

УДК 533.6.011.8

## СКОРОСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В МНОГОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕЧЕНИЯХ ГАЗОВ

Кустова Е.В., Облапенко Г.П.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург  
[kunstmord@kunstmord.com](mailto:kunstmord@kunstmord.com)

### Аннотация

В работе рассматривается скорость колебательной релаксации в смесях разреженных газов. С помощью обобщенного метода Энскога–Чепмена получена поправка к широко применяемой формуле Ландау–Теллера. Проведено сравнение скоростей колебательной релаксации, рассчитанных по разным моделям, в однокомпонентном невязком газе.

### VIBRATIONAL RELAXATION RATES IN MULTI-TEMPERATURE GAS FLOWS

Kustova E.V., Oblapenko G.P.

St. Petersburg State University, Russia, St. Petersburg

Vibrational relaxation rates are considered in this paper. A correction obtained using the Chapman–Enskog method to the widely-used Landau–Teller formula is proposed, and comparisons of relaxation rates obtained using various models in a single-component non-viscous gas are discussed.

#### 1. Введение

В работе изучается скорость колебательной релаксации в течениях смесей разреженных газов в условиях сильной колебательной неравновесности. Времена релаксации в таких течениях удовлетворяют соотношению [1]

$$\tau_{tr} < \tau_{rot} < \tau_{VV} \ll \tau_{VV'} < \tau_{VT} \sim \mathcal{G}, \quad (1)$$

где  $\tau_{el}$  и  $\tau_{rot}$  – времена релаксации поступательных и вращательных степеней свободы;  $\tau_{VV}$ ,  $\tau_{VV'}$  – характерные времена VV-обменов колебательными квантами между молекулами одинаковых и разных химических сортов, соответственно;  $\tau_{VT}$  – характерное время VT переходов колебательной энергии в поступательную;  $\mathcal{G}$  – характерное время изменения макропараметров.

При таком отношении времен процессов справедливо многотемпературное приближение, которое описывается квазистационарными распределениями молекул по колебательным уровням. При этом уравнения переноса дополняются  $N_m$  уравнениями переноса удельного числа квантов для каждого молекулярного сорта,  $N_m$  – число молекулярных сортов. Если колебательный спектр молекул моделируется гармоническими осцилляторами, то эти уравнения заменяются на  $N_m$  уравнений переноса удельной колебательной энергии.

Целью работы является изучение корректности применения формулы Ландау–Теллера, исследование влияния ангармоничности колебательного спектра на скорость колебательной релаксации и вывод поправки к формуле Ландау–Теллера.

#### 2. Теоретическое исследование

В нулевом (невязком) приближении метода Энскога–Чепмена уравнения переноса среднего числа колебательных квантов имеют вид [1]

$$\frac{dW_c}{dt} = R_c^W, \quad c = 1, \dots, N_m, \quad (2)$$

где  $W_c$  – число колебательных квантов на единицу массы молекул сорта  $c$ ;  $m_c$  – масса молекул сорта  $c$ . Эти уравнения получаются путем умножения обобщенного уравнения Больцмана на один из аддитивных инвариантов – число колебательных квантов и последующим интегрированием по скорости и суммированием по колебательным и вращательным уровням. Отсюда следует определение для релаксационных членов  $R_c^w$ :

$$R_c^w = \sum_{ij} i \int J_{cij}^{sl} d\vec{u}_c, \quad (3)$$

где  $J_{cij}^{sl}$  – оператор медленных процессов, описывающий изменение функции распределения частиц сорта  $c$ , находящихся на  $j$ -м колебательном и  $j$ -м вращательном уровнях;  $\vec{u}_c$  – скорость частиц сорта  $c$  [1,2]. Для модели гармонического осциллятора, умножая на энергию первого колебательного уровня молекул сорта  $c$ , уравнения (2) можно переписать в виде

$$\frac{dE_{vibr,c}}{dt} = R_c^{vibr}, \quad c = 1, \dots, N_m, \quad (4)$$

где  $E_{vibr,c}$  – удельная колебательная энергия частиц сорта  $c$ ;  $R_c^{vibr} = \varepsilon_1^c R_c^w$  (здесь  $\varepsilon_1^c$  – энергию первого колебательного уровня молекул сорта  $c$ ).

Функция распределения молекул по колебательным уровням в нулевом приближении метода Энскога – Чепмена получена в виде распределения Тринора от температуры газа  $T$  и температуры первого колебательного уровня  $T_1^c$  (для модели ангармонического осциллятора) или в виде распределения Больцмана с колебательной температурой  $T_v^c$ . Подставляя эти распределения в формулу (3), получим скорость релаксации колебательной энергии в невязком газе для моделей ангармонического и гармонического осцилляторов.

Формула Ландау – Теллера, описывающая процесс колебательной релаксации, была получена для молекул – гармонических осцилляторов при слабых отклонениях от равновесия. Формула имеет вид [3]

$$\frac{dE_{vibr}}{dt} = \frac{E_{vibr}^{eq} - E_{vibr}}{\tau_{vibr}}, \quad (5)$$

где  $E_{vibr}^{eq}$  – значение равновесной удельной колебательной энергии;  $\tau_{vibr}$  – время колебательной релаксации. Оригинальная формула не содержала зависимости от колебательной температуры газа. Однако в современной вычислительной гидродинамике формула Ландау – Теллера повсеместно используется в виде [1]

$$R_c^{vibr} = \rho_c \frac{E_{vibr,c}^{eq}(T) - E_{vibr,c}(T_v^c)}{\tau_c^{VT}}, \quad (6)$$

где  $\rho_c$  – плотность частиц сорта  $c$ ;  $E_{vibr,c}^{eq}$  – значение равновесной удельной колебательной энергии молекул сорта  $c$  при температуре  $T$ ;  $\tau_c^{VT}$  – время VT-релаксации молекул сорта  $c$ .

Попробуем получить эту формулу из (3), используя модель гармонического осциллятора. При слабых отклонениях от равновесия,  $T/T_v^c \approx 1$ , пренебрегая в экспоненциальных множителях членами высшего порядка, удается свести (3) к выражению [2]:

$$R_c^{vibr} = \frac{T}{T_v^c} (T - T_v^c) \rho_c c_{vibr,c} \sum_d \frac{n_d}{n \tau_{cd}^{VT}}. \quad (7)$$

Здесь  $c_{vibr,c}$  – колебательная удельная теплоемкость молекул сорта  $c$ ;  $\tau_{cd}^{VT}$  – время VT-релаксации молекул сорта  $c$  при столкновениях с частицами сорта  $d$ . Очевидно, что эта формула не сводится к (6) даже при условии постоянной теплоемкости,  $E_{vibr,c} = c_{vibr,c} T_v^c$ , поскольку содержит множитель  $T/T_v^c$ , существенно отличающийся от единицы при сильных отклонениях от равновесия.

В первом приближении метода Энскога–Чепмена скорости медленных процессов не являются независимыми величинами, и в выражениях для релаксационных членов появляются перекрестные члены, а также возникает поправка, содержащая дивергенцию скорости, связанная со сжимаемостью газа [4]. Таким образом, применение формулы Ландау–Теллера в приближении вязкого газа не является корректным с теоретической точки зрения.

Расчеты показывают, что влияние поправок первого порядка на скорость колебательной релаксации в чистом азоте составляет до 10% в условиях сильной колебательной неравновесности [2].

### 3. Численное моделирование

Было произведено численное моделирование скоростей колебательной релаксации с использованием формул (6) и (7), а также строгих формул (3), следующих из кинетической теории (для моделей гармонического и ангармонического осцилляторов) в чистом азоте.

Из приведенных ниже графиков видно, что формула (6) существенно недооценивает скорость колебательной релаксации, когда  $T \ll T_v$  (Рис. 1); при  $T \gg T_v$  формула (6) наоборот, переоценивает скорость колебательной релаксации (Рис. 2).

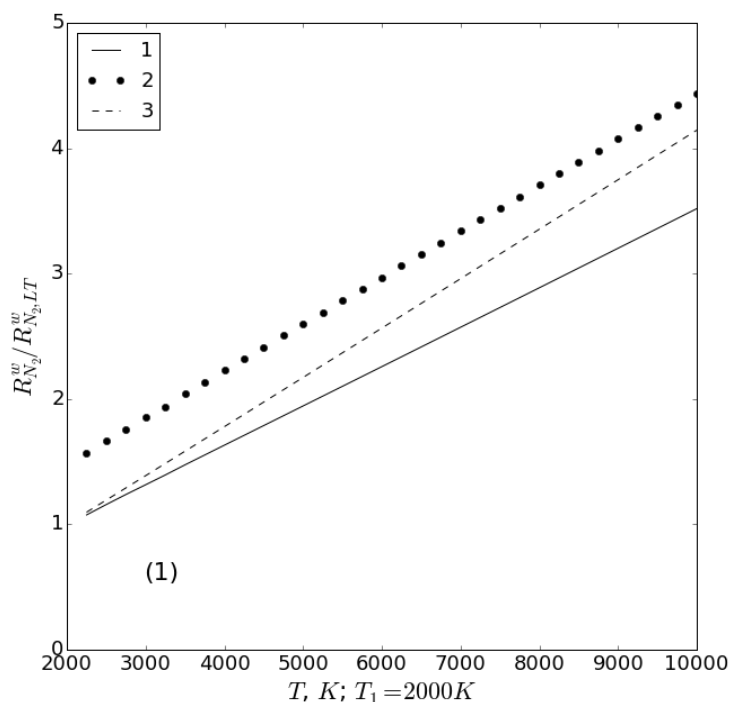


Рис. 1. Отношение релаксационных членов, получаемых различными методами, к релаксационным членам, получаемым по формуле (6), как функция  $T$  при  $T_1 = 2000$  К. 1 – формула (3), модель гармонического осциллятора, 2 – формула (3), модель ангармонического осциллятора, 3 – формула (7)

При этом формула (7) дает лучшее согласие с результатами, полученными методами кинетической теории для гармонического осциллятора в большем диапазоне температур, и может быть предложена как простая поправка формулы Ландау–Теллера. Также видно, что

учет ангармоничности играет важную роль при исследовании скорости колебательной релаксации.

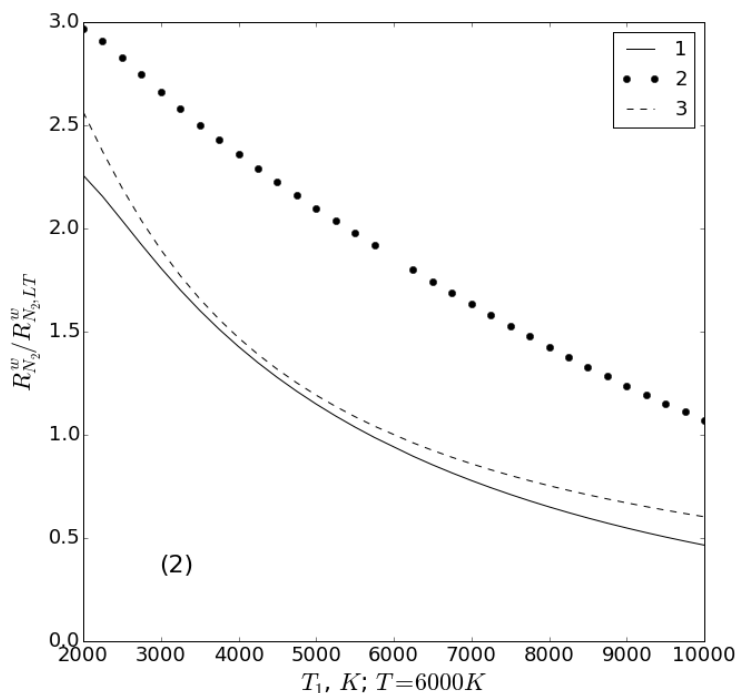


Рис. 2. Отношение релаксационных членов, получаемых различными методами, к релаксационным членам, получаемым по формуле (6), как функция  $T_1$ , при  $T = 6000$  К. 1 – формула (3), модель гармонического осциллятора; 2 – формула (3), модель ангармонического осциллятора; 3 – формула (7)

## Заключение

В работе исследованы границы применимости и корректность формулы Ландау–Теллера, предложена поправка к ней, дающая лучшее согласие с результатами кинетической теории. Показано, что ангармоничность играет существенную роль в расчете скоростей колебательной релаксации.

Работа выполнена при поддержке СПбГУ, тема НИР 6.37.163.2014.

## Литература

1. Нагнибеда Е.А., Кустова Е.В. Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов. Изд-во: С.-Пб. Ун-та, 2003 г., 272 с.
2. E.V. Kustova, G.P. Oblapenko. Rates of VT Transitions and Dissociation and Normal Mean Stress in a Non-Equilibrium Viscous Multitemperature N<sub>2</sub>/N Flow. Accepted for publication, ed. Jing Fan, Rarefied Gas Dynamics, AIP Conference Proceedings, 2014.
3. L. Landau and E. Teller. Theory of sound dispersion // Phys. Z. Sowjetunion, 10, 34, 1936.
4. Кустова Е.В., Облапенко Г.П. Нормальные напряжения и скорости медленных процессов в многотемпературных потоках газов с химической и колебательной неравновесностью // Вестник С.-Пб. Ун-та, Сер. 1, Вып. 2, 2013, С. 111–120.

Статья поступила в редакцию 20 ноября 2014 г.