

УДК541.127+539.196+533.6.011

КАТАЛОГ МОДЕЛЕЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

1. ОБЩЕЕ ОПИСАНИЕ. УПРУГИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

Э.А. Ковач, С.А. Лосев, А.Л. Сергиевская, Н.А. Храпак
НИИМеханики МГУ им. М.В. Ломоносова

Аннотация

Статья открывает цикл из 4-х работ, посвященный созданию Каталога моделей физико-химических процессов в газовой динамике. В ней приводятся разработанные авторами основные подходы к системному анализу и структурированию всех исследуемых математических моделей и Классификатор моделей физико-химических процессов. Кроме общего описания моделей в этой статье рассматривается первая группа моделей процессов, включенных в Каталог. Это – модели, описывающие упругие столкновения нейтральных частиц без изменения состояния частиц и в отсутствии химических превращений. Даны подробные структурированные описания 27 целевых функций математических моделей исследуемых процессов.

Ключевые слова: газ, физико-химические процессы, математические модели, параметры модели, целевая функция, классификатор, метод моделирования, допущения, ограничения, расчетная формула, упругие столкновения, нейтральные частицы

CATALOGUE OF MODELS OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES. PART 1. GENERAL DESCRIPTION. ELASTIC COLLISIONS OF NEUTRAL PARTICLES.

Paper opens the cycle of four papers devoted to creation of the Catalogue of models of physical and chemical processes in gas dynamics. In this paper the basic approaches developed by authors to the circumstantial analysis and structuring of all investigated mathematical models are described and the Classifier of models of physical and chemical processes is shown. Except the general description of models in this paper the first group of processes models included in the Catalogue is considered. These are the models describing elastic collisions of neutral particles without changing their internal states and in absence of chemical transformations. The detailed structured descriptions of 27 goal functions of mathematical models of investigated processes are given.

Введение

Каталог моделей физико-химических процессов представлен в четырех статьях, где приведены итоги исследований целевых функций математических моделей физико-химических процессов, рассматриваемых в предметной области, относящейся к прикладным задачам газовой динамики. Описываются физико-химические процессы с участием только нейтральных частиц, атомов и молекул в основных электронных состояниях.

В статьях дается подробное описание математических моделей и их целевых функций. Для единства изложения и для простоты доступа к каждой модели и к каждой ее целевой функции принят единый план описания, содержащий для моделей:

1. Назначение модели
2. Метод моделирования
3. Допущения

4. Ограничения,

для целевых функций соответственно:

1. паспорт целевой функции,
2. расчетные формулы,
3. характерные величины и примеры.

Первая статья Каталога состоит из двух разделов. В первом вводном разделе описаны основные принципы структурирования имеющейся информации, относящейся к рассматриваемой предметной области, представлен классификатор моделей физико-химических процессов. Здесь же приводятся обозначения и размерности используемых в Каталоге физических величин.

Во втором разделе рассматриваются модели, описывающие упругие столкновения нейтральных частиц - атомов и молекул без изменения состояния частиц и в отсутствие химических превращений. Детальное представление описания этих процессов демонстрируется в модели твердых сфер (ЦФ01 – ЦФ09), в модели с потенциалом взаимодействия по Леннард-Джонсу (ЦФ10 – ЦФ18) и в модели с потенциалом отталкивания по Борну-Майеру (ЦФ19 – ЦФ27). В качестве дополнения в конце этого раздела приведены примеры расчета (ЦФ21 – ЦФ27) для однородного газа в двух режимах: при постоянной числовой плотности газа и при постоянном давлении.

Вторая статья состоит из трех разделов и включает описание Каталога моделей колебательного энергообмена (V). В третьей статье, состоящей из двух разделов, дано описание моделей термически равновесных (С) и неравновесных (CV) химических реакций. В четвертой статье представлено описание Каталога моделей уровневых химических реакций (CVL).

Целевые функции (ЦФ) имеют сквозную нумерацию по всем четырем статьям Каталога. Нумерация разделов состоит из двух цифр, первая из которых соответствует номеру статьи, а вторая – порядковому номеру раздела по всему Каталогу. После каждого раздела приводится список используемой литературы. В нумерации рисунков первая цифра соответствует номеру статьи, вторая – номеру раздела в данной статье, третья – порядковому номеру рисунка. В нумерации формул и соотношений первая цифра соответствует номеру статьи, вторая – порядковому номеру формулы по всем статьям.

Представленный Каталог моделей физико-химических процессов одержит подробное изложение практического материала по указанной тематике и может быть полезен как для предметного исследования самих моделей физико-химических процессов, так и для обучения студентов и аспирантов.

РАЗДЕЛ 1.1 ОБЩЕЕ ОПИСАНИЕ

1.1.1 СТРУКТУРИРОВАНИЕ ИНФОРМАЦИИ О МОДЕЛЯХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ИХ ЦЕЛЕВЫХ ФУНКЦИЯХ

Каталог математических моделей физико-химических процессов (Каталог моделей) является итогом многолетнего анализа результатов разносторонних экспериментальных исследований и математического моделирования физических процессов, в той или иной степени отражаемых в задачах современной газовой динамики. Эти готовые модели различных авторов являются исходным материалом для проведения разносторонних вычислительных экспериментов, направленных на тестирование предполагаемых авторами свойств целевых функций этих моделей и их границ применимости. Результатами проведенных экспериментов являются: построение надежных устойчивых алгоритмов и

выработка обоснованных рекомендаций по оптимальному использованию имеющегося фонда математических моделей процессов и их целевых функций.

Задачей предлагаемого Каталога является конструктивное упорядочение отестированных 47 математических моделей физико-химических процессов, отнесенных к трем основным классам:

T - класс упругих столкновений (3 модели процессов),

V - класс нереакционных колебательных энергообменов (11 моделей процессов),

C - класс химических реакций (33 модели процессов).

При рассмотрении математических моделей процессов, предлагаемых различными авторами, здесь в первую очередь выявлялись все возможные целевые функции моделей и необходимые для их определения количественные характеристики (свойства) процессов и участвующих в них компонентов. Параллельно с изучением литературных источников и обсуждением особенностей моделей вместе с доступными авторами и экспертами проводилась работа по сбору конкретной справочной и экспериментальной информации о числовых характеристиках свойств процессов и компонентов, по оценке их достоверности, согласованию данных из различных источников, по выработке рекомендуемых данных с оценками их погрешности и границ применимости.

Далее ставилась задача упорядочения множество целевых функций по признаку их информационной нагруженности, т.е. в каждом классе (T,V,C) была построена иерархия наборов исходных данных для расчета целевых функций каждой математической модели. Эти наборы данных включают числовые характеристики свойств компонентов процессов, и свойств самих процессов. На этом этапе оказываются наиболее эффективными правила информационно-математического моделирования, приводящие множество изначально разноплановых индивидуальных авторских описаний моделей процессов к единому структурированному представлению, оформленному в виде согласованной, целостной и непротиворечивой системы, элементами которой являются алгоритмы соответствующих целевых функций, а логические связи определяются совместным использованием информационного фонда (баз данных в общем и локальном представлениях).

При этом была разработано специальное описание целевых функций, позволяющее в одной записи перечислить аргументы функции и все ее параметры. Особенно важно подчеркнуть здесь ролевое назначение атрибутов каждого информационного объекта предметной области (физического процесса или его компонента), приводящее к наиболее эффективному представлению информации, относящейся к каждой модели и к проведенным вычислительным экспериментам.

Принцип ролевого назначения информационных элементов приводит к однозначному представлению целевой функции в виде определенной конструктивной формы.

Согласно принятому синтаксису, конструктивная форма целевой функции описывает плоское семейство функций одного аргумента с несколькими параметрами, и записывается следующим образом:

$$F(\text{arg}; p_1, p_2, \dots \{p_s\}, \dots),$$

где F – название целевой функции (например, k – константа скорости, Z – фактор неравновесности, τ – время, и т.д.),

() – разделительные символы, указывающие на начало и конец списка формальных параметров входного набора данных,

arg – название аргумента плоского семейства,

p_1, p_2, p_3, \dots – параметры целевой функции,

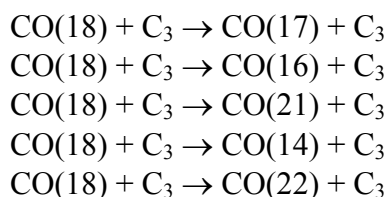
$\{p_s\}$ – один из параметров (или группа параметров, образующая составной параметр), представленный списком своих значений и порождающий плоское семейство: каждое значение из списка соответствует одной линии семейства.

Имя аргумента всегда стоит после левой разделительной скобки и отделяется от параметров разделителем ";" . Как правило, в реализующем вычислительном модуле аргумент задается некоторым диапазоном допустимых значений, и на этом диапазоне будет построен плоский график семейства.

В конструктивную форму не включаются параметры, которые не используются для формирования семейства.

Параметры p_1, p_2, \dots – это любые варьируемые пользователем атрибуты процесса, такие, как m, l, n, r – целые характеристики колебательного перехода, m, m^* – номера колебательных уровней, n_x, n_y – количество частиц в единице объема, и т.д. В список параметров могут быть включены эмпирические параметры, позволяющие подбирать наиболее удачные варианты линий семейства F .

Например, для целевой функции $k(T, m, l)$ – константы скорости колебательного перехода $\text{CO}(m) + \text{C}_3 \rightarrow \text{CO}(m-l) + \text{C}_3$ запись конструктивной формы $k(T; m, \{l\})$ означает, что соответствующий модуль должен построить плоское семейство значений константы скорости на задаваемом диапазоне аргумента T , начальный колебательный уровень m задается одним значением, например, $m = 18$, а скачок с этого уровня задается некоторым списком, например, $\{l\} = 1, 2, -3, 4, -4$. На графике плоского семейства, построенного таким модулем, будут показаны пять линий констант скорости для пяти процессов:



С тем же аргументом T можно построить еще одну конструктивную форму $k(T; \{m\}, l=\text{const})$, например $k(T; \{m\}, l=1)$, что характерно для обобщенной SSH-модели, в которой рекомендовано рассмотрение одноквантовых переходов.

Для ангармонического осциллятора $\text{CO}(m)$ имеем оценку номеров уровня m : $0 \leq m \leq m_{\text{max}}^a = 84$. Составим для одноквантовых переходов на один уровень вниз параметрический список $\{m\}$ и будем рассматривать константы скорости переходов $\text{CO}(m) + \text{C}_3 \rightarrow \text{CO}(m-1) + \text{C}_3$ с начальными уровнями $m = 1, 10, 20, 42, 60, 84$ на температурном диапазоне 1000–3500 К (рис.1.1.1).

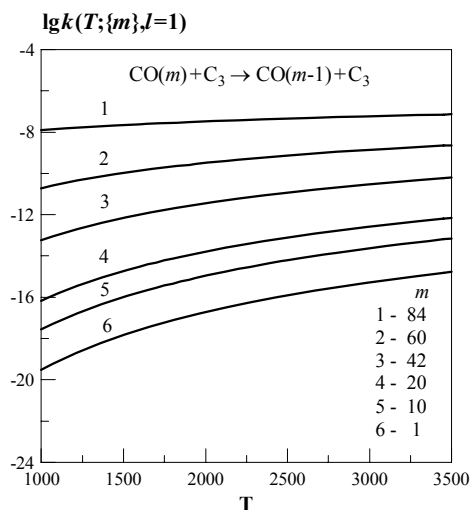


Рис. 1.1.1

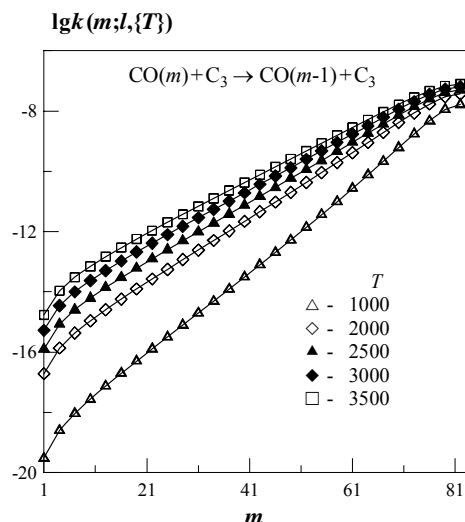


Рис. 1.1.2

Другая конструктивная форма $k(m; l, \{T\})$, описывает плоское семейство на аргументе $m = 0, 1, 2, \dots, m_{\max}^a$ при некотором заданном значении параметра скачка l , например, $l = 1$, для некоторого заданного списка значений температуры $\{T\}$, например, 1000, 2000, 2500, 3000, 3500. Учитывая естественное ограничение номеров квантовых чисел, в данной постановке аргумент m будет меняться от $m = 1$ до $m = m_{\max}^a = 84$.

На графике плоского семейства $k(m; l, \{T\})$ для выбранной пары компонентов, будет показано пять линий констант скорости для всех возможных 84 процессов $\text{CO}(m) + \text{C}_3 \rightarrow \text{CO}(m-1) + \text{C}_3$, $m = 1, 2, \dots, 84$ при значениях T , выбранных из списка $\{T\}$ (рис.1.1.2). При $l = -1$ аналогичная картина будет построена на аргументе $m = 0, 1, 2, \dots, 83$ для 84 процессов $\text{CO}(m) + \text{C}_3 \rightarrow \text{CO}(m+1) + \text{C}_3$.

1.1.2 ИНФОРМАЦИОННО-ОБОБЩЕННАЯ ФОРМУЛА ПРОЦЕССА ДЛЯ ЦЕЛЕВОЙ ФУНКЦИИ

Информационная поддержка каждой целевой функции может быть описана специальной информационно-обобщенной формулой процесса, исследуемого конкретной моделью и ее целевыми функциями.

Синтаксическая роль этой формулы в отличие от записи формулы конкретного процесса состоит в обеспечении и демонстрации полноты и – одновременно – минимальности информации, необходимой для расчета конкретной целевой функции.

С другой стороны, информационно-обобщенная формула для целевой функции модели процесса определяет возможную схему хранения данных.

При построении информационно-обобщенной формулы процесса в каждой модели, включенной в Каталог, используются следующие обозначения компонентов процесса.

A, B, C	атомы
AB, CD	двухатомные молекулы с атомами, близкими по весу
HX	сильно асимметричная двухатомная молекула, H – атом, X-атом, $m_H \ll m_X$
M	нераагирующая бесструктурная частица
{M}	список нераагирующих частиц с одинаковыми свойствами в рассматриваемом процессе
M_i	один из элементов списка {M}
X, Y, XY, Z	любые атомы или любые молекулы или фрагменты многоатомных молекул
R	радикалы

Ниже приводятся примеры вариантов записи информационно-обобщенной формулы, используемые далее в статьях.

1. Обычная обобщенная формула процесса реакции диссоциации может быть записана как



Если при вычислении целевой функции этого процесса используется только информация о самой диссоциирующей молекуле АВ, то соответствующая информационно-обобщенная формула процесса для данной целевой функции будет иметь вид



или

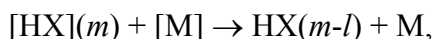


2. Другой вариант записи информационно-обобщенной формулы реакции диссоциации может иметь вид

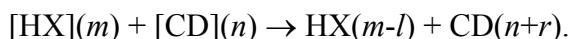
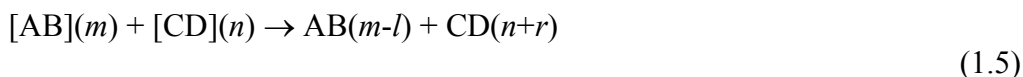


и это значит, что для расчета такой целевой функции требуются данные как о диссоциирующей молекуле [AB], так и о конкретном партнере по столкновению [M].

Аналогичная зависимость целевых функций от двух наборов данных имеет место, например, для всех целевых функций (34-45) обобщенных моделей VT-переходов:



и для целевых функций (46-51) VV-переходов



3. Если информационно-обобщенная формула реакции диссоциации имеет вид

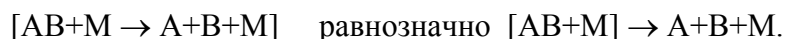
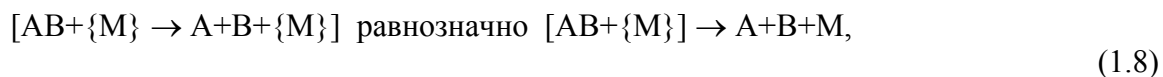


то для реализации модели требуется информация о молекуле АВ, а партнер по столкновению в этой модели представлен некоторым конечным списком компонентов, присутствующих в среде, и все элементы этого набора равноправны, т.е. получаемые моделью результаты одинаково справедливы для каждого М из списка {M}. Как правило, в этом случае никакие количественные характеристики, общие для всех элементов списка {M}, для расчета целевой функции не требуются, а в поддерживающем целевую функцию наборе данных содержатся только характеристики молекулы АВ; список {M} фактически используется в записи информационно-обобщенной формулы лишь для того, чтобы отличать процесс (1.1.6) диссоциации молекулы АВ от процесса диссоциации той же молекулы, но с другим списком {M'} (если таковой имеется)



и далее - для оформления отчета и протокола.

В более интересных случаях запись информационно-обобщенной формулы реакции диссоциации соответствует ситуации, в которой для расчета по анализируемой модели необходимы как данные о самой молекуле АВ, так и общие данные для пары АВ+{М} или АВ+М. В этом случае:



4. Для всех обменных реакций целевые функции практически всех моделей, как правило, требуют данных как по отдельным компонентам реакции, так и данных о свойствах самой реакции, например, значение энергии активации реакции. Подобные требования характерны и для целевых функций класса V, таких, как константа скорости и время колебательной релаксации по модели Ландау-Теллера (ЦФ 28-33), или для целевой функции класса CV – фактора неравновесности реакции диссоциации в модели Мачерета-Фридмана (ЦФ 74) и др.

5. Фактор неравновесности по модели Парка (ЦФ 67) может быть рассчитан по конкретным данным реакции (предэкспоненциальный множитель формулы Аррениуса, показатель степени в температурном множителе формулы Аррениуса, энергия активации).

6. Наиболее общее описание формулы процесса – это информационно-обобщенная формула следующего типа



Этот вариант обычно встречается в описаниях таких моделей целевых функций, которые могут применяться к реакциям различного типа – диссоциации, рекомбинации, обмена, распада. Например, ЦФ 52 (константа скорости по формуле Аррениуса) поддерживается именно такой формулой.

1.1.3 КЛАССИФИКАТОР ЦЕЛЕВЫХ ФУНКЦИЙ

Исходя из принципа упорядочения информационных потребностей целевых функций в каждом классе процессов, мы приходим к простой и конструктивно обусловленной модели фрагмента нашей предметной области, концептуальной схемой которого является Классификатор целевых функций.

Как уже было сказано выше, для каждой модели процесса, включенной в Каталог, действуют два правила получения информации, необходимой для реализации целевых функций этой модели:

- 1) информационно-обобщенные формулы целевых функций фактически определяют правила поиска и выборки информации для заполнения входного набора данных для расчета и оформления завершающего отчета и протокола,
- 2) остальные элементы входного набора для конкретной целевой функции могут определяться исследователем, исходя из параметров решаемой им практической задачи. Эти параметры – аргументы исследуемой целевой функции (поступательная или колебательная температура, энергия, и т.п.) и варьируемые параметры модели

(характеристики компонентов – например, номера квантовых чисел, характеристики среды – например, давление или числовая плотность компонентов, а также эмпирические или интуитивные модельные параметры).

Приводимый ниже Классификатор целевых функций построен в соответствии с принципами информационно-математического структурирования входной информации для целевых функций моделей физико-химических процессов, классическим образом упорядоченных по классам и подклассам:

- 1 Упругие столкновения нейтральных частиц
- 2 Колебательный энергообмен
 - 2.1 Процессы VT-перехода
 - 2.3 Процессы VV-переходов
- 3 Химические реакции
 - 3.1 Термически равновесные химические реакции в однетемпературном описании
 - 3.2 Термически неравновесные химические реакции в двухтемпературном описании (T, T_v)
 - 3.3 Термически неравновесные химические реакции в уровневом описании (T, m)

В позициях Классификатора указаны информационно-обобщенные формулы целевых функций, которые определяют соответствующие информационные потребности.

- 1 Упругие столкновения нейтральных частиц; $[X]+[Y] \rightarrow X+Y$

1.1 Модель твердых сфер

- 1.1.1 Сечение упругого столкновения; (ЦФ 01)
- 1.1.2 Усредненное сечение упругого столкновения; (ЦФ 02)
- 1.1.3 Число столкновений в единице объема за единицу времени; (ЦФ 03)
- 1.1.4 Частота столкновений частиц X; (ЦФ 04)
- 1.1.5 Частота столкновений частиц Y; (ЦФ 05)
- 1.1.6 Среднее время между столкновениями частиц X; (ЦФ 06)
- 1.1.7 Среднее время между столкновениями частиц Y; (ЦФ 07)
- 1.1.8 Средняя длина свободного пробега частиц X; (ЦФ 08)
- 1.1.9 Средняя длина свободного пробега частиц Y; (ЦФ 09)

1.2 Модель с потенциалом взаимодействия по Леннард-Джонсу

- 1.2.1 Сечение упругого столкновения; (ЦФ 10)
- 1.2.2 Усредненное сечение упругого столкновения; (ЦФ 11)
- 1.2.3 Число столкновений в единице объема за единицу времени; (ЦФ 12)
- 1.2.4 Частота столкновений частиц X; (ЦФ 13)
- 1.2.5 Частота столкновений частиц Y; (ЦФ 14)
- 1.2.6 Среднее время между столкновениями частиц X; (ЦФ 15)
- 1.2.7 Среднее время между столкновениями частиц Y; (ЦФ 16)
- 1.2.8 Средняя длина свободного пробега частиц X; (ЦФ 17)
- 1.2.9 Средняя длина свободного пробега частиц Y; (ЦФ 18)

1.3 Модель с потенциалом отталкивания по Борну-Майеру

- 1.3.1 Сечение упругого столкновения; (ЦФ 19)
- 1.3.2 Усредненное сечение упругого столкновения; (ЦФ 20)

- 1.3.3 Число столкновений в единице объема за единицу времени; (ЦФ 21)
- 1.3.4 Частота столкновений частиц X; (ЦФ 22)
- 1.3.5 Частота столкновений частиц Y; (ЦФ 23)
- 1.3.6 Среднее время между столкновениями частиц X; (ЦФ 24)
- 1.3.7 Среднее время между столкновениями частиц Y; (ЦФ 25)
- 1.3.8 Средняя длина свободного пробега частиц X; (ЦФ 26)
- 1.3.9 Средняя длина свободного пробега частиц Y; (ЦФ 27)

2 Колебательный энергообмен

2.1 Модели VT-перехода с первого на нулевой уровень

2.1.1 Простая формула Ландау-Теллера $[XY(1)+M \rightarrow XY(0)+M]$

- 2.1.1.1 Константа скорости (ЦФ 28)
- 2.1.1.2 Время колебательной релаксации (ЦФ 29)

2.1.2 Обобщенная формула Ландау-Теллера $[XY(1)+M \rightarrow XY(0)+M]$

- 2.1.2.1 Константа скорости (ЦФ 30)
- 2.1.2.2 Время колебательной релаксации (ЦФ 31)

2.1.3 Многочленная формула Ландау-Теллера $[XY(1)+M \rightarrow XY(0)+M]$

- 2.1.3.1 Константа скорости (ЦФ 32)
- 2.1.3.2 Время колебательной релаксации (ЦФ 33)

2.1.4 Теория ШВАРЦА-СЛАВСКОГО-ГЕРЦФЕЛЬДА – Теория SSH; $[AB](1)+[M] \rightarrow AB(0)+M$

- 2.1.4.1 Средняя вероятность (ЦФ 34)
- 2.1.4.2 Константа скорости (ЦФ 35)
- 2.1.4.3 Время колебательной релаксации (ЦФ 36)

2.1.5 Теория заторможенного вращения; $[HX](1)+[M] \rightarrow HX(0)+M$

- 2.1.5.1 Средняя вероятность (ЦФ 37)
- 2.1.5.2 Константа скорости (ЦФ 38)
- 2.1.5.3 Время колебательной релаксации (ЦФ 39)

2.2 Обобщенные модели VT-переходов

2.2.1 Обобщенная теория SSH; $[AB](m)+[M] \rightarrow AB(m-l)+M$

- 2.2.1.1 Средняя вероятность (ЦФ 40)
- 2.2.1.2 Константа скорости (ЦФ 41)

2.2.2 FHO - Модель возмущенного гармонического осциллятора $[AB](m)+[M] \rightarrow AB(m-l)+M$

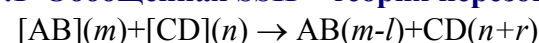
- 2.2.2.1 Средняя вероятность (ЦФ 42)
- 2.2.2.2 Константа скорости (ЦФ 43)

2.2.3 Обобщенная модель заторможенного вращения $[HX](m)+[M] \rightarrow HX(m-l)+M$

- 2.2.3.1 Средняя вероятность (ЦФ 44)
- 2.2.3.2 Константа скорости (ЦФ 45)

2.3 Модели VV-переходов

2.3.1 Обобщенная SSH – теория нерезонансного VV-перехода



- 2.3.1.1 Средняя вероятность (ЦФ 46)
- 2.3.1.2 Константа скорости (ЦФ 47)

2.3.2 Теория возмущенного гармонического осциллятора: VV-переход с одинаковым обменом квантами



2.3.2.1 Средняя вероятность (ЦФ 48)

2.3.2.2 Константа скорости (ЦФ 49)

2.3.3 Обобщенная теория заторможенного вращения



2.3.3.1 Средняя вероятность (ЦФ 50)

2.3.3.2 Константа скорости (ЦФ 51)

3 Химические реакции

3.1 Термически равновесные реакции в однотемпературном описании

3.1.1 Обобщенная формула Аррениуса для химических реакций любого типа [реагенты \rightarrow продукты]

3.1.1.1 Константа скорости (ЦФ 52)

3.1.2 Лестничная модель диссоциации двухатомных молекул в среде частиц, близких по массе $[AB+M] \rightarrow A+B+M$

3.1.2.1 Константа скорости (ЦФ 53)

3.1.3 Диффузионная модель диссоциации двухатомных молекул в среде частиц, существенно различных по массе $[AB+M] \rightarrow A+B+M$

3.1.3.1 Константа скорости (ЦФ 54)

3.1.4 Модель Ибрагимовой, Смехова, Шаталова для реакций диссоциации в равновесном газе $[AB+\{M\}] \rightarrow A+B+\{M\}$

3.1.4.1 Константа скорости (ЦФ 55)

3.1.5 τ_d -формула для реакций диссоциации $[AB+M] \rightarrow A+B+M$

3.1.5.1 Число столкновений диссоциирующей молекулы за характерное время диссоциации (ЦФ 56)

3.2 Термически неравновесные химические реакции в двухтемпературном описании (T, T_v)

3.2.1 Модель диссоциации в бинарной среде ангармонического осциллятора с учетом эффективной энергетической границы областей быстрого и медленного обмена колебательными квантами - модель Кузнецова $[AB](v)+[M] \rightarrow A+B+M$

3.2.1.1 Фактор неравновесности (ЦФ 57)

3.2.1.2 Эффективная колебательная энергия (ЦФ 58)

3.2.1.3 Модифицированный фактор неравновесности (ЦФ 59)

3.2.1.4 Модифицированный фактор неравновесности (ЦФ 60)

3.2.2 Адиабатическая модель Смехова $[AB](v)+[M] \rightarrow A+B+M$

3.2.2.1 Фактор неравновесности (ЦФ 61)

3.2.3 Модель диссоциации с учетом резонансного и нерезонансного колебательного энергообмена - модель Гордиеца, учитывающая резонансный и нерезонансный энергообмен $[AB](v)+[M] \rightarrow A+B+M$

3.2.3.1 Фактор неравновесности (ЦФ 62)

3.2.4 Модель диссоциации ангармонического осциллятора с учетом эффективной энергетической границы областей быстрого и медленного обмена колебательными квантами, обобщенная на произвольные газовые среды - модель Кузнецова для произвольных газовых сред



3.2.4.1 Фактор неравновесности (ЦФ 63)

3.2.5 Модель Кузнецова для термически-неравновесного распада трехатомных молекул $[ABC(v) \rightarrow AB+C]$

3.2.5.1 Двухтемпературный фактор неравновесности со средней колебательной температурой (ЦФ 64)

3.2.5.2 Многотемпературный фактор неравновесности с тремя модовыми колебательными температурами (ЦФ 65)

3.2.6 Двухпараметрическая CVCV-модель для любых обменных реакций с участием двухатомных колебательно возбужденных молекул



3.2.6.1 Фактор неравновесности (ЦФ 66)

3.2.7 Интуитивная модель Парка [реагенты \rightarrow продукты]

3.2.7.1 Фактор неравновесности (ЦФ 67)

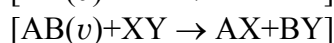
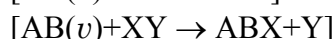
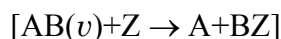
3.2.7.2 Константа скорости (ЦФ 68)

3.2.8 Модель Гордиеца для диссоциации гомоядерных молекул в собственном газе $[A_2](v)+A_2 \rightarrow A+A+A_2$

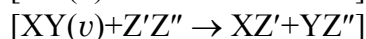
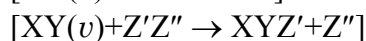
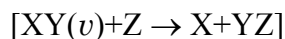
3.2.8.1 Фактор неравновесности (ЦФ 69)

3.2.9 Модель эффективности использования колебательной энергии в гармоническом приближении для обменных реакций (α -модель)

3.2.9.1 Фактор неравновесности для обменных реакций с участием двухатомных колебательно возбужденных молекул (ЦФ 70)



3.2.9.2 Фактор неравновесности для обменных реакций с участием многоатомных колебательно возбужденных молекул (ЦФ 71)



3.2.10 Формулы Мачерета для эндотермических реакций простого обмена



3.2.10.1 Фактор неравновесности (ЦФ 72)

3.2.11 τ_d -формула для реакций диссоциации $[AB(v)+M] \rightarrow A+B+M$

3.2.11.1 Число столкновений диссоциирующей молекулы за характерное время диссоциации (ЦФ 73)

3.2.12 Модель двух механизмов диссоциации с учетом конфигурации сталкивающихся частиц (модель Мачерета-Фридмана)



3.2.12.1 Фактор неравновесности (ЦФ 74)

3.2.13 Модель распределенной вероятности диссоциации - модель



3.2.13.1 Фактор неравновесности (ЦФ 75)

3.2.14 Модифицированная модель Джаффа-1 - модель эффективной энергии диссоциации с учетом вращения молекул $[AB](v)+\dots \rightarrow A+B+\dots$

3.2.14.1. Фактор неравновесности (ЦФ 76)

3.2.15 Модель Джаффа-2 – модель полного учета вклада колебаний и вращения в диссоциацию молекул $[AB](v)+\dots \rightarrow A+B+\dots$

3.2.15.1 Фактор неравновесности (ЦФ 77)

3.2.16 Применение распределения Хиншельвуда по колебательным уровням – модель Олиника - Хассана $[AB](v)+\dots \rightarrow A+B+\dots$

3.2.16.1 Фактор неравновесности (ЦФ 78)

3.2.17 Модель равновероятной диссоциации колебательно возбужденных молекул – модель Хаммерлинга $[AB](v)+\dots \rightarrow A+B+\dots$

3.2.17.1 Фактор неравновесности (ЦФ 79)

3.2.18 β -модель Лосева обрезанного гармонического осциллятора для реакции диссоциации $[AB](v)+\dots \rightarrow A+B+\dots$

3.2.18.1 Фактор неравновесности (ЦФ 80)

3.2.19 CVCV-модель для реакции диссоциации $[AB](v)+\dots \rightarrow A+B+\dots$;

3.2.19.1 Фактор неравновесности (ЦФ 81)

3.3 Термически неравновесные химические реакции в уровневом описании (T, m)

3.3.1 Классическая α_0 - модель для любых обменных реакций

с участием двухатомных молекул



3.3.1.1 Относительный уровневый фактор (ЦФ 82)

3.3.2 γ -модель диссоциации в гармоническом приближении – модель Лосева для реакции диссоциации

3.3.2.1 Средняя вероятность (ЦФ 83) $[AB](m)+\dots \rightarrow A+B+\dots$

3.3.2.2 Константа скорости (ЦФ 84) $[AB(m)+M] \rightarrow A+B+M$

3.3.2.3 Относительный уровневый фактор (ЦФ 85) $[AB](m)+\dots \rightarrow A+B+\dots$

3.3.3 Уровневая модель распределенной вероятности – модель Мэрроуна-Тринора для реакций диссоциации



3.3.3.1 Относительный уровневый фактор (ЦФ 86)

3.3.4 β - γ -модель Левицкого для реакций диссоциации и простого обмена



3.3.4.1 Относительный уровневый фактор (ЦФ 87)

3.3.4.2 Константа скорости (ЦФ 88)

3.3.5 Модель Варнатца для двух реакций простого обмена



3.3.5.1 Константа скорости (ЦФ 89)

3.3.5.2 Относительный уровневый фактор (ЦФ 90)

3.3.6 Модифицированная CVCV-модель Гордиеца для простых обменных реакций $[AB(m)+Z \rightarrow A+BZ]$

3.3.6.1 Относительный уровневый фактор (ЦФ 91)

3.3.7 λ -модель Поллака-Гордиеца для простых обменных реакций



3.3.7.1 Модельный коэффициент для константы скорости (ЦФ 92)

3.3.7.2 Относительный уровневый фактор (ЦФ 93)

Используемые в статье физические величины, их обозначения и единицы измерения

Обозначение	Определение	Размерность
A, B, C	атомы	
AB, CD	двухатомные молекулы с атомами, близкими по весу	
HX	сильно асимметричная двухатомная молекула, H- атом, X-атом, $m_H \ll m_X$	
M	нерагирующая бесструктурная частица	
{M}	список нерагирующих частиц с одинаковыми свойствами в рассматриваемом процессе	
M_i	один из элементов списка {M}	
X, Y, XY, Z	атомы или любые молекулы или фрагменты многоатомных молекул	
R	радикалы	
T, T_v	соответственно газовая и колебательная температуры;	К
T_{v1}, T_{v2}, T_{v3} t_{v1}, t_{v2}, t_{v3}	модовые колебательные температуры трехатомной молекулы,	К
T_{vm}, t_{vm}	среднемодовая температура трехатомной молекулы,	К
ϵ	энергия упругого столкновения,	эВ
m, m^*	номера колебательных уровней компонентов в уровневом писании реакций;	б/р
ν	символьный указатель неотожествленного колебательного возбуждения молекул;	
$m_a^h, m_{\max}^h, m_a^a,$ m_{\max}^a	специальные ограничители номеров уровней в уровневом описании реакций;	б/р
m_{eff}	специальный ограничитель номера уровня в уровневом описании реакций, после которого происходит перемена вычислительного режима модельных формул;	б/р

m_{gr}	специальный ограничитель абсциссы для графиков уровневых функций	б/р
m_X	вес частицы X, например m_{AB} - вес молекулы АВ;	а.е.м
n_X, n_Y	соответственно количество частиц X и Y в единице объема;	$1/\text{cm}^3$
σ^X	радиус столкновения частиц X-X в потенциале Леннард-Джонса	Å
σ^Y	радиус столкновения частиц Y-Y в потенциале Леннард-Джонса	Å
$\sigma^{XY} = 0.5(\sigma^X + \sigma^Y)$	радиус столкновения частиц Y-Y в потенциале Леннард-Джонса	Å
$\sigma_m^X, \sigma_m^Y, \sigma_m^{AB}, \sigma_m^M, \sigma_m^{HX}, \sigma_m^{CD}$	радиус столкновения в потенциале Леннард-Джонса при столкновениях, соответственно, частиц X-X, Y-Y, АВ-АВ, М-М, НХ-НХ, CD-CD;	Å
ε_m^X	глубина потенциальной ямы при столкновении X-X в потенциале Леннард-Джонса,	эВ
ε_m^Y	глубина потенциальной ямы при столкновении Y-Y в потенциале Леннард-Джонса,	эВ
$\varepsilon_m^{XY} = \sqrt{\frac{X \cdot Y}{m \cdot m}}$	глубина потенциальной ямы при столкновении частиц X-Y в потенциале Леннард-Джонса,	эВ
$\varepsilon_m^X, \varepsilon_m^Y, \varepsilon_m^{AB}, \varepsilon_m^M, \varepsilon_m^{HX}, \varepsilon_m^{CD}$	глубина потенциальной ямы соответственно при столкновениях X-X, Y-Y, АВ-АВ, М-М, НХ-НХ, CD-CD в потенциале Леннард-Джонса;	эВ
α^X	обратный радиус в потенциале Борна-Майера для столкновений X-X,	$1/\text{Å}$
α^Y	обратный радиус в потенциале Борна-Майера для столкновений Y-Y,	$1/\text{Å}$
$\alpha^{XY} = 0.5(\alpha^X + \alpha^Y)$	обратный радиус в потенциале Борна-Майера при столкновении частиц X и Y,	$1/\text{Å}$
$\alpha_m^X, \alpha_m^Y, \alpha_m^{AB}, \alpha_m^M, \alpha_m^{HX}, \alpha_m^{CD}$	обратный радиус в потенциале Борна-Майера соответственно для столкновений X-X, Y-Y, АВ-АВ, М-М, НХ-НХ, CD-CD	$1/\text{Å}$
V_0^X, V_0^Y, V_0^{AB}	параметр потенциала Борна-Майера соответственно для столкновений X-X, Y-Y, АВ-АВ	эВ
V_0^X	базовый атрибут компонента X, энергетический параметр в потенциале Борна-Майера для столкновений X-X	эВ
V_0^Y	энергетический параметр в потенциале Борна-Майера для столкновений Y-Y,	эВ
$V_0^{XY} = \sqrt{V_0^X \cdot V_0^Y}$	энергетический параметр в потенциале Борна-Майера при столкновении частиц X и Y	эВ
α^{ABM}, V_0^{ABM}	обратный радиус ($1/\text{Å}$) и параметр (эВ) потенциала Борна-Майера для столкновений АВ-М	$1/\text{Å}$ эВ
μ	приведенная масса сталкивающихся частиц	а.е.м.
p	давление газа	атм
θ	характеристическая колебательная температура двухатомной молекулы	К
$\theta_1, \theta_2, \theta_3$	модовые характеристические колебательные температуры трехатомной молекулы	К
d_1, d_2, d_3	степень вырождения 1-ой, 2-ой и 3-ей моды	б/р
D_0	энергия диссоциации двухатомной молекулы	К
$\omega_e^{AB}, \omega_e^{CD}, \omega_e^{HX}$	колебательная постоянная молекул АВ, CD, НХ	$1/\text{cm}$
$\omega_e x_e^{AB}, \omega_e x_e^{CD}, \omega_e x_e^{HX}$	соответственно постоянная ангармоничности молекул АВ, CD, НХ	$1/\text{cm}$

x_e	отношение постоянной ангармоничности $\omega_e x_e$ к колебательной постоянной ω_e	б/р
r_e	равновесное межъядерное расстояние для молекулы НХ	А
D	дипольный момент молекулы НХ	ea ₀
A	предэкспоненциальный множитель формулы Аррениуса и в модели Ибрагимовой, Смехова, Шаталова,	cm ³ /mol/s
n	показатель степени в температурном множителе формулы Аррениуса и в модели равновесной диссоциации Ибрагимовой, Смехова, Шаталова	б/р
A	предэкспоненциальный множитель в Gamma-модели урвневой диссоциации	б/р
n	показатель степени в температурном множителе Gamma-модели урвневой диссоциации	б/р
g_e	фактор учета вклада электронных состояний молекулы	б/р
f_s	фактор симметрии в столкновении двух частиц	б/р
E_a	энергия активации реакции	К
E_m	энергия m -го электронного уровня	К
m, n	квантовые числа, характеризующие начальные колебательные состояния молекул АВ, CD или НХ при термически равновесных неупругих столкновениях	б/р
l, r	квантовые числа, характеризующие изменения колебательных состояний молекул АВ, CD или НХ при термически равновесных неупругих столкновениях	б/р
x_{AB}	молярная доля (начальная концентрация) диссоциирующих молекул АВ в среде	б/р
$[k]$	размерность константы скорости	(1) 1/s (2) cm ³ /mol/s (3) cm ⁶ /mol ² /s (4) cm ³ /s (5) cm

Фундаментальные физические постоянные

Физическая величина	Обозначение	Значение величины в системе CGS
Число Авогадро	N_A	6.0221×10^{23} моль ⁻¹
Атомная единица массы	а.е.м.	1.6605×10^{-24} г
Универсальная газовая постоянная	R	8.3145×10^7 эрг·моль ⁻¹ ·К ⁻¹

Указанные значения приняты по рекомендации Международного Комитета по численным данным для науки и техники CODATA (1986) [5] и округлены до пяти значащих цифр.

Обозначения фундаментальных физических постоянных в описании моделей, как правило, дополнительно не указываются.

Единицы измерения основных величин и переводные множители

(подчеркнуты предпочитаемые единицы измерения)

Длина	1 см <u>1 Å</u> = 1×10^{-8} см
Масса	1 г <u>1 а.е.м.</u> = 1.6605×10^{-24} г
Время	<u>1 с</u>

Температура	$1 \text{ К} = 1 \text{ эВ} = 11604 \text{ К}$
Сечение	$1 \text{ см}^2 = 1 \text{ \AA}^2 = 1 \times 10^{-16} \text{ см}^2$
Объем	1 см^3
Плотность	1 г/см^3
Давление	$1 \text{ атм} = 1.0133 \times 10^6 \text{ дин/см}^2 = 1.013 \times 10^5 \text{ Па}$ $1 \text{ мм рт.ст} = 1 \text{ тор} = 1.3332 \times 10^3 \text{ дин/см}^2$
Энергия	$1 \text{ эВ} = 1.6022 \times 10^{-12} \text{ эрг} = 11604 \text{ К} = 23.045 \text{ ккал/моль}$ $1 \text{ К} = 1.3807 \times 10^{-16} \text{ эрг}$ $1 \text{ см}^{-1} = 1.9865 \times 10^{-16} \text{ эрг} = 1.4388 \text{ К} = 1.2398 \times 10^{-4} \text{ эВ}$ $1 \text{ ккал/моль} = 6.9524 \times 10^{-14} \text{ эрг}^* = 4.3393 \times 10^{-2} \text{ эВ}^* =$ $= 503.53 \text{ К}^*$ $1 \text{ кдж/моль} = 0.23885 \text{ ккал/моль} = 1.6606 \times 10^{-14} \text{ эрг}^* =$ $= 120.27 \text{ К}^* = 1.0364 \times 10^{-2} \text{ эВ}^*$ * – в расчете на одну частицу $1 R_y = 13.606 \text{ эВ}$ $1 \text{ а.е.} = 27.211 \text{ эВ} = 2 R_y$
Число столкновений в ед. объема за ед. времени	$\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$
Частота	$\frac{1 \text{ см}^{-1}}{\text{с}} = 3.3356 \times 10^{-11} \text{ с}^{-1}$
Круговая частота	$\omega_0 = 2\pi c \omega_{10} \quad (\omega_{10} \text{ в см}^{-1})$
Круговая частота ω_0 связана с линейной частотой ν_0 соотношением	$\omega_0 = 2\pi \nu_0$.

РАЗДЕЛ 1.2. УПРУГИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

1.2.1 Модель твердых сфер

- 1.2.1.1 Сечение упругого столкновения; (ЦФ 01)
- 1.2.1.2 Усредненное сечение упругого столкновения; (ЦФ 02)
- 1.2.1.3 Число столкновений в единице объема за единицу времени; (ЦФ 03)
- 1.2.1.4 Частота столкновений частиц X; (ЦФ 04)
- 1.2.1.5 Частота столкновений частиц Y; (ЦФ 05)
- 1.2.1.6 Среднее время между столкновениями частиц X; (ЦФ 06)
- 1.2.1.7 Среднее время между столкновениями частиц Y; (ЦФ 07)
- 1.2.1.8 Средняя длина свободного пробега частиц X; (ЦФ 08)
- 1.2.1.9 Средняя длина свободного пробега частиц Y; (ЦФ 09)

1.2.2 Модель с потенциалом взаимодействия по Леннард-Джонсу

- 1.2.2.1 Сечение упругого столкновения; (ЦФ 10)
- 1.2.2.2 Усредненное сечение упругого столкновения; (ЦФ 11)
- 1.2.2.3 Число столкновений в единице объема за единицу времени; (ЦФ 12)
- 1.2.2.4 Частота столкновений частиц X; (ЦФ 13)
- 1.2.2.5 Частота столкновений частиц Y; (ЦФ 14)
- 1.2.2.6 Среднее время между столкновениями частиц X; (ЦФ 15)
- 1.2.2.7 Среднее время между столкновениями частиц Y; (ЦФ 16)
- 1.2.2.8 Средняя длина свободного пробега частиц X; (ЦФ 17)

1.2.2.9 Средняя длина свободного пробега частиц Y; (ЦФ 18)

1.2.3 Модель с потенциалом отталкивания по Борну-Майеру

- 1.2.3.1 Сечение упругого столкновения; (ЦФ 19)
- 1.2.3.2 Усредненное сечение упругого столкновения; (ЦФ 20)
- 1.2.3.3 Число столкновений в единице объема за единицу времени; (ЦФ 21)
- 1.2.3.4 Частота столкновений частиц X; (ЦФ 22)
- 1.2.3.5 Частота столкновений частиц Y; (ЦФ 23)
- 1.2.3.6 Среднее время между столкновениями частиц X; (ЦФ 24)
- 1.2.3.7 Среднее время между столкновениями частиц Y; (ЦФ 25)
- 1.2.3.8 Средняя длина свободного пробега частиц X; (ЦФ 26)
- 1.2.3.9 Средняя длина свободного пробега частиц Y; (ЦФ 27)

В данном разделе описаны три наиболее употребляемых в прикладных вычислениях модели упругих столкновений нейтральных атомов и молекул:

- модель столкновения твердых сфер,
- модель с потенциалом взаимодействия по Леннард-Джонсу,
- модель с потенциалом отталкивания по Борну-Майеру.

В каждой из трех моделей упругих столкновений определяются девять целевых функций; из них три функции характеризуются участием обеих частиц смеси $[X+Y]$:

$Q_0(\varepsilon)$ – сечение упругого столкновения,

$\sigma_0(T)$ – усредненное сечение упругого столкновения,

$N_0(T, n_X, n_Y, f_s)$ – число столкновений в единице объема за единицу времени;

остальные функции являются парными, так как характеризуют столкновения одних частиц в зависимости от других:

$Z_X(T, n_Y)$ – частота столкновений частиц X в зависимости от числовой плотности частиц Y,

$Z_Y(T, n_X)$ – частота столкновений частиц Y в зависимости от числовой плотности частиц X,

$\tau_X(T, n_Y)$ – среднее время между столкновениями частиц X в зависимости от числовой плотности частиц Y,

$\tau_Y(T, n_X)$ – среднее время между столкновениями частиц Y в зависимости от числовой плотности частиц X,

$L_X(T, n_Y)$ – средняя длина свободного пробега частиц X в зависимости от числовой плотности частиц Y,

$L_Y(T, n_X)$ – средняя длина свободного пробега частиц Y в зависимости от числовой плотности частиц X.

Аналитические выражения для сечения упругого столкновения $Q_0(\varepsilon)$ и для усредненного сечения $\sigma_0(T)$ в каждой модели различны.

Аналитические выражения, определяющие целевые функции $N_0, Z_X, Z_Y, \tau_X, \tau_Y, L_X, L_Y$ через усредненное сечение упругого столкновения $\sigma_0(T)$ для всех трех моделей одинаковы.

Ограничения аргументов ε и T (температура газа) для всех целевых функций также определяются ограничениями, накладываемыми на аппроксимационные формулы, определяющие аналитические разложения потенциала, по которому строятся $Q_0(\varepsilon)$ и $\sigma_0(T)$.

Приведем здесь список величин, применяемых в вычислительных формулах трех представляемых ниже моделей.

Основная характеристика упругого столкновения по модели твердых сфер и модели Леннард-Джонса – газокинетический радиус R_0 , принимаемый равным радиусу столкновения частиц X и Y, определяемому по правилу

$$\sigma = \sigma^{XY} = \frac{1}{2}(\sigma^{XX} + \sigma^{YY}), \quad (1.10)$$

где σ^{XX} , σ^{YY} – радиусы Леннард-Джонса - характеристики столкновений соответственно частиц X-X и Y-Y.

В расчетных формулах используется функция

$$A(T) = 1,455 \cdot 10^{-12} \sqrt{T/\mu}, \quad (1.11)$$

$$\mu = \frac{m_X m_Y}{m_X + m_Y}, \quad (1.12)$$

где μ – приведенная масса частиц X и Y,

а также характеристика пары сталкивающихся частиц – фактор симметрии

$$f_s = \begin{cases} 1/2, & \text{если } X = Y \\ 1, & \text{если } X \neq Y. \end{cases} \quad (1.13)$$

Кроме аргумента T и характеристик потенциалов столкновения в расчетах участвуют и такие параметры среды, как числовые плотности частиц n_X и n_Y . Во всех приводимых ниже примерах мы предполагаем, что числовые плотности постоянны, т.е. реальное давление газовой смеси растет с ростом температуры, однако само давление здесь не вычисляется. Отдельно мы будем рассматривать пример упругих столкновений в однородном газе N_2 , считая, что газовое давление и числовая плотность связаны простым выражением уравнения состояния (см. п. 1.2.1.3.3). В этом случае числовая плотность частиц N_2 равна

$$n = 7,337 \cdot 10^{21} p/T, \quad (1.14)$$

где $[n] = 1/\text{см}^3$, $[p] = \text{атм}$, $[T] = \text{К}$.

В модели твердых сфер используется газокинетический радиус R_0 . Конкретные выражения для ограничений диапазонов аргументов ε и T по этой модели не указаны, однако по умолчанию предполагается, что фактическим ограничением аргументов можно считать условие применимости принятого для R_0 потенциала взаимодействия, т.е. потенциала Леннард-Джонса.

В моделях Леннард-Джонса и Борна-Майера участвует параметр потенциала Леннард-Джонса – глубина потенциальной ямы ε_m

$$\varepsilon_m = \varepsilon_m^{XY} = \sqrt{\varepsilon_m^{XX} \varepsilon_m^{YY}}, \quad (1.15)$$

где ε_m^{XX} , ε_m^{YY} – характеристики столкновений X-X, Y-Y. В модели Леннард-Джонса этот параметр участвует и в вычислении усредненного сечения $\sigma_0(T)$, и в оценке допустимого температурного диапазона применимости данной модели

$$1 \leq \frac{T}{11604 \varepsilon_m} \leq 25 \quad (1.16)$$

В модели сечений $Q_0(\varepsilon)$ и $\sigma_0(T)$ по Борну-Майеру для столкновений X-Y участвуют параметры

$$\alpha = \alpha^{XY} = \frac{1}{2}(\alpha^{XX} + \alpha^{YY}), \quad (1.17)$$

$$V_0 = V_0^{XY} = \frac{1}{2}(V_0^{XX} + V_0^{YY}), \quad (1.18)$$

где

α^{XX} , α^{YY} – обратные радиусы столкновений соответственно частиц X-X, Y-Y,
 V_0^{XX} , V_0^{YY} – энергетические параметры потенциала Борна-Майера для столкновений
 соответственно частиц X-X, Y-Y.

Ограничение температурного диапазона применимости модели с потенциалом отталкивания, определяемое аппроксимационными условиями, имеет вид

$$\varepsilon_m \leq \frac{T}{11604} \leq V_0 \exp(-3,5). \quad (1.19)$$

1.2.1 МОДЕЛЬ ТВЕРДЫХ СФЕР

Назначение модели

Определение характеристик упругих столкновений нейтральных частиц [1,2].

Метод моделирования

Решение задачи упругого столкновения частиц в рамках классической механики.

Допущения

Потенциал взаимодействия между частицами в газе имеет вид бесконечной стенки на расстоянии R_0 между центрами масс сталкивающихся частиц, так что

$$V(R) = 0 \text{ при } R > R_0$$

$$V(R) = \infty \text{ при } R \leq R_0$$

Ограничения

Энергия столкновения ε и температура газа T ограничены снизу условием применимости классического рассмотрения движения частиц; конкретные условия ограничения определяются при рассмотрении реальных потенциалов взаимодействия.

1.2.1.1 ЦФ 01. Сечение упругого столкновения: $Q_0(\varepsilon)$

- $[X]+[Y] \rightarrow X+Y$,
- $[Q_0]=\text{Å}^2$,
- аргумент целевой функции: ε ,
- параметры целевой функции: нет,
- ограничение аргумента: не указано.

Расчетные формулы

По определению $Q_0(\varepsilon) = \pi R_0^2$, где R_0 принимается равным газокинетическому радиусу столкновения частиц X и Y по Леннард-Джонсу (1.10).

Характерные величины и примеры

Характерные значения сечения Q_0 для нескольких пар столкновений:

X	N ₂	N ₂	N ₂	O ₂	O ₂
Y	O ₂	CO	Ar	CO	Ar
Q_0	41,511	44,344	42,314	40,534	38,595

1.2.1.2 ЦФ 02. Усредненное сечение упругого столкновения: $\sigma_0(T)$

- $[X]+[Y] \rightarrow X+Y$,
- $[\sigma_0]=\text{Å}^2$,
- аргумент целевой функции: T ,
- параметры целевой функции: нет,
- ограничение аргумента: не указано.

Расчетные формулы

По определению $\sigma_0(T) = \pi R_0^2$, где R_0 принимается равным газокинетическому радиусу столкновения частиц X и Y по Леннард-Джонсу (1.10).

Характерные величины и примеры

Значения усредненного сечения σ_0 равны значениям сечения Q_0 (см. выше таблицу в п. 1.2.1.1).

1.2.1.3. ЦФ 03. Число столкновений в единице объема за единицу времени:

$$N_0(T, n_X, n_Y, f_s)$$

- $[X]+[Y] \rightarrow X+Y$;
- $[N_0] = 1/\text{см}^3\text{с}$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметры целевой функции: n_X, n_Y ;
- ограничения аргумента или параметров: не указаны.

Расчетные формулы

При заданных числовых плотностях компонентов X и Y

$$N_0(T, n_X, n_Y, f_s) = f_s \sigma_0 n_X n_Y A(T),$$

где σ_0 – усредненное сечение упругого столкновения частиц X и Y,

$A(T)$ – функция, определенная в (1.11),

f_s – фактор симметрии столкновения частиц X и Y (1.13),

n_X, n_Y – варьируемые параметры, задающие числовые плотности частиц X и Y.

Характерные величины и примеры

Диапазон характерных величин числовой плотности n_X для однородного газа можно оценить из уравнения состояния (1.14). Зададим несколько пробных значений температуры и давления и получим соответствующие величины плотности n_X :

T	$p = 0,01$	$p = 1,0$	$p = 100$
300	$2,4 \cdot 10^{17}$	$2,4 \cdot 10^{19}$	$2,4 \cdot 10^{21}$
1000	$7,3 \cdot 10^{16}$	$7,3 \cdot 10^{18}$	$7,3 \cdot 10^{20}$
50000	$1,5 \cdot 10^{15}$	$1,5 \cdot 10^{17}$	$1,5 \cdot 10^{19}$

Таким образом, происходят ли столкновения в замкнутом объеме, когда при постоянном числе частиц с ростом температуры растет давление, происходят ли они в открытом пространстве при постоянном давлении, когда при нагревании число частиц в единице объема падает, характерные величины числовой плотности в однородном газе меняются приблизительно от 10^{15} до 10^{22} .

Эти приближенные оценки, полученные для однородного газа, по порядку величины характеризуют реальные величины числовых плотностей и для столкновений различных частиц X, Y.

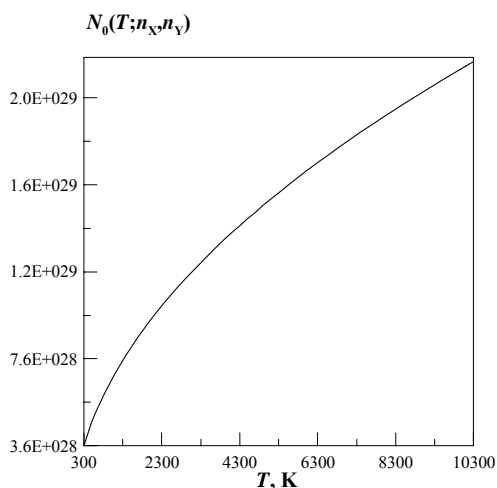


Рис.1.2.1

Например, пусть $X = Cl_2$, $Y = OH$; в этом случае фактор симметрии $f_s = 1$; при постоянных числовых плотностях $n_{Cl_2} = 2,45 \cdot 10^{19}$, $n_{OH} = 5,11 \cdot 10^{18}$ на температурном диапазоне $\langle 300 \div 10300 \rangle$ изменение числа столкновений при повышении температуры, представленное на рис.1.2.1, происходит от $3,6 \cdot 10^{28}$ до $2,1 \cdot 10^{29}$.

1.2.1.4 ЦФ 04, 05. Частоты столкновений частиц X и частиц Y: $Z_X(T, n_Y), Z_Y(T, n_X)$

Целевые функции $Z_X(T, n_Y)$ и $Z_Y(T, n_X)$ - парные функции, которые имеет смысл рассматривать на одном графике.

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • $[X]+[Y] \rightarrow X+Y$; • $[Z_X] = 1/c$; • аргумент целевой функции: T; • параметр целевой функции: n_Y; • ограничения аргумента или параметра: не указаны. | <ul style="list-style-type: none"> • $[X]+[Y] \rightarrow X+Y$; • $[Z_Y] = 1/c$; • аргумент целевой функции: T; • параметр целевой функции: n_X; • ограничения аргумента или параметра: не указаны. |
|--|--|

Расчетные формулы

По определению при парном столкновении двух различных частиц X и Y для заданных числовых плотностей n_X, n_Y

$$Z_X(T, n_Y) = \sigma_0 n_Y A(T),$$

$$Z_Y(T, n_X) = \sigma_0 n_X A(T),$$

где σ_0 – усредненное сечение упругого столкновения X и Y,

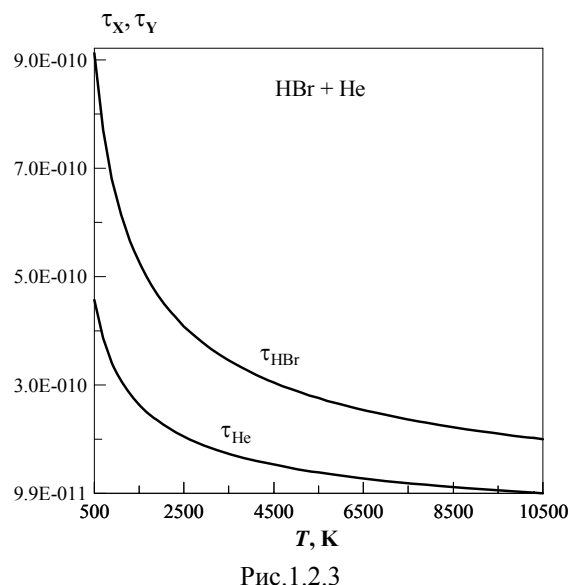
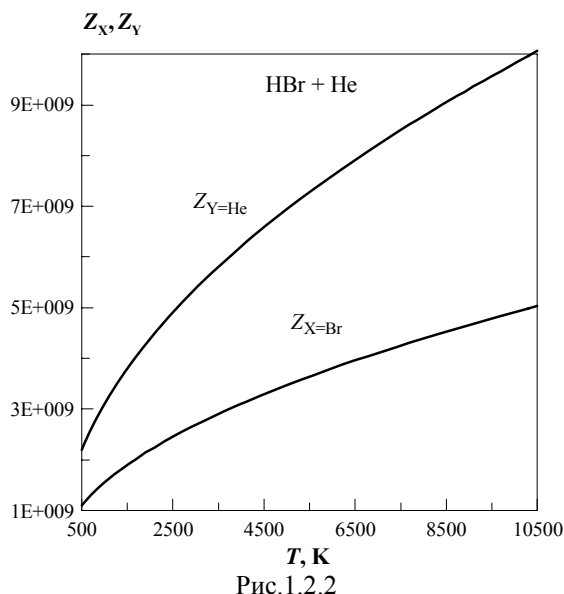
$A(T)$ – функция, определенная формулой (1.11),

n_X, n_Y – варьируемые параметры, задающие числовые плотности частиц X и Y.

Характерные величины и примеры

Выберем пару частиц с сильно различающимися молекулярными весами: HBr и He. Из расчетных формул видно, что если задавать одинаковые числовые плотности частиц двухкомпонентной смеси HBr и He, то целевые функции Z_X и Z_Y полностью совпадут. Зададим числовую плотность тяжелой частицы $n_{HBr} = 4,82 \cdot 10^{18}$ и числовую плотность легкой

частицы в два раза меньше, $n_{\text{He}} = 2,41 \cdot 10^{18}$, а интервал изменения температуры (аргумент целевых функций) $500 \leq T \leq 10500$ К.



Полученное для этих условий распределение целевых функций Z_X и Z_Y представлено на рис.1.2.2.

1.2.1.5 ЦФ 06, 07. Средние времена между столкновениями частиц X и частиц Y:

$$\tau_X(T, n_Y), \tau_Y(T, n_X)$$

Целевые функции $\tau_X(T, n_Y)$ и $\tau_Y(T, n_X)$ - парные функции, рассматриваемые на одном графике.

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • $[X]+[Y] \rightarrow X+Y$; • $[\tau_X] = c$; • аргумент целевой функции: T; • параметр целевой функции: n_Y; • ограничения аргумента или параметра: не указаны. | <ul style="list-style-type: none"> • $[X]+[Y] \rightarrow X+Y$; • $[\tau_Y] = c$; • аргумент целевой функции: T; • параметр целевой функции: n_X; • ограничения аргумента или параметра: не указаны. |
|---|---|

Расчетные формулы

По определению при заданных числовых плотностях n_X и n_Y

$$\tau_X(T, n_Y) = 1 / \sigma_0 n_Y A(T),$$

$$\tau_Y(T, n_X) = 1 / \sigma_0 n_X A(T),$$

где

σ_0 – усредненное сечение упругого столкновения X и Y,

$A(T)$ – функция, определенная формулой (1.11),

n_X, n_Y – варьируемые параметры, задающие числовые плотности частиц X и Y.

Характерные величины и примеры

Как видно из приведенных выше расчетных формул, функция $\tau_X(T, n_Y)$ – обратная величина функции $Z_X(T, n_Y)$, функция $\tau_Y(T, n_X)$ – обратная величина функции $Z_Y(T, n_X)$.

Парные функции $\tau_X(T, n_Y)$, $\tau_Y(T, n_X)$ для той же пары частиц, с теми же числовыми плотностями и на том же температурном интервале, что и в п.1.2.1.4, показаны на рис.1.2.3.

1.2.1.6 ЦФ 08, 09. Средние длины свободного пробега частиц X и Y :

$L_X(T, n_Y), L_Y(T, n_X)$

Целевые функции $L_X(T, n_Y)$ и $L_Y(T, n_X)$ – парные функции, рассматриваемые на одном графике.

- | | |
|--|--|
| • $[X]+[Y] \rightarrow X+Y$; | • $[X]+[Y] \rightarrow X+Y$; |
| • $[L_X]=\text{см}$; | • $[L_Y]=\text{см}$; |
| • аргумент целевой функции: T ; | • аргумент целевой функции: T ; |
| • параметр целевой функции: n_Y ; | • параметр целевой функции: n_X ; |
| • ограничения аргумента или параметра: не указаны; | • ограничения аргумента или параметра: не указаны; |
| • замечание: $L_X(T, n_Y) = \text{const}$. | • замечание: $L_Y(T, n_X) = \text{const}$. |

Расчетные формулы

По определению, при заданных числовых плотностях n_X и n_Y

$$L_X(T, n_Y) = 1 \cdot 10^{16} / \sigma_0 n_Y \sqrt{1 + m_X / m_Y},$$

$$L_Y(T, n_X) = 1 \cdot 10^{16} / \sigma_0 n_X \sqrt{1 + m_Y / m_X},$$

где

σ_0 – усредненное сечение упругого столкновения X+Y,

n_X, n_Y – варьируемые параметры, задающие числовые плотности частиц X и Y,

m_X, m_Y – молекулярные веса частиц X, Y.

Характерные величины и примеры

Поскольку в модели твердых сфер усредненное сечение $\sigma_0(T) = \sigma_0 = \text{const}$, функции L_X и L_Y , как видно из их определения, также не будут зависеть от температуры: $L_X(T) = L_X = \text{const}$, $L_Y(T) = L_Y = \text{const}$.

Для той же пары частиц HBr+He с теми же числовыми плотностями $n_{\text{HBr}} = 4,82 \cdot 10^{18}$, $n_{\text{He}} = 2,41 \cdot 10^{18}$ для любых значений температуры получим:

$$L_X(T, n_{\text{He}}) = \text{const} = 3,295 \cdot 10^{-5} \text{ для HBr},$$

$$L_Y(T, n_{\text{HBr}}) = \text{const} = 7,408 \cdot 10^{-5} \text{ для He.}$$

Если для той же пары частиц взять легких частиц в два раза больше, чем тяжелых, т.е. $n_{\text{HBr}} = 2,41 \cdot 10^{18}$, $n_{\text{He}} = 4,82 \cdot 10^{18}$, то получим

$$L_X(T, n_{\text{He}}) = \text{const} = 1,648 \cdot 10^{-5} \text{ для HBr,}$$

$$L_Y(T, n_{\text{HBr}}) = \text{const} = 1,482 \cdot 10^{-4} \text{ для He.}$$

1.2.2 МОДЕЛЬ С ПОТЕНЦИАЛОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПО ЛЕННАРД-ДЖОНСУ

Назначение модели

Определение характеристик упругих столкновений нейтральных частиц [2-4].

Метод моделирования

Решение задачи упругого столкновения частиц в рамках классической механики с аппроксимацией результатов.

Допущения

Взаимодействие сталкивающихся частиц описывается потенциалом Леннард-Джонса:

$$V(R) = 4\varepsilon_m \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \text{ где}$$

ε_m , σ - параметры потенциала Леннард-Джонса:

ε_m - глубина потенциальной ямы,

σ - радиус столкновения.

Ограничения

1. Энергия столкновения ε и температура газа T ограничены снизу условием применимости классического рассмотрения движения частиц, когда длина волны де-Бройля λ_B много меньше характерного радиуса действия межмолекулярных сил.

2. Ограничения по аппроксимациям для сечения упругого рассеяния $Q_0(\varepsilon)$: $0,1 \leq \varepsilon / \varepsilon_m \leq 100$, для усредненного сечения σ_0 : $1 \leq kT \leq 25$.

1.2.2.1 ЦФ 10. Сечение упругого столкновения: $Q_0(\varepsilon)$

- $[X]+[Y] \rightarrow X+Y$;
- $[Q_0] = \text{Å}^2$;
- аргумент целевой функции: ε ;
- параметр целевой функции: нет;
- ограничение аргумента: $0,1 \leq \varepsilon / \varepsilon_m^{XY} \leq 100$.

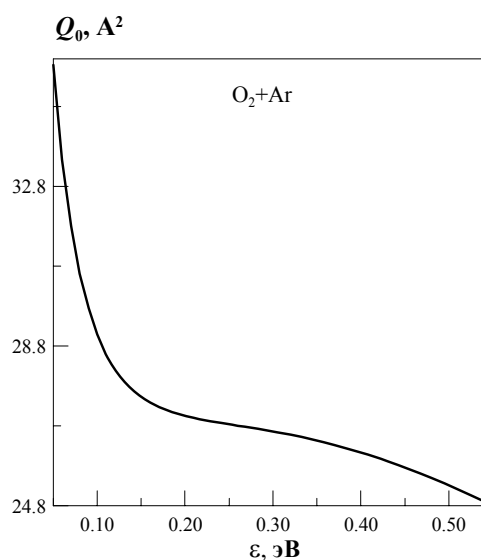
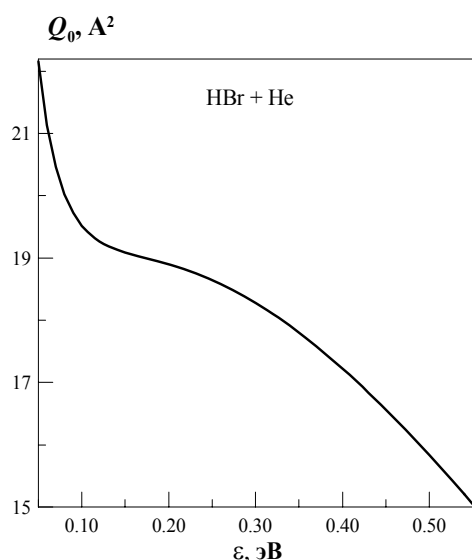
Расчетные формулы

По определению $Q_0(\varepsilon) = \pi R_0^2 Q^*(x)$, где $x = \lg\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m^{XY}}\right)$,

$Q^*(x) = 2,24 - 2,57x + 1,02x^2 + 0,259x^3 - 0,17x^4$ – аппроксимационный полином с диапазоном применимости по аргументу ε : $0,1 \leq \varepsilon/\varepsilon_m^{XY} \leq 100$, где R_0 – газокинетический радиус (1.10), ε_m^{XY} – параметр столкновения частиц X, Y (1.15).

Характерные величины и примеры

Для пары частиц X=HBr, Y=He действует аппроксимационное ограничение: $0,00058 \leq \varepsilon \leq 0,58$. На диапазоне аргумента $0,05 < \varepsilon < 0,55$ получаем значения сечения $Q_0(\varepsilon)$, приведенные на рис.1.2.4.



Для пары частиц X=O₂, Y=Ar действует аппроксимационное ограничение: $0,00086 \leq \varepsilon \leq 0,86$. Полученные величины сечения $Q_0(\varepsilon)$ на том же диапазоне аргумента $0,05 < \varepsilon < 0,55$ приведены на рис.1.2.5.

1.2.2.2 ЦФ 11. Усредненное сечение упругого столкновения: $\sigma_0(T)$

- $[X]+[Y] \rightarrow X+Y$;
- $[\sigma_0] = \text{Å}^2$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметр целевой функции: нет;
- ограничение аргумента (1.16).

Расчетные формулы

По определению

$$\sigma_0(T) = \pi R_0^2 \exp(0,348 - 0,459g + 0,095g^2 - 0,01g^3),$$

где $g = \ln\left(\frac{T}{11604 \varepsilon_m^{XY}}\right)$, R_0 - газокинетический радиус (1.10), параметр ε_m^{XY} определен согласно (1.15).

Ограничение по аппроксимации для $\sigma_0(T)$ устанавливается условиями (1.16).

Характерные величины и примеры

Значения усредненного сечения $\sigma_0(T)$ при нескольких значениях аргумента T и рекомендуемые по аппроксимации температурные диапазоны ΔT для некоторых пар частиц X,Y приведены в таблице:

X+Y	HBr+He	O2+Ar	N2+N2	N2+O2
T	67-1683	100-2493	71-1773	87-2177
300	23.319	36.505	39.185	37.813
500	20.850	32.012	34.956	33.400
1020	18.353	27.709	30.714	29.100
1300	17.648	26.565	29.526	27.934
1500	17.252	25.939	28.861	27.291
1700	–	25.416	28.295	26.749
1900	–	24.966	–	26.281
2100	–	24.572	–	25.868
2300	–	24.220	–	–

Для тех же пар частиц, что и в примере ЦФ 10, на оцененных по условию (1.16) температурных диапазонах на рис.1.2.6 и 1.2.7 приведены значения усредненных сечений.

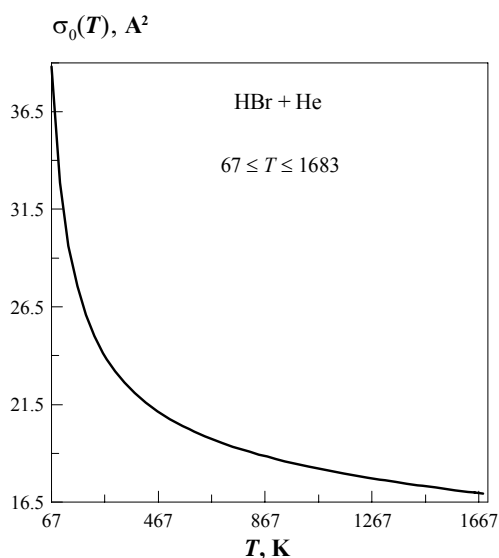


Рис.1.2.6

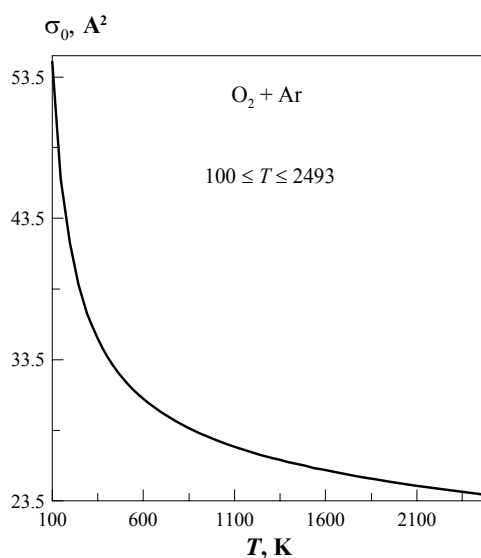


Рис.1.2.7

1.2.2.3 ЦФ 12. Число столкновений в единице объема за единицу времени:

$$N_0(T, n_X, n_Y, f_s)$$

- $[X]+[Y] \rightarrow X+Y$;
- $[N_0] = 1/\text{см}^3\text{с}$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметры целевой функции: n_X, n_Y ;
- ограничение аргумента: (1.16).

Расчетные формулы

По определению $N_0(T; n_X, n_Y, f_s) = f_s \sigma_0(T) n_X n_Y A(T)$,

где

f_s – фактор симметрии (1.13) столкновения частиц X и Y,

$\sigma_0(T)$ – усредненное сечение упругого столкновения частиц X и Y,

$A(T)$ – функция, определяемая формулой (1.11),

n_X, n_Y – варьируемые параметры, задающие числовые плотности частиц X, Y.

Характерные величины и примеры

Диапазон характерных величин числовой плотности был оценен выше: приблизительно $1 \cdot 10^{15} \leq n_X, n_Y \leq 1 \cdot 10^{22}$.

Для частиц $X = \text{Cl}_2$, $Y = \text{OH}$ фактор симметрии $f_s = 1$.

Согласно ограничению (1.16), получаем границы температурного диапазона $239 \leq T \leq 5979$; при заданных числовых плотностях $n_{\text{Cl}_2} = 2,45 \cdot 10^{19}$, $n_{\text{OH}} = 5,11 \cdot 10^{18}$ на заданном температурном диапазоне $\langle 300 \div 5300 \rangle$ значения функции $N_0(T, n_X, n_Y, f_s)$ приведено на рис.1.2.8.

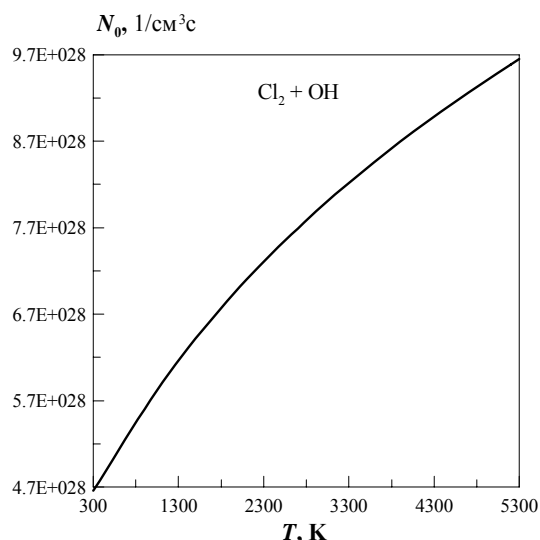


Рис.1.2.8

1.2.2.4 ЦФ 13,14. Частоты столкновений частиц X и частиц Y: $Z_X(T, n_Y), Z_Y(T, n_X)$

Целевые функции $Z_X(T, n_Y)$ и $Z_Y(T, n_X)$ - парные функции, рассматриваемые на одном графике.

- $[X]+[Y] \rightarrow X+Y;$
 - $[Z_X]=1/c;$
 - аргумент целевой функции: $T;$
 - параметр целевой функции: $n_Y;$
 - ограничение аргумента: (1.16).
- $[X]+[Y] \rightarrow X+Y;$
 - $[Z_Y]=1/c;$
 - аргумент целевой функции: $T;$
 - параметр целевой функции: $n_X;$
 - ограничение аргумента: (1.16).

Расчетные формулы

По определению, при заданных числовых плотностях частиц X и Y

$$Z_X(T, n_Y) = \sigma_0(T) n_Y A(T), \quad Z_Y(T, n_X) = \sigma_0(T) n_X A(T),$$

где

$\sigma_0(T)$ – усредненное сечение упругого столкновения,

n_X, n_Y – числовые плотности соответственно частиц X и Y,

$A(T)$ – функция, определяемая формулой (1.11).

Характерные величины и примеры

Для пары частиц HBr и He по условию (1.16) находим аппроксимационное ограничение аргумента: $67 \leq T \leq 1683$, и при заданных постоянных числовых плотностях $n_{HBr} = 4,82 \cdot 10^{18}$ и $n_{He} = 2,41 \cdot 10^{18}$ на полном разрешенном температурном диапазоне получаем характерные значения ЦФ 13 и 14: $Z_X(T, n_Y)$ и $Z_Y(T, n_X)$, приведенные на рис.1.2.9.

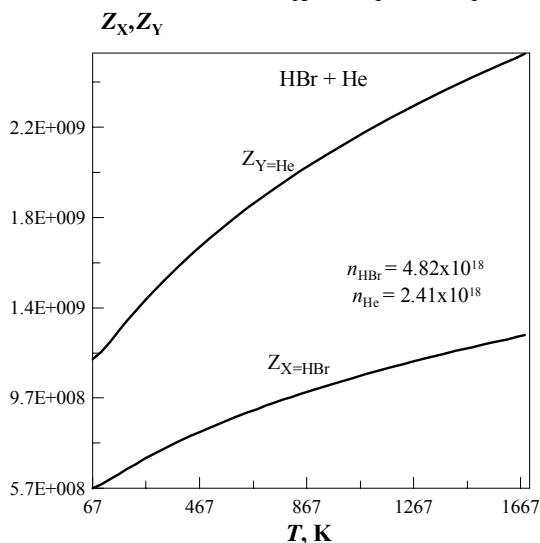


Рис.1.2.9

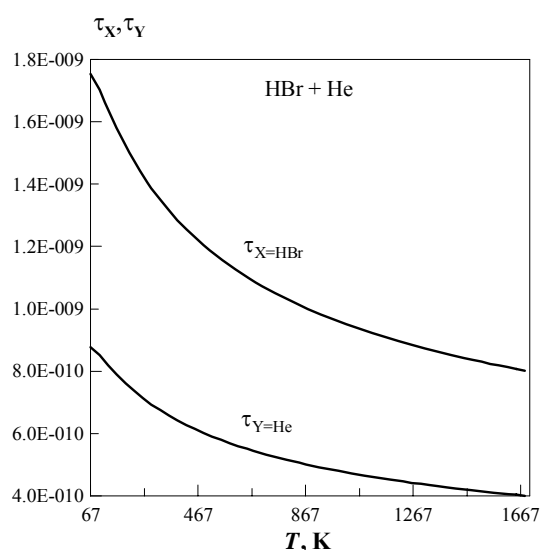


Рис.1.2.10

1.2.2.5 ЦФ 15,16. Средние времена между столкновениями частиц X и частиц Y:

$$\tau_X(T, n_Y), \tau_Y(T, n_X)$$

Целевые функции $\tau_X(T, n_Y)$ и $\tau_Y(T, n_X)$ - парные функции, рассматриваемые на одном графике.

- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| • $[X]+[Y] \rightarrow X+Y$; | • $[X]+[Y] \rightarrow X+Y$; |
| • $[\tau_X]=c$; | • $[\tau_Y]=c$; |
| • аргумент целевой функции: T ; | • аргумент целевой функции: T ; |
| • параметр целевой функции: n_Y ; | • параметр целевой функции: n_X ; |
| • ограничение аргумента: (1.16). | • ограничение аргумента: (1.16). |

Расчетные формулы

По определению среднее время между столкновениями частиц X и частиц Y при заданных числовых плотностях:

$$\tau_X(T, n_Y) = \frac{1}{\sigma_0(T) n_Y A(T)}, \quad \tau_Y(T, n_X) = \frac{1}{\sigma_0(T) n_X A(T)},$$

где

$\sigma_0(T)$ - усредненное сечение упругого столкновения,

n_X, n_Y - числовые плотности соответственно частиц X и Y,

$A(T)$ - функция, определяемая формулой (1.11).

Характерные величины и примеры

Для той же пары частиц с теми же числовыми плотностями и на том же температурном диапазоне $\langle 67 \div 1683 \rangle$, что и в п. 1.2.2.4, получим парные функции $\tau_X(T, n_Y), \tau_Y(T, n_X)$, значения которых приведены на рис.1.2.10.

1.2.2.6 ЦФ 17,18. Средние длины свободного пробега частиц X и частиц Y:

$$L_X(T, n_Y), L_Y(T, n_X)$$

Целевые функции $L_X(T, n_Y)$ и $L_Y(T, n_X)$ - парные функции, рассматриваемые на одном графике.

- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| • $[X]+[Y] \rightarrow X+Y$; | • $[X]+[Y] \rightarrow X+Y$; |
| • $[L_X]=cm$; | • $[L_Y]=cm$; |
| • аргумент целевой функции: T ; | • аргумент целевой функции: T ; |
| • параметр целевой функции: n_Y ; | • параметр целевой функции: n_X ; |
| • ограничение аргумента: (1.16). | • ограничение аргумента: (1.16). |

Расчетные формулы

По определению при заданных числовых плотностях частиц X и Y длины свободного пробега

$$L_X(T, n_Y) = \frac{1,0 \cdot 10^{16}}{\sigma_0(T) n_Y \sqrt{1 + \frac{m_X}{m_Y}}}, \quad L_Y(T, n_X) = \frac{1,0 \cdot 10^{16}}{\sigma_0(T) n_X \sqrt{1 + \frac{m_Y}{m_X}}},$$

где

$\sigma_0(T)$ – усредненное сечение упругого столкновения,

n_X, n_Y – числовые плотности соответственно частиц X и Y,
 m_X, m_Y – молекулярные веса соответственно частиц X и Y.

Характерные величины и примеры

Характерные значения функций $L_X(T, n_Y)$ и $L_Y(T, n_X)$ для пары частиц HBr и He с заданными числовыми плотностями $n_{HBr} = 4,82 \cdot 10^{18}$, $n_{He} = 2,41 \cdot 10^{18}$ на полном разрешенном диапазоне аргумента $67 \leq T \leq 1683$ приведены на рис.1.2.11.

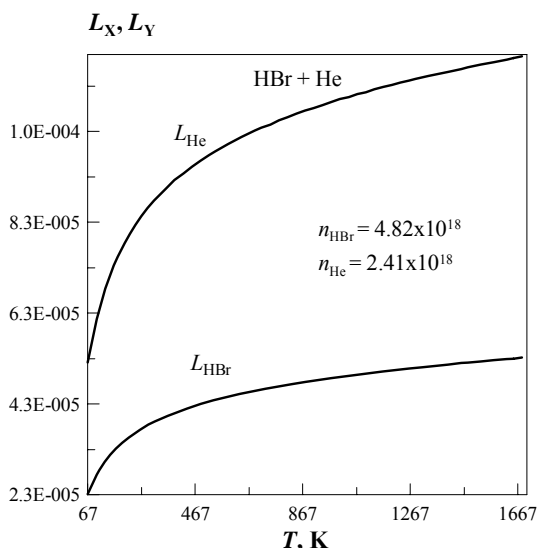


Рис.1.2.11

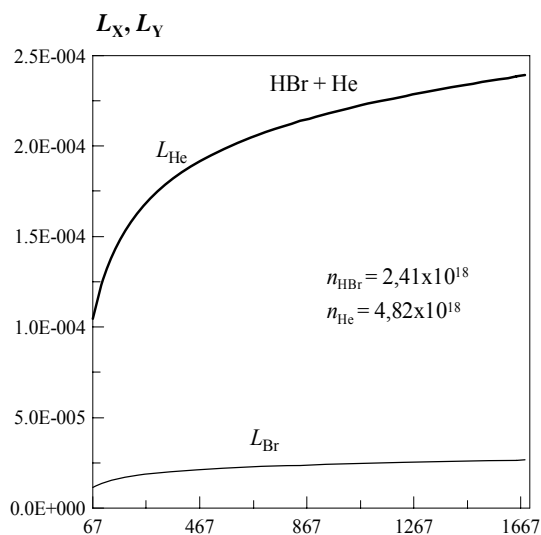


Рис.1.2.12

Если легких частиц вдвое больше, чем тяжелых, то для $n_{HBr} = 2,41 \cdot 10^{18}$, $n_{He} = 4,82 \cdot 10^{18}$ на том же температурном диапазоне $67 \leq T \leq 1683$ получим функции $L_X(T, n_Y)$, $L_Y(T, n_X)$, показанные на рис.1.2.12.

1.2.3 МОДЕЛЬ С ПОТЕНЦИАЛОМ ОТТАЛКИВАНИЯ ПО БОРНУ-МАЙЕРУ

Назначение модели

Определение характеристик упругих столкновений нейтральных частиц [3-7].

Метод моделирования

Решение задачи упругого столкновения частиц в рамках классической механики с аппроксимацией результатов.

Здесь рассматриваются парные упругие столкновения частиц X и Y при постоянных числовых плотностях n_X, n_Y ;

Допущения

1.Рассматривается экспоненциальный потенциал Борна-Майера $V(R)=V_0 \exp(-\alpha R)$, моделирующий силы отталкивания, которые возникают на близких расстояниях между сталкивающимися частицами.

V_0 - предэкспоненциальный множитель по Борну-Майеру,

α - обратный радиус взаимодействия по Борну-Майеру.

2. Результаты численного расчета величин $Q_0(\varepsilon)$ и σ_0 аппроксимируются параметрическими функциями.

Ограничения

Модель описывает столкновения частиц без учета сил притяжения и справедлива при энергии $\varepsilon > \varepsilon_m$ и температуре $T > \varepsilon_m/k$, где ε_m - параметр потенциала Леннард-Джонса - глубина потенциальной ямы притяжения для рассматриваемой пары сталкивающихся частиц. Аппроксимация для $Q_0(\varepsilon)$ справедлива при $\varepsilon < V_0/2.72$ для $\sigma_0(T)$ при $3.5 \leq \xi \leq 28$, где $\xi = \ln(V_0/kT)$.

1.2.3.1 ЦФ 19. Сечение упругого столкновения: $Q_0(\varepsilon)$

- $[X]+[Y] \rightarrow X+Y$;
- $[Q_0] = \text{Å}^2$;
- аргумент целевой функции: ε ;
- параметр целевой функции: нет;
- ограничение аргумента: $\varepsilon_m^{XY} \leq \varepsilon \leq V_0^{XY}/2.72$, где параметры ε_m^{XY} (1.15), V_0^{XY} (1.18).

Расчетные формулы

По определению $Q_0(\varepsilon) = \frac{8\pi}{\alpha^2} \ln^2 \left(\frac{V_0^{XY}}{\varepsilon} \right) I(\beta)$,

где $I(\beta) = 0.124 + 0.0849\beta + 0.0567\beta^2$ - аппроксимационный полином, $\beta = \frac{1}{\ln(V_0^{XY}/\varepsilon)}$.

Ограничение по аргументу ε : $\varepsilon_m^{XY} \leq \varepsilon \leq V_0^{XY}/2.72$, где ε_m^{XY} и V_0^{XY} - параметры потенциала Борна-Майера, определенные формулами (1.15) и (1.18).

Характерные величины и примеры

Для пары частиц $X = \text{HBr}$, $Y = \text{He}$ находим аппроксимационное ограничение: $0,0058 \leq \varepsilon \leq 884,72$. Расчетные значения сечения упругого столкновения $Q_0(\varepsilon)$ на выбранном диапазоне аргумента $\langle 0.1 \div 5.1 \rangle$ приведены на рис.1.2.13.

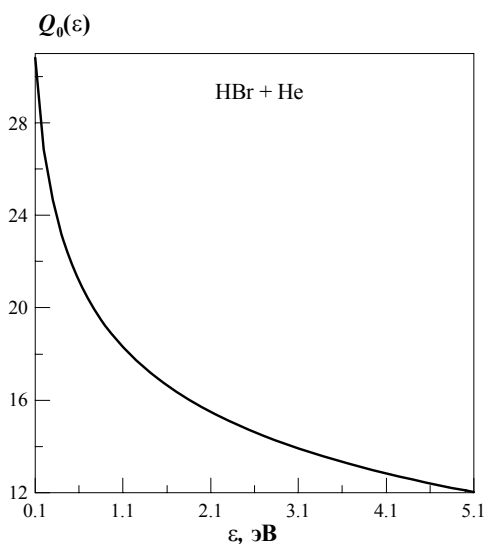


Рис.1.2.13

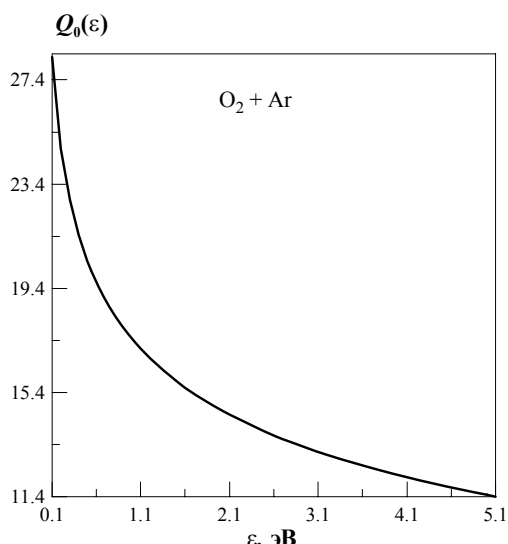


Рис.1.2.14

Для другой пары частиц $X = O_2$, $Y = Ar$ получаем другое аппроксимационное ограничение: $0,0086 \leq \varepsilon \leq 1192,91$. Выберем тот же диапазон аргумента, что и в предыдущем примере $\langle 0.1 \div 5.1 \rangle$, и для данной пары частиц получим значения сечения $Q_0(\varepsilon)$, показанные на рис.1.2.14.

1.2.3.2 ЦФ 20. Усредненное сечение упругого столкновения: $\sigma_0(T)$

- $[X]+[Y] \rightarrow X+Y$;
- $[\sigma_0] = \text{Å}^2$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметр целевой функции: нет;
- ограничение аргумента: $\varepsilon_m \leq \frac{T}{11604} \leq V_0 \exp(-3,5)$ (1.19).

Расчетные формулы

По определению $\sigma_0(T) = 1,827 \xi^{2,2405} \cdot \exp(-0,01337 \xi) / \alpha^2$, где $\xi = \ln(11604 V_0^{XY} / T)$.

Ограничение по аппроксимации для $\sigma_0(T)$ определяется условием (1.19).

Характерные величины и примеры

Для двух пар частиц, выбранных выше в примере ЦФ 19, получаем ограничения температурного диапазона согласно условию (1.19):

- для $HBr + He$ разрешенный диапазон $67 \leq T \leq 843242$,
- для $O_2 + Ar$ разрешенный диапазон $100 \leq T \leq 1136984$.

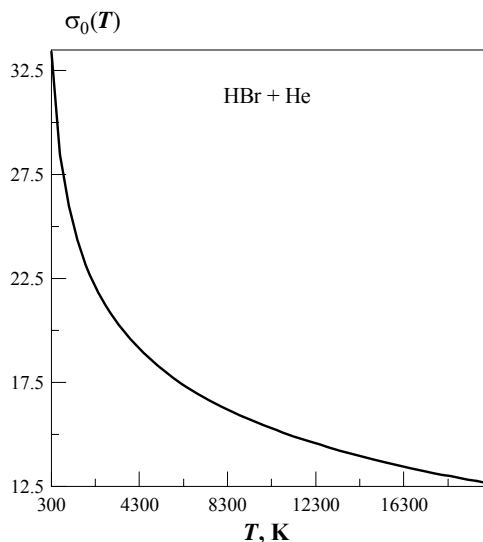


Рис.1.2.15

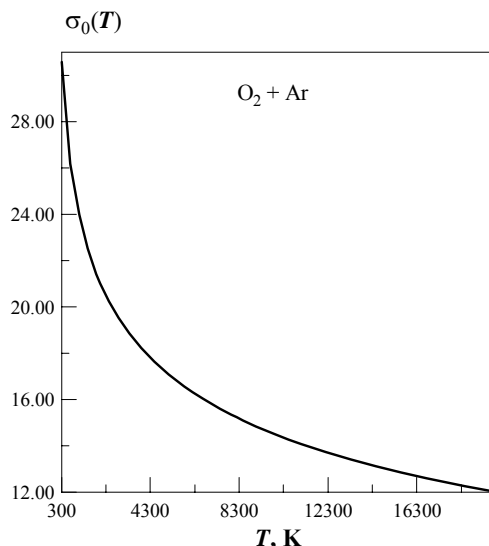


Рис.1.2.16

Значения усредненных сечений $\sigma_0(T)$ на одном и том же температурном диапазоне $\langle 300 \div 20000 \rangle$ показаны на рис.1.2.15 и рис.1.2.16.

1.2.3.3 ЦФ 21. Число столкновений в единице объема за единицу времени:

$$N_0(T, n_X, n_Y, f_s)$$

- $[X]+[Y] \rightarrow X+Y$;
- $[N_0]=1/\text{см}^3\text{с}$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметры целевой функции: n_X, n_Y ;
- ограничение аргумента: (1.19).

Расчетные формулы

По определению $N_0(T, n_X, n_Y, f_s) = f_s \sigma_0(T) n_X n_Y A(T)$, где

f_s – фактор симметрии (1.13) столкновения $X+Y$,

$\sigma_0(T)$ – усредненное сечение упругого столкновения частиц X и Y ,

$A(T)$ – функция, определенная формулой (1.11),

n_X, n_Y – числовые плотности частиц X и Y , соответственно.

Характерные величины и примеры

Диапазон характерных величин числовой плотности для однородного газа был оценен по уравнению состояния: $1 \cdot 10^{15} \leq n_X, n_Y \leq 1 \cdot 10^{21}$. Будем задавать числовые плотности из данного диапазона.

Для пары частиц $X = \text{Cl}_2$, $Y = \text{OH}$ фактор симметрии $f_s = 1$. Согласно ограничению (1.19), для данной пары частиц получаем границы температурного диапазона $239 \leq T \leq 5675481$. При заданных числовых плотностях $n_{\text{Cl}_2} = 2,45 \cdot 10^{19}$, $n_{\text{OH}} = 5,11 \cdot 10^{18}$ на температурном диапазоне $\langle 1000 \div 21000 \rangle$ получаем характерные значения функции $N_0(T; n_{\text{Cl}_2}, n_{\text{OH}}, 1)$, приведенные на рис.1.2.17.

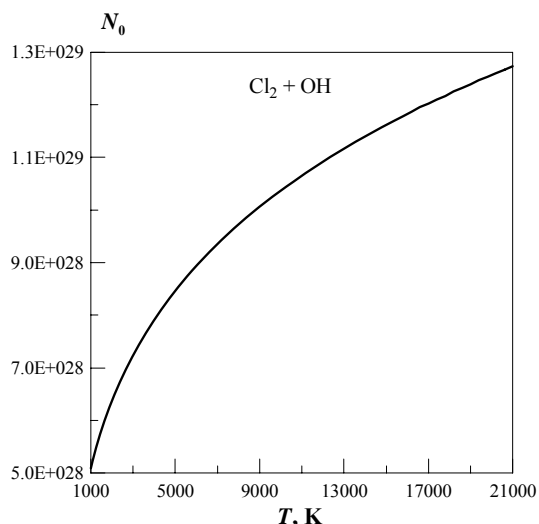


Рис.1.2.17

1.2.3.4 ЦФ 22,23. Частоты столкновений частиц X и частиц Y: $Z_X(T, n_Y)$, $Z_Y(T, n_X)$

Целевые функции $Z_X(T, n_Y)$ и $Z_Y(T, n_X)$ - парные функции, рассматриваемые на одном графике.

- | | |
|--|--|
| • $[\text{X}]+[\text{Y}] \rightarrow \text{X}+\text{Y};$ | • $[\text{X}]+[\text{Y}] \rightarrow \text{X}+\text{Y};$ |
| • $[Z_X] = 1/c;$ | • $[Z_Y] = 1/c;$ |
| • аргумент целевой функции: $T;$ | • аргумент целевой функции: $T;$ |
| • параметр целевой функции: $n_Y;$ | • параметр целевой функции: $n_X;$ |
| • ограничение аргумента: (1.19). | • ограничение аргумента: (1.19). |

Расчетные формулы

По определению, при заданных числовых плотностях частиц X и Y

$$Z_X(T, n_Y) = \sigma_0(T) n_Y A(T), \quad Z_Y(T, n_X) = \sigma_0(T) n_X A(T), \quad \text{где}$$

$\sigma_0(T)$ – усредненное сечение упругого столкновения,

n_X, n_Y – числовые плотности соответственно частиц X и Y,

$A(T)$ – функция, определяемая формулой (1.11).

Характерные величины и примеры

Для пары частиц HBr и He имеем аппроксимационное ограничение (1.19) аргумента T : $67 \leq T \leq 843242$. При заданных постоянных числовых плотностях $n_{\text{HBr}} = 4,82 \cdot 10^{18}$ и $n_{\text{He}} = 2,41 \cdot 10^{18}$ на температурном диапазоне $\langle 1000 \div 21000 \rangle$ получаем характерные значения ЦФ 22 и 23, приведенные на рис.1.2.18.

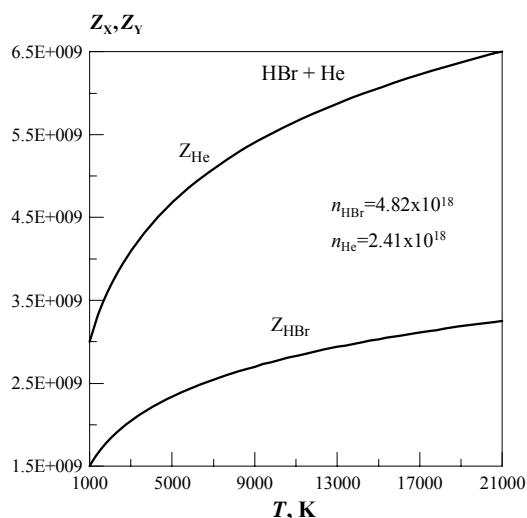


Рис.1.2.18

1.2.3.5 ЦФ 24,25. Средние времена между столкновениями частиц X и Y:

$$\tau_X(T, n_Y), \tau_Y(T, n_X)$$

Целевые функции $\tau_X(T, n_Y)$ и $\tau_Y(T, n_X)$ - парные функции, рассматриваемые на одном графике.

- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| • $[X]+[Y] \rightarrow X+Y$; | • $[X]+[Y] \rightarrow X+Y$; |
| • $[\tau_X]=c$; | • $[\tau_Y]=c$; |
| • аргумент целевой функции: T ; | • аргумент целевой функции: T ; |
| • параметр целевой функции: n_Y ; | • параметр целевой функции: n_X ; |
| • ограничение аргумента: (1.19). | • ограничение аргумента: (1.19). |

Расчетные формулы

По определению, среднее время между столкновениями частиц X и частиц Y при заданных числовых плотностях:

$$\tau_X(T, n_Y) = \frac{1}{\sigma_0(T)n_Y A(T)}, \quad \tau_Y(T, n_X) = \frac{1}{\sigma_0(T)n_X A(T)},$$

где

$\sigma_0(T)$ – усредненное сечение упругого столкновения,

n_X, n_Y – числовые плотности соответственно частиц X и Y,

$A(T)$ – функция, определяемая формулой (1.11).

Характерные величины и примеры

Для пары частиц $X = \text{HBr}$ и $Y = \text{He}$ оцениваем аппроксимационное ограничение (1.19) аргумента T : $67 \leq T \leq 843242$. При заданных числовых плотностях $n_{\text{HBr}} = 4,82 \cdot 10^{18}$ и $n_{\text{He}} = 2,41 \cdot 10^{18}$ на температурном диапазоне $\langle 1000 \div 21000 \rangle$ получаем характерные значения ЦФ 24 и 25, приведенные на рис.1.2.19.

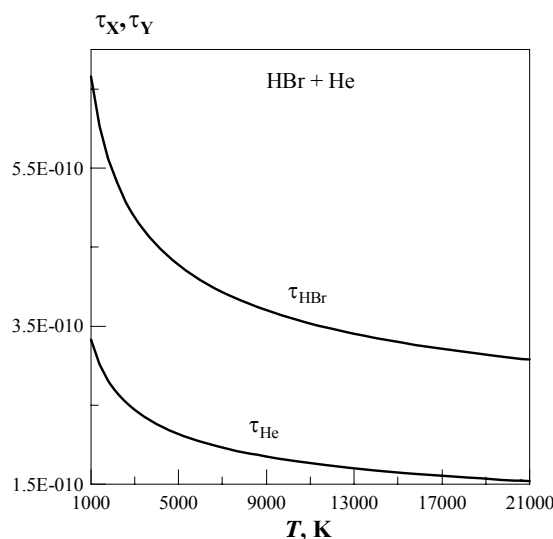


Рис.1.2.19

1.2.3.6 ЦФ 26, 27. Средние длины свободного пробега частиц X и Y:

$$L_X(T, n_Y), L_Y(T, n_X)$$

Целевые функции $L_X(T, n_Y)$ и $L_Y(T, n_X)$ - парные функции, рассматриваемые на одном графике.

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • $[X]+[Y] \rightarrow X+Y$; • $[L_X] = \text{см}$; • аргумент целевой функции: T; • параметр целевой функции: n_Y; • ограничение аргумента: (1.19). | <ul style="list-style-type: none"> • $[X]+[Y] \rightarrow X+Y$; • $[L_Y] = \text{см}$; • аргумент целевой функции: T; • параметр целевой функции: n_X; • ограничение аргумента: (1.19). |
|--|--|

Расчетные формулы

По определению при заданных числовых плотностях частиц X и Y длины свободного пробега определяются по формулам

$$L_X(T, n_Y) = 1,0 \cdot 10^{16} / \sigma_0(T) n_Y \sqrt{1 + m_X / m_Y},$$

$$L_Y(T, n_X) = 1,0 \cdot 10^{16} / \sigma_0(T) n_X \sqrt{1 + m_Y / m_X},$$

где

$\sigma_0(T)$ - усредненное сечение упругого столкновения,

n_X, n_Y - числовые плотности соответственно частиц X и Y,

m_X, m_Y - молекулярные веса соответственно частиц X и Y.

Характерные величины и примеры

Для пары частиц $X = \text{HBr}$ и $Y = \text{He}$ имеем аппроксимационное ограничение (1.19) аргумента T : $67 \leq T \leq 843242$. При заданных постоянных числовых плотностях $n_{\text{HBr}} = 4,82 \cdot 10^{18}$ и $n_{\text{He}} = 2,41 \cdot 10^{18}$ на заданном температурном диапазоне $\langle 1000 \div 21000 \rangle$ получаем характерные значения $L_X(T, n_Y)$ и $L_Y(T, n_X)$, приведенные на рис.1.2.20.

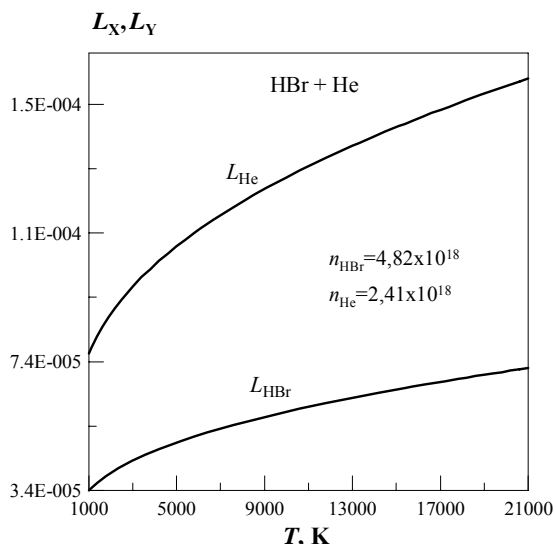


Рис.1.2.20

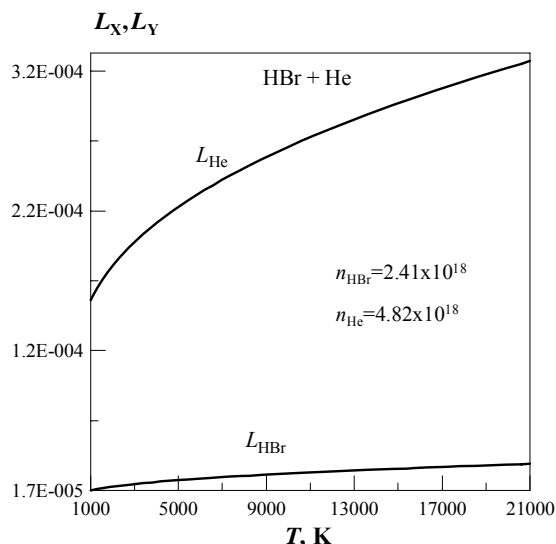


Рис.1.2.21

Если легких частиц в два раза больше, чем тяжелых $n_{\text{HBr}} = 2,41 \cdot 10^{18}$ и $n_{\text{He}} = 4,82 \cdot 10^{18}$, то на том же температурном диапазоне получим новые характерные величины функций $L_X(T, n_Y)$, $L_Y(T, n_X)$, показанные на рис.1.2.21.

1.2.3.7 Характерные примеры поведения функций 21-27 для однородного газа в двух режимах: при постоянной числовой плотности и при постоянном давлении

Исходя из уравнения состояния (1.14), устанавливающего соотношение между числовой плотностью (количеством частиц в единице объема) и давлением, рассмотрим два варианта применения ЦФ 21, 22, 24, 26 для однородного газа. Возьмем для примера газ N_2 и будем рассматривать столкновения частиц $\text{N}_2 + \text{N}_2$. Сравним поведение функций в двух режимах:

режим 1	режим 2
$N_0(T; n_X = \text{const})$	$N_0(T; n_X(T, p))$
$Z(T; n_X = \text{const})$	$Z(T; n_X(T, p))$
$\tau(T; n_X = \text{const})$	$\tau(T; n_X(T, p))$
$L(T; n_X = \text{const})$	$L(T; n_X(T, p))$

Ограничение (1.19) для столкновений $\text{N}_2 + \text{N}_2$ определяет допустимый температурный диапазон $71 \leq T \leq 142056$ К. Выберем для расчетов температурный диапазон $\langle 300 \div 10300 \rangle$ и проведем указанные вычислительные эксперименты. Из уравнения состояния (1.14) определим линейную зависимость давления от температуры при постоянной числовой плотности, т.е. в закрытом объеме. Пусть $n_X = \text{const} = 2,5 \cdot 10^{19}$, тогда давление будет расти от 1,022 до 35,1 атм (режим 1). При постоянном давлении (в открытом объеме) из уравнения

(1.14) следует обратно-пропорциональная зависимость числовой плотности от температуры: на заданном температурном интервале числовая плотность n_x уменьшается от $2,446 \cdot 10^{19}$ до $7,123 \cdot 10^{17}$ 1/см (режим 2).

Результаты расчетов числа столкновений в единице объема за единицу времени N_0 (при факторе симметрии $f_s = 1/2$), частоты столкновений Z , среднего времени τ между столкновениями и средней длины свободного пробега L в зависимости от температуры в этих режимах представлены на рис. 1.2.22-1.2.29.

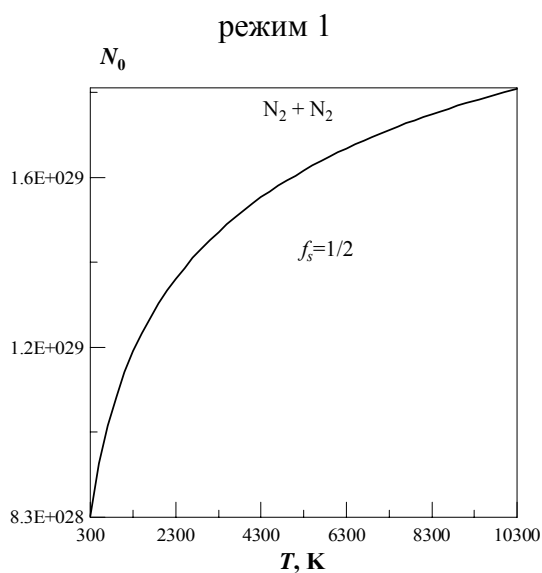


Рис. 1.2.22

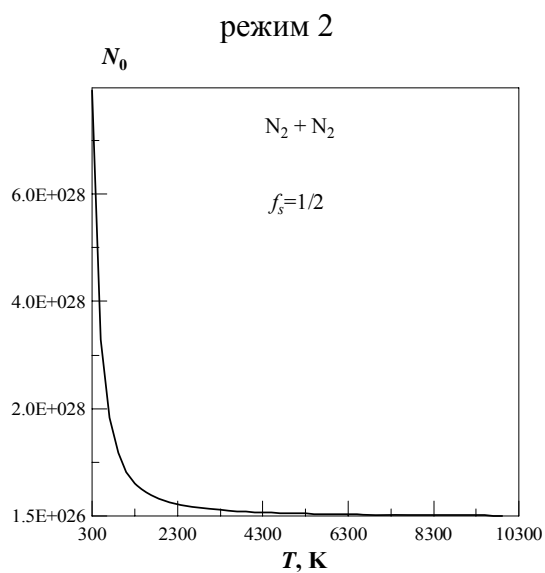


Рис. 1.2.23

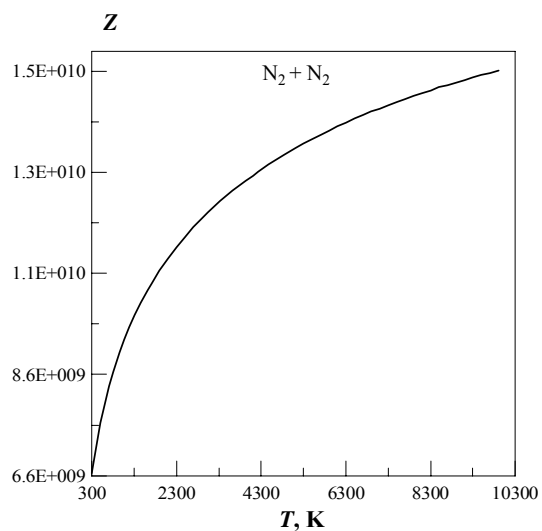


Рис. 1.2.24

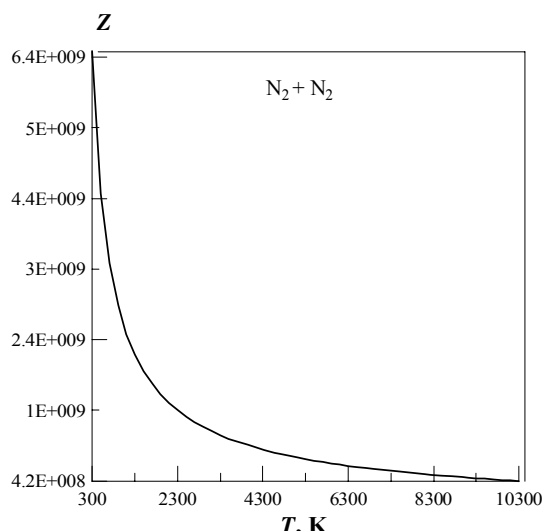


Рис. 1.2.25

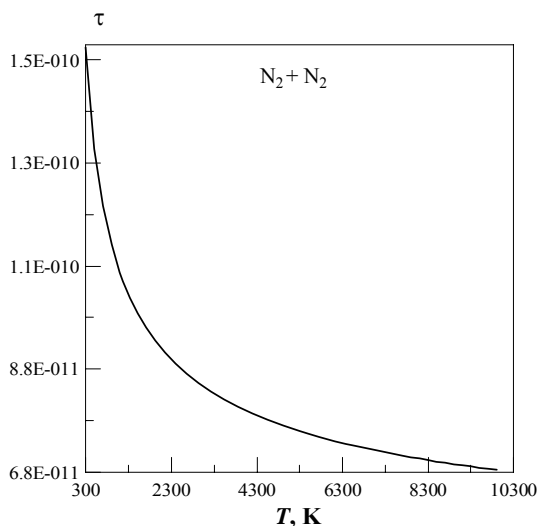


Рис. 1.2.26

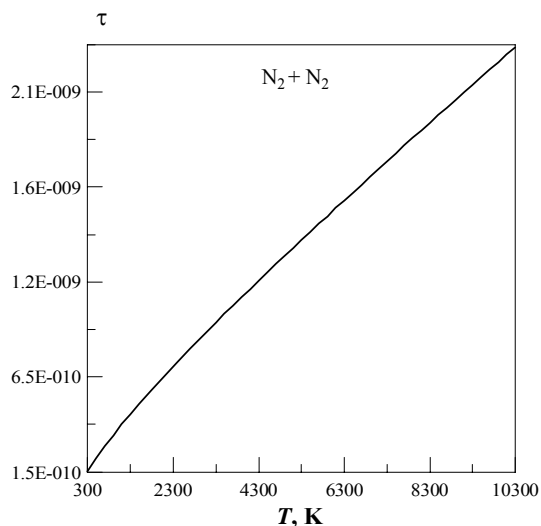


Рис. 1.2.27

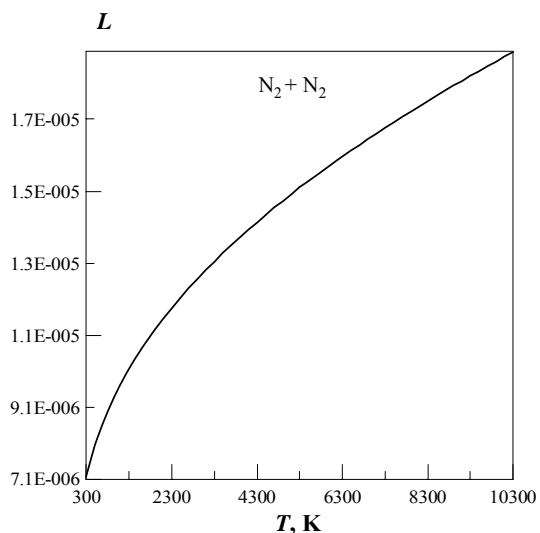


Рис. 1.2.28

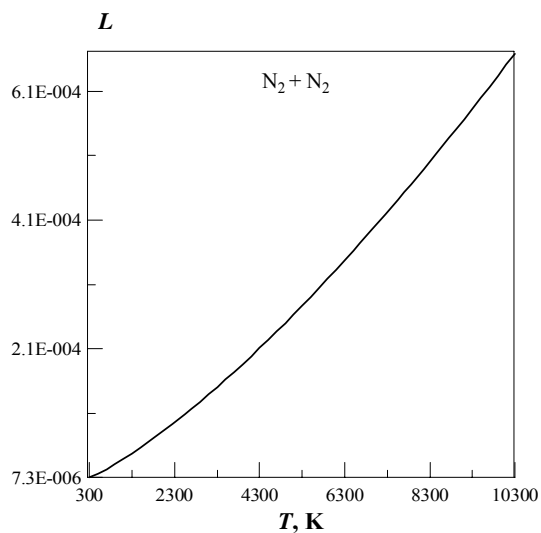


Рис. 1.2.29

Зависимость числовой плотности n_x при постоянном давлении $p = 1$ атм и изменении температуры $\langle 300 \div 10300 \rangle$ в открытом объеме однородного газа N_2 показана на рис.1.2.30.

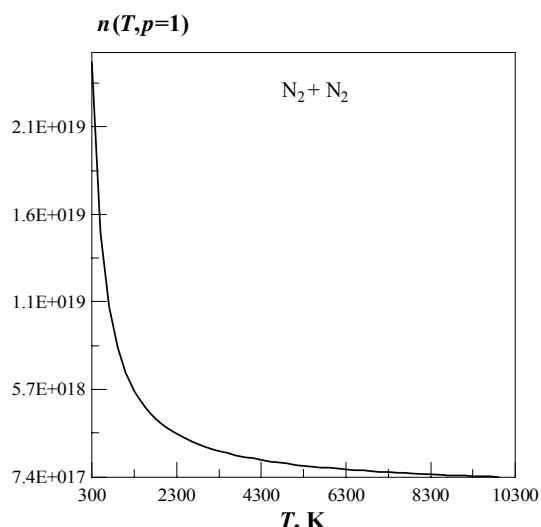


Рис. 1.2.30

Литература

1. Чэпмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М.: Издательство иностранной литературы. 1980.
2. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей, М.: ИЛ. 1961.
3. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир. 1976.
4. Соколова И.А., Тирский Г.А. // Отчет Института механики МГУ. № 2857. 1983.
5. Gaydaenko V.I., Nikulin V.K. // Chem.Phys.Letters. 1970. Vol.7. №3.
6. Abrahamson A.A. // Phys.Rev. 1969. Vol.178. P.76.
7. Monchick L. // Phys.Fluids. 1959. Vol.2. №6. P.659-700.

Статья поступила в редакцию 10 июня 2010 г.