии. Одной из таких моделей является закон Фика:

$$\rho_{ci} \mathbf{V}_{ci} = -\rho D_{ci} \nabla \cdot \left(\frac{\rho_{ci}}{\rho} \right), \quad D_{ci} = \frac{1 - n_{ci}/n}{\sum_{dk} n_{dk}/(n \mathcal{D}_{cidk})}, \quad (3.20)$$

где D_{ci} — эффективный коэффициент диффузии, \mathcal{D}_{cidk} — бинарные коэффициенты диффузии, определяемые для каждой пары частиц ci и dk .

Приближение Гиршфельдера–Кертисса (НС) [141] — еще одна упрощенная модель скорости диффузии, которую можно использовать в качестве альтернативы уравнению (3.20):

$$n_{ci} \mathbf{V}_{ci} = -n D_{ci}^* \mathbf{d}_{ci}, \quad D_{ci}^* = \frac{1 - \rho_{ci}/\rho}{\sum_{dk, dk \neq ci} n_{dk}/(n \mathcal{D}_{cidk})}. \quad (3.21)$$

Закон Фика довольно часто используют в аэродинамике, несмотря на то, что первоначально он формулировался лишь для случая бинарных смесей [142; 143]; выражение (3.20) представляет собой его обобщение на случай поуровневого подхода. Однако закон по-прежнему не учитывает термодиффузию и бародиффузию, а также совместное влияние градиентов массовых долей

частиц различных сортов. Соотношение Гиршфельдера–Кертисса частично преодолевает эти ограничения, поскольку включает молярные доли частиц и диффузионные термодинамические силы, аналогично точному выражению для скорости диффузии (1.37). Таким образом, закон НС интерпретируется в работе как более точный. Следует отметить, что ни одно из приведенных упрощений не может обеспечить сохранение полного массового потока: $\sum_{ci} \rho_{ci} \mathbf{V}_{ci} = 0$ (как в газовой фазе, так и на поверхности). Данное ограничение можно преодолеть, добавив некоторую поправку к приведенным выражениям скорости диффузии [142].

3.2 Результаты и обсуждение

В данном разделе представлены результаты численного моделирования течения смеси пятикомпонентного воздуха в пограничном слое на линии торможения. Реализованы и оценены различные модели граничных условий скольжения.

Для удобства просмотра приведенных здесь графиков важно указать, что координата η , равная 0, соответствует поверхности, а $\eta = \eta_{\text{Max}} = 8$ соответствует внешней границе пограничного слоя.

3.2.1 Тестовые случаи

Для численного решения системы (3.2) необходимо задать параметры течения на внешней границе слоя. Рассматриваемые наборы данных соответствуют параметрам за ударной волной вблизи гиперзвукового спускаемого аппарата и представлены в Таблице 1. Высоты, на которых находится аппарат, примерно равны 85 км и 60 км. Число Маха внешнего потока (до ударной волны) для обоих наборов данных равно 15. Варьируемыми параметрами являются температура T_e , давление p_e и параметр β , зависящий от радиуса носовой части аппарата. Состав воздушной смеси на внешней границе слоя: 78.58% $\text{N}_2 + \text{N}$, 21.38% $\text{O}_2 + \text{O}$, 0.04% NO . Как азот, так и кислород на внешней границе погра-

Таблица 1 — Параметры внешнего течения и температура поверхности.

Обозначение	T_e , К	T^w , К	p_e , Па	β , 1/с
EP1 (85 км)	7000	1000	1000	5000
EP2 (60 км)	9500	1150	17600	3086

Таблица 2 — Различные тестовые случаи граничных условий (массовые потоки и температура на стенке).

Обозначение	Тип граничных условий
ТС0: Barbato	Уравнения (2.40)-(2.41), нет скачка температуры
ТС1: TJ	Некаталитическая стенка, скачок температуры
ТС2: Model I+TJ	Уравнения (2.33)-(2.34), скачок температуры
ТС3: Barbato+TJ	Уравнения (2.40)-(2.41), скачок температуры
ТС4: No-Slip	Некаталитическая стенка, нет скачка температуры
ТС5: Present+TJ	Уравнения (2.37)-(2.38), скачок температуры
ТС6: Present	Уравнения (2.37)-(2.38), нет скачка температуры

ничного слоя распределяются между молекулами и атомами в соответствии с химическим равновесием при температуре T_e , и молекулярные колебательные распределения являются больцмановскими. Значения температуры стенки T^w из диоксида кремния для данных высот составляют 1000 К и 1150 К.

Для первого набора параметров (EP1) число Кнудсена на внешней границе составляет примерно 0.007. Второй набор данных для внешнего потока соответствует сценарию с менее разреженным газом, где Kn оценивается как 0.0006.

Численное моделирование для каждого представленного набора параметров на внешней границе выполняется при рассмотрении различных комбинаций граничных условий скольжения. Тестовые случаи обсуждаются в Таблице 2. За исключением специально оговоренных случаев, полученные результаты основаны на следующих предположениях: 1) скоростью скольжения пренебрегается во всех случаях, поскольку ее влияние пренебрежимо мало вблизи точки торможения; 2) скачок температуры рассматривается на основе зеркально-диффузного (максвелловского) ядра и определяется уравнением (1.95), массовые потоки ча-

стиц в данном выражении рассчитываются согласно моделям, представленным в Таблице 2; коэффициент аккомодации σ устанавливается равным 0.5, если не указано иное (его значения будут варьироваться позже в разделе 3.2.7); 3) скорость диффузии выбирается в соответствии с моделями, описанными в 3.1.3; для тестовых случаев из Таблицы 2 применяется закон Фика; однако в разделе 3.2.6 рассматривается и модель НС.

3.2.2 Численная схема

Кроме представления результатов моделирования, важно также дать некоторые сведения о применяемой численной схеме, в том числе и для граничных условий. Численное моделирование рассматриваемой задачи проводилось совместно с Dr. I. Armenise (CNR ISTP, Бари) с использованием схемы, описанной в работе [39]. Краткий обзор представлен ниже.

Для решения системы дифференциальных уравнений пограничного слоя (3.2) применяется итерационный конечно-разностный численный метод. Используется равномерная сетка, а именно, координата, нормальная к поверхности (η), разбивается на 160 узлов (вопросы сходимости сеточного разбиения обсуждаются ниже). Затем уравнения дискретизируются с помощью центральных разностей на этой сетке. Граничные условия скольжения дискретизируются аналогичным образом. На начальном этапе применяется итерационный метод Гаусса для решения системы уравнений с треугольной матрицей, используя начальные условия для параметров y_i и $\theta = T/T_e$ в каждом узле сетки. Процедура позволяет пересчитать значения данных параметров, и затем эти обновленные значения применяются при вычислении матрицы коэффициентов скорости реакций. Далее система решается повторно, для получения новых распределений y_i и θ . Процесс повторяется до тех пор, пока не будет достигнут режим установившегося течения.

Что касается граничных условий скольжения, то в данной работе применяются упрощенные модели скорости диффузии (см. раздел 3.1.3), что устраняет необходимость решения систем уравнений для дискретизированных граничных условий на каждой итерации. Однако системы возможно не решать, поскольку значения температуры на стенке, появляющиеся под квадратным корнем в гра-

нических условиях для числовых концентраций взяты из предыдущей итерации. В противном случае требовалось бы решение системы нелинейных уравнений. Такой упрощенной процедурой расчета возможно воспользоваться и в случае метода конечных объемов, в котором полученные формулы для макропараметров на границе применяются для вычисления неизвестных в фиктивных ячейках.

Сеточная сходимость

Как уже было упомянуто, уравнения системы (3.2) дискретизируются центральными разностями на равномерной сетке, состоящей из 160 узлов. Выбранное количество узлов сетки было верифицировано путем повторения расчетов для набора параметров EP1 (см. Таблицу 1) и тестового случая ТС5 (см. Таблицу 2) на двух более мелких сетках из 320 и 640 узлов соответственно. На основе полученных результатов в случае трех различных случаев сеток, для сетки из 160 узлов была проведена экстраполяция Ричардсона, и получены соответствующие значения RE_n (n — индекс номера узла). Такой метод применялся также в работе [144]. Путем сравнения этих экстраполированных значений со значениями, первоначально полученными на сетке из 160 узлов (O_n), был проведен тест χ^2 :

$$\chi^2 = \sum_{n=1}^N \frac{(O_n - RE_n)^2}{RE_n}. \quad (3.22)$$

В качестве примера: значения χ^2 составляют 0.15 для плотности N_2 , $1.28 \cdot 10^{-2}$ для плотности N , $3.86 \cdot 10^{-6}$ для плотности O_2 , $8.47 \cdot 10^{-3}$ для плотности O и $4.13 \cdot 10^{-4}$ для плотности NO , что намного меньше $N = 160$. Подводя итог, можно утверждать, что сетка из 160 узлов дает малую погрешность.

3.2.3 Скорости гетерогенных реакций

Вероятности гетерогенной рекомбинации, соответствующие поверхностным процессам (3.16)–(3.19) рассчитываются на основе подхода, предложенного в [28; 109]. Полученные значения вероятностей в зависимости от выбранного тестового случая граничных условий скольжения представлены в Таблице 3. Начальный набор данных соответствует случаю более разреженного газа и температуры стенки, равной 1000 К (EP1). Тестовые случаи TC1 и TC4, соот-

Таблица 3 — Вероятности рекомбинации, рассчитанные для рассматриваемых тестовых случаев.

Тестовый случай	γ_{NN}	γ_{OO}	γ_{ON}	γ_{NO}
TC0: Barbato	1.955e-3	1.264e-2	4.236e-3	8.213e-3
TC2: Model I+TJ	6.875e-3	5.961e-3	1.49e-2	3.874e-3
TC3: Barbato+TJ	3.316e-3	1.079e-2	7.185e-3	7.013e-3
TC5: Present+TJ	6.607e-3	6.324e-3	1.432e-2	4.111e-3
TC6: Present	6.573e-3	6.371e-3	1.424e-2	4.141e-3

ветствующие некаталитической поверхности, не включены в данную Таблицу. Видно, что в случае *Barbato model*, максимальные значения вероятности получены для гетерогенной рекомбинации кислорода (3.17) и образования NO (3.19). Для всех остальных моделей доминирующей поверхностной реакцией является рекомбинация ON (3.18) с участием атомов азота и газофазных атомов кислорода; вероятности рекомбинации, рассчитанные для тестовых случаев TC2, TC5 и TC6, мало отличаются. Влияние скачка температуры на вероятности рекомбинации незначительно; для *Present model* его вклад находится в пределах 1%. Эффект от рассматриваемого подхода (*Model I* по сравнению с *Present model*) также слабый, хотя разница несколько больше.

Интересно также сравнить эффективные коэффициенты рекомбинации, полученные для различных моделей. В Таблице 4 коэффициент представлен для кислорода (3.17). Значения коэффициента были рассчитаны на основе полученных данных моделирования TC5 (с использованием одних и тех же данных по макроскопическим параметрам и вероятностям рекомбинации).

Таблица 4 — Эффективные коэффициенты скорости гетерогенной рекомбинации кислорода (3.17).

Модель каталитичности	$k_{\text{O},\text{O}_2}^{w,\text{rec}}$, см/с, 85 км	$k_{\text{O},\text{O}_2}^{w,\text{rec}}$, см/с, 60 км
<i>Model I</i>	156.7	249.5
<i>Present model</i>	444.7	709.6
<i>Barbato model</i>	193.6	318.9
Молекулярная динамика [145]	451.1	631.1

Можно заметить, что выражения для эффективных коэффициентов скорости реакции (их можно найти в разделе 2.6) *Model I* и *Present model* при предположениях, сделанных в разделе 3.2.1, почти идентичны выражениям *Barbato model*. Однако при ближайшем рассмотрении, несмотря на сходство выражений, существуют заметные различия в получаемых значениях. Последние сравниваются с недавними молекулярно-динамическими расчетами, проведенными в работе [145]. Стоит отметить, что расчеты коэффициента по данным MD-моделирования проводились на основе упрощенного механизма ударной рекомбинации, см. 3.1.2. К сожалению, сравнить коэффициент, рассчитанный согласно другим механизмам, не представлялось возможным, поскольку некоторые параметры были недоступны.

Видно, что модель сильно влияет на эффективные коэффициенты скорости рекомбинации: *Barbato model* и *Model I* дают значительно меньшее значение $k_{\text{O},\text{O}_2}^{w,\text{rec}}$ по сравнению с *Present model*. Наилучшее согласие с MD-моделированием [145] обеспечивает обобщенная во 2-й Главе модель. Вследствие этого можно сделать вывод о том, что корректная оценка вклада гетерогенных процессов в нормальные массовые потоки на поверхности крайне важна. *Model I* занижает значение массового потока, поскольку не учитывает вклад различных сортов молекул в $\mathbf{J}_{M(i)}$. Феноменологическая *Barbato model* не учитывает эффекты разреженности и использует упрощенные выражения для самого потока. *Present model* основана на физически обоснованном кинетическом граничном условии и показывает хорошую точность. На основе этого анализа результаты моделирования ТС5 выбраны в качестве эталона для дальнейшего обсуждения.

В дополнение к упомянутой здесь *Present model* разработанный подход допускал еще одно обобщение, как обсуждалось в разделе 2.4. Его отличительной особенностью является способность обеспечивать сохранение полного массового потока вблизи стенки при пренебрежении процессами адсорбции/десорбции. Стоит отметить, что подход сконструирован искусственным образом, и сохранение не обязательно требуется в каждый момент времени из-за зависимости гетерогенных реакций от процессов адсорбции/десорбции. Эффективный коэффициент рекомбинации $k_{O, O_2}^{w, rec}$ для данной модели будет в два раза меньше, чем для *Present model* (хотя все еще больше, чем полученные значения коэффициента по формулам *Model I* и *Barbato model*). Такое различие в значениях коэффициента на основе подходов из Главы 2 возникает из-за полученных соотношений для массовых потоков, задаваемых уравнениями (2.27) и (2.22). В *Present model* (2.27) появляются дополнительные члены, включающие отношение масс частиц m_d/m_c . Таким образом, проведенный анализ обобщений также подтверждает выбор *Present model* в качестве эталонной модели. Однако из-за чрезвычайного сходства моделей рекомендуется провести дополнительно сравнение результатов численного моделирования, что и будет сделано в разделе 3.2.6.

3.2.4 Профили макропараметров течения

В первую очередь сравним распределения гидродинамических переменных в пограничном слое, получаемые при рассмотрении различных тестовых случаев.

Температура

Для начала необходимо оценить скачок температуры на поверхности для рассматриваемых моделей. В Таблице 5 приведена температура газа вблизи поверхности (при $\eta = 0$) для тестовых случаев, учитывающих скачок температуры (ТJ), а также для двух типов внешнего течения, соответствующих

различной степени разреженности. Все модели, кроме *Barbato model*, дают

Таблица 5 — Влияние модели скачка температуры на значение T при $\eta = 0$.

Тестовый случай	$T(\eta = 0)$, К (85 км)	$T(\eta = 0)$, К (60 км)
ТС4: No-Slip	1000	1150
ТС1: TJ	1437	1368
ТС2: Model I+TJ	1452	1379
ТС3: Barbato+TJ	2590	1731
ТС5: Present+TJ	1485	1390

схожие значения скачка температуры. Последняя модель (ТС3) значительно завышает температуру газа у поверхности; что подтверждается расчетами в рамках DSMC [1] и моделированием с помощью теории вязкого ударного слоя [146]. Полученные значения TJ в этих расчетах аналогичны тем, что были получены при моделировании граничных условий в рамках ТС5. Неудивительно, что с большей высотой (большей разреженностью) скачок температуры оказывает большее влияние на значения температуры. Так, для высоты 85 км среднее отличие температуры газа у поверхности от T^w составляет около 45%, тогда как для высоты в 60 км отличие составляет около 12%.

Распределение температур в зависимости от η показано на Рис. 3.1. Для *Model I* и *Present model* с учетом скачка температуры (ТС2 и ТС5) профили температуры довольно близки, демонстрируя некоторое расхождение вблизи поверхности ($\eta < 1,5$) из-за значения скачка температуры для случая EP1 (85 км); для менее разреженного газа (60 км) влияние TJ и модели поверхностных процессов практически незначительно. Совершенно иная ситуация наблюдается в случае *Barbato model*, которая дает большой скачок температуры, резкое увеличение T вблизи поверхности и значительно более высокую температуру при $\eta < 2,5$, что изменяет механизмы газофазных химических реакций. Для случая EP2 (60 км) форма распределения температуры неравномерна по слою, с изменением выпуклости в середине пограничного слоя. Причины такого поведения могут быть связаны с сильной связью гидродинамических и химических процессов и, возможно, некорректным учетом взаимного влияния газофазных и гетерогенных реакций в данной модели.

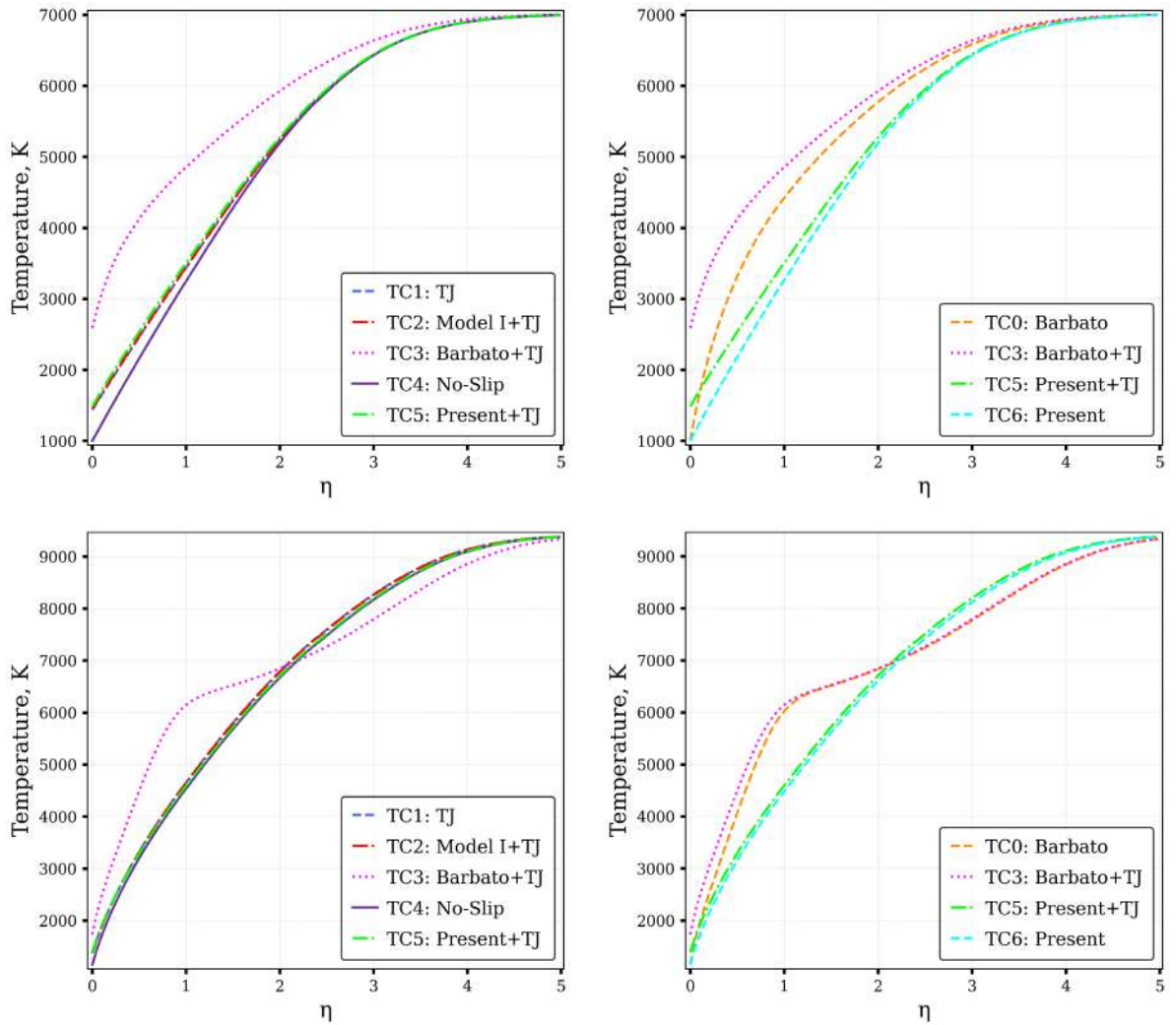


Рисунок 3.1 — Профили температуры как функции от η . Вверху: случай EP1 (85 км). Внизу: случай EP2 (60 км). Слева: сравнение между TC1–TC5; справа: сравнение моделей *Barbato* и *Present model*.

Массовые доли

Профили массовых долей частиц в пограничном слое показаны на Рис. 3.2–3.3. Можно заметить, что концентрация азота монотонно убывает от внешней границе к поверхности, в то же время массовые доли частиц других сортов могут показывать немонотонное поведение. Последнее также зависит от модели и высоты. При моделировании каталитичности стенки с помощью *Barbato model* существует сильная конкуренция между газофазными и поверхностными реакциями, что объясняет максимумы y_{O} , возникающие при $\eta < 1$. Анализ газофазных реакций показывает, что для *Barbato model* влияние

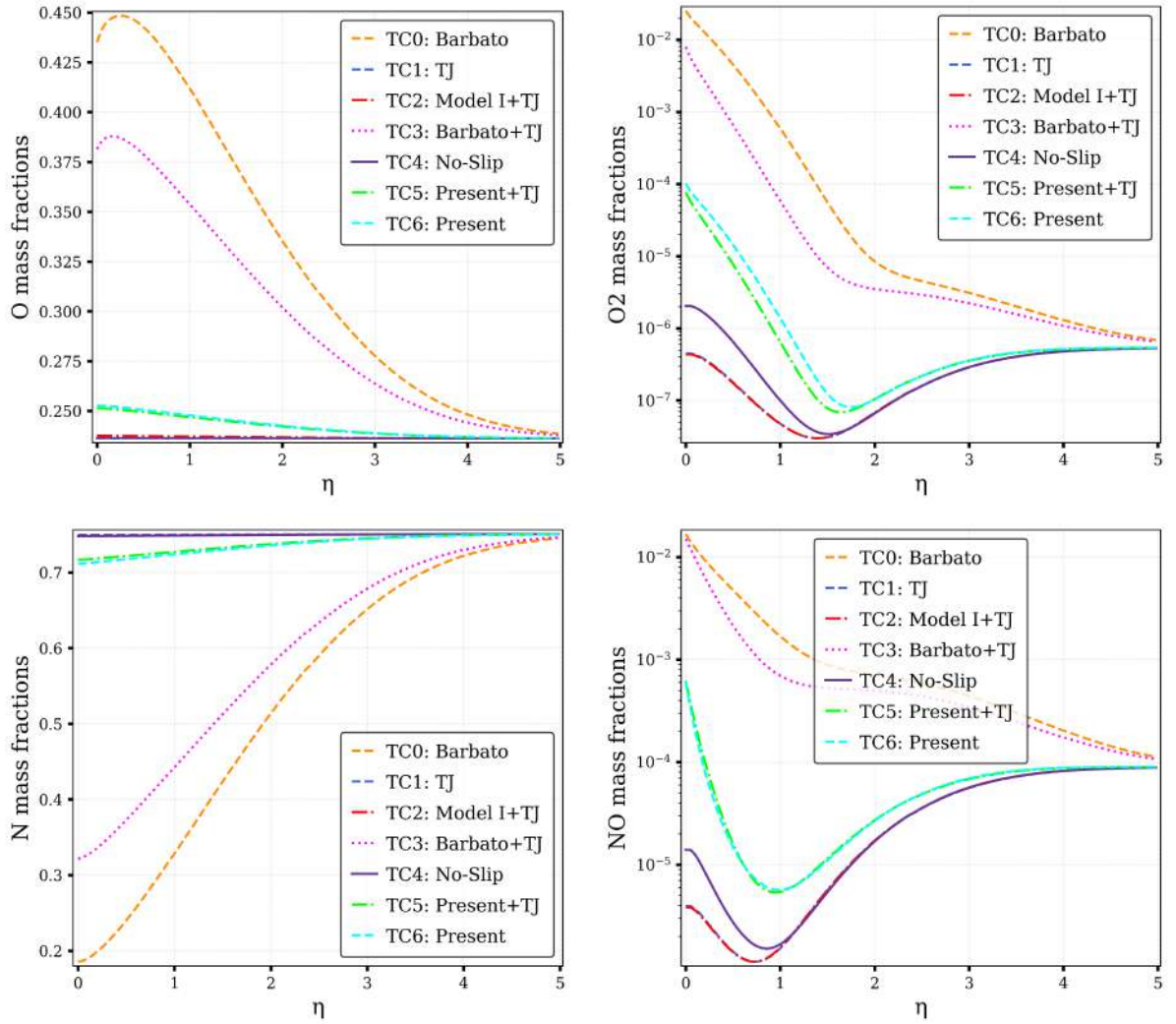


Рисунок 3.2 — Массовые доли частиц как функции от η . Случай EP1 (85 км).

реакции (3.15) крайне велико, что приводит к резкому уменьшению y_N при приближении к твердой стенке с соответствующим увеличением массовых долей O и NO, в том числе частично компенсированных вблизи стенки поверхностной рекомбинацией. Такой механизм связан с получаемым распределением температуры в пограничном слое, которое для *Barbato model* существенно отличается от других моделей (см. Рис. 3.1). Особенно данный эффект выражен на меньшей высоте (случай EP2, 60 км). Из приведенных графиков видно, что остальные модели дают качественно схожие распределения массовых долей частиц в пограничном слое с заметной разницей лишь вблизи поверхности. Результаты, полученные с применением *Model I*, близки к результатам для некаталитической стенки. Следовательно, эта «слабокаталитическая» модель недооценивает влияние поверхностной рекомбинации. Последнее связано с невозможностью учета вкладов массовых потоков других частиц в массовый поток частиц рассматри-

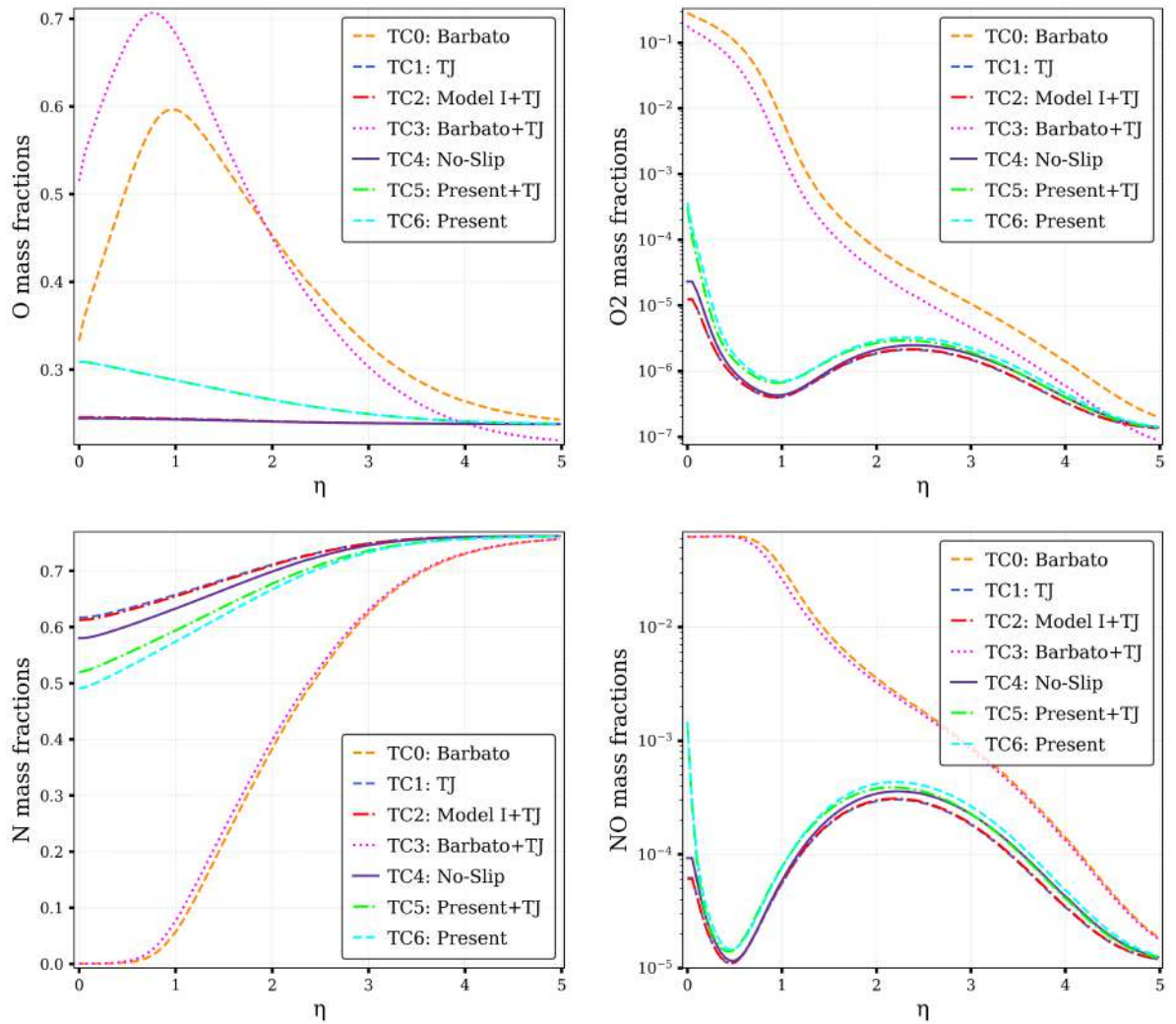


Рисунок 3.3 — Массовые доли частиц как функции от η . Случай EP2 (60 км).

ваемого сорта. Влияние скачка температуры в случае EP2 (60 км) невелико; оно увеличивается с высотой и, как ожидается, будет намного больше при больших числах Кнудсена. Можно заметить, что в случае некаталитической стенки учет скачка температуры приводит к некоторому уменьшению массовых долей NO и O₂ вблизи поверхности для случая EP1 (85 км).

Распределения колебательной энергии

Поуровневые распределения молекул вблизи поверхности показаны на Рис. 3.4 для двух рассматриваемых наборов параметров внешнего течения и различных моделей граничных условий скольжения. Для случая EP1 (85 км)

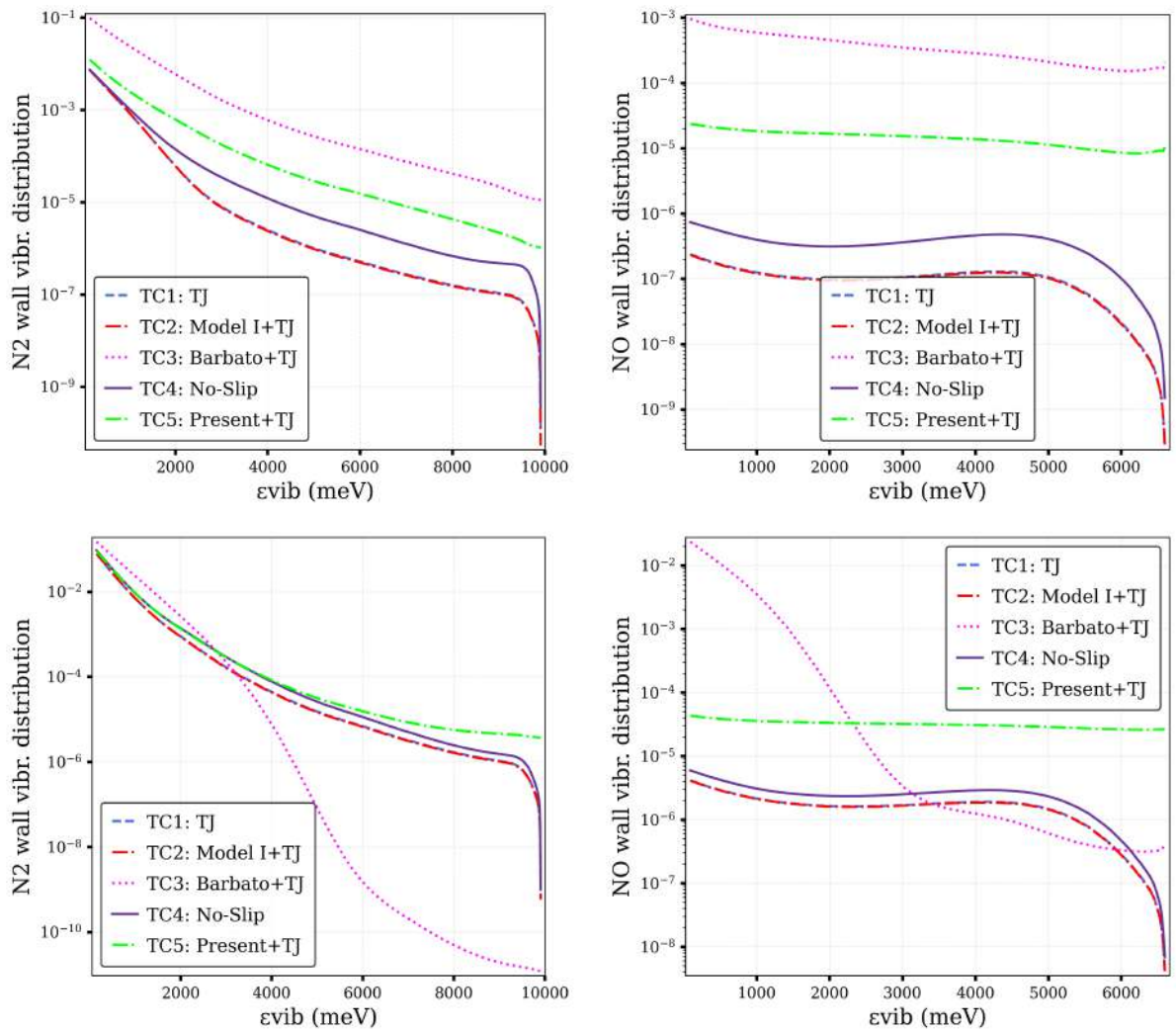


Рисунок 3.4 — Распределения N_2 и NO по колебательной энергии на стенке ($\eta = 0$). Вверху: случай EP1 (85 км). Внизу: EP2 (60 км).

колебательные распределения азота показывают постепенное уменьшение с колебательной энергией. Для некаталитической поверхности и слабокаталитической *Model I* можно видеть некоторые возмущения заселенностей и крайне низкие их значения для высоких уровней из-за процессов газофазной диссоциации. Тем не менее, при рассмотрении *Barbato model* и *Present model* эти процессы компенсируются гетерогенными реакциями. Для этих моделей распределения плавно изменяются в зависимости от колебательной энергии молекулы ϵ_{vib} . Колебательные распределения кислорода демонстрируют поведение, аналогичное распределениям азота. Распределения же для NO в случае некаталитической (TC1, TC4) и слабокаталитической (TC2) моделей имеют более сложную форму со своеобразной инверсией заселенностей уровней при промежуточных значениях энергии. В случае каталитических моделей (TC3,

ТС5) верхние уровни более заселены вследствие явно выраженных процессов поверхностной рекомбинации. В случае *Barbato model* дополнительный вклад вносят газофазные реакции Зельдовича. При меньшей разреженности газа (случай EP2) колебательные распределения O_2 сохраняют аналогичное качественное поведение, тогда как распределения N_2 (за исключением *Barbato model*) становятся близкими друг к другу на низких и промежуточных колебательных состояниях, демонстрируя некоторое расхождение для высоких энергетических уровней при использовании *Present model*. Для этих моделей колебательные распределения NO качественно аналогичны полученным в случае EP1, однако оказываются смещенными в сторону более высоких значений. *Barbato model* дает существенно отличающиеся распределения для N_2 и NO вследствие взаимного влияния газофазных и гетерогенных реакций. Скачок температуры оказывает значительное влияние на колебательные распределения (см. случаи ТС1 и ТС4) для набора параметров EP1, но слабо влияет на заселенности уровней в случае EP2, что согласуется с результатами для профилей массовых долей частиц смеси, обсуждавшихся ранее.

3.2.5 Тепловые потоки

В данном подразделе обсуждаются тепловые потоки, а также исследуются вклады различных процессов в перенос энергии в пограничном слое. На Рис. 3.5 представлены изменения полных тепловых потоков в пограничном слое. Потоки рассчитаны для двух различных наборов параметров внешнего течения и различных моделей граничных условий. Для обеих высот *Barbato model* завышает тепловой поток как вблизи поверхности, так и в газовой фазе, особенно при пренебрежении скачком температуры. Учет температурного скачка в граничных условиях скольжения приводит к значительному уменьшению поверхностного теплового потока, причем разница более выражена в случае высокой степени разреженности газа. Аналогичный вывод сделан в работе [146]. Эффект поверхностной каталитичности оказывается не столь значительным, как ожидалось (за исключением *Barbato model*). Причина такого незначительного эффекта может быть связана с конкуренцией процессов массовой диффузии и диффузии колебательной энергии, обсуждаемой ниже.

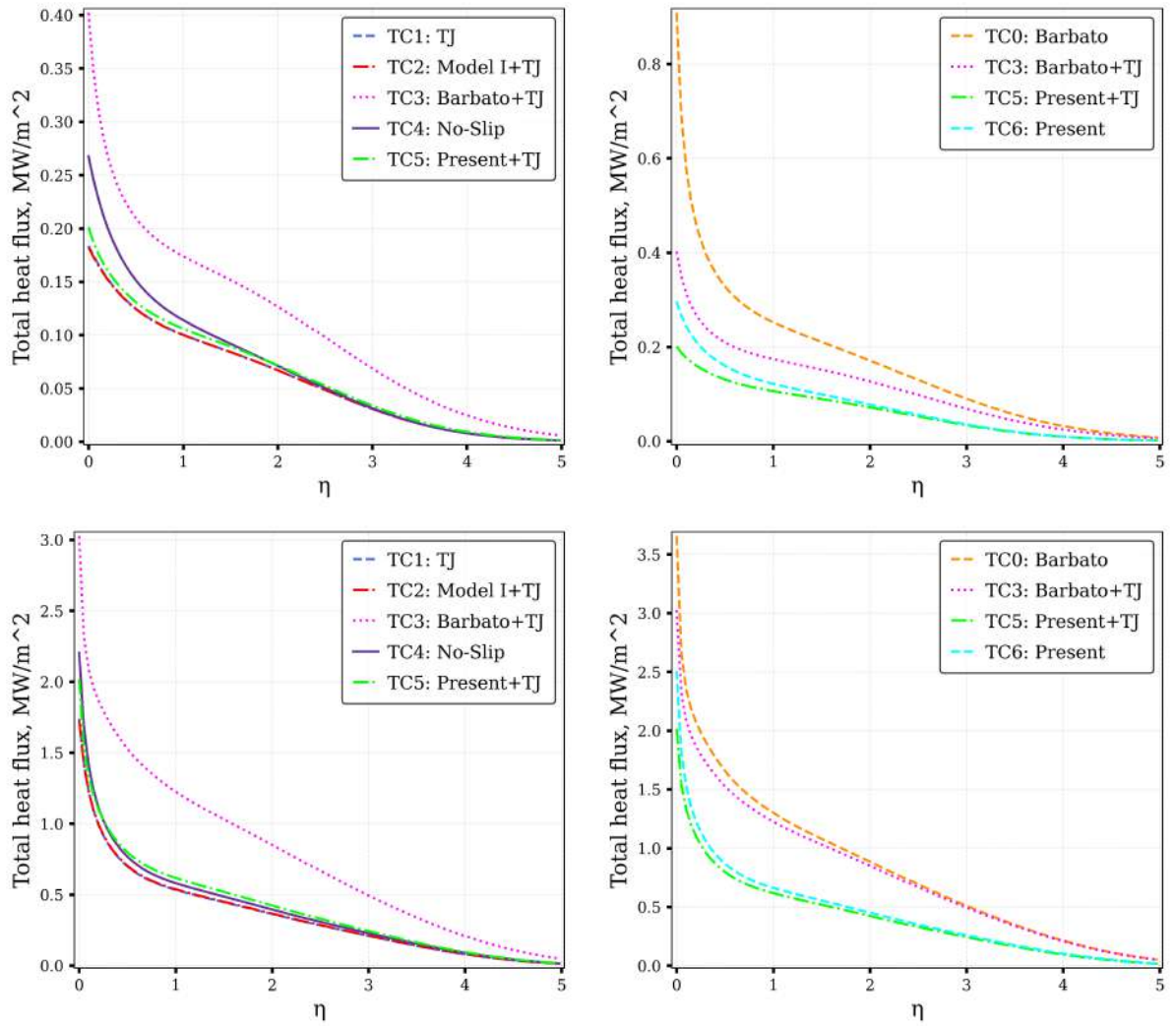


Рисунок 3.5 — Полные тепловые потоки как функции от η . Вверху: случай EP1 (85 км). Внизу: EP2 (60 км). Слева: сравнение между TC1–TC5; справа: сравнение моделей *Barbato* и *Present model*.

Вклады теплопроводности (поток Фурье), термодиффузии (ТД), массовой диффузии (МД) и диффузии колебательной энергии (DVE) в общий тепловой поток при рассмотрении различных типов граничных условий представлены на Рис. 3.6 и 3.7 как функции безразмерной координаты η . Как уже было отмечено ранее, последний процесс появляется только лишь при поуровневом моделировании течений газа, тогда как в многотемпературных моделях такой диффузии не происходит, и перенос колебательной энергии связан с градиентами колебательных температур. Как показано в работах [26; 32], вклад термодиффузии имеет тот же порядок величины, что и поток Фурье, в связи с чем данный процесс необходимо учитывать при моделировании течения на линии торможения. В случае *Barbato model* поток массовой диффузии имеет тот же порядок

величины, что и поток Фурье при рассмотрении менее разреженного случая EP2, однако в случае EP1 данный поток приблизительно в три раза меньше. Для других моделей влияние массовой диффузии оказываются значительно меньшим по сравнению с вкладом теплопроводности. Интересно заметить, что вклад диффузии колебательной энергии близок по величине к вкладу массовой диффузии, но имеет противоположный знак, что приводит к компенсации эффектов от этих двух процессов переноса энергии.

Таблица 6 — Значения теплового потока вблизи поверхности на линии торможения для различных тестовых случаев и некоторых феноменологических моделей.

Рассматриваемая модель	EP1 (85 км) q^w , МВт/м ²	EP2 (60 км) q^w , МВт/м ²
ТС0: Barbato	0.9084	3.654
ТС1: TJ	0.1836	1.740
ТС2: Model I+TJ	0.1822	1.726
ТС3: Barbato+TJ	0.4021	3.025
ТС4: No-Slip	0.2675	2.202
ТС5: Present+TJ	0.2012	2.017
ТС6: Present	0.2967	2.506
Fay-Riddell, non-catalytic [147]	0.2524	1.6997
Goulard [148]	0.6937	2.7210
Fenster [149]	0.0915	0.3545
Sutton-Graves [150]	1.2916	8.7795

В Таблице 6 представлены значения теплового потока в точке торможения, рассчитанные для различных тестовых случаев, и проведено их сравнение с результатами, полученными на основе широко используемых в вычислительной аэродинамике полуэмпирических выражений. Расчеты теплового потока в случае таких феноменологических моделей проводились на основе данных эталонного ТС5, и, как можно заметить, наблюдается значительный разброс в получаемых значениях q^w . Поверхностный тепловой поток, рассчитанный по формуле Фэя–Риддела для некаталитической стенки [147], хорошо согласуется с потоком, рассчитанным для тестового случая без гетерогенных реакций и

скачка температуры (ТС4). Причем последнее утверждение выполняется для обоих рассматриваемых случаев разреженности газа. Значение, обеспечиваемое данной формулой, примерно на 6% меньше для случая более разреженного газа, а в случае высокоэнтальпийного потока на высоте 60 км отличие составляет около 22%. Такие результаты согласуются с недавним анализом данного выражения [151]. Формула Фэя–Риддела для полностью каталитической поверхности не может быть оценена в настоящем исследовании, поскольку она ограничена случаем, когда число Льюиса больше единицы, в то время как в проводимых расчетах Le может быть меньше 1. Формула теплового потока Гулара [148], представляющая собой усовершенствованную формулу Фэя–Риддела с более детальным учетом поверхностной рекомбинации, переоценивает тепловой поток. Для набора параметров EP1 формула Гулара дает относительно высокое значение q^w , сравнимое с данными *Barbato model*. В режиме менее разреженного газа она все еще дает высокое значение, тем не менее сравнимое с результатом ТС6. Результаты, получаемые с использованием других моделей Фенстера [149] и Саттона–Грейвса [150], демонстрируют крайне большие отклонения в получаемых значениях теплового потока от результатов, полученных в рамках точного поуровневого описания. На основании вышеизложенного не рекомендуется использовать указанные формулы для расчета тепловых потоков при моделировании газов с низкой плотностью и поверхностью с малой каталитической активностью. Помимо упомянутых феноменологических формул и полученных из кинетической теории точных выражений для тепловых потоков, существуют и другие теоретические подходы к нахождению приближенных выражений потоков, например, в рамках теорий вязкого ударного слоя (VSL) и тонкого VSL [152; 153]. Однако эти выражения приведены для больших высот (от 90 км) атмосферы Земли и здесь не рассматриваются.

Представляет интерес отдельно оценить вклады эффектов от скачка температуры (ТJ) и гетерогенных реакций (HR) в значение поверхностного теплового потока q^w для обобщенной модели (ТС4–ТС6). Видно, что в рассматриваемых режимах течения ТJ оказывается более значимым, чем HR, в том числе и для случая EP2, соответствующего высоте в 60 км. Хотя формальный учет поверхностных реакций приводит к увеличению q^w на 10–15% (сравнение между ТС4 и ТС6), учет скачка температуры значительно уменьшает тепловой поток вблизи поверхности. Таким образом, для EP1 (85 км) дополнительное увеличение значения потока на 10% от HR компенсируется уменьшением значения

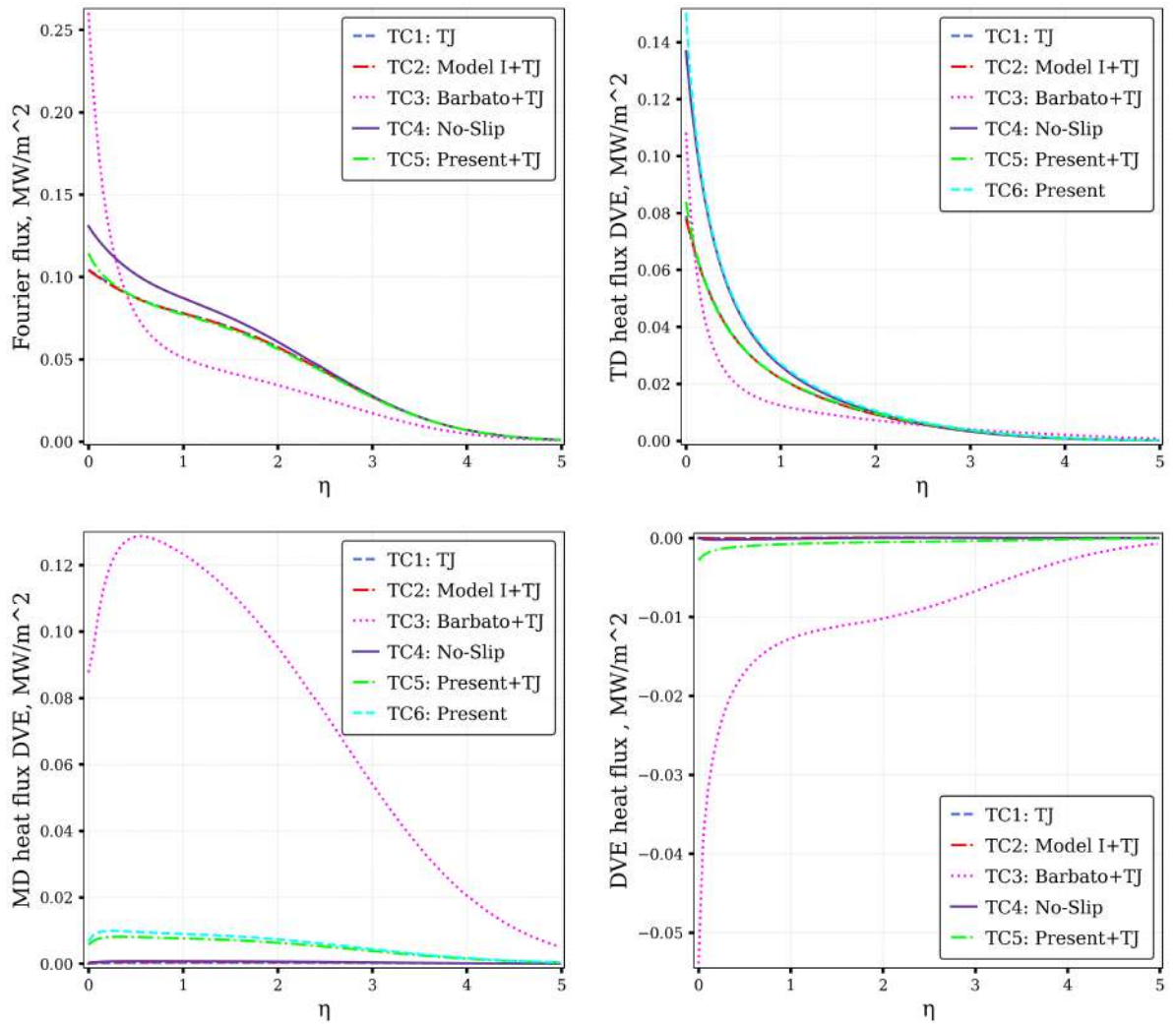


Рисунок 3.6 — Различные составляющие теплового потока как функции от η .
Случай EP1 (85 км).

примерно на 30% вследствие скачка температуры, что в совокупности приводит к общему уменьшению теплового потока на стенке на 25%, когда эффекты от TJ и HR учитываются самосогласованным образом (TC5). Для менее разреженного случая (EP2) положительный вклад от HR (около 14%) компенсируется отрицательным эффектом от TJ (около 21%), что приводит к уменьшению значения q^w примерно на 8%. Из этого можно сделать вывод о том, что с ростом числа Кнудсена вклад поверхностной химии уменьшается, тогда как роль температурного скачка становится доминирующей.

Следует подчеркнуть, что используемая для моделирования TC5 *Present model* самосогласованно учитывает эффекты как температурного скачка (TJ), так и гетерогенных реакций (HR), и может применяться в режимах сплошной

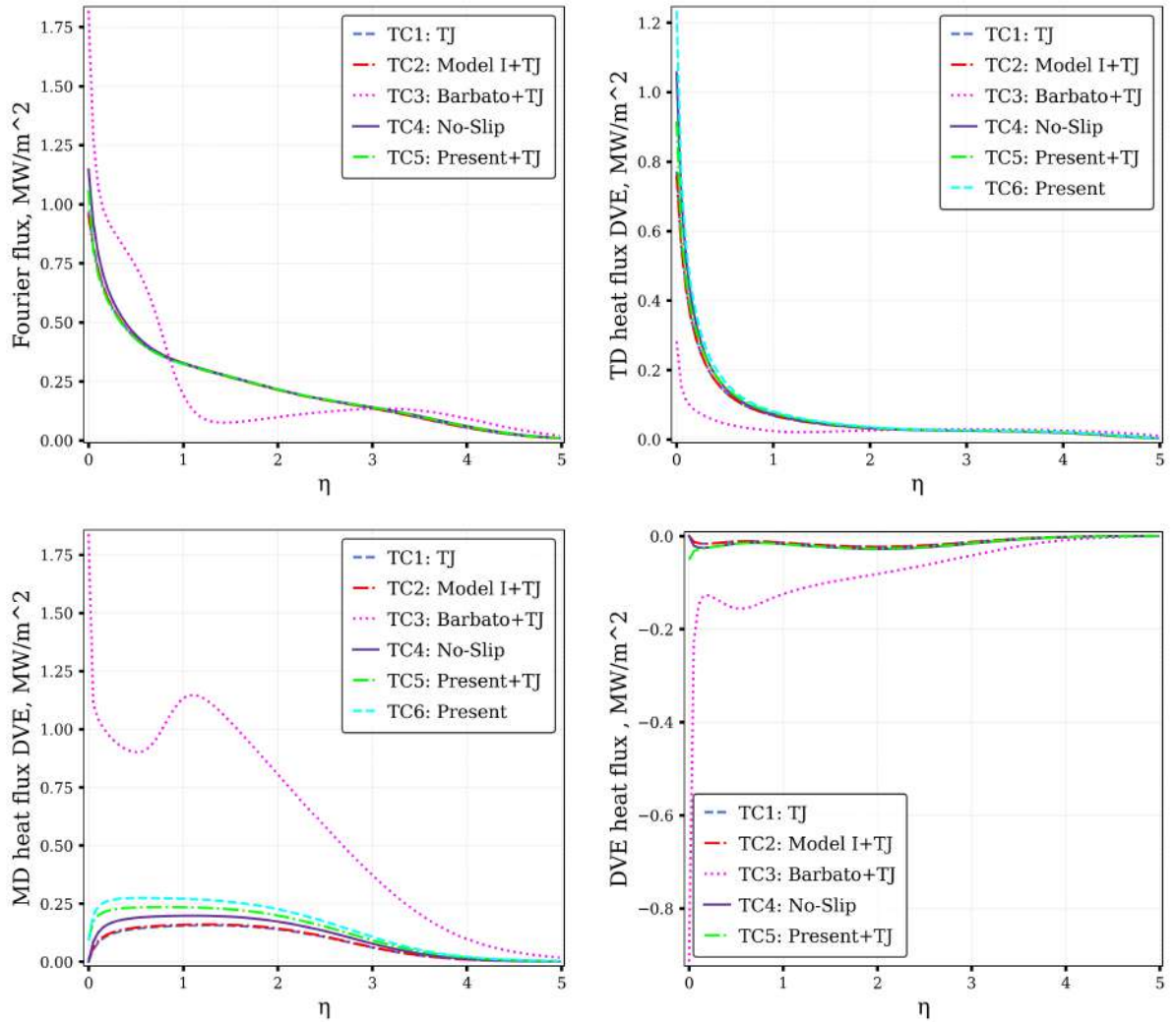


Рисунок 3.7 — Различные составляющие теплового потока как функции от η .
Случай EP2 (60 км).

среды и в режиме скольжения (вплоть до достаточно высоких значений числа Кнудсена $\text{Kn} \sim 0,1 - 0,2$).

Что касается других моделей гетерогенных реакций, можно видеть, что *Model I* недооценивает влияние поверхностной химии. Напротив, *Barbato model* переоценивает поверхностный тепловой поток вследствие гетерогенных реакций. Столь важная роль HR не подтверждается результатами экспериментов и других расчетов, основанных на модели рекомбинации Скотта [146]. В последней работе было показано, что при больших высотах результаты, полученные для каталитических и некаталитических поверхностей, становятся близкими, чего нельзя сказать о *Barbato model*.

3.2.6 Влияние различных обобщений граничных условий

В данном разделе проводится оценка влияния моделей диффузии на профили макропараметров в пограничном слое вблизи критической точки. Рассматриваются две модели — модель Фика (3.20) и модель Гиршфельдера–Кертисса (НС) (3.21). Кроме того, исследуются эффекты от применения различных форм подхода, разработанных в Главе 2, — *Extension I* (уравнения (2.27) и (2.24)) и *Extension II* (уравнения (2.22) и (2.23)). Различия между этими двумя разработанными обобщениями заключается в законе баланса для потока частиц на стенке при пренебрежении процессами адсорбции/десорбции. Первый подход обеспечивает сохранение полного числового потока, а второй предлагает сохранение полного массового потока.

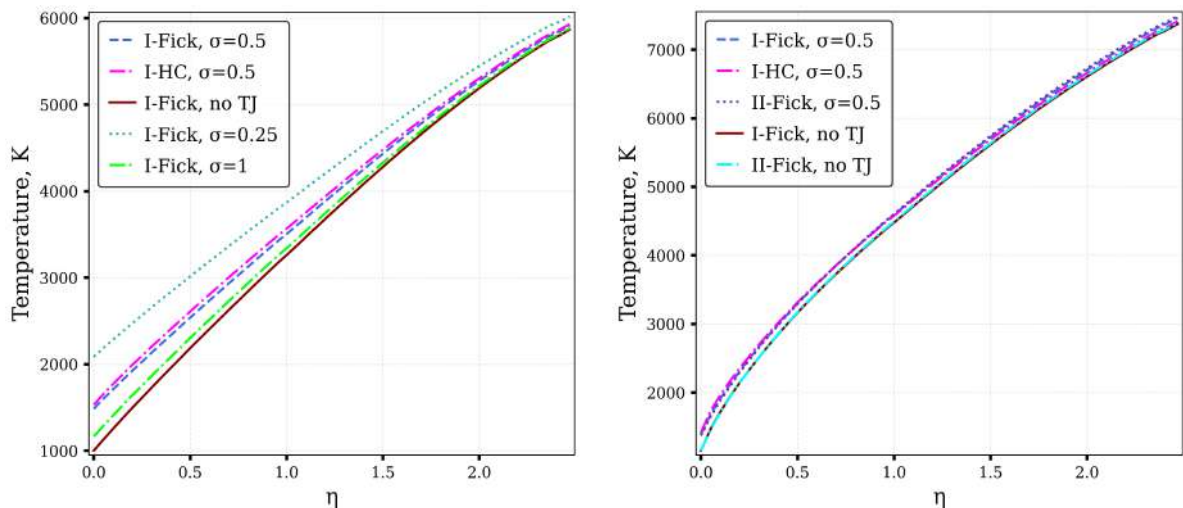


Рисунок 3.8 — Профили температуры. Слева: случай EP1 (85 км). Справа: случай EP2 (60 км).

В данном разделе при численном моделировании снова не учитывается скорость скольжения, а также выбирается максвелловская модель рассеяния частиц с коэффициентом аккомодации, равным 0.5. Обозначения отличаются от предыдущих разделов: ТС5 или ТС6 из раздела 3.2.1 здесь соответствуют *Extension I*, но обозначаются как I- \langle Модель диффузии \rangle , \langle скачок температуры/значение σ \rangle ; аналогичные обозначения применяются и для *Extension II*.

Профили температуры в пограничном слое представлены на Рис. 3.8 и, как видно, крайне слабо меняются в зависимости от выбранного подхода и модели скорости диффузии. Наиболее явное отклонение от остальных случаев

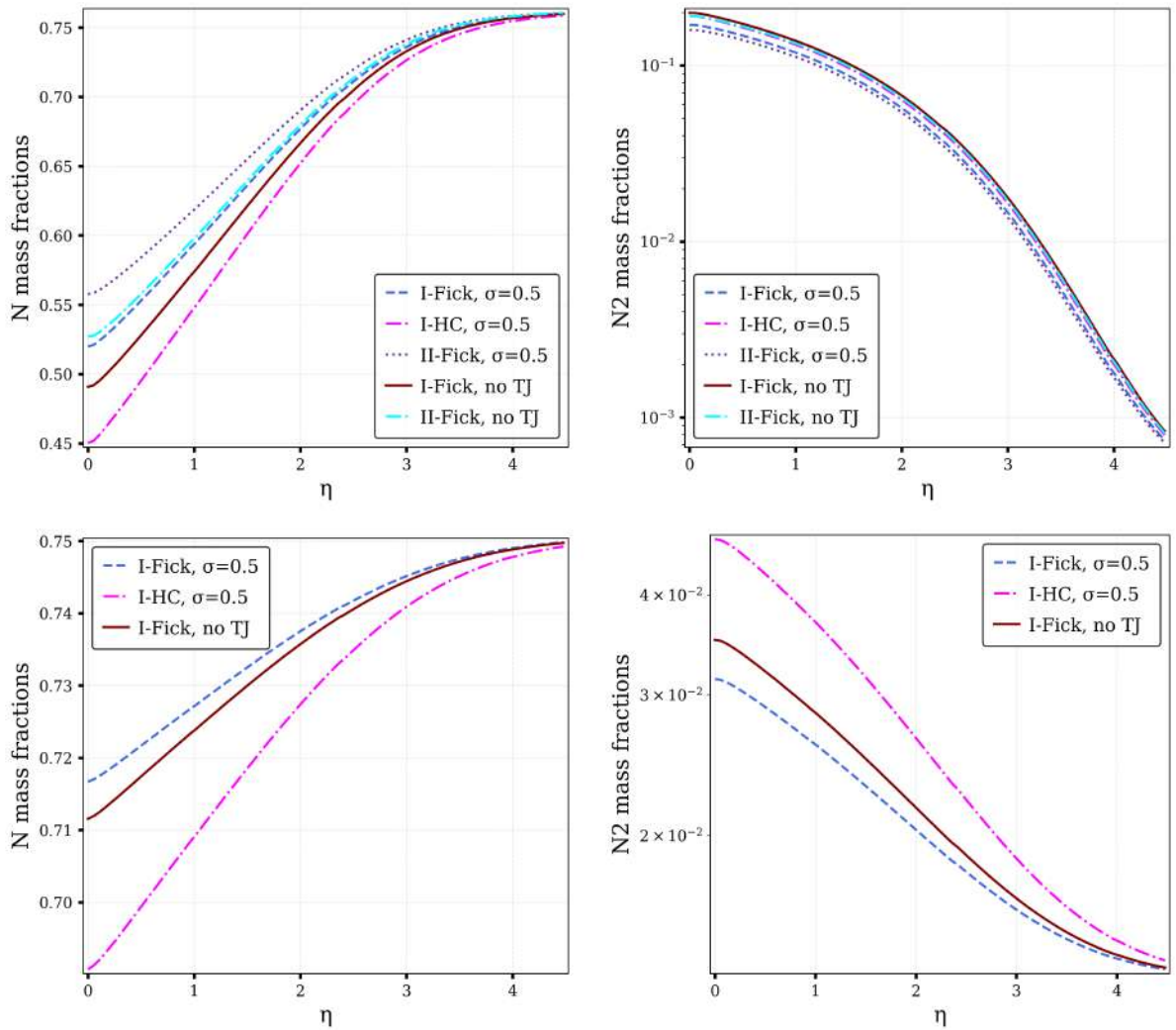


Рисунок 3.9 — Массовые доли N и N_2 . Вверху: случай EP2 (60 км). Внизу: случай EP1 (85 км).

наблюдается для модели HC, которая приводит к увеличению значения температуры на стенке примерно на 2%.

Изменение массовых долей N и N_2 в пограничном слое показано на Рис. 3.9. Влияние модели диффузии оценивается для атомов и молекул азота, поскольку данный эффект в первую очередь проявляется для выбранных типов частиц смеси. Что касается влияния различных обобщений подхода на массовые доли, то здесь выбор определенных частиц не играет особой роли. Прежде всего, можно сделать вывод, что использование различных модификаций кинетического граничного условия дает схожие результаты; максимальное изменение до 7% наблюдается для массовой доли N у стенки при учете скачка температуры; для других гидродинамических переменных эффект слабее. Влияние модели скорости диффузии оказывается гораздо более существенным: для

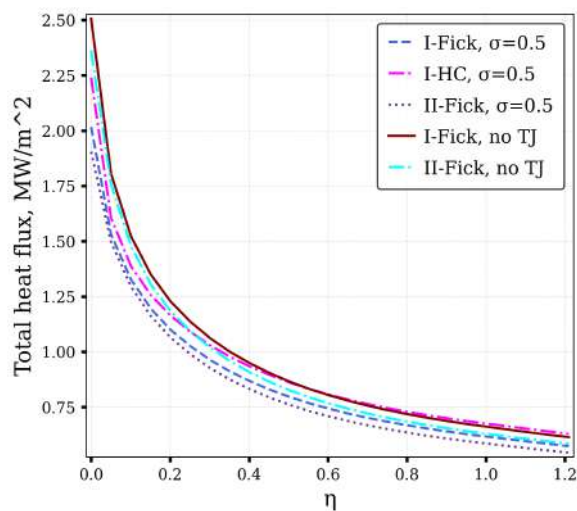


Рисунок 3.10 — Полный тепловой поток, случай EP2 (60 км).

N_2 наблюдаются изменения до 30% при рассмотрении более разреженного газа (EP1). Причем эффект от диффузии в массовых долях даже более выражен, чем эффект скачка температуры. На основании данного анализа можно утверждать, что использование закона Фика может привести к заметной неточности в оценке состава смеси вблизи поверхности. Таким образом, важной задачей является реализация точного выражения (1.37) или модели скорости диффузии с поправкой [142] для более детального моделирования состава смеси вблизи поверхности. Однако такая задача выходит за рамки диссертации.

Что касается полного теплового потока (см. Рис. 3.10), то два типа условий скольжения (I и II) оказывают сравнительно незначительное влияние, в то время как влияние модели диффузии проявляется более существенно. Разница между применяемыми моделями составляет примерно 5% при учете или пренебрежении скачком температуры для сценария с менее разреженным газом.

3.2.7 Влияние коэффициента аккомодации

В этом подразделе варьируется коэффициент аккомодации σ , появляющийся в зеркально-диффузной модели рассеяния частиц твердой стенкой. Исследовано влияние коэффициента на параметры потока смеси пятикомпонентного воздуха в пограничном слое в случае следующего набора значений:

$\{0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1\}$. Обозначения рассматриваемых тестовых случаев такие же, как и в предыдущем подразделе.

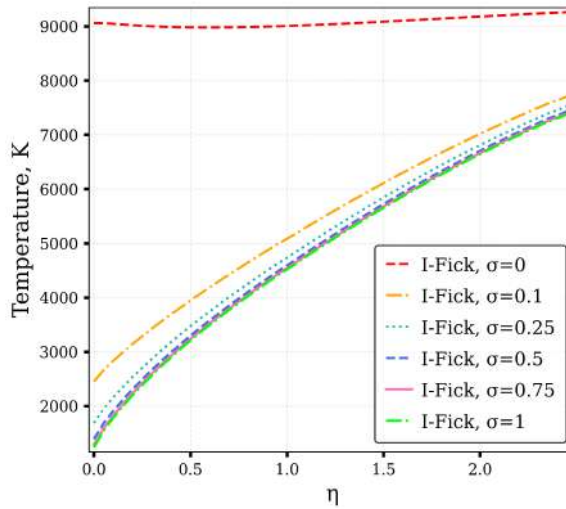


Рисунок 3.11 — Профили температуры, случай EP2 (60 км).

Для начала, как обычно, следует оценить влияние моделей на температуру. Исходя из Рисунков 3.8 (см. 1-й график) и 3.11 можно заметить, что влияние коэффициента аккомодации довольно велико. При уменьшении коэффициента аккомодации скачок температуры увеличивается, причем этот эффект сильнее при $\sigma < 0.5$. Такая ситуация соответствует случаю, когда зеркальное рассеяние преобладает над диффузным; $\sigma = 0$ соответствует полностью зеркальному рассеянию твердой стенкой. В последнем случае обмен энергией со стенкой не происходит, следовательно, ее можно считать теплоизолированной. В связи с чем профиль температуры вдоль пограничного слоя остается постоянным. Также стоит отметить, что эффекты от скачка температуры, как и ожидалось, сильнее проявляются в более разреженном случае (EP1).

Распределения массовых долей атомов и молекул кислорода в пограничном слое представлены на Рис. 3.12. Влияние модели взаимодействия газа с поверхностью на профили массовых долей не столь существенно, как наблюдается для температуры. Можно заметить, что массовые доли демонстрируют монотонное поведение для частиц всех сортов, за исключением молекул кислорода. В случае кислорода (атомов и молекул) массовые доли на стенке уменьшаются с уменьшением коэффициента аккомодации. Однако интересный эффект наблюдается для массовых долей молекул O_2 при $\sigma = 0$ (полностью зеркальное рассеяние). В этом случае распределения демонстрируют последовательное уменьшение с удалением от стенки. Аналогичный эффект наблюдается

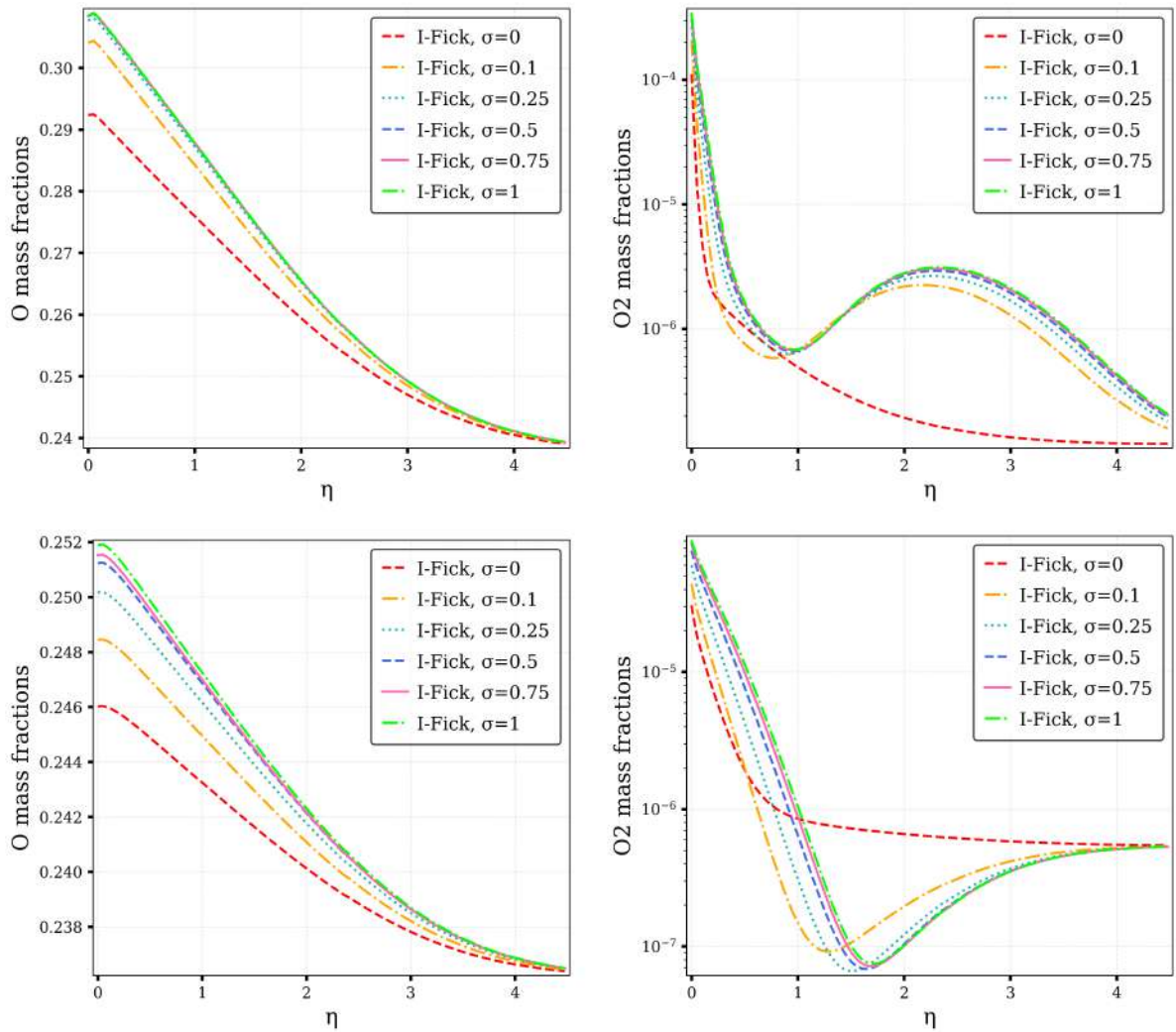


Рисунок 3.12 — Массовые доли O и O₂. Вверху: случай EP2 (60 км). Внизу: случай EP1 (85 км).

и для распределений NO (см. Рис. 3.13). Такое поведение связано с тем, что профиль температуры является постоянным в рассматриваемой области течения, поэтому основное влияние оказывает гетерогенная рекомбинация, приводящая к наблюдаемым распределениям. Здесь также модель скачка температуры дает более сильные эффекты с увеличением степени разреженности газа.

Влияние различных значений σ на полные тепловые потоки (Рис. 3.14) противоположно их влиянию на профили температуры: общий поток увеличивается с увеличением значения σ . Как и ожидалось, при $\sigma = 0$ общий тепловой поток становится равным нулю, поскольку стенка теплоизолирована и температура постоянна во всем слое.

Из результатов, представленных в этом разделе, видно, что изменение значений коэффициента аккомодации существенно влияет на параметры потока

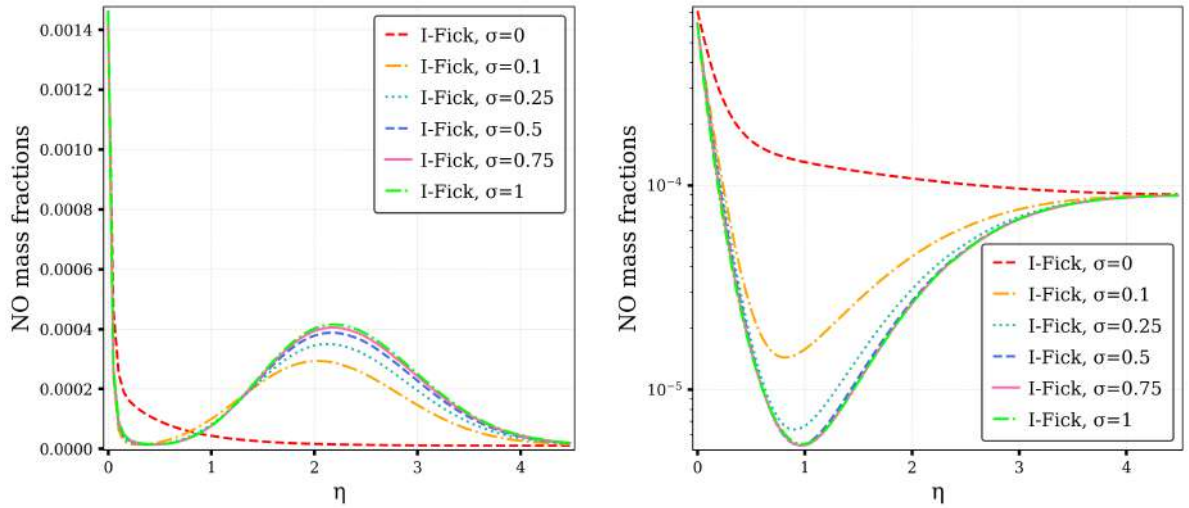


Рисунок 3.13 — Массовые доли NO. Слева: случай EP2 (60 км). Справа: случай EP1 (85 км).

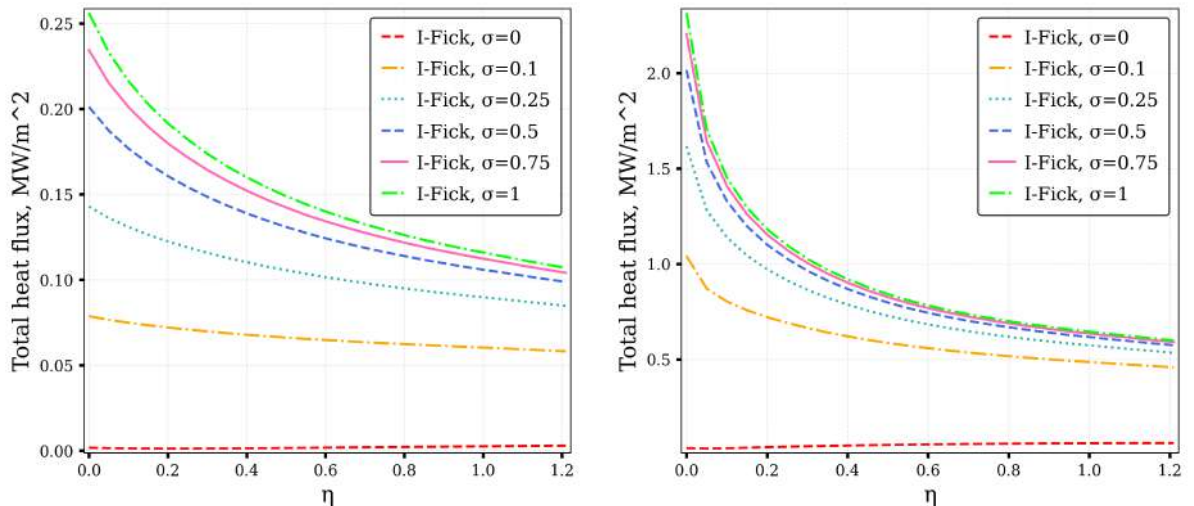


Рисунок 3.14 — Полный тепловой поток. Слева: случай EP1 (85 км). Справа: случай EP2 (60 км).

воздуха в гиперзвуковом пограничном слое. Такое наблюдение требует дополнительного обоснования значения коэффициента, применяемого в предыдущих разделах данной Главы ($\sigma = 0.5$). Такое значение было получено в других известных исследованиях течения воздуха в пограничном слое вблизи спускаемого аппарата с поверхностью из диоксида кремния, проведенных методами DSMC и VSL [1; 146]: значение коэффициента около 0.5 дало наилучшее согласие с экспериментальными данными для Space Shuttle.

3.3 Выводы по Главе 3

В данной Главе оценивается несколько теоретических подходов к получению поуровневых граничных условий скольжения, а также подчеркиваются преимущества самосогласованной модели, разработанной в Главе 2. Оценка происходит на основе численного моделирования течения смеси воздуха в пограничном слое на линии торможения. При этом новая разработанная модель была выбрана в качестве эталонной, поскольку она обеспечивает наилучшее согласие при сравнении рассчитанных эффективных коэффициентов скорости рекомбинации с значениями, недавно полученными в рамках *ab initio* молекулярно-динамического моделирования.

При моделировании рассмотрены два набора граничных условий внешнего потока, соответствующие различной степени разреженности газа. Эффект моделей взаимодействия газа с поверхностью оценивался путем сравнения макропараметров — температуры и массовых долей; а также распределений колебательной энергии и тепловых потоков. Показано, что гетерогенная рекомбинация практически не влияет на скачок температуры (ее вклад составляет менее 3%), за исключением *Barbato model*. Значения самого скачка температуры, вычисленные по разработанными в диссертации моделям, аналогичны результатам, полученными методом прямого статистического моделирования. Распределения массовых долей и заселенностей колебательных уровней заметным образом зависят от модели гетерогенной рекомбинации; *Barbato model* дает качественно другие распределения по сравнению с другими моделями.

Что касается тепловых потоков, то в то время как гетерогенные процессы приводят к их увеличению, скачок температуры обеспечивает значительное уменьшение поверхностного теплового потока. При этом эффект скачка температуры является доминирующим по сравнению с влиянием гетерогенных реакций. Данное наблюдение подтверждается результатами экспериментов и других результатов моделирования, выполненных в рамках DSMC или VSL. При различной степени разреженности газа все модели сохраняют ключевые характеристики: при меньшей степени разреженности возрастает влияние стенки как катализатора, напротив, эффекты скачка температуры уменьшаются.

Дополнительно проводится оценка двух моделей диффузии: закона Фика и более точной модели Гиршфельдера–Кертисса. Показано, что использование

упрощенных моделей диффузии может существенно влиять на состав смеси вблизи поверхности. Что касается различных типов обобщений модели, разработанных в Главе 2, то было продемонстрировано, что расхождение между ними невелико и меньше, чем эффект, обусловленный моделью диффузии. Выбор коэффициентов аккомодации оказывает сильное влияние на свойства газа вблизи стенки: гидродинамические переменные существенно изменяются при $\sigma < 0.5$ (когда доминирует зеркальное рассеяние), однако при доминировании диффузного рассеяния изменения в профилях макропараметров не столь значительны. Эффект от скачка температуры становится более выраженным при рассмотрении потоков газов с большей степенью разреженности.

Заключение

Данная диссертационная работа была посвящена достижению определенной цели: разработке теоретического подхода для получения замкнутого набора граничных условий скольжения для поуровневых макропараметров реагирующих течений газовых смесей. При выводе условий скольжения были учтены как эффекты физического взаимодействия неравновесного газа с поверхностью твердого тела, так и гетерогенные химические реакции. Значительные трудности возникли из-за необходимости согласованного учета физико-химических процессов в газовой фазе и на поверхности совместно с неравновесной динамикой разреженного газа. Первоначально полученные граничные условия эквивалентны другим известным и широко применяемым моделям в предельном случае локального термического равновесия и химической неравновесности, а также при некоторых других упрощениях. Несмотря на это, было выявлено, что такие условия не могут корректно описывать гетерогенные реакции. Теоретический анализ данной ситуации показал проблемы с первоначальной формулировкой подхода, который, очевидно, необходимо было модифицировать для решения поставленных задач. В заключительной Главе диссертации представлено краткое описание пройденного пути для достижения поставленной цели, а также обобщены ключевые результаты, достигнутые в ходе решения поставленных задач.

Первым шагом стала разработка подхода, позволяющего вывести граничные условия для поуровневого набора макроскопических переменных. Для этого были получены кинетическое граничное условие и условие нормировки ядра рассеяния. Далее был сформулирован сам подход, в котором процедура получения граничных условий аналогична процедуре вывода уравнений переноса из уравнения Больцмана. Различие лишь в процедуре интегрирования. Гетерогенные процессы были включены в подход посредством модифицированного условия нормировки ядра. Данная модификация учитывает тот факт, что не все частицы рассеиваются; некоторые из них меняют свой сорт вследствие поверхностных процессов.

Кроме того, был рассмотрен метод Грэда, обобщенный на приближение поуровневой кинетики. Оба подхода затем были применены для получения граничных условий скольжения для модели Максвелла рассеяния частиц га-

за поверхностью. Было показано, что полученные условия эквивалентны, как и сами подходы. Набор полученных граничных условий состоит из массовых потоков частиц, включая потоки заселенностей колебательных уровней молекул и потоки отдельных химических сортов смеси; скорость скольжения и скачок температуры. Последние, с помощью разработанного подхода, были получены также и для ядра рассеяния Черчиньяни–Лампис. Различие в полученных условиях для обоих рассматриваемых ядер проявляется лишь в скачке температуры. Во всех выражениях граничных условий впервые было учтено влияние нормальных составляющих тензора напряжений, таких как объемная вязкость и релаксационное давление. При моделировании неравновесных течений реализация полученных граничных условий может быть осуществлена без существенного увеличения вычислительных затрат, поскольку используемые в них выражения зависят от тех же коэффициентов разложений по полиномам Сонина и Вальдмана–Трубенбахера, что и коэффициенты переноса в газовой фазе.

Несмотря на то, что предложенный подход позволил с минимальными изменениями получать поуровневые граничные условия для произвольного ядра рассеяния, теоретический анализ выражений для массовых потоков вблизи стенки выявил проблему, связанную с влиянием гетерогенных реакций. Выражения для этих массовых потоков, хотя и эквивалентны выражениям, полученным с помощью других широко применяемых подходов, не учитывали корректным образом увеличение числа частиц за счет поверхностных процессов. Вследствие этого потребовался пересмотр построенных моделей.

Предложенное обобщение подхода основано на модификации кинетического граничного условия. При этом предлагаемая схема сохраняет все преимущества предыдущего подхода: 1) условия скольжения зависят только от макропараметров, коэффициентов аккомодации и вероятностей поверхностных процессов, не требуя дальнейших упрощений; 2) отсутствуют дополнительные вычислительные затраты, когда известны все коэффициенты переноса и вероятности поверхностных процессов; 3) процедура может быть сразу адаптирована к менее детальному однотемпературному приближению.

Поверхностные процессы напрямую влияют на граничные условия для концентраций частиц. Общий вид последних, если ограничиться лишь рассмотрением гетерогенной рекомбинации, аналогичен другим известным феноменологически и теоретически полученным выражениям, моделирующим данный

процесс. Однако эффективные коэффициенты рекомбинации в предложенном подходе рассчитываются теоретически. Неравновесные гетерогенные процессы не учитываются явно в выражениях для скорости и температуры на стенке, за исключением десорбции, влияющей на скорость скольжения. При пренебрежении десорбцией выражения для температуры и скорости на стенке идентичны полученным в изначальном подходе.

Теоретический анализ массовых потоков вблизи стенки, а также сходство их общей формы с некоторыми известными и широко применяемыми феноменологическими моделями, подтвердили корректность построения и надежность подхода. Однако для проверки сделанных предположений необходимо было провести также детальные численные расчеты. Для этой цели была выбрана задача о течении воздуха в пограничном слое на линии торможения. На основе данной задачи была проведена оценка влияния разработанных теоретических подходов к получению граничных условий. Рассматривались два случая разреженности газа. Были реализованы различные тестовые случаи условий скольжения с учетом трех моделей гетерогенных процессов: изначальной, обобщенной модели и модели Барбатто; в некоторых случаях учитывался скачок температуры, в других случаях им пренебрегали.

В первую очередь, полученные при рассмотрении различных моделей эффективные коэффициенты скорости рекомбинации были сопоставлены с результатами недавнего молекулярно-динамического моделирования. Обобщенный подход продемонстрировал наилучшее соответствие, вследствие чего был принят в качестве референсной модели для дальнейшего исследования. На основе этого утверждения сравнивались полученные профили температуры, массовых долей и тепловых потоков.

Влияние модели граничных условий на температуру вблизи поверхности следующее: на скачок температуры гетерогенная рекомбинация практически не влияет (ее вклад менее 3%), за исключением модели Барбатто; значения самого скачка, полученные для построенных моделей, аналогичны результатам DSMC, где также применялось ядро Максвелла, а коэффициент аккомодации касательного импульса подбирался в соответствии с экспериментальными данными.

Модель каталитичности поверхности оказывает заметное влияние на распределения массовых долей в пограничном слое. Результаты, полученные при использовании первоначального подхода, как с учетом скачка температуры, так и без него, практически не отличаются от значений, рассчитанных для неката-

литической поверхности без учета эффектов скольжения, что подтверждает обоснованность критики данного подхода и связанных с ним теоретических моделей. Остальные рассматриваемые модели демонстрируют отличные от некаталитического случая распределения массовых долей частиц вблизи поверхности, при этом модель Барбато демонстрирует качественно отличающиеся профили.

Что касается тепловых потоков, то результаты, полученные с использованием референсной модели и модели Барбато, заметно различаются. Учет гетерогенных процессов приводит к увеличению значений теплового потока вблизи поверхности из диоксида кремния. При этом обобщенная модель предсказывает рост примерно на 25%, тогда как в рамках подхода Барбато наблюдается более существенное увеличение теплового потока на стенке, превышающее 200%. Однако в разработанных моделях основной вклад в формирование профиля теплового потока вблизи стенки вносит скачок температуры, превышая влияние гетерогенных реакций. Такое наблюдение подтверждается экспериментальными данными и другими моделями. Общее снижение значения теплового потока на стенке в таком случае может достигать около 25%. Тем не менее, модель каталитичности Барбато, при рассмотрении эффекта скачка температуры, по-прежнему демонстрирует увеличение значения теплового потока на стенке, достигающее 50%. Столь значительное влияние каталитичности SiO_2 не согласуется с имеющимися экспериментальными данными.

Если сравнить результаты, полученные для различных случаев разреженности газа, то все модели сохраняют наблюдаемые ключевые характеристики: при меньшей степени разреженности возрастает влияние каталитичности поверхности; напротив, эффекты скачка температуры уменьшаются.

В работе, для одного и того же течения в режиме скольжения, были оценены две модели диффузии: упрощенный закон Фика и более точная модель Гиршфельдера–Кертисса. Исследование показало, что использование упрощенных моделей диффузии может существенно влиять на состав смеси вблизи поверхности. Более того, важно учитывать, что выбор коэффициентов accommodation оказывает существенное влияние на свойства газа вблизи стенки, подчеркивая рекомендацию применять достоверные данные об этих коэффициентах.

Подводя итог, можно сказать, что проведенное исследование позволило построить подход к получению поуровневых граничных условий скольжения,

учитывающий эффекты разреженности в газовой смеси, модель рассеяния частиц твердой стенкой и влияние химических процессов на поверхности. В дополнение к теоретическому анализу было детально изучено влияние полученных граничных условий на характеристики течения газа в пограничном слое вблизи возвращаемого аппарата с теплозащитой на основе диоксида кремния. Основным выводом данного исследования заключается в том, что при моделировании неравновесных течений разреженного газа вблизи твердых тел рекомендуется использовать детальные самосогласованные модели в сочетании с разработанным замкнутым набором граничных условий скольжения. Такой вывод подтверждается полученными результатами.

Проведенное исследование может быть продолжено в различных направлениях. В первую очередь граничные условия скольжения могут быть получены для более продвинутых моделей рассеяния частиц твердой стенкой, таких как модель Эпштейна, а также для моделей ядер, детально учитывающих изменение вращательного состояния молекул во время рассеяния. Кроме того, предложенный подход может быть преобразован для получения выражений в случае многотемпературных моделей, также с учетом поверхностных процессов. Колебательная релаксация при взаимодействии частиц с поверхностью твердого тела будет рассматриваться в таком случае на основе «скачков колебательных температур». Данный подход, пусть и с некоторой потерей точности, позволит существенно снизить вычислительные затраты. Более того, существует необходимость более тщательного изучения влияния модели рассеяния частиц и коэффициентов аккомодации, а также включения адсорбции и десорбции в моделирование. Реализация детальных моделей скорости диффузии в расчетах также имеет важное значение. Помимо этого, представляет интерес рассмотрение более совершенного механизма гетерогенной рекомбинации Ленгмюра–Хиншельвуда. Также важно учитывать в моделировании зависимость вероятностей рекомбинации от давления газа. Пренебрежение этим приводит к небольшому завышению значений вероятности по сравнению с действительными. Последнее, но не менее важное продолжение исследования выходит далеко за рамки проделанной работы. В частности, оно предполагает построение моделей, которые могут отражать процессы абляции. В нынешнем виде представленное кинетическое граничное условие не способно моделировать этот процесс. Для решения указанной проблемы необходима его модификация и учет временной составляющей.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. *Moss, J. N.* Direct simulation of transitional flow for hypersonic reentry conditions / J. N. Moss, G. A. Bird // *Journal of Spacecraft and Rockets*. — 2003. — Vol. 40, no. 5. — P. 830—843.
2. Direct simulation of non-equilibrium kinetics under shock conditions in nitrogen / D. Bruno [et al.] // *Chemical Physics Letters*. — 2002. — Vol. 360, no. 1. — P. 31—37.
3. Comparison of direct simulation Monte Carlo chemistry and vibrational models applied to oxygen shock measurements / I. Wysong [et al.] // *Physics of Fluids*. — 2014. — Vol. 26, no. 4. — P. 043101.
4. *Gimelshein, S.* DSMC modeling of flows with recombination reactions / S. Gimelshein, I. Wysong // *Physics of Fluids*. — 2017. — Vol. 29, no. 6. — P. 067106.
5. Classical impulsive model for dissociation of diatomic molecules in direct simulation Monte Carlo / H. Luo [et al.] // *Phys. Rev. Fluids*. — 2018. — Vol. 3, issue 11. — P. 113401.
6. *Chen, H.* Role of chemical reactions in the stagnation point heat flux of rarefied hypersonic cylinder flows / H. Chen, B. Zhang, H. Liu // *Physics of Fluids*. — 2020. — Vol. 32, no. 9. — P. 096105.
7. *Kustova, E.* Transport properties of a reacting gas mixture with strong vibrational and chemical nonequilibrium / E. Kustova, E. Nagnibeda // *Chem. Phys.* — 1998. — Vol. 233. — P. 57—75.
8. *Kustova, E.* On the simplified state-to-state transport coefficients / E. Kustova // *Chem. Phys.* — 2001. — Vol. 270, no. 1. — P. 177—195.
9. *Nagnibeda, E.* Nonequilibrium Reacting Gas Flows. Kinetic Theory of Transport and Relaxation Processes / E. Nagnibeda, E. Kustova. — Berlin, Heidelberg : Springer Verlag, 2009.
10. Kinetic and Continuum modeling of high-temperature oxygen and nitrogen binary mixtures / S. F. Gimelshein [et al.] // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. — 2022. — Vol. 36, no. 2. — P. 399—418.

11. Kinetic and continuum modeling of high-temperature air relaxation / S. F. Gimelshein [et al.] // Journal of Thermophysics and Heat Transfer. — 2022. — Vol. 36, no. 4. — P. 870—893.
12. *Andrienko, D. A.* High fidelity modeling of thermal relaxation and dissociation of oxygen / D. A. Andrienko, I. D. Boyd // Phys. Fluids. — 2015. — Vol. 27, no. 11. — P. 116101.
13. Vibrational relaxation of carbon dioxide in various approaches / O. Kunova [et al.] // Physical Review Fluids. — 2020. — Vol. 5. — P. 123401.
14. Four-temperature kinetic model for CO₂ vibrational relaxation / A. Kosareva [et al.] // Physics of Fluids. — 2021. — Vol. 33, no. 1. — P. 016103.
15. Vibrational energy transfer rates using a forced harmonic oscillator model / I. Adamovich [et al.] // J. Thermophys. Heat Transfer. — 1998. — Vol. 12, no. 1. — P. 57—65.
16. Nonequilibrium shock-heated nitrogen flows using a rovibrational state-to-state method / M. Panesi [et al.] // Phys. Rev. E. — 2014. — Vol. 90. — P. 013009.
17. Non-equilibrium kinetics, diffusion and heat transfer in shock heated flows of N₂/N and O₂/O mixtures / O. Kunova [et al.] // Chem. Phys. — 2015. — Vol. 463. — P. 70—81.
18. *Kadochnikov, I.* Kinetics of nonequilibrium processes in air plasma formed behind shock waves: state-to-state consideration / I. Kadochnikov, I. Arseniev // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2018. — Vol. 51, no. 37. — P. 374001.
19. *Kunova, O.* State-to-state description of reacting air flows behind shock waves / O. Kunova, E. Nagnibeda // Chem. Phys. — 2014. — Vol. 441. — P. 66—76.
20. *Su, W.* State-specific modeling of vibrational relaxation and nitric oxide formation in shock-heated air / W. Su, D. Bruno, Y. Babou // Journal of Thermophysics and Heat Transfer. — 2018. — Vol. 32, no. 2. — P. 337—352.
21. Models validation and code profiling in state-to-state simulations of shock heated air flows / L. Campoli [et al.] // Acta Astronautica. — 2020. — Vol. 175. — P. 493—509.

22. *Alekseev, I.* Extended continuum models for shock waves in CO₂ / I. Alekseev, E. Kustova // *Physics of Fluids*. — 2021. — Vol. 33, no. 9. — P. 096101.
23. *Melnik, M. Y.* Impact of electronic excitation on the state-to-state vibrational-chemical CO kinetics / M. Y. Melnik, E. Kustova // *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 2308. — IOP Publishing. 2022. — P. 012014.
24. Non-Arrhenius NO formation rate in one-dimensional nozzle airflow / G. Colonna [et al.] // *J. Thermophys. Heat Transfer*. — 1999. — Vol. 13, no. 3. — P. 372—375.
25. On the non-equilibrium kinetics and heat transfer in nozzle flows / E. Kustova [et al.] // *Chem. Phys.* — 2002. — Vol. 276, no. 2. — P. 139—154.
26. The influence of nonequilibrium kinetics on the heat transfer and diffusion near re-entering body / I. Armenise [et al.] // *J. Thermophys. Heat Transfer*. — 1999. — Vol. 13, no. 2. — P. 210—218.
27. Non-equilibrium kinetics and heat transfer in O₂/O mixtures near catalytic surfaces / E. Kustova [et al.] // *J. Thermophys. Heat Transfer*. — 2002. — Vol. 16, no. 2. — P. 238—244.
28. State-to-State Catalytic Models, Kinetics and Transport in Hypersonic Boundary Layers / I. Armenise [et al.] // *J. Thermophys. Heat Transfer*. — 2006. — Vol. 20, no. 3. — P. 465—476.
29. State-to-state simulation of non-equilibrium nitrogen stagnation line flows: fluid dynamics and vibrational kinetics / A. Orsini [et al.] // *J. Thermophys. Heat Transfer*. — 2008. — Vol. 22, no. 3. — P. 390—398.
30. *Kustova, E.* State-resolved dissociation and exchange reactions in CO₂ flows / E. Kustova, A. Savelev, I. Armenise // *J. Phys. Chem. A*. — 2019. — Vol. 123, no. 49. — P. 10529—10542.
31. *Candler, G.* Detailed simulation of nitrogen dissociation in stagnation regions / G. Candler, J. Olejniczak, B. Harrold // *Phys. Fluids*. — 1997. — Vol. 9, no. 7. — P. 2108—2117.
32. *Armenise, I.* On different contributions to the heat flux and diffusion in non-equilibrium flows / I. Armenise, E. Kustova // *Chem. Phys.* — 2014. — Vol. 428. — P. 90—104.

33. Vibrationally relaxing flow of N past an infinite cylinder / D. Giordano [et al.] // J. Thermophys. Heat Transfer. — 1997. — Vol. 11, no. 1. — P. 27—35.
34. *Josyula, E.* Computational study of vibrationally relaxing gas past blunt body in hypersonic flows / E. Josyula // J. Thermophys. Heat Transfer. — 2000. — Vol. 14, no. 1. — P. 18—26.
35. State-to-state kinetic model for a viscous radiating hypersonic flow / E. Josyula [et al.] // 53rd AIAA Aerospace Sciences Meeting. — 53rd AIAA Aerospace Sciences Meeting, 2015. — P. 0475.
36. Unsteady behavior and thermochemical non equilibrium effects in hypersonic double-wedge flows / D. Ninni [et al.] // Acta Astronautica. — 2022. — Vol. 191. — P. 178—192.
37. On the influence of non equilibrium in the free stream conditions of high enthalpy oxygen flows around a double-cone / D. Ninni [et al.] // Acta Astronautica. — 2022. — Vol. 201. — P. 247—258.
38. *Panesi, M.* Collisional radiative coarse-grain model for ionization in air / M. Panesi, A. Lani // Physics of Fluids. — 2013. — Vol. 25, no. 5.
39. *Armenise, I.* State-to-state models for CO₂ molecules: from the theory to an application to hypersonic boundary layers / I. Armenise, E. Kustova // Chem. Phys. — 2013. — Vol. 415. — P. 269—281.
40. *Armenise, I.* Advanced models for vibrational and chemical kinetics applied to Mars entry aerothermodynamics / I. Armenise, P. Reynier, E. Kustova // J. Thermophys. Heat Transfer. — 2016. — Vol. 30, no. 4. — P. 705—720.
41. *Kustova, E.* On the applicability of simplified state-to-state models of transport coefficients / E. Kustova, M. Mekhonoshina, G. Oblapenko // Chem. Phys. Lett. — 2017. — Vol. 686. — P. 161—166.
42. The influence of vibrational state-resolved transport coefficients on the wave propagation in diatomic gases / G. M. Kremer [et al.] // Physica A. — 2018. — Vol. 490. — P. 92—113.
43. *Gupta, R.* Slip-boundary equations for multicomponent nonequilibrium air-flow / R. Gupta, C. Scott, J. Moss // NASA Technical Paper 85820. — 1985.

44. *Maxwell, J. C.* On stresses in rarefied gases arising from inequalities of temperature / J. C. Maxwell // Proceedings of the Royal Society of London. — 1878. — Vol. 27, no. 185—189. — P. 304—308.
45. *Nocilla, S.* Basic concepts in the surface interaction of free-molecular flows or molecular beams / S. Nocilla // Meccanica. — 1967. — Vol. 2. — P. 34—40.
46. *Epstein, M.* A model of the wall boundary condition in kinetic theory / M. Epstein // AIAA J. — 1967. — Vol. 5, no. 10. — P. 1797—1800.
47. *Cercignani, C.* Kinetic models for gas-surface interactions / C. Cercignani, M. Lampis // Transport Theor. Stat. Ph. — 1971. — Vol. 1, no. 2. — P. 101—114.
48. *Klinc, T.* Slip coefficients for general gas-surface interaction / T. Klinc, I. Kuščer // Phys. Fluids. — 1972. — Vol. 15, no. 6. — P. 1018—1022.
49. *Lord, R. G.* Some extensions to the Cercignani–Lampis gas–surface scattering kernel / R. G. Lord // Phys. Fluid. A. — 1991. — Vol. 3, no. 4. — P. 706—710.
50. *Struchtrup, H.* Maxwell boundary condition and velocity dependent accommodation coefficient / H. Struchtrup // Phys. Fluids. — 2013. — Vol. 25, no. 11. — P. 112001.
51. *Liang, T.* Performance evaluation of Maxwell and Cercignani–Lampis gas-wall interaction models in the modeling of thermally driven rarefied gas transport / T. Liang, Q. Li, W. Ye // Phys. Rev. E. — 2013. — Vol. 88, issue 1. — P. 013009.
52. *Brull, S.* Gas-surface interaction and boundary conditions for the Boltzmann equation / S. Brull, P. Charrier, L. Mieussens // Kin. Rel. Models. — 2014. — Vol. 7. — P. 219—251.
53. *Wu, L.* Assessment and development of the gas kinetic boundary condition for the Boltzmann equation / L. Wu, H. Struchtrup // J. Fluid. Mech. — 2017. — Vol. 823. — P. 511—537.
54. *Lord, R. G.* Some further extensions of the Cercignani–Lampis gas–surface interaction model / R. G. Lord // Phys. Fluid. — 1995. — Vol. 7, no. 5. — P. 1159—1161.

55. Non-equilibrium physical-chemical processes in hypersonic aerodynamics / V. Berkut [et al.]. — Moscow : Energoatomizdat, 1994.
56. *Agrawal, A.* Survey on measurement of tangential momentum accommodation coefficient / A. Agrawal, S. V. Prabhu // Journal of Vacuum Science & Technology A. — 2008. — Vol. 26, no. 4. — P. 634—645.
57. Measurements of tangential momentum accommodation coefficient for various gases in plane microchannel / I. A. Graur [et al.] // Physics of Fluids. — 2009. — Vol. 21, no. 10. — P. 102004.
58. Computation of accommodation coefficients and the use of velocity correlation profiles in molecular dynamics simulations / P. Spijker [et al.] // Phys. Rev. E. — 2010. — Vol. 81, issue 1. — P. 011203.
59. *Yamaguchi, H.* Molecular-dynamics study on characteristics of energy and tangential momentum accommodation coefficients / H. Yamaguchi, Y. Matsuda, T. Niimi // Phys. Rev. E. — 2017. — Vol. 96, issue 1. — P. 013116.
60. Gas-surface scattering models for particle fluid dynamics: a comparison between analytical approximate models and molecular dynamics calculations / D. Bruno [et al.] // Chemical Physics Letters. — 2000. — Vol. 320, no. 3. — P. 245—254.
61. *Yamamoto, K.* Scattering properties and scattering kernel based on the molecular dynamics analysis of gas-wall interaction / K. Yamamoto, H. Takeuchi, T. Hyakutake // Physics of Fluids. — 2007. — Vol. 19, no. 8. — P. 087102.
62. *Hossein Gorji, M.* A gas-surface interaction kernel for diatomic rarefied gas flows based on the Cercignani-Lampis-Lord model / M. Hossein Gorji, P. Jenny // Physics of fluids. — 2014. — Vol. 26, no. 12. — P. 122004.
63. A modified Cercignani–Lampis model with independent momentum and thermal accommodation coefficients for gas molecules scattering on surfaces / J. Deng [et al.] // Physics of Fluids. — 2022. — Vol. 34, no. 10. — P. 107108.
64. *Choquet, I.* A new approach to model and simulate numerically surface chemistry in rarefied flows / I. Choquet // Physics of Fluids. — 1999. — Vol. 11, no. 6. — P. 1650—1661.
65. *Kovalev, V. L.* Dynamic Monte Carlo simulation of surface recombination / V. L. Kovalev, V. Y. Sazonenko, A. N. Yakunchikov // Moscow University Mechanics Bulletin. — 2007. — Vol. 62. — P. 53—58.

66. *Molchanova, A. N.* Surface recombination in the direct simulation Monte Carlo method / A. N. Molchanova, A. V. Kashkovsky, Y. A. Bondar // *Physics of Fluids*. — 2018. — Oct. — Vol. 30, no. 10. — P. 107105.
67. *Armenise, I.* Fourier and diffusive heat transfer in hypersonic nitrogen flows: the state-to-state approach / I. Armenise, M. Capitelli, S. Longo // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. — 2009. — Vol. 23, no. 4. — P. 674—683.
68. *Pitaevskii, L. P.* Course of theoretical physics: Physical kinetics. Vol. 10 / L. P. Pitaevskii, E. Lifshitz. — Butterworth-Heinemann, 2012.
69. *Dadzie, S. K.* Temperature jump and slip velocity calculations from an anisotropic scattering kernel / S. K. Dadzie, J. G. Méolans // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2005. — Vol. 358, no. 2—4. — P. 328—346.
70. *Deutschmann, O.* Modeling of nitrogen and oxygen recombination on partial catalytic surfaces / O. Deutschmann, U. Riedel, J. Warnatz // *ASME. J. Heat Transfer*. — 1995. — Vol. 117. — P. 495—501.
71. *Kiryutin, B. A.* Slip boundary conditions on a catalytic surface in a multi-component gas flow / B. A. Kiryutin, G. A. Tirkii // *Fluid Dyn.* — 1996. — Vol. 31. — P. 134—143.
72. Nonequilibrium Vibrational Kinetics of an O₂/O Mixture Hitting a Catalytic Surface / I. Armenise [et al.] // *J. Spacecraft Rockets*. — 2000. — Vol. 37, no. 3. — P. 318—323.
73. *Siewert, C.* Viscous-slip, thermal-slip, and temperature-jump coefficients as defined by the linearized Boltzmann equation and the Cercignani–Lampis boundary condition / C. Siewert // *Physics of Fluids*. — 2003. — Vol. 15, no. 6. — P. 1696—1701.
74. *Stepanenko, A.* Boundary slip phenomena in multicomponent gas mixtures / A. Stepanenko, V. Zaznoba, V. Zhdanov // *Physics of Fluids*. — 2019. — Vol. 31, no. 6. — P. 062105.
75. Variational derivation of thermal slip coefficients on the basis of the Boltzmann equation for hard-sphere molecules and Cercignani–Lampis boundary conditions: Comparison with experimental results / N. N. Nguyen [et al.] // *Physics of Fluids*. — 2020. — Vol. 32, no. 10. — P. 102011.

76. *Li, R.* Slip and jump coefficients for general gas–surface interactions according to the moment method / R. Li, Y. Yang // *Physics of Fluids*. — 2023. — Vol. 35, no. 3.
77. *Sharipov, F.* Velocity slip and temperature jump coefficients for gaseous mixtures. I. Viscous slip coefficient / F. Sharipov, D. Kalempa // *Physics of Fluids*. — 2003. — Vol. 15, no. 6. — P. 1800—1806.
78. *Sharipov, F.* Velocity slip and temperature jump coefficients for gaseous mixtures. II. Thermal slip coefficient / F. Sharipov, D. Kalempa // *Physics of Fluids*. — 2004. — Vol. 16, no. 3. — P. 759—764.
79. *Sharipov, F.* Velocity slip and temperature jump coefficients for gaseous mixtures. III. Diffusion slip coefficient / F. Sharipov, D. Kalempa // *Physics of Fluids*. — 2004. — Vol. 16, no. 10. — P. 3779—3785.
80. *Grad, H.* On the kinetic theory of rarefied gases / H. Grad // *Comm. Pure Appl. Math.* — 1949. — Vol. 2, no. 4. — P. 331—407.
81. *Patterson, G. N.* *Molecular Flow of Gases* / G. N. Patterson. — Wiley, New York, 1956.
82. *Zade, A.* Slip/jump boundary conditions for rarefied reacting/non-reacting multi-component gaseous flows / A. Zade, M. Renksizbulut, J. Friedman // *Int. J. Heat Mass Transf.* — 2008. — Vol. 51, no. 21. — P. 5063—5071.
83. *Aoki, K.* Kinetic model of adsorption on crystal surfaces / K. Aoki, V. Giovangigli // *Phys. Rev. E*. — 2019. — Vol. 99, issue 5. — P. 052137.
84. *Aoki, K.* Kinetic theory of chemical reactions on crystal surfaces / K. Aoki, V. Giovangigli // *Phys. A: Stat. Mech. Appl.* — 2021. — Vol. 565. — P. 125573.
85. Numerical analysis of thermal-slip and diffusion-slip flows of a binary mixture of hard-sphere molecular gases / S. Takata [et al.] // *Physics of Fluids*. — 2003. — Vol. 15, no. 12. — P. 3745—3766.
86. *Loyalka, S. K.* Temperature jump and thermal creep slip: Rigid sphere gas / S. K. Loyalka // *Phys. Fluids A*. — 1989. — Vol. 1, no. 2. — P. 403—408.
87. *Shidlovskiy, V. P.* *Introduction to dynamics of rarefied gases* / V. P. Shidlovskiy. — Elsevier, New York, 1967.

88. *Shakurova, L.* State-specific boundary conditions for nonequilibrium gas flows in slip regime / L. Shakurova, E. Kustova // Phys. Rev. E. — 2022. — Vol. 105, issue 3. — P. 034126.
89. *Shakurova, L. A.* 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 // Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy. — 2022. — Vol. 9, no. 2. — P. 366—377 ; — in Russian.
90. *Shakurova, L.* Slip boundary conditions for gas mixture flows with state-to-state vibrational-chemical kinetics / L. Shakurova, E. Kustova // AIP Conference Proceedings. — 2023. — Vol. accepted.
91. *Sone, Y.* Kinetic Theory and Fluid Dynamics / Y. Sone. — Birkhäuser, Boston, 2002.
92. *Sone, Y.* Molecular Gas Dynamics: Theory, Techniques, and Applications / Y. Sone. — Birkhäuser, Boston, 2007.
93. *Scott, C.* Wall boundary equations with slip and catalysis for multicomponent, nonequilibrium gas flows / C. Scott // NASA TM X-58111. — 1973.
94. *Xu, B.* Theoretical and numerical studies of non-equilibrium slip effects on a catalytic surface / B. Xu, Y. Ju // Combustion Theory and Modelling. — 2006. — Vol. 10, no. 6. — P. 961—979.
95. Theoretical derivation of slip boundary conditions for single-species gas and binary gas mixture / J. Zhang [et al.] // Phys. Rev. E. — 2021. — Vol. 104, issue 5. — P. 055103.
96. *Utyuzhnikov, S. V.* Hypersonic Aerodynamics and Heat Transfer / S. V. Utyuzhnikov, G. A. Tirskiy. — Begell House Inc. Publishers, NY, 2014.
97. *Hattori, M.* Slip boundary conditions for the compressible Navier-Stokes equations for a polyatomic gas / M. Hattori, S. Kosuge, K. Aoki // Phys. Rev. Fluids. — 2018. — Vol. 3, issue 6. — P. 063401.
98. Boundary conditions for two-temperature Navier-Stokes equations for a polyatomic gas / S. Kosuge [et al.] // Phys. Rev. Fluids. — 2021. — Vol. 6, issue 8. — P. 083401.

99. *Scott, C.* Catalytic recombination of nitrogen and oxygen on high-temperature reusable surface insulation / C. Scott // 15th Thermophysics Conference. — 1980. — P. 1477.
100. Methods and results of an experimental determination of the catalytic activity of materials at high temperatures / A. Vlasov [et al.] // Fluid Dynamics. — 2003. — Vol. 38, no. 5. — P. 815—825.
101. CFD evaluation of pressure effects on surface catalysis of SiO₂-based TPS / T. Kurotaki [et al.] // 43rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. — 2005. — P. 388.
102. *Cacciatore, M.* Dynamical relaxation of H₂(v,j) on a copper surface / M. Cacciatore, G. Billing // Surface Science. — 1990. — Vol. 232, no. 1/2. — P. 35—50.
103. *Cacciatore, M.* Eley-Rideal and Langmuir-Hinshelwood recombination coefficients for oxygen on silica surfaces / M. Cacciatore, M. Rutigliano, G. Billing // J. Thermophys. Heat Transfer. — 1999. — Vol. 13, no. 2. — P. 195—203.
104. Analysis of heterogeneous recombination of oxygen atoms on aluminum oxide by methods of quantum mechanics and classical dynamics / V. L. Kovalev [et al.] // Acta Astronautica. — 2011. — Vol. 68. — P. 686—690.
105. *Borman, V.* The theory of nonequilibrium phenomena at the gas-solid interface / V. Borman, S. Krylov, A. Prosyantov // Zh. Eksp. Teor. Fiz. — 1988. — Vol. 94. — P. 271—289.
106. New mechanism of mass transfer in a gas-adsorbate-solid system / A. Prosyantov [et al.] // Phys. Lett. A. — 1989. — Vol. 140, no. 1. — P. 55—58.
107. *Seward, W.* Model for oxygen recombination on silicon-dioxide surfaces / W. Seward, E. Jumper // Journal of thermophysics and heat transfer. — 1991. — Vol. 5, no. 3. — P. 284—291.
108. *Kovalev, V.* Experimental and theoretical simulation of heterogeneous catalysis in aerothermochemistry (a review) / V. Kovalev, A. Kolesnikov // Fluid Dynamics. — 2005. — Sept. — Vol. 40. — P. 669—693.

109. *Nasuti, F.* Material-dependent recombination modeling for hypersonic flows / F. Nasuti, M. Barbato, C. Bruno // J. Thermophys. Heat Transfer. — 1996. — Vol. 10, no. 1. — P. 131—136.
110. Model for heterogeneous catalysis on metal surfaces with applications to hypersonic flows / M. Barbato [et al.] // Journal of Thermophysics and Heat Transfer. — 2000. — Vol. 14, no. 3. — P. 412—420.
111. *Armenise, I.* N + O₂(v) collisions: reactive, inelastic and dissociation rates for state-to-state vibrational kinetic models / I. Armenise, F. Esposito // Chemical Physics. — 2021. — Vol. 551. — P. 111325.
112. *Shakurova, L.* State-specific slip boundary conditions in non-equilibrium gas flows: Theoretical models and their assessment / L. Shakurova, I. Armenise, E. Kustova // Physics of Fluids. — 2023. — Vol. 35, no. 8.
113. *Shakurova, L.* Effect of slip boundary conditions on nonequilibrium reacting air flows / L. Shakurova, I. Armenise, E. Kustova // Journal of Theoretical and Applied Mechanics, Sofia. — 2023. — Vol. 53. — P. 253—269.
114. *Kustova, E.* Cross-coupling effects in chemically non-equilibrium viscous compressible flows / E. Kustova, D. Giordano // Chem. Phys. — 2011. — Vol. 379, no. 1—3. — P. 83—91.
115. *Kustova, E.* Mutual effect of vibrational relaxation and chemical reactions in viscous multitemperature flows / E. Kustova, G. Oblapenko // Phys. Rev. E. — 2016. — Vol. 93. — P. 033127.
116. *Ferziger, J.* Mathematical Theory of Transport Processes in Gases / J. Ferziger, H. Kaper. — North-Holland Publishing Co., Amsterdam, London, 1972.
117. *Ern, A.* Multicomponent transport algorithms. Vol. 24 / A. Ern, V. Giovangigli. — Springer Science & Business Media, 1994.
118. *Campoli, L.* KAPPA: Kinetic approach to physical processes in atmospheres library in C++ / L. Campoli, G. Oblapenko, E. Kustova // Comp. Phys. Comm. — 2019. — Vol. 236. — P. 244—267.
119. *Goniak, R.* Corrective term in wall slip equations for Knudsen layer / R. Goniak, G. Duffa // J. Thermophys. Heat Transfer. — 1995. — Vol. 9, no. 2. — P. 383—384.

120. *Cercignani, C.* Scattering kernels for gas-surface interactions / C. Cercignani // Transport Theor. Stat. Ph. — 1972. — Vol. 2, no. 1. — P. 27—53.
121. *Cercignani, C.* The Boltzmann Equation and Its Applications / C. Cercignani. — Springer, New York, NY, 1988.
122. *Kogan, M.* Rarefied Gas Dynamics / M. Kogan. — Boston, MA: Springer, 1969.
123. *Li, Z.* Gas-Nanoparticle Scattering: A Molecular View of Momentum Accommodation Function / Z. Li, H. Wang // Phys. Rev. Lett. — 2005. — Vol. 95, issue 1. — P. 014502.
124. *Kovalev, V.* Heterogeneous Catalytic Processes in Aerothermodynamics / V. Kovalev. — M.: FIZMATLIT, 2002.
125. *Anderson, J.* Hypersonic and High-temperature Gas Dynamics / J. Anderson. — American Institute of Aeronautics, Astronautics, 2006.
126. Dependence of heat transfer on the formation of vibrationally excited nitrogen molecules during the recombination of atoms in a boundary layer / V. M. Doroshenko [et al.] // High Temperature. — 1990. — Vol. 28. — P. 70—76.
127. *Billing, G. D.* VV and VT rate coefficients in N₂ by a quantum-classical model / G. D. Billing, E. Fisher // Chemical Physics. — 1979. — Vol. 43, no. 3. — P. 395—401.
128. *Capitelli, M.* V-V pumping up in non-equilibrium nitrogen: Effects on the dissociation rate / M. Capitelli, C. Gorse, G. Billing // Chemical Physics. — 1980. — Vol. 52, no. 3. — P. 299—304.
129. *Billing, G. D.* Vibration-vibration and vibration-translation energy transfer, including multiquantum transitions in atom-diatom and diatom-diatom collisions / G. D. Billing // Nonequilibrium Vibrational Kinetics. — Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1986. — P. 85—112.
130. *Billing, G.* Vibrational relaxation of oxygen. State to state rate constants / G. Billing, R. Kolesnick // Chemical Physics Letters. — 1992. — Vol. 200, no. 4. — P. 382—386.

131. *Armenise, I.* State to state vibrational kinetics in the boundary layer of an entering body in earth atmosphere: particle distributions and chemical kinetics / I. Armenise, M. Capitelli // *Plasma Sources Sci. Technol.* — 2005. — Vol. 14, no. 2. — S9.
132. *Armenise, I.* N₂, O₂, NO state-to-state vibrational kinetics in hypersonic boundary layers: The problem of rescaling rate coefficients to uniform vibrational ladders / I. Armenise, F. Esposito // *Chemical Physics.* — 2015. — Vol. 446. — P. 30—46.
133. *Esposito, F.* N–N₂ state to state vibrational-relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations / F. Esposito, I. Armenise, M. Capitelli // *Chemical Physics.* — 2006. — Vol. 331, no. 1. — P. 1—8.
134. O–O₂ state-to-state vibrational relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations / F. Esposito [et al.] // *Chemical Physics.* — 2008. — Vol. 351, no. 1. — P. 91—98.
135. Reaction cross sections for two direct simulation Monte Carlo models: Accuracy and sensitivity analysis / I. Wysong [et al.] // *Physics of Fluids.* — 2012. — Apr. — Vol. 24, no. 4. — P. 042002.
136. *Esposito, F.* Reactive, Inelastic, and Dissociation Processes in Collisions of Atomic Oxygen with Molecular Nitrogen / F. Esposito, I. Armenise // *The Journal of Physical Chemistry A.* — 2017. — Vol. 121, no. 33. — P. 6211—6219.
137. Hypersonic Boundary Layers: Oxygen Recombination on SiO₂ Starting from Ab Initio Coefficients / I. Armenise [et al.] // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer.* — 2011. — Vol. 25, no. 4. — P. 627—632.
138. *Rutigliano, M.* Vibrationally excited hydrogen molecules formation on a cesiated surface / M. Rutigliano, A. Palma, N. Sanna // *Plasma Sources Science and Technology.* — 2018. — Vol. 27, no. 7. — P. 075014.
139. *Rutigliano, M.* Hydrogen atom recombination on graphite at 10 K via the Eley–Rideal mechanism / M. Rutigliano, M. Cacciatore, G. Billing // *Chemical Physics Letters.* — 2001. — Vol. 340, no. 1. — P. 13—20.
140. *Rutigliano, M.* Recombination of Oxygen Atoms on Silica Surface: New and More Accurate Results / M. Rutigliano, M. Cacciatore // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer.* — 2016. — Vol. 30, no. 1. — P. 247—250.

141. *O., H. J.* Molecular theory of gases and liquids / H. J. O., C. F. Curtiss, R. B. Bird. — New York: Wiley, 1964.
142. *Giovangigli, V.* Convergent iterative methods for multicomponent diffusion / V. Giovangigli // IMPACT of Computing in Science and Engineering. — 1991. — Vol. 3, no. 3. — P. 244—276.
143. *Giacomazzi, E.* A review of chemical diffusion: Criticism and limits of simplified methods for diffusion coefficient calculation / E. Giacomazzi, F. Picchia, N. Arcidiacono // Combustion Theory and Modelling. — 2008. — Vol. 12, no. 1. — P. 135—158.
144. Surface recombination coefficients and boundary-layer hypersonic-flow calculations on different surfaces / I. Armenise [et al.] // Journal of spacecraft and rockets. — 2004. — Vol. 41, no. 2. — P. 310—313.
145. *Kroupnov, A.* Interaction of dissociated air with the surface of β -cristobalite material / A. Kroupnov, M. J. Pogosbekian // Acta Astronautica. — 2023. — Vol. 203. — P. 454—468.
146. *Shinn, J.* Comparison of viscous-shock-layer heating analysis with Shuttle flight data in slip flow regime / J. Shinn, A. Simmonds // 22nd Aerospace Sciences Meeting. — 1984. — P. 226.
147. *Fay, J. A.* Theory of stagnation point heat transfer in dissociated air / J. A. Fay, F. R. Riddell // Journal of the Aerospace Sciences. — 1958. — Vol. 25, no. 2. — P. 73—85.
148. *Goulard, R.* On catalytic recombination rates in hypersonic stagnation heat transfer / R. Goulard // Journal of Jet Propulsion. — 1958. — Vol. 28, no. 11. — P. 737—745.
149. *Fenster, S. J.* Stagnation-point heat transfer for a new binary air model including dissociation and ionization / S. J. Fenster // AIAA Journal. — 1965. — Vol. 3, no. 12. — P. 2189—2196.
150. *Sutton, K.* A general stagnation-point convective heating equation for arbitrary gas mixtures : tech. rep. / K. Sutton, R. A. Graves Jr ; NASA. — 1971.
151. *Lee, S.* Evaluation of Fay and Riddell formula under hypersonic flight conditions / S. Lee, Y. Yang, J. G. Kim // International Journal of Numerical Methods for Heat & Fluid Flow. — 2023. — Vol. 33, no. 1. — P. 14—41.

152. *Brykina, I.* Asymptotic investigation of heat transfer and skin friction in three-dimensional hypersonic rarefied gas flows / I. Brykina // Journal of Applied Mathematics and Mechanics. — 2016. — Vol. 80, no. 3. — P. 244—256.
153. *Brykina, I.* Approximate analytical solutions for heat fluxes in three-dimensional hypersonic flow over blunt bodies / I. Brykina // Fluid Dynamics. — 2017. — Vol. 52. — P. 572—586.

Приложение А

Публикации по теме диссертации

- 1*. *Shakurova L., Kustova E.* State-specific boundary conditions for nonequilibrium gas flows in slip regime // *Physical Review E*, 2022. Vol. 105, no. 3. P. 034126.
- 2*. *Шакурова Л.А., Кустова Е.В.* Граничные условия для макропараметров однокомпонентного газа с учетом колебательной дезактивации на твердой стенке // *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия*, 2022. Т. 9. № 2. С. 366–377.
- 3*. *Shakurova L., Armenise I., Kustova E.* State-specific slip boundary conditions in non-equilibrium gas flows: Theoretical models and their assessment // *Physics of Fluids*, 2023. Vol. 35, no. 8. P. 086109.
- 4*. *Shakurova L., Armenise I., Kustova E.* Effect of slip boundary conditions on nonequilibrium reacting air flows // *Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2023. Vol. 53. P. 253–269.
- 5*. *Shakurova L., Kustova E.* Slip boundary conditions for gas mixture flows with state-to-state vibrational-chemical kinetics // *32nd International Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, Vol. 2996 no. 1 of AIP Conference Proceedings. — AIP Publishing, 2024. P. 130002.
- 6*. *Кустова Е.В., Шакурова Л.А.* Граничные условия на поверхности тела для макропараметров неравновесных течений при различных ядрах рассеяния // *Материалы XIII Международной конференции по прикладной математике и механике в аэрокосмической отрасли (АММАИ'2020)*, 2020. С. 238.
- 7*. *Кустова Е.В., Шакурова Л.А.* Граничные условия на частично каталитической поверхности при поуровневом описании неравновесных течений // *Материалы XXII Международной конференции по вычислительной механике и современным прикладным программным системам (ВМСППС'2021)*, 2021. С. 401–402.
- 8*. *Alekseev I.V., Kustova E.V., Shakurova L.A.* Effect of slip boundary conditions on non-equilibrium kinetics in the case of planar Couette flow

- // Proceedings of the 21st International Conference on the Methods of Aerophysical Research (ICMAR 2022), Part II, 2022. P. 10.
- 9*. *Шакурова Л.А., Кустова Е.В.* Влияние граничных условий скольжения на процессы переноса в смеси O/O_2 // Материалы XIV Международной конференции по прикладной математике и механике в аэрокосмической отрасли (АММАГ'2022), 2022. С. 141–142.
- 10*. *Шакурова Л.А., Кустова Е.В.* Моделирование граничных условий скольжения и их влияние на параметры неравновесных течений // Сборник тезисов докладов XIII Всероссийского Съезда по теоретической и прикладной механике, Т. 2, 2023. С. 855–856.
- 11*. *Норкин М.М., Кустова Е.В., Шакурова Л.А.* Исследование влияния неравновесных процессов на течения разреженного газа на примере плоской задачи Куэтта // Материалы XXIII Международной конференции по вычислительной механике и современным прикладным программным системам (ВМСППС'2023), 2023. С. 398–399.
- 12*. *Шакурова Л.А., Кустова Е.В.* Валидация моделей граничных условий скольжения в сильнонеравновесных течениях газа // Материалы XXIII Международной конференции по вычислительной механике и современным прикладным программным системам (ВМСППС'2023), 2023. С. 448–449.

Личный вклад автора в публикации

В совместных публикациях научному руководителю Е.В. Кустовой принадлежит основная идея исследования, постановка задачи и обсуждение результатов. В работах [3*, 4*] д-ром И. Армением было проведено численное моделирование различных тестовых случаев для смеси воздуха в пограничном слое, реализация граничных условий скольжения в коде, а также вклад в анализ полученных результатов. В [8*] И.В. Алексеев предложил численную схему для задачи течения Куэтта. М.М. Норкин был ответственен за численную реализацию задачи течения Куэтта и расчеты различных тестовых случаев в работе [11*].

Во всех вышеперечисленных работах автор диссертации отвечал за формулировку подходов к получению граничных условий скольжения и вывод самих условий. Дополнительно были проведены расчеты некоторых гидродинамических величин в рамках задачи о течении в пограничном слое. Также были разработаны тестовые случаи и проведено их сравнение. Кроме того, было сделано сравнение характеристик течения, полученных при моделировании, с другими расчетами, и подготовлен текст статей.